

Emissão de compostos clorados na combustão, gaseificação e pirólise de palha de cana-de-açúcar

Emission of chlorine compounds in the combustion, gasification and pyrolysis of sugar cane straw

Ademar Hakuo Ushima^{a*}, Gabriela Papoulias França^{a**}

Resumo

A palha de cana-de-açúcar apresenta grande potencial como insumo energético para as usinas, apesar do seu aproveitamento ainda ser incipiente quando comparado ao bagaço da cana, pois a quantidade de palha gerada no campo e o seu conteúdo energético são aproximadamente iguais aos do bagaço. O destino mais comum da palha resultante da colheita da cana é ser deixada no campo, nos locais onde prevalece a colheita mecanizada, ou ser queimada no campo, onde a colheita ainda é manual. Dentre as dificuldades do uso da palha como insumo energético, além do custo de transporte do campo para a usina e outros, cita-se a corrosão das tubulações de vapor durante a combustão da palha nas caldeiras e a formação de poluentes atmosféricos adicionais aos gerados na queima de bagaço. A ocorrência da corrosão pode estar associada ao teor mais elevado de cloro da palha, em relação ao bagaço. Visando contribuir para o entendimento dos problemas de corrosão enfrentados em caldeiras que queimam palha de cana no Brasil, esse artigo apresenta alguns mecanismos de formação de compostos clorados gerados na combustão, gaseificação e pirólise de biomassas cloradas levantados da literatura. Também é descrita a capacitação do Laboratório de Engenharia Térmica do IPT, que por meio de equipamentos de combustão, gaseificação e pirólise em escala laboratorial, instalados em 2017, pode realizar projetos para avaliar experimentalmente as emissões e efluentes gerados na combustão, gaseificação e pirólise de resíduos agrícolas, urbanos e industriais.

^a Laboratório de Engenharia Térmica, Centro de Tecnologia Mecânica, Naval e Elétrica, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: adidas@ipt.br;

**papoulias@ipt.br

Palavras-chave:

combustão; palha de cana; incineração; resíduo clorado; cloreto de metila; ácido clorídrico; biomassa clorada; corrosão; gaseificação; pirólise de palha de cana.

Keywords:

combustion; sugarcane straw; incineration; chlorinated waste; methyl chloride; hydrochloric acid; chlorinated biomass; corrosion; gasification; pyrolysis of sugar cane straw coating.

Abstract

Sugarcane straw has great potential as an energy input for mills, although its use is still very incipient when compared to sugarcane bagasse, since the amount of straw generated in the field and its energy content are approximately equal to those of the bagasse. The most common destination for straw resulting from cane harvesting is to be left on the field, where the mechanized harvest prevails, or to be burned at the field, where the harvest is still manual. Among the difficulties of using straw as an input, which involve the cost of transporting from the field to the mill and others, an aggravating factor is the corrosion of the steam pipes during the combustion of the straw in the boilers, with the formation of additional atmospheric pollutants in the burning of bagasse. The occurrence of corrosion may be associated with the higher chlorine content of the straw, in relation to the bagasse. Aiming at contributing to the understanding of the corrosion problems faced in boilers that burn sugarcane straw in Brazil, this article presents some mechanisms of formation of chlorine compounds generated in the combustion, gasification and pyrolysis of chlorinated biomasses obtained from the literature. The qualification of the IPT Thermal Engineering Laboratory is also described. Using a combustion, gasification and pyrolysis equipment in laboratory scale, installed in 2017 in this Lab, it is possible to experimentally evaluate the emissions and effluents generated in the combustion, gasification and pyrolysis of agricultural, urban and industrial wastes.

1 Introdução

A elevação do preço da energia elétrica observada nos últimos anos no país fez com que as usinas de açúcar e álcool procurassem aumentar o excedente de energia elétrica gerada. Isso tem sido feito por meio do aumento da eficiência de cogeração (elevação de pressão de geração de vapor, redução de consumo de vapor de processo etc.) e de uso da palha de cana em suas caldeiras.

A palha de cana, apesar de ter conteúdo energético muito próximo ao do bagaço de cana, tem uma composição elementar ligeiramente diferente, principalmente quanto ao teor de cloro. Ele pode variar de 0,1 % a 0,7 % em massa, base seca, enquanto no bagaço fica em torno de apenas 0,02 %. Existem diversos relatos de problemas de corrosão de superaquecedores de vapor em caldeiras convencionais utilizando palha de cana e que podem estar associados ao teor mais elevado de cloro da palha em relação ao bagaço de cana.

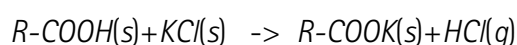
Na literatura, são apresentados diversos mecanismos de liberação do cloro presente em biomassas que podem estar associados à corrosão acelerada observada em caldeiras queimando palha de cana. Esses mecanismos também se aplicam à queima ou incineração de outras biomassas cloradas, como capim elefante, palha de trigo, palha de milho e a parte orgânica de resíduos sólidos urbanos.

Para avaliar experimentalmente as emissões de compostos clorados presentes nos gases de combustão, gaseificação e pirólise de biomassas e resíduos contendo cloro, bem como nos efluentes líquidos e sólidos, o Laboratório de Engenharia Térmica do IPT (LET) instalou, em 2017, dois equipamentos, em escala laboratorial, de combustão, gaseificação e pirólise. Esses equipamentos permitem avaliar

a viabilidade técnica de utilização de uma grande variedade de resíduos como insumo energético, definir sistemas que permitam mitigar corrosão e promover a limpeza de gases num equipamento em escala industrial.

2 Mecanismos de formação e emissão de compostos clorados durante o aquecimento de biomassas cloradas

O cloro (Cl) encontrado em biomassas, principalmente provenientes de culturas anuais como as gramíneas, em sua maioria é solúvel em água, na forma de KCl (STRÖMBERG; ZINTL, 2001). Nos restos de alimentos de resíduos sólidos urbanos, o Cl apresenta-se principalmente na forma de NaCl. Esses sais têm temperatura de fusão acima de 770 °C, e seria de se esperar que a sua volatilização também ocorresse somente acima dessas temperaturas. No entanto, Strömberg e Zintl (2001) observaram que componentes de biomassas dopados com 2 % de KCl, aquecidos até 400 °C, tanto em regime de pirólise (atmosfera com ausência de O₂) como de gaseificação (atmosfera com presença de O₂), já perdiam de 20 % a 50 % do Cl. A hipótese aventada por eles seria de que os componentes das biomassas que contêm grupos carboxílicos (-COOH) podem reagir com os sais durante a pirólise, segundo a **reação (1)**.



Onde:

(s) sólido

(g) gasoso

Strömberg e Zintl (2001), em seus ensaios experimentais, não determinaram a forma como o Cl era liberado nos gases, mas mediram a quantidade de Cl remanescente nos resíduos sólidos resultantes do aquecimento das biomassas e inferiram que o Cl removido do sólido havia saído na forma de HCl.

Recentemente, Wang et al. (2017) fizeram ensaios de liberação de Cl durante a pirólise de componentes de biomassas puros, dopados com KCl. Na **Figura 1**, são mostrados os monômeros utilizados nos ensaios. Esses componentes foram aquecidos em atmosfera inerte de N₂ num equipamento TGA (análise termo gravimétrica, em inglês), com controle de temperatura e de velocidade de aquecimento. Alguns componentes gasosos liberados foram medidos através de um analisador GC-MS (cromatografia gasosa com espectrômetro de massa, em inglês) e os teores de elementos presentes nos resíduos sólidos remanescente foram determinados via ICP-OES (espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, em inglês).

Além dos componentes mostrados na **Figura 1**, eles ensaiaram uma amostra de madeira de pinho, também dopada com KCl (2 %), para efeito de comparação.

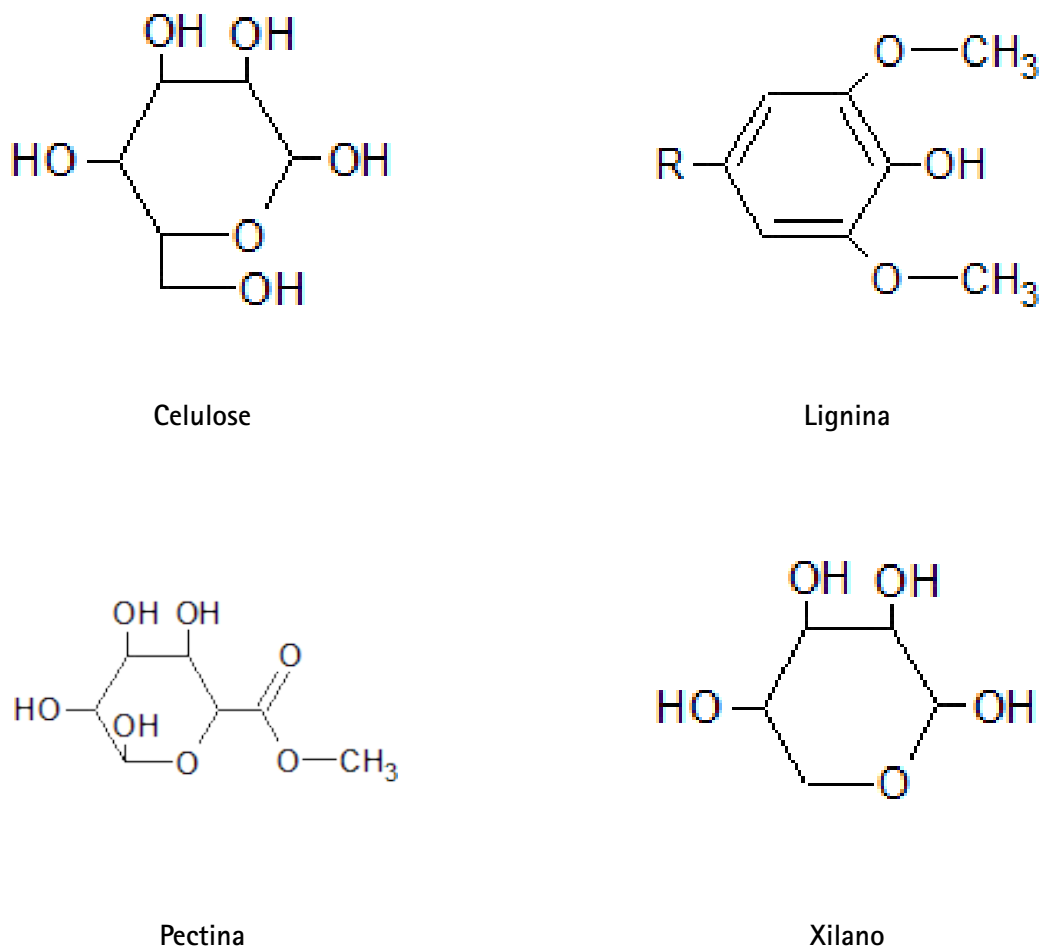


Figura 1 – Estrutura de monômeros de componentes de biomassa dopados com KCl utilizados nos ensaios.

Fonte: Wang et al. (2017).

Em alguns dos componentes e para a madeira, à semelhança do ocorrido nos ensaios realizados por Strömberg e Zintl (2001), eles identificaram a liberação de uma quantidade significativa de Cl na fase gasosa a baixas temperaturas, mas em sua maioria na forma de CH₃Cl (cloreto de metila) e, em menor proporção, em outras formas não identificadas nos ensaios, provavelmente HCl ou alcatrões clorados. Na **Figura 2**, são apresentados os resultados obtidos pelos autores na liberação de CH₃Cl e Cl total, aquecendo as amostras até a temperatura de 500 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min. O Cl total emitido na fase gasosa foi obtido a partir de um balanço de massa entre o Cl presente na biomassa original e o Cl medido no resíduo carbonoso.

Observe-se na **Figura 2** que a taxa de liberação de Cl variou muito em função da amostra ensaiada, sendo mais elevada para a madeira, lignina e pectina, que apresentam presença relevante de grupos metoxila (O-CH₃) ligado aos anéis. Em função disso, os autores propõem o mecanismo de formação apresentado na **reação (2)**.

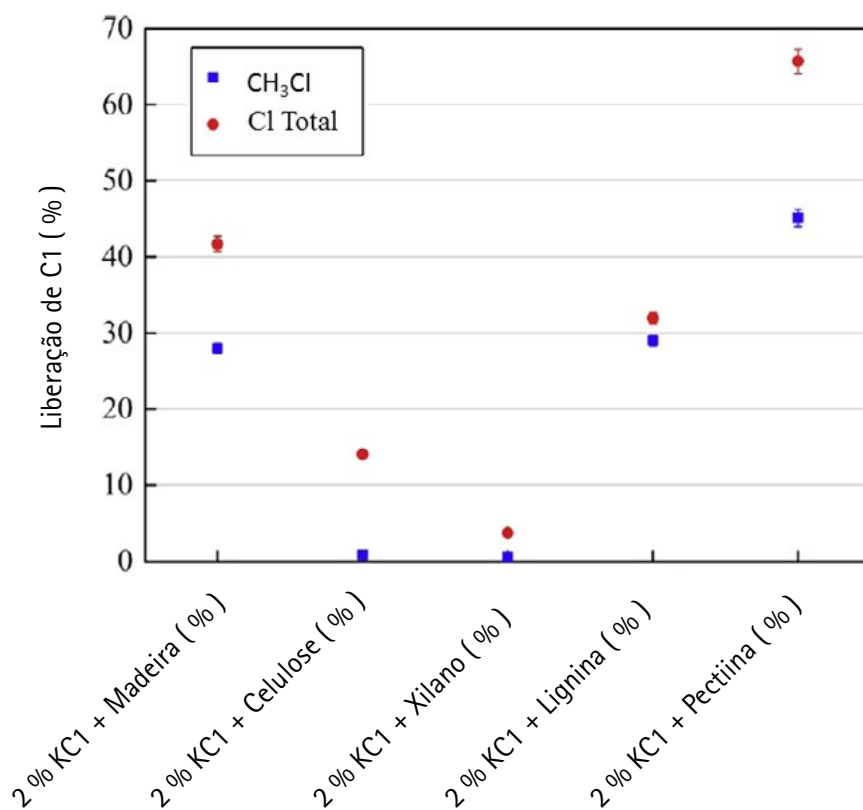
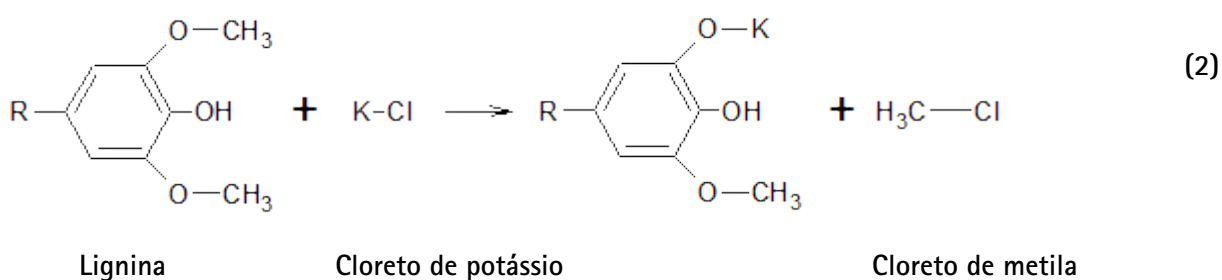


Figura 2 - Frações de Cl total e Cl na forma de CH₃Cl emitidos na pirólise de madeira de pinho e componentes de biomassas dopados com 2 % de KCl a 500 °C e velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

Fonte: Wang et al. (2017).

O xilano e a celulose, que não apresentam grupos metoxila ligado aos anéis, como mostrado na **Figura 1**, praticamente não liberaram Cl nos ensaios. Os demais, com grande presença de grupos metoxila, apresentaram elevadas taxas de emissão de CH₃Cl e, em menor quantidade, em outras formas. A amostra de madeira apresentou elevada emissão de Cl, provavelmente devido à presença



de lignina na madeira ensaiada, em torno de 20 % em massa, uma vez que o teor de pectina na madeira, segundo Wang et al. (2017), é muito baixo.

Como toda partícula de biomassa ao entrar num queimador, gaseificador ou pirolisador passa por etapas de aquecimento, secagem e pirólise, com temperaturas no seu interior variando da temperatura ambiente a até 500 °C (USHIMA, 1996), é de se supor que se ela tiver teor de KCl elevado, também haverá a liberação de CH_3Cl , juntamente com outras formas de Cl, segundo as **reações (1) e (2)**. Nos processos de combustão, com excesso de ar acima do estequiométrico, muito provavelmente o CH_3Cl , ao sair pela superfície da partícula, entrará em combustão (substância altamente inflamável) no meio gasoso externo, gerando HCl, CO_2 e H_2O . No caso da pirólise, em atmosfera neutra ou redutora, o CH_3Cl poderá se incorporar ao bio-óleo ou sofrer reações secundárias.

Segundo Johansen et al. (2011), o Cl não liberado na fase de pirólise fica retido na partícula na forma de KCl que sublima a temperaturas acima de 700 °C, podendo se depositar na superfície de trocadores de calor, gerando incrustação e corrosão nesses equipamentos. Após a liberação total de Cl presente na partícula, o excedente de potássio ainda presente pode se incorporar às cinzas, formando alumino-silicatos.

Kassman (2012) relata que o aço inoxidável AISI 304L sofre ataque severo em condições normais de operação de superaquecedores de vapor de caldeiras, quando coberto com depósitos de KCl. Uma das formas avaliadas de evitar a corrosão foi injetar sulfato de amônia (SA) nos gases de combustão, antes dos superaquecedores. O ensaio foi realizado em uma caldeira de leito fluidizado circulante, onde o autor observou que SA reagia com KCl, na fase gasosa, formando K_2SO_4 e HCl. O depósito formado sobre a tubulação de vapor era composto praticamente por sulfato, sem presença de KCl, e como o K_2SO_4 não reage com o aço nas condições existentes na região dos superaquecedores, a injeção de SA no interior do ciclone da caldeira praticamente eliminou a ocorrência de corrosão. Observe-se que, concomitantemente com a formação de K_2SO_4 , também se forma HCl nos gases, que pode provocar corrosão intensa nas partes mais frias da caldeira, como recuperadores de calor e sistema de limpeza de gases, além de formação de poluentes clorados, como dioxinas e furanos.

3 Propriedades da palha de cana

Hassuani et al. (2005) apresentam, conforme mostrado na **Tabela 1**, a composição elementar média de ponteiros, palha seca e bagaço de cana, obtidas a partir de quatro variedades de cana-de-açúcar, três fases de cultura (planta cana, 2ª soca, 4ª soca), e de sete locais com condições edafoclimáticas diferentes.

Tabela 1 – Composição elementar de ponteiros, palha seca e bagaço de cana.

Composição*	Palha seca	Ponteiro	Bagaço
Carbono	46,2	43,9	44,6
Hidrogênio	6,2	6,1	5,8
Nitrogênio	0,5	0,8	0,6
Oxigênio	43,0	44,0	44,5
Enxofre	0,1	0,1	0,1
Cloro	0,1	0,7	0,02

* % em massa, base seca.

Fonte: Hassuani et al. (2005).

Observe-se que a composição elementar da palha seca e dos ponteiros é muito semelhante à do bagaço de cana, com exceção do teor de Cl, que é muito menor no bagaço. Esse baixo teor provavelmente se deve ao processo de extração de açúcar que, nessa operação, também extrai boa parte dos sais solúveis, como o KCl, presentes no colmo da cana-de-açúcar.

Menandro (2016) também coletou e analisou amostras de palha seca e ponteiros, de diferentes variedades de cana, diferentes locais de coleta e diversas fases de cultura e obteve teores de Cl próximos aos mostrados na **Tabela 1** (0,2 % e 0,5 % para palha seca e ponteiro, respectivamente).

Segundo Menandro (2016), a palha e ponteiros de cana apresentam teores de lignina em torno de 20 %, o que permite supor que a liberação de Cl na combustão, gaseificação e pirólise da palha e ponteiros deva ter um comportamento semelhante ao observado no aquecimento de madeira de pinho dopada com KCl, apresentado na **Figura 2**, uma vez que a amostra de madeira ensaiada tinha teor de Cl em torno de 1 %, próximo ao da palha de cana. Destaque-se que, segundo Wang et al. (2017), quanto menor o teor de Cl na amostra de uma mesma biomassa, maior é a taxa de conversão de Cl para CH_3Cl , devido à maior proporção de grupos metoxila/Cl.

Os mecanismos apresentados no item anterior e os teores de Cl da palha seca e ponteiros, mostrados na **Tabela 1**, podem explicar as ocorrências de corrosão intensa observadas nas caldeiras das usinas de açúcar e álcool brasileiras que estão utilizando palha de cana como combustível, relatadas em Celente (2018).

4 Equipamento de ensaio em escala laboratorial de combustão, gaseificação e pirólise do IPT

Para avaliar os rendimentos energéticos e as emissões de poluentes gerados em processos de pirólise, gaseificação e combustão de resíduos agrícolas, urbanos e industriais, o IPT instalou, ao final de 2017, dois equipamentos em escala laboratorial no Laboratório de Engenharia Térmica (LET), um para ensaios de combustão e outro para ensaios de pirólise e gaseificação.

O equipamento de combustão, conforme mostrado na **Figura 3**, é um reator de leito fluidizado borbulhante contínuo, atmosférico, com capacidade para processar em torno de 5 kg/h de resíduos. O material moído é alimentado ao queimador por meio de um silo selado e uma rosca refrigerada com controle de rotação. O ar primário é injetado na base do leito através de bicos perfurados e o ar secundário pode ser injetado na parte superior do leito, completando a combustão. Os gases de exaustão ao saírem do reator, revestido internamente com material refratário, passam por um ciclone para coleta do material particulado arrastado do leito, e são direcionados para um resfriador de gases, composto de um trocador de calor refrigerado a água e um lavador de gases. Após o resfriamento e lavagem, um exaustor envia os gases para a chaminé. Caso necessário, filtros de carvão ativado podem ser instalados na linha de gases, entre o lavador e o exaustor, para retenção de compostos perigosos eventualmente formados. O equipamento dispõe, ainda, de portas para amostragem de gases ao longo da linha de gases e recipientes para coleta de material particulado coletado no ciclone e retirado do interior do reator.



Figura 3 – Foto de reator de leito fluidizado borbulhante para ensaios de combustão de resíduos em escala laboratorial instalado no Laboratório de Engenharia Térmica do IPT.
Fonte: elaborado pelos autores.

O equipamento de gaseificação e pirólise em escala laboratorial instalado no LET, mostrado na **Figura 4**, tem um reator de leito fluidizado borbulhante contínuo, com capacidade para processar em torno de 1,5 kg/h de resíduos. O reator é construído de aço inoxidável e não tem revestimento refratário, contando com sistema de aquecimento elétrico externo, podendo operar a temperaturas de até 850 °C. Ele dispõe de linhas e controladores independentes de vazão de O_2 , ar, N_2 e vapor d'água, permitindo operar como um equipamento de pirólise rápida ou gaseificador. O resíduo pode ser sólido moído, alimentado por meio de um silo selado dotado de rosca refrigerada e controle de rotação, ou líquido, alimentado por meio de uma bomba peristáltica. O sistema de limpeza de gases é composto por dois ciclones, um filtro metálico a alta temperatura, um resfriador indireto de gases, um filtro eletrostático e lavador de gases.



Figura 4 – Foto de equipamento de gaseificação e pirólise em escala laboratorial instalado no Laboratório de Engenharia Térmica do IPT.

Fonte: Departamento de Imprensa do IPT.

Esses equipamentos estão disponíveis para uso pelos setores industrial e acadêmico, para desenvolvimento de processos térmicos, de sistemas de limpeza de gases, de ensaios de conceito, ou levantamento de dados de processo para estudos de pré-viabilidade técnica, econômica e de ciclo de vida.

5 Considerações Finais

A partir da compreensão dos mecanismos de formação de produtos clorados na pirólise, gaseificação e combustão de combustíveis contendo cloro, e com a utilização dos equipamentos em escala laboratorial instalados no IPT, espera-se encontrar soluções para os problemas de corrosão intensa observados nos reatores e sistemas de limpeza de gases que utilizam esse tipo de combustível. Em particular, para a palha de cana, espera-se incentivar seu uso, devido ao enorme potencial de geração de energia no setor sucro-alcooleiro.

Os equipamentos instalados no IPT, além de permitirem o desenvolvimento de processos de combustão, gaseificação e pirólise de resíduos, também podem ser utilizados na avaliação de poluentes formados como gases ácidos, dioxinas e furanos, bem como no desenvolvimento e verificação da efetividade de aditivos como o sulfato de amônia.

6 Agradecimentos

A aquisição dos equipamentos instalados no IPT contou com o apoio financeiro da Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Inovação do Estado de São Paulo – SDECTI, com o objetivo de dar suporte técnico ao setor sucro-alcooleiro do estado e desenvolver novas tecnologias para o aproveitamento energético de resíduos.

7 Referências

CELENTE, V. **Uma visão geral do Projeto SUCRE: avanços e próximos passos.** Disponível em: <[HASSUANI, S. J.; LEAL, M.; MACEDO, I. **Biomass power generations: sugar cane bagasse and trash.** Piracicaba: Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento / Centro de Tecnologia Canavieira, 2005.](http://pages.cnpem.br/sucres/2018/05/17/uma-visao-geral-do-projeto-sucres-avancos-e-proximos-passos/?utm_source=Mailing+SUCRE&utm_campaign=7b120966fd-&utm_medium=email&utm_term=0_8aa2ca79b6-7b120966fd-442697381&tct=t()>. Acesso em: 17 maio 2018.</p></div><div data-bbox=)

JOHANSEN, J. M.; JAKOBSEN, J. G.; FRANDSEN, F.; GLARBORG, P. Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion of High-Chlorine Biomass. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 11, p. 4961-4971, 2011. DOI: 10.1021/ef201098n.

KASMANN, H. **Strategies to reduce gaseous kcl and chlorine in deposits during combustion of biomass.** 2012. Thesis (PhD) - Department of Energy and Environment, Division of Energy Technology, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2012.

MENANDRO, L. M. S. **Caracterização e aproveitamento agrônomo e industrial de ponteiros e folhas secas da cana-de-açúcar.** 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas, 2016.

STRÖMBERG, B.; ZINTL, F. Release of chlorine from biomass and model compounds at pyrolysis and gasification conditions. In: BRIDGWATER, A. V. **Progress in Thermochemical Biomass Conversion.** Oxford, Malden: Blackwell Science, 2011. v. 2, p. 1234-1245.

USHIMA, A. H. **Modelagem e simulação de pirólise e secagem de biomassa em um gaseificador de leito movente contracorrente.** 1996. 2 v. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

WANG, Y; WU, H.; SÁROSSY, Z.; DONG, C.; GLARBORG, P. Release and transformation of chlorine and potassium during pyrolysis of KCl doped biomass. **Fuel**, v. 197, n. 1, p. 422-432, 2017.