

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR **JHON JAIR RAMIREZ**
BEHAINNE E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM **01 10 1999**


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Diminuição de H_2S na Gaseificação de Carvão Mineral Mediante Adição de Dolomita em Reator de Leito Fluidizado

Autor: **Jhon Jairo Ramírez Behainne**
Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS

Diminuição de H_2S na Gaseificação de Carvão Mineral Mediante Adição de Dolomita em Reator de Leito Fluidizado

Autor: **Jhon Jairo Ramírez Behainne**
Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1999
S.P. - Brasil

200007444

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R145d Ramírez Behainne, Jhon Jairo
Diminuição de H₂S na gaseificação de carvão
mineral mediante adição de dolomita em reator de leito
fluidizado / Jhon Jairo Ramírez Behainne.--Campinas,
SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Caio Glauco Sánchez
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Carvão - Gaseificação. 2. Dessulfuração. 3.
Ácido sulfídrico. 4. Reatores fluidizados. I. Sánchez,
Caio Glauco. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

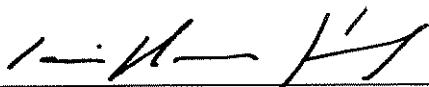
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Diminuição de H_2S na Gaseificação de Carvão Mineral Mediante Adição de Dolomita em Reator de Leito Fluidizado

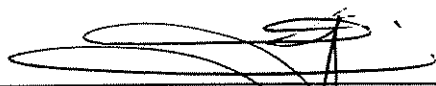
Autor: Jhon Jairo Ramírez Behainne

Orientador: Caio Glauco Sánchez



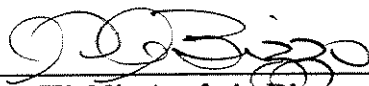
Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez , Presidente

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica - DETF



Prof. Dr. Luiz Augusto Barbosa Cortez

Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Agrícola - DCR



Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo

Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica - DETF

Campinas, 01 de outubro de 1999

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais Jairo e Ketty, aos meus irmãos Carlos e Soraya, a Deus que me deu a grande alegria de tê-los.

À Regina, pelo imenso amor, sacrifício e ajuda em todo momento.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser finalizado sem a valiosa ajuda de pessoas realmente especiais e de entidades às quais presto meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez, quem me ensinou com exemplar sabedoria os caminhos a serem explorados neste desafio, pela confiança e apoio em todo instante.

Aos técnicos Luiz Zanaga, Luís Gamma, Luciano Rodrigo Ferreira e Gustavo Couto de Moraes, pela a sua valiosa colaboração nos trabalhos de laboratório e montagem do equipamento experimental.

Ao engenheiro Eduardo Goulart, pelo grande apoio durante a montagem do equipamento. Aos engenheiros Mario Barriga e Marcelo Cortês, pela incalculável ajuda nos testes e ensaios experimentais.

À minha namorada Regina, pelo seu enorme sacrifício, companhia nas árduas jornadas de trabalho e a sua colaboração na digitação final deste documento.

Ao Sr. Ayrton Argenton da empresa Ciola & Gregory/SP, pelo o seu valioso aporte no treinamento em cromatografia de gases.

À Companhia Rio Grandense de Mineração /RS, pela doação do carvão mineral.

À Universidad Pontificia Bolivariana (Medellín-Colômbia), pela oportunidade, apoio e confiança depositada.

À Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) pela Bolsa de Estudos.

À Fundação para o Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento deste projeto.

A todos os professores, colegas e amigos do Departamento de Térmicas e Fluidos, que ajudaram de forma direta ou indireta na conclusão deste trabalho.

Ao Brasil por ter-me recebido.

À Colômbia, quem me viu nascer e crescer

A todos,

muito obrigado.

*A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido.....
.....não na vitória propriamente dita.*

Mahatma Gandhi.

Índice

Resumo

1	Introdução	1
2	Revisão da Literatura	7
2.1	A Gaseificação de Carvão Mineral	7
2.1.1	Descrição do processo	8
2.1.2	Classificação e tipos de gaseificadores	14
2.1.2.1	Gaseificadores de leito móvel	14
2.1.2.2	Gaseificadores de leito arrastado	17
2.1.2.3	Gaseificadores de leito fluidizado	20
2.1.3	Projetos comerciais e de pesquisa desenvolvidos na gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado	28
2.2	A Dessulfuração Gasosa	33
2.2.1	Revisão dos processos de remoção de SO ₂	35
2.2.2	Revisão dos processos de remoção do H ₂ S	37
3	Materiais e Métodos	47
3.1	Caracterização Físico-Química do Combustível	47
3.1.1	Densidade a granel e aparente das partículas	48

3.1.2	Análise granulométrica	49
3.1.3	Análise imediata	50
3.1.4	Análise elementar	51
3.1.5	Análise do poder calorífico	52
3.2	Caracterização Físico-Química dos Outros Sólidos Participantes	54
3.2.1	Material inerte	54
3.2.2	Material adsorvente	55
3.3	Características Fluidodinâmicas do Leito Fluidizado	56
3.3.1	Velocidade superficial na mínima fluidização	56
3.3.2	Velocidade terminal das partículas	59
3.3.3	Queda de pressão no leito fluidizado	60
3.3.4	Altura do leito fluidizado expandido	61
3.4	Descrição do Equipamento Experimental	61
3.4.1	Reator	63
3.4.2	Subsistema pré-aquecedor	65
3.4.3	Subsistema de alimentação de combustível e adsorvente	66
3.4.4	Subsistema de fornecimento e distribuição de ar	69
3.4.5	Subsistema de limpeza e coleta de finos	70
3.4.6	Subsistema de amostragem do gás produzido	71
3.4.7	Subsistema de aquisição de dados experimentais	72
3.4.8	Subsistema lavador de gases	73
3.4.9	Subsistema de eliminação dos resíduos gasosos	74

3.5	Determinação Preliminar das Condições Operacionais do Gaseificador	76
3.5.1	Cálculo do consumo de ar gaseificante	77
3.5.2	Cálculo do consumo de combustível sólido	78
3.5.3	Cálculo do consumo de adsorvente	79
3.5.4	Cálculo da perda de carga e altura do leito expandido	81
3.6	Calibração e Adequação de Componentes do Sistema	81
3.6.1	Alimentação de sólidos	81
3.6.2	Fornecimento de ar	85
3.6.3	Condicionamento para a análise do gás produzido	85
4	Procedimento Experimental	90
4.1	Planejamento do Experimento	90
4.2	Execução dos Ensaios de Gaseificação	92
4.2.1	Preparação do experimento	92
4.2.2	Ignição do sistema e pré-aquecimento do reator	94
4.2.3	Alimentação do combustível sólido	95
4.2.4	Amostragem e análise do gás combustível	95
4.2.5	Desligamento do sistema de gaseificação	96
4.2.6	Remoção e coleta dos resíduos sólidos	97
5	Resultados e Discussão	98
5.1	Composição e Poder Calorífico do Gás Combustível Produzido	98
5.2	Eficiência Energética do Gaseificador e Distribuição das Perdas Calóricas	103
5.3	Composição Volumétrica de H_2S no Gás Produzido	108

5.4	Rendimento de Remoção de H ₂ S no Gás Produzido	109
6	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	114
	Referências Bibliográficas	117
	Anexos	125

Resumo

BEHAINNE, Jhon Jairo, *Diminuição de H_2S na Gaseificação de Carvão Mineral Mediante Adição de Dolomita em Reator de Leito Fluidizado*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 150 p. Dissertação (Mestrado)

Carvão mineral brasileiro da jazida de Candiota/RS foi gaseificado com ar em um reator de leito fluidizado atmosférico em escala de laboratório. Os ensaios experimentais realizados em um reator de 0,2 m de diâmetro interno permitiram, em primeira instância, avaliar o desempenho do gaseificador em função do fator de ar sem adição de partículas de dolomita, e em segundo, estudar o efeito "*in-situ*" deste adsorvente na captura do sulfeto de hidrogênio (H_2S), contido no gás gerado.

Sem adição de dolomita obteve-se um poder calorífico máximo de $2,2 \text{ MJ/Nm}^3$ para o gás produzido e uma eficiência a frio do gaseificador perto de 43%, na faixa de fator de ar entre 0,45 e 0,60. Durante os ensaios com dolomita foi obtida uma redução máxima de 58% para o H_2S , utilizando-se razão molar Ca/S igual a 4. Trabalhos da literatura mostraram maior eficiência de remoção, ainda a menor razão Ca/S. Variações foram provavelmente causadas pela alta elutriação no regime de fluidização utilizado, considerando-se a notável diferença no menor tamanho das partículas de dolomita em relação ao carvão mineral.

Palavras Chave

Gaseificação de Carvão, Dessulfuração gasosa, Sulfeto de Hidrogênio, Leito Fluidizado.

Abstract

BEHAINNE, Jhon Jairo, *Reduction of H_2S during the Mineral Coal Gasification Using the Dolomite Addition in a Fluidized Bed Reactor*, Campinas,: Mechanical Engineering Faculty, State University of Campinas, 1999. 150 p. Dissertation (Master)

Brazilian mineral coal from Candiota mine (Rio Grande do Sul State) was gasified with air in a atmospheric fluidized bed reactor at laboratory scale. Experimental essays carried out in a 0.2 m internal diameter reactor permitted both, to evaluate the gasifier operation at different air factors without dolomite particles addition, and to study the effect adsorbent on the capture hydrogen sulfide (H_2S), contained in the generated gas.

Test were done with and without the use of dolomite. Without using dolomite, the maximum gas lower heating value was 2.2 MJ/Nm^3 and the cold gas thermal efficiency was close to 43%, operating at an air factor between 0.45 and 0.60. During the experimental test with dolomite, a maximum reduction of 58% for H_2S was attained using a molar ratio of Ca/S equal to 4. Literature review showed higher capture efficiencies, even at lower molar ratio (Ca/S). Variances were probably caused by high dolomite elutriation in the fluidization regime, considering a notable particle size difference between adsorbent and coal.

Key-words

Coal Gasification, Gaseous Desulfurization, Hydrogen Sulfide, Fluidized Bed.

Lista de Figuras

Figura 1.1	Consumo de energia primária por fonte no mundo	2
Figura 1.2	Reator de leito fluidizado para gaseificação de carvão	4
Figura 1.3	Etapas de um processo de gaseificação	5
Figura 2.1	Esquema de um Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada	13
Figura 2.2	Gaseificadores Lurgi	15
Figura 2.3	Gaseificador Woodall-Duckham	17
Figura 2.4	Gaseificador Koppers-Totzek	18
Figura 2.5	Esquema do processo Texaco	19
Figura 2.6	Gaseificador Winkler	21
Figura 2.7	Esquema do processo U-Gas	23
Figura 2.8	Processo Westinghouse	25
Figura 2.9	Processo COGAS	25
Figura 2.10	Processo HYGAS	26
Figura 2.11	Processo CO ₂ -Acceptor	27
Figura 2.12	Processo Synthane	28
Figura 2.13	Diagrama de bloco-Projeto CIVO GÁS	32
Figura 3.1	Queda de pressão em leito de partículas em função do escoamento do fluido	60
Figura 3.2	Montagem do equipamento experimental	62
Figura 3.3	Principais dimensões do reator	64
Figura 3.4	Peças básicas do reator	65
Figura 3.5	Esquema de ligação do dispositivo de auto-ignição	67
Figura 3.6	Dimensões do pré-aquecedor e visualização durante funcionamento	67
Figura 3.7	Subsistema de alimentação de sólidos	68

Figura 3.8	Subsistema de fornecimento e distribuição de ar	69
Figura 3.9	Subsistema de limpeza e coleta de finos	70
Figura 3.10	Cromatógrafo utilizado para a análise do gás de carvão	71
Figura 3.11	Esquema do subsistema de amostragem do gás produzido	72
Figura 3.12	Esquema do subsistema de aquisição de dados	73
Figura 3.13	Esquema do subsistema lavador de gases	74
Figura 3.14	Esquema do subsistema de eliminação de resíduos gasosos	75
Figura 3.15	Algoritmo para o cálculo dos parâmetros operacionais do gaseificador	76
Figura 3.16	Curva de calibração para a descarga dos sólidos	83
Figura 3.17	Curva de calibração da placa orifício	85
Figura 3.18	Arranjo das colunas de separação e referência no cromatógrafo	87
Figura 4.1	Diagrama de fluxo dos ensaios experimentais	91
Figura 5.1	Composição dos gases combustíveis com relação ao fator de ar	99
Figura 5.2	Comparação da composição dos gases combustíveis com outros autores	100
Figura 5.3	Poder calorífico inferior do gás produzido com relação ao fator de ar	102
Figura 5.4	Volume de controle para a análise do rendimento energético do gaseificador	104
Figura 5.5	Eficiência a frio do gaseificador com relação ao fator de ar	107
Figura 5.6	Distribuição da energia térmica no gaseificador de carvão mineral	108
Figura 5.7	Teor de H_2S em função do fator de ar	109
Figura 5.8	Teor de H_2S no gás produzido em função da razão molar cálcio-enxofre	110
Figura 5.9	Diminuição de Remoção de H_2S no Gás Produzido	111
Figura 5.10	Aproximação ao equilíbrio em função da razão molar Ca/S	113

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Melhor variante da tecnologia de gaseificação para diferentes níveis de capacidade de produção de energia elétrica	12
Tabela 2.2	Classificação dos gaseificadores	14
Tabela 2.3	Comparação de características operacionais entre alguns gaseificadores comerciais de leito fixo, fluidizado e arrastado	29
Tabela 2.4	Características de operação de alguns gaseificadores de leito fluidizado	30
Tabela 3.1	Análise granulométrica do carvão mineral	51
Tabela 3.2	Normas ASTM para a realização da análise imediata do carvão mineral	51
Tabela 3.3	Resultados da análise imediata do carvão mineral de Candiota	52
Tabela 3.4	Normas ASTM para a determinação da análise elementar do carvão mineral	53
Tabela 3.5	Resultado da análise elementar em base seca do carvão mineral de Candiota	53
Tabela 3.6	Características físico-químicas do material inerte	55
Tabela 3.7	Características físico-químicas do adsorvente	55
Tabela 3.8	Condições de operação para a análise do gás produzido	88
Tabela 3.9	Composição volumétrica do gás padrão	88
Tabela 3.10	Condições para a adequação das colunas cromatográficas	88

Nomenclatura

Letras Latinas

A_L - área da seção transversal do leito	[m ²]
A_T - área da superfície externa do termopar	[m ²]
AE_{eq} - aproximação ao equilíbrio químico na captura do H ₂ S	[%]
c_1, c_2 - constantes experimentais de fluidização	adimensional
C_{H_2} - porcentagem molar de H ₂ no gás produzido	[%]
C_{CH_4} - porcentagem molar de CH ₄ no gás produzido	[%]
C_{CO} - porcentagem molar de CO no gás produzido	[%]
C^t - porcentagem mássica de carbono no carvão na base de trabalho	[%]
Cp_a - calor específico do ar fluidizante	[MJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
Cp_c - calor específico do carvão	[MJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
Cp_r - calor específico do resíduo sólido	[MJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
d_p - diâmetro meio das partículas	[m]
d_T - diâmetro do termopar	[m]
D_L - diâmetro do leito fluidizado	[m]
F - vazão do gás de arraste	[m ³ .s ⁻¹]
FA - fator de ar	adimensional
F_{T-L}, F_{L-T} - fator de forma termopar-leito e leito-termopar, respectivamente	adimensional
g - aceleração da gravidade	[m.s ⁻²]
h - altura do leito fluidizado expandido	[m]
h_a - entalpia do ar fluidizante	[MJ.kg ⁻¹]
h_f - altura do leito fixo	[m]

h_G - entalpia do gás produzido	[MJ.kg ⁻¹]
h_i - entalpia de cada composto no gás produzido	[MJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
h_{mf} - altura do leito nas condições de mínima fluidização	[m]
h_T - coeficiente convectivo	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
H' - porcentagem mássica de enxofre no carvão na base de trabalho	[%]
H_2O_{eq} - porcentagem molar de H ₂ O no gás produzido no equilíbrio químico	[%]
H_2S - Porcentagem molar de H ₂ S no gás produzido	[%]
H_2S_{eq} - porcentagem molar de H ₂ S no gás produzido no equilíbrio químico	[%]
i_n - incerteza individual na medição da velocidade da rosca dosificadora	[r.p.m.]
i_N - incerteza individual na medição do número de voltas da rosca dosificadora	
i_t - incerteza individual na medição do tempo de giro da rosca dosificadora	[s]
I - corrente no filamento do detetor	[mA]
I_{M_s} - incerteza máxima total na medição da descarga de sólidos	[kg.h ⁻¹]
k - condutividade térmica do gás produzido	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
K - constante da célula de detecção	
K_{eq} - constante de equilíbrio químico para a reação de dessulfuração	adimensional
K_1 - constante de equilíbrio químico da reação Shift	adimensional
K_2 - constante de equilíbrio químico da reação Metano-Água	[kPa ⁻²]
L - distância entre a superfície do leito e o termopar	[m]
n - velocidade de rotação da rosca dosificadora	[r.p.m.]
$\bar{n}$ - descarga molar do gás produzido	[kmol.s ⁻¹]
$\bar{n}_{H_2}$ - descarga molar de hidrogênio	[kmol.s ⁻¹]
$\bar{n}_{O_2}$ - descarga molar de oxigênio	[kmol.s ⁻¹]
$\bar{n}_{N_2}$ - descarga molar de nitrogênio	[kmol.s ⁻¹]
$\bar{n}_C$ - descarga molar de carbono	[kmol.s ⁻¹]
N - número de peneiras utilizadas	
N_u - número do Nusselt	adimensional
N_v - número de voltas medidas na rosca dosificadora	
$\dot{m}_{Ca}$ - descarga molar de cálcio	[kmol.s ⁻¹]

$\dot{m}_s$ - descarga molar de enxofre	[kmol.s ⁻¹]
M - massa do leito de partículas	[kg]
$\dot{M}_a$ - descarga de ar	[kg.s ⁻¹]
$\dot{M}_{ads}$ - descarga de adsorvente	[kg.s ⁻¹]
$\dot{M}_c$ - descarga de carvão	[kg.s ⁻¹]
$\dot{M}_{CaO}$ - descarga de óxido de cálcio	[kg.s ⁻¹]
$\dot{M}_G$ - descarga de gás produzido	[kg.s ⁻¹]
$\dot{M}_r$ - descarga de resíduo sólido	[kg.s ⁻¹]
$\dot{M}_s$ - descarga de sólidos alimentados	[kg.s ⁻¹]
O^t - porcentagem mássica de oxigênio no carvão na base de trabalho	[%]
P_L - pressão absoluta do gás fluidizante no leito fluidizado	[kPa]
PC_C - poder calorífico do carbono fixo no resíduo sólido	[MJ.kg ⁻¹]
PCI_c - poder calorífico inferior do carvão	[MJ.kg ⁻¹]
PCI_G - poder calorífico inferior do gás produzido	[MJ.Nm ⁻³]
PCS_c - poder calorífico superior do carvão	[MJ.kg ⁻¹]
Q_{ar} - energia contida na entalpia do ar fluidizante	[MJ.kg ⁻¹]
Q_c - energia contida no carvão	[MJ.kg ⁻¹]
Q_d - energia disponível na gaseificação	[MJ.kg ⁻¹]
Q_G - energia contida na entalpia do gás produzido	[MJ.kg ⁻¹]
Q_p - energia desperdiçada ao meio ambiente	[MJ.kg ⁻¹]
Q_r - energia contida na entalpia do resíduo sólido	[MJ.kg ⁻¹]
Q_T - energia transferida no termopar	[W]
Q_{util} : energia útil combustível do gás produzido	[MJ.kg ⁻¹]
$r_{Ca/S}$ - razão molar cálcio-enxofre	adimensional
r_L - raio do leito fluidizado	[m]
R_f - resistência do filamento	[ohm]
R - resposta do detetor	
Re - número do Reynolds	adimensional
S^t - porcentagem mássica de hidrogênio no carvão na base de trabalho	[%]

T_a - temperatura do ar fluidizante	[K]
T_b - temperatura do bloco detetor	[K]
T_c - temperatura do carvão	[K]
T_f - temperatura do filamento	[K]
T_{gp} - temperatura do gás produzido	[K]
T_L - temperatura do leito fluidizado	[K]
T_r - temperatura do resíduo sólido	[K]
T_T - temperatura da superfície do termopar	[K]
U - velocidade superficial do gás fluidizante	[m.s ⁻¹]
U_{mf} - velocidade superficial do gás na mínima fluidização	[m.s ⁻¹]
U_t - velocidade terminal das partículas	[m.s ⁻¹]
V_a^o - volume de ar teoricamente necessário para a combustão total de uma unidade mássica de carvão	[Nm ³ .kg ⁻¹]
$\dot{V}_a$ - vazão de ar fluidizante à condição normal	[Nm ³ .s ⁻¹]
$\dot{V}_{ac}$ - vazão de ar fluidizante à temperatura e pressão do leito fluidizado	[m ³ .s ⁻¹]
$\dot{V}_G$ - vazão de gás produzido na saída do reator	[Nm ³ .s ⁻¹]
V_L - volume do leito fixo	[m ³]
V_p - volume das partículas	[m ³]
W_{CaO} - massa molecular do óxido de cálcio	[kg.kmol ⁻¹]
W_S - massa molecular do enxofre	[kg.kmol ⁻¹]
x_{CaO} - fração mássica de CaO no adsorvente	adimensional
x_i - fração mássica de cada composto no gás produzido	adimensional;
x_p - fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a $d_{p,m}$	adimensional
x_S - fração mássica de enxofre no carvão	adimensional
x_C - fração mássica de carbono	adimensional
X - fração convertida de carbono	adimensional
y_{CO_2} - fração molar de CO ₂ no gás produzido	adimensional
y_{CO} - fração molar de CO no gás produzido	adimensional
y_{H_2} - fração molar de H ₂ no gás produzido	adimensional

y_{N_2} - fração molar de N_2 no gás produzido	adimensional
y_{H_2O} - fração molar de H_2O no gás produzido	adimensional
y_{CH_4} - fração molar de CH_4 no gás produzido	adimensional
y_i - fração volumétrica ou molar de cada composto no gás produzido	adimensional

Letras Gregas

α_T - absorvância da superfície do termopar	adimensional
ε_f - porosidade do leito fixo levemente empacotado	adimensional
ε_{mf} - porosidade do material do leito nas condições de mínima fluidização	adimensional
ε_T - emitância da superfície do termopar	adimensional
ϕ - esfericidade das partículas do leito	adimensional
λ_i - condutividade térmica da substância analisada	[W.m.K ⁻¹]
λ_g - condutividade térmica do gás de arraste	[W.m.K ⁻¹]
η_f - eficiência a frio do gaseificador	[%]
μ_a - viscosidade dinâmica do ar	[N.m ⁻² .s]
μ_g - viscosidade dinâmica do gás fluidizante	[N.m ⁻² .s]
ρ_a - densidade do ar	[kg.Nm ⁻³]
ρ_B - densidade a granel das partículas,	[kg.m ⁻³]
ρ_g - densidade do gás fluidizante	[kg.m ⁻³]
ρ_G - densidade do gás produzido	[kg.Nm ⁻³]
ρ_i - densidade de cada composto no gás produzido	[kg.Nm ⁻³]
ρ_p - densidade aparente das partículas	[kg.m ⁻³]
σ - constante de Stefan e Boltzmann	[W.m ⁻² .K ⁻⁴]
ΔP - queda de pressão do gás através do leito	[Pa]

Subscritos (separados por vírgula)

ads. - na dolomita
c - no carvão
cd - com dolomita

- e - propriedade avaliada na entrada do reator
- F - fornecido ao reator
- N - propriedade avaliada na condição normal de temperatura e pressão
- p - da partícula
- r - do resíduo sólido
- s - propriedade avaliada na saída do reator
- sd - sem dolomita

Abreviações

Comb. - Combustível.

Siglas

DETF - Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos

FEM - Faculdade de Engenharia Mecânica

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

FAPESP - Fundação para o Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Capítulo 1

Introdução

O carvão, cuja utilização na Alemanha foi intensificada durante a Segunda Guerra Mundial, já era matéria-prima para diversos processos industriais em anos anteriores. Segundo Toscani (1981), esses processos industriais, no entanto, requeriam muita manutenção, eram de difícil operação e termicamente ineficientes. Por isso, os países que possuíam petróleo e gás natural, davam preferência a essas matérias primas que, além de proporcionarem uma operação mais limpa, eram mais fáceis de manusear e mais econômicos que o carvão.

A utilização de petróleo como principal fonte geradora de energia intensificou-se após a Segunda Guerra Mundial, durante o grande crescimento industrial. Tal acontecimento fez com que o carvão perdesse boa parte de sua importância comercial e fosse restringido o seu uso principalmente na siderurgia. Com a crise energética mundial, surgida em 1973 devido à elevação brusca dos preços de petróleo e a perspectiva de um agravamento dessa situação, reavivou-se o interesse geral pela utilização do carvão como substituto do petróleo.

Atualmente, o carvão constitui ainda uma das maiores fontes de energia no mundo, sendo utilizado principalmente como combustível na produção de eletricidade e calor para uso industrial e, em menor escala, na manufatura do coque. De acordo com Mutanen (1993), o consumo mundial de carvão ocupa o segundo lugar em importância depois do petróleo, representando aproximadamente 24% do total das fontes energéticas primárias mais utilizadas, tal como mostra a figura 1.1.

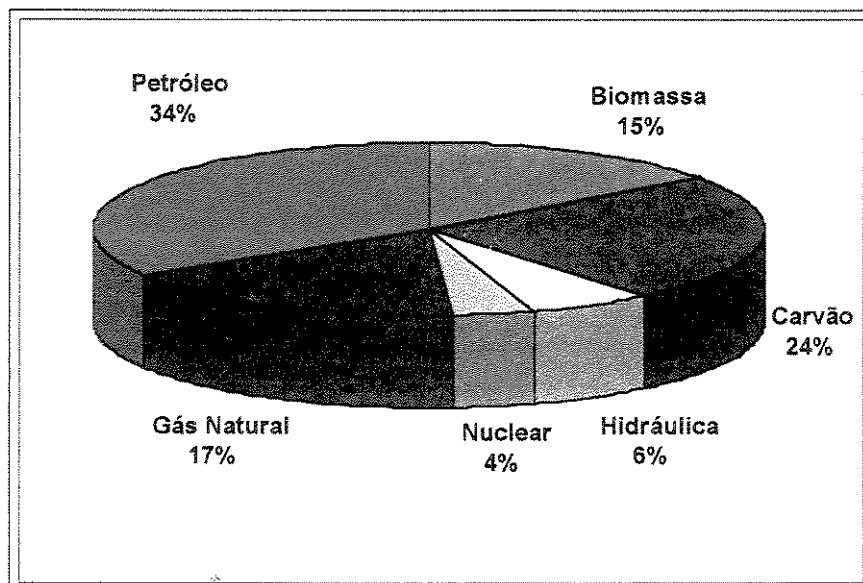


Figura 1.1. Consumo de energia primária por fonte no mundo.(Mutanen, 1993)

Segundo o Ministério de Minas e Energia (1998), o carvão mineral contribui com 38,4% do total dos recursos e reservas energéticas brasileiras medidas em toneladas equivalentes de petróleo, fato que o classifica nesse sentido, como a fonte de maior potencial energético. Apesar disso, a energia consumida pelo Brasil devido à utilização do carvão mineral não supera 5% do total das fontes energéticas primárias, sendo ainda aproveitada uma porcentagem muito menor na produção de eletricidade e de calor para consumo industrial.

De acordo com Turik e Furlanetto (1980), as principais reservas de carvões brasileiros estão localizadas na região Sul, sobretudo nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Os carvões gaúchos são do tipo sub-betuminoso, apresentando elevado teor de cinzas e médio a baixo teor de enxofre. Os carvões catarinenses são betuminosos, com alto teor de cinzas e de enxofre. São aglomerantes, o que lhes permite serem usados na produção de coque pelos processos clássicos.

O alto nível de impureza do carvão extraído nas maiores jazidas brasileiras é um dos fatores que contribui para minimizar sua utilização, pois isto implica em diversos problemas operacionais que incluem a poluição ambiental, onde em processos de aproveitamento energético, podem merecer apreciável atenção.

Nos Estados Unidos, segundo Longwell et al. (1995), o incremento antecipado a médio e longo prazo no preço do gás natural e do petróleo, com respeito ao carvão, promete incentivar os esforços na tarefa de obter carvões livres de cinzas e com baixos níveis de enxofre, bem como, combustível gasoso para uso doméstico mediante processos de transformação termoquímica apropriados. Devido à este aumento no preço do gás natural, a substituição de gás energético a partir do carvão poderia tornar-se economicamente viável, tendo em vista que, atuais tecnologias, como por exemplo, ciclos combinados de geração de potência e células de combustível, requerem obrigatoriamente a utilização de um combustível gasoso limpo. Além disso, o uso econômico de combustíveis gasosos e líquidos de baixo impacto ambiental poderá representar uma importante fonte de matéria-prima para a produção de numerosos compostos químicos de representativo valor comercial.

Nos países que formam a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), a consideração mais importante para o futuro aproveitamento energético do carvão é fundamentalmente ambiental. Por isso, vários programas estão sendo desenvolvidos para promover "tecnologias mais limpas" do carvão que minimizem a relação custo-benefício, na procura de limitar a emissão de poluentes potencialmente perigosos, tais como compostos sulfurosos, nitrogenados e hidrocarbonetos não queimados, gerados durante a operação de plantas térmicas e/ou industriais.

Dentro deste esquema, a tecnologia da gaseificação em leito fluidizado constitui uma alternativa promissora no manejo racional do carvão mineral (figura 1.2). Definida como a produção de gás energético a partir da oxidação parcial de combustível sólido, mantido suspenso por escoamento ascendente de ar e/ou vapor de água a alta temperatura, a gaseificação apresenta diversas vantagens em relação à queima direta ou combustão. De acordo com Sánchez (1994) e Olivares (1996), estabelece-se, por exemplo, a conveniência de se ter em muitas situações combustível gasoso para distribuição e obtenção de uma chama de alta temperatura, estável e limpa. Da mesma forma, segundo Turik e Furnaletto (1980), a conversão a gás de carvão em leito fluidizado vem sendo desenvolvida com maior interesse em relação ao processo em leito fixo, devido, fundamentalmente, à operação isotérmica do reator na zona do leito, alta capacidade de processamento de gás combustível e conversão de carbono para tempos de residência mais

reduzidos, operação e controle relativamente simples do reator, maior possibilidade de operação com diferentes tipos de combustíveis de diversas granulometrias e características físico-químicas.

O gás, produto da gaseificação, é constituído essencialmente por gases combustíveis (monóxido de carbono, hidrogênio e metano), dióxido de carbono, nitrogênio e vapor de água. Além desses elementos, podem estar presentes pequenas quantidades de outras substâncias, tais como alcatrão, material particulado e gases poluentes que variam em composição de acordo com as características próprias do processo e do combustível gaseificado. Em termos de qualidade do gás produzido, cabe ressaltar a importância de minimizar as impurezas contidas nele, que eventualmente, possam comprometer a integridade física de seres vivos ou a vida útil de equipamentos industriais altamente custosos, tais como turbinas a gás em Ciclos Combinados de Gaseificação Integrada (IGCC). Um esquema das etapas que constituem um processo de gaseificação de carvão é mostrado na figura 1.3.

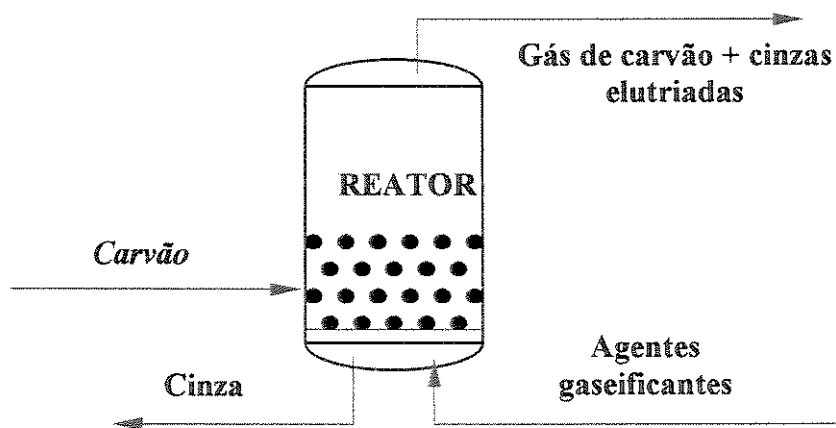


Figura 1.2. Reator de leito fluidizado para gaseificação de carvão.

No caso específico da gaseificação de carvão mineral, visando a utilização do gás produto como combustível, o sulfeto de hidrogênio (H_2S), e em menor proporção, o oxissulfeto (COS), a amônia (NH_3) e o cianeto (HCN) constituem as principais impurezas gasosas. Neste sentido, a presença indesejável de substâncias sulfurosas no gás combustível constitui talvez o aspecto mais relevante, devido, principalmente, à formação de compostos altamente corrosivos e nocivos como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), formados ao entrarem em contato o vapor de água com óxidos de enxofre gerados em processos de combustão subsequentes.

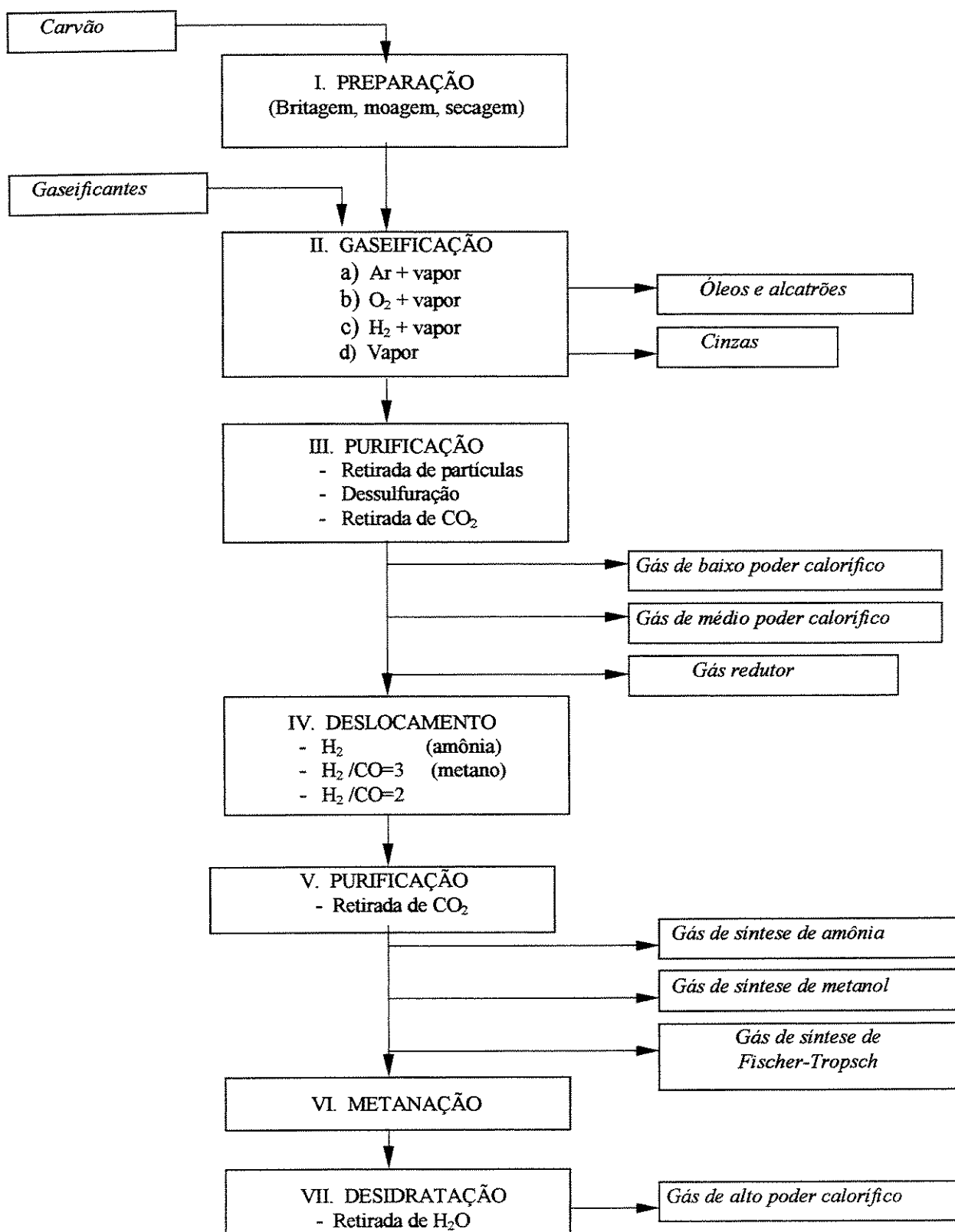


Figura 1.3. Etapas de um processo de gaseificação de carvão.

Muitos pesquisadores em trabalhos apresentados anteriormente têm encontrado soluções eficazes ao problema da presença de H_2S no gás de carvão mineral, apoiados fundamentalmente na utilização de substâncias absorventes a base de cálcio (calcários e dolomitas) e, mais recentemente, no emprego de diversos óxidos metálicos de caráter regenerável, testados com sucesso em reatores atmosféricos e pressurizados. Este aspecto deve ser considerado um importante incentivo para o aproveitamento energético dos carvões de médio ou alto teor de enxofre, onde no Brasil representam uma quantidade apreciável. Por tal motivo, é fundamental a ampliação da utilização do carvão brasileiro que, até então, restringe-se praticamente à geração de energia elétrica (termoeletricidade) e à obtenção de coque siderúrgico. A gaseificação do carvão é uma forma nobre de utilização deste recurso energético dada a amplitude das formas de utilização do gás gerado e conseqüentemente do carvão.

De acordo com Turik e Furlanetto (1980), pode-se considerar, como disponíveis para a gaseificação, os carvões brasileiros de Candiota, Charqueadas, Leão e o carvão-vapor de Santa Catarina. Uma análise dos processos comerciais de gaseificação disponíveis e das características dos carvões nacionais levou às seguintes conclusões: ou beneficia-se o carvão nacional, para adequá-lo às características dos processos disponíveis; ou desenvolvem-se processos adequados às características dos carvões brasileiros, possibilitando sua utilização sem beneficiamento prévio.

OBJETIVOS:

Levando em consideração os diferentes pontos de vista discutidos anteriormente, o presente trabalho tem como objetivo efetuar ensaios experimentais de gaseificação de carvão mineral brasileiro em um reator atmosférico de leito fluidizado, com o propósito de determinar a eficiência da adição de partículas de dolomita na remoção do H_2S gerado pelo processo. Mediante este estudo serão determinadas as condições mais apropriadas de operação do gaseificador em função do fator de ar, bem como do rendimento da remoção do poluente em relação à razão molar cálcio-enxofre (Ca/S). Os resultados obtidos serão analisados a fim de compará-los com dados extraídos da literatura.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 A Gaseificação de Carvão Mineral

A conversão de carvão mineral a combustível gasoso para posterior uso em lares, instalações industriais e/ou comerciais, tem sido praticada por mais de 200 anos. Até a década de 40, tal tipo de transformação constituiu-se em uma das maiores indústrias nos Estados Unidos e em países atualmente desenvolvidos. Durante a Segunda Guerra Mundial, a manufatura de combustíveis líquidos foi praticada pela Alemanha para fornecer combustível de uso militar, e neste contexto, avanços significativos foram feitos na tecnologia da gaseificação que significaram a base dos gaseificadores de hoje. O incremento na disponibilidade de gás natural e petróleo nos Estados Unidos e em outros países industrializados resultou na substituição de gás de carvão por gás natural e óleo combustível. A crise do petróleo em 1973 e predições da época de iminente escassez de gás natural provocaram na Europa e nos Estados Unidos o surgimento de programas governamentais e privados que visassem desenvolver sistemas de gaseificação, dirigidos principalmente para a geração de gás de síntese (SNG) a partir do carvão mineral. No entanto, quando o preço do petróleo e do gás caíram, o incentivo para a construção das plantas de produção de SNG foi eliminado, ficando em operação uma quantidade bem menor de gaseificadores que foram utilizados para a manufatura de metanol, amônia e diversos produtos químicos de alto valor comercial. A atual busca no incremento da eficiência na produção de energia elétrica, e a ênfase na utilização de turbinas a gás, bem como de células combustíveis de alto rendimento têm criado um forte incentivo para desenvolver sistemas de gaseificação de

elevada eficiência, especificamente projetados a fornecer combustível para a geração de eletricidade.

2.1.1 Descrição do Processo

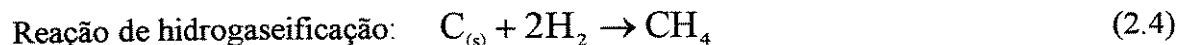
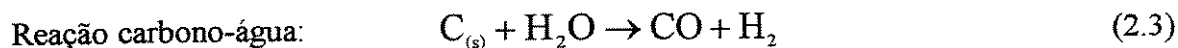
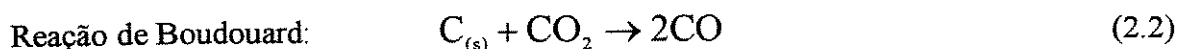
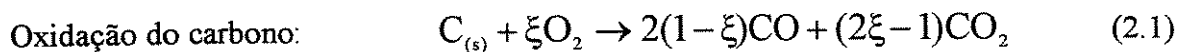
A gaseificação, de acordo com Sánchez (1997), envolve quatro etapas principais: secagem, volatilização (pirólise), combustão e redução. Segundo o tipo de gaseificador, disposição da alimentação do agente gaseificante e do combustível empregado, tais fases apresentam-se em determinada zona ou região do sistema. Na etapa de secagem, remove-se o conteúdo de água do material, enquanto que na de volatilização, promove-se a liberação de produtos orgânicos e inorgânicos. Nesta etapa, o carvão sofre as maiores mudanças físicas e químicas, as quais dependem fortemente das condições de operação e do tipo de carvão utilizado. Kuo (1984) mostrou que, durante a volatilização, o carvão perde de 30 a 40% da sua massa inicial. Estas perdas distribuem-se principalmente na formação do alcatrão (aproximadamente 10%) e de frações de metano, hidrogênio e monóxido de carbono (20 a 30%). Na fase de combustão, fornece-se a energia necessária ao sistema para completar a etapa de redução ou de gaseificação propriamente dita. Um conjunto de reações endotérmicas levam finalmente à conversão do carvão a gás energético aproveitável.

No processo de gaseificação, três tipos de agentes gaseificantes com possibilidade de mistura entre eles podem ser usados: ar, oxigênio puro e vapor. De acordo com Sánchez (1994), a tecnologia com ar é a mais simples e frequentemente utilizada, devido ao menor custo de operação envolvido no processo. Neste caso, obtém-se um gás combustível de baixo poder calorífico que geralmente não supera os 5 MJ/Nm³.

Segundo Souza-Santos (1983), as reações químicas da gaseificação envolvem reações heterogêneas (Gás-Sólido) e homogêneas (Gás-Gás). Nas primeiras destacam-se a oxidação do carbono sólido, a reação de Boudouard, a reação carbono-água e a reação de hidrogaseificação; nas segundas, as mais importantes são: as reações voláteis-oxigênio, craqueamento do alcatrão, monóxido de carbono-oxigênio, hidrogênio-oxigênio e metano-água. As equações químicas que

descrevem cada uma das reações anteriores, de acordo com Sánchez (1997), são apresentadas a seguir.

- *Reações Heterogêneas Gás-Sólido*

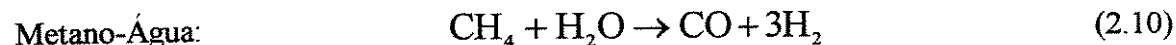
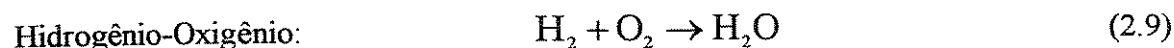
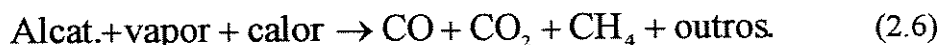


Onde, ξ é um fator estequiométrico com valores na faixa de 0,5 a 1,0.

- *Reações Homogêneas Gás-Gás*



Craqueamento do Alcatrão:



A reação de oxidação 2.1 é fortemente exotérmica e rápida, e pode ser considerada irreversível nas temperaturas normais de gaseificação (800°C-1000°C). A reação 2.4 também é exotérmica e, junto com a anterior, fornece o calor necessário para as reações endotérmicas 2.2 e 2.3, as quais acontecem na maior parte do gaseificador. No caso da reação de Boudouard (equação 2.2), verifica-se mais nitidamente na região onde a concentração de oxigênio é muito baixa; enquanto que a reação (2.1) somente ocorre nas regiões mais próximas à alimentação de O_2 . A reação de hidrogaseificação (2.4) ocorre por dois mecanismos: um rápido e outro lento. A

taxa rápida de gaseificação acontece imediatamente depois da volatilização num tempo muito curto; e a taxa lenta somente começa a ser apreciável com pressões elevadas e em um tempo prolongado. A composição dos gases, produtos de todas as reações anteriores, depende principalmente da temperatura e pressão do processo, umidade do combustível, teor de oxigênio no agente gaseificador e tipo de combustível, ou seja, composição, tamanho das partículas e natureza das impurezas minerais presentes.

A cinética da combustão e gaseificação, de acordo com Gururajan et al. (1992), tem sido amplamente revisada por vários pesquisadores (Laurendeau-1978, Johnson-1981 e Smith-1982). A estimativa da taxa total de gaseificação de uma partícula de carvão volatilizado requer o conhecimento da cinética das reações de gaseificação e da evolução da estrutura porosa das partículas de combustível durante o processo, pois isto afeta a rapidez e a eficiência da transferência de massa e calor entre estas e o agente gaseificante. Outros pesquisadores têm reportado que, em geral, a taxa de gaseificação de carvões com conteúdo de carbono em base seca e livre de cinzas maior que 80%, é relativamente baixa, enquanto que, para carvões com conteúdo de carbono menor, é comparativamente alta. Este fenômeno é explicado devido à atividade catalítica de minerais presentes na estrutura do carvão tais como Ca, K e Na, que afetam o desenvolvimento das reações químicas.

Algumas considerações sobre estrutura dos poros no carvão, transferência de massa e calor ajudam a entender um pouco melhor o processo da gaseificação. Por exemplo, segundo Gururajan et al. (1992), a estrutura dos poros determina a área superficial acessível para a conversão, bem como, a concentração local das espécies gasosas ao redor da zona de reação. No desenvolvimento do processo de volatilização, combustão e gaseificação, tanto a área superficial acessível, quanto a porosidade mudam com a conversão. Da cinética experimental sabe-se que a porosidade da partícula varia linearmente com essa conversão, tanto que, a área superficial, diminui à taxa de $(1-X)^{2/3}$, onde X representa a quantidade convertida de carbono a gás de carvão.

Por outro lado, a taxa total de gaseificação de uma partícula de carvão é determinada pela combinação da taxa das reações químicas que ocorrem nela e da taxa externa devido à difusão gasosa. A baixas temperaturas, a taxa total de gaseificação está limitada pelas reações químicas

na partícula, enquanto que a altas temperaturas ela pode ser inibida pela transferência de massa através do sólido. Weimer e Cloud (1981), citado por Gururajan et al. (1992), estabeleceram que uma partícula de carvão com tamanho menor que 7000 μm não tem gradiente térmico intraparticular, considerando-a portanto isotérmica.

Berkowitz (1994) apresentou o comportamento do carvão a altas temperaturas em relação à mudança típica da perda de massa. Foi evidente a característica inversamente proporcional do conteúdo de matéria volátil com a temperatura de decomposição do combustível. Isto indica que os linhitos desprendem com mais facilidade a matéria volátil que qualquer outro tipo de carvão. Nessa linha, Schusterman (1991) estudou a pirólise do carvão brasileiro de Candiota e outros comuns dos Estados Unidos. Foi realizada uma comparação do comportamento do combustível, quando volatilizado, mediante dois procedimentos: aquecimento controlado (baixas velocidades) e pirólise rápida (altas velocidades). No primeiro caso, foi determinado que, em geral, a volatilização ocorre rapidamente entre 347 e 547°C, embora a decomposição térmica comece a temperaturas bem inferiores ($\approx 200^\circ\text{C}$). Nesta faixa, foi liberado ao redor de 75% do total da matéria volátil. Em temperaturas mais altas ($\approx 700^\circ\text{C}$), existe um estágio chamado de gaseificação secundária que caracteriza-se pela eliminação de oxigênio. No caso da pirólise rápida foi obtido um rendimento de voláteis maior, fato atribuído ao menor tempo de residência dos produtos de decomposição primária dentro da partícula sólida. Com o incremento da temperatura, foi observado o aumento de CO , a diminuição de CO_2 e a estabilidade de CH_4 na composição dos gases de pirólise rápida para o carvão brasileiro de Candiota.

Smooth (1985) apresentou a relação existente entre o tempo de residência dos compostos voláteis com temperaturas que variavam entre 727 e 1827°C, bem como a perda de massa sofrida tanto para carvões linhitos como betuminosos. O estudo mostrou que ambos os tipos de carvões apresentaram comportamento similar a altas temperaturas. A análise da porcentagem dos compostos resultantes da pirólise a uma temperatura de 727°C permitiu estabelecer que a quantidade de CO , CO_2 e hidrocarbonetos no gás produto foi maior nos carvões linhitos. Os resultados apresentados neste trabalho incluíram o caso da pirólise rápida para partículas de carvão com tamanho médio entre 74 e 1000 μm , bem como uma ampla faixa de pressão.

A gaseificação de carvão mineral acontece a temperaturas elevadas, geralmente acima de 800°C, em reatores atmosféricos ou pressurizados. Segundo Olivares (1996), o critério para decidir a pressão de gaseificação é fundamentalmente econômico. Para instalações de grande porte a gaseificação pressurizada apresenta vantagens. Uma análise do projeto mostra que as vantagens econômicas na diminuição do diâmetro do reator ficam demonstradas só para capacidades acima de 150 MW_e. No entanto, para este valor de capacidade, os custos do sistema de alimentação de sólidos e de filtragem do gás quente são elevados. Existe uma faixa de capacidade onde a gaseificação atmosférica pode ser economicamente competitiva. Uma avaliação feita por pesquisadores da antiga firma STUDEVIK AB da Suécia define a melhor variante dessa tecnologia segundo diferentes níveis de capacidade de produção de energia elétrica. A tabela 2.1 mostra tais características.

Tabela 2.1 Melhor variante da tecnologia de gaseificação para diferentes níveis de potência de produção de energia elétrica.

POTÊNCIA DE ENERGIA ELÉTRICA (MW)	MELHOR VARIANTE DE TECNOLOGIA DE GASEIFICAÇÃO
< 5	Gaseificação atmosférica. Gaseificadores de leito fixo e fluidizado de 1ª geração (borbulhante), mediante cogeração com Motor de Combustão Interna (MCI).
5 até 80	Gaseificação atmosférica. Gaseificadores de leito fluidizado circulante com reator catalítico para o craqueamento do alcatrão. Uso de turbina a gás ou MCI.
> 80	Gaseificação pressurizada em Ciclos Combinados de Gaseificação Integrada (IGCC).

Para o caso específico de sistemas de potência para a produção de energia elétrica, a gaseificação pressurizada de carvão mineral começou a ter grande interesse a partir da última década com o desenvolvimento do Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada (IGCC). Este ciclo, segundo Longwell et al. (1995), oferece múltiplas vantagens: baixa emissão de poluentes em relação à energia contida no carvão, alta eficiência térmica e flexibilidade construtiva. Com relação a esta última característica, é possível adicionar gaseificadores a um ciclo simples de geração de potência elétrica que utilize gás natural, quando houver uma elevação do preço deste

combustível ou quando o gás natural não estiver disponível. Atualmente, existem várias unidades deste tipo que utilizam gaseificadores de grande porte, construídos por firmas industriais como a LURGI, TEXACO e KROPP-KOPPERS, entre outras. As etapas básicas de um sistema IGCC foram resumidas a seguir, e um esquema dele, apresenta-se na figura 2.1.

- O combustível gasoso forma-se mediante a reação de carvão com vapor e ar (ou oxigênio) a alta temperatura;
- O gás é purificado;
- O gás limpo é queimado e os gases de combustão levados a uma turbina para gerar eletricidade;
- O calor residual dos gases é usado por uma caldeira para produzir vapor de água e ser dirigido a uma turbina convencional para gerar mais eletricidade.

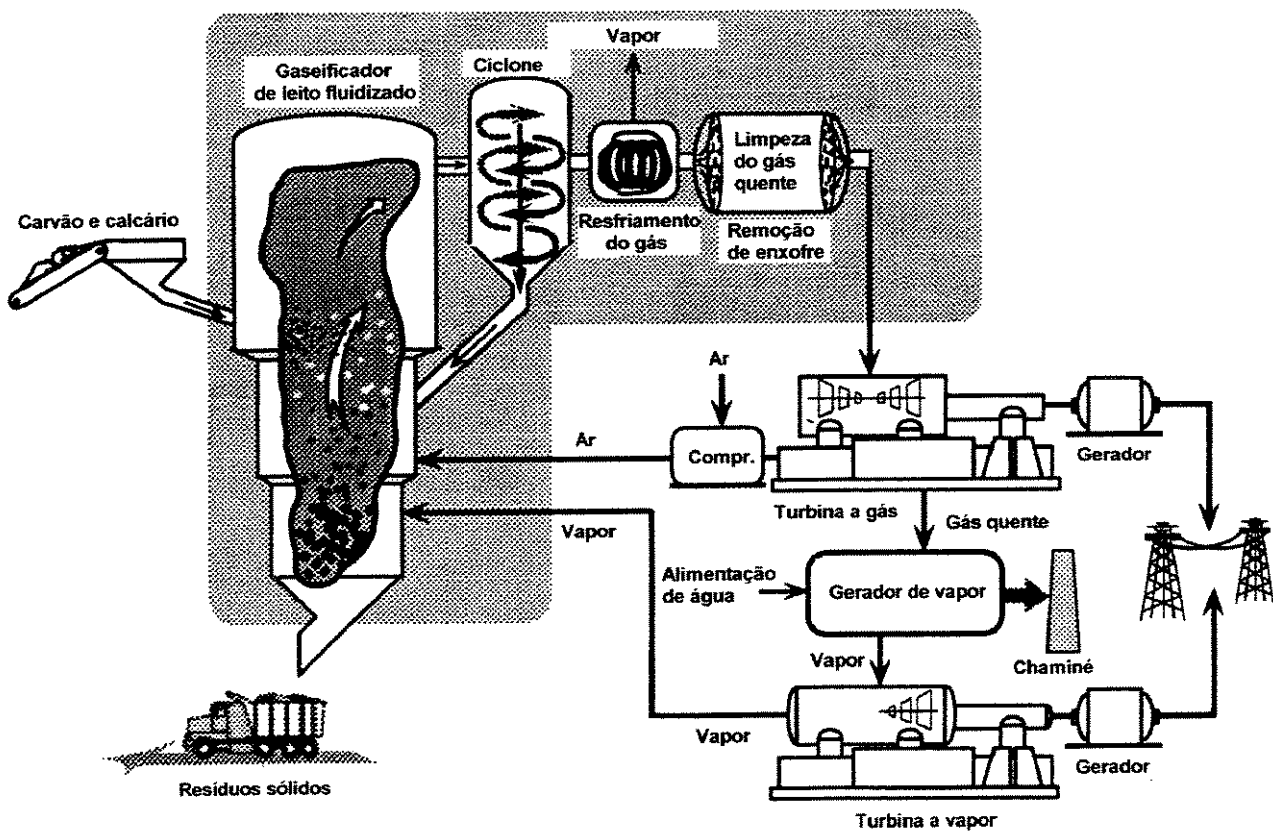


Figura 2.1 Esquema de um Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada. (U.S. Department of Energy, 1992).

2.1.2 Classificação e Tipos de Gaseificadores

Segundo Sánchez (1997), os gaseificadores podem ser classificados de acordo com o poder calorífico do gás produzido, tipo de agente gaseificador, direção do movimento relativo dos sólidos e do agente gaseificante, pressão de trabalho e tipo de combustível. A tabela 2.2 detalha tal classificação.

De acordo com Longwell et al. (1995), a gaseificação de carvão mineral pode ser desenvolvida em três tipos de reatores principais: leito móvel, leito fluidizado e leito arrastado.

Tabela 2.2 Classificação dos gaseificadores

PARÂMETRO	CARACTERÍSTICA
Poder calorífico do gás produzido	• Gás de baixo poder calorífico: até 5 MJ/Nm³ • Gás de médio poder calorífico: de 5 a 10 MJ/Nm³ • Gás de alto poder calorífico: de 10 a 40 MJ/Nm³
Tipo de agente gaseificador	• Ar • Vapor de água • Oxigênio • Hidrogênio (Hidrogaseificação)
Direção do movimento relativo dos sólidos e do agente gaseificante	• Contrafluxo (Contracorrente) • Fluxo direto (Concorrente) • Fluxo cruzado • Leito fluidizado-arrastado
Pressão de trabalho	• Atmosféricos • Pressurizados (até 2000 kPa)
Tipo de combustível	• Combustível fóssil (Carvão, derivados do petróleo) • Combustível não fóssil (Biomassas)

2.1.2.1 Gaseificadores de leito móvel

No processo mais eficiente da gaseificação em leito móvel, o carvão desloca-se no sentido descendente em contracorrente ao fluxo de gás. Historicamente, os processos de leito móvel têm sido os mais usados nos sistemas de gaseificação, sendo o processo Lurgi o de maior importância nas suas versões em “cinza seca” e “cinza úmida” (figura 2.2) em reatores atmosféricos e

pressurizados. Atualmente, gaseificadores comerciais deste tipo têm capacidade para processar carvão mineral na faixa de 800 a 1000 t/dia. Dentre os gaseificadores deste tipo, Kuo (1984) e Lee (1982) mencionam os seguintes:

- **Gaseificador Lurgi (Cinza seca):** Este é um dos reatores de leito móvel mais importantes. Trabalha acima da pressão atmosférica e está coberto por uma camisa de água, a qual serve para produção de vapor e para o controle da temperatura do reator. O carvão é alimentado pelo topo do gaseificador, enquanto um mecanismo dosificador o coloca e o distribui na zona de reação. Este equipamento tem relativamente alta eficiência térmica por operar a média pressão e em contracorrente com o agente gaseificante. Porém, apresenta desvantagem pelo alto consumo de vapor, baixas quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono presentes no gás produzido e por requerer um grande investimento na sua limpeza. O alto consumo de vapor é necessário para manter a temperatura das cinzas abaixo do seu ponto de fusão, as quais são retiradas pela parte inferior do equipamento.

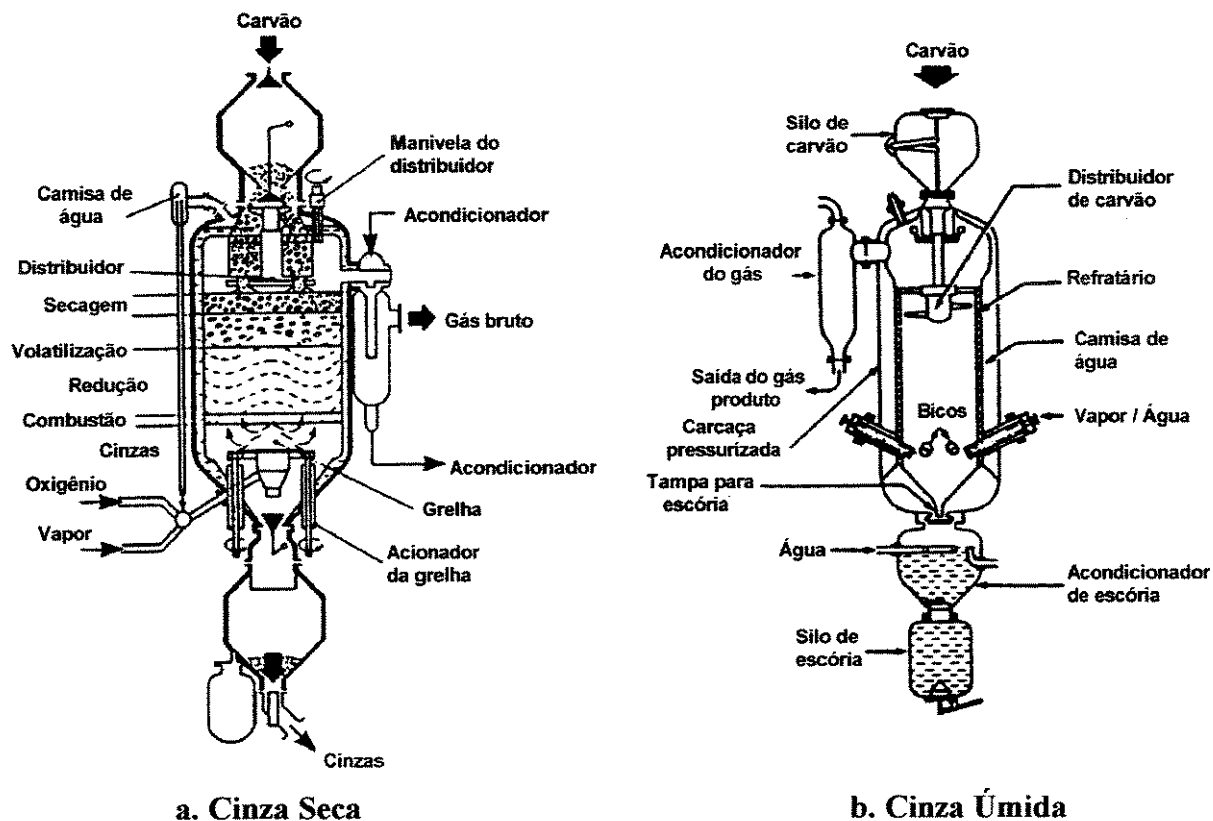


Figura 2.2 Gaseificadores Lurgi.

- ***Gaseificador BGC-Lurgi (cinza úmida):*** Este gaseificador funciona melhor que o anterior e, por empregar menores quantidades de vapor, a temperatura na zona de combustão poderá ser mais alta que o ponto de fusão das cinzas. Tem a vantagem de reduzir a necessidade de vapor e aumentar as porcentagens de hidrogênio e monóxido de carbono no gás produzido. Sua desvantagem está em requerer materiais refratários mais custosos. Ensaios experimentais foram feitos com este tipo de gaseificador pela Brithis Gas Corporation (BGC) e por seu centro de desenvolvimento na Escócia. A planta piloto empregou um reator de 2,8 m de diâmetro e 5,8 m de altura.
- ***Gaseificador Ruhr 100:*** Este é outra versão do reator Lurgi (cinza seca). Trabalha a altas pressões (5-7 MPa) e permite a retirada de gás produto livre de alcatrão a partir da zona média do leito, com uma porcentagem maior de metano presente no gás combustível. Em 1980, foi construída na Alemanha uma planta piloto de 155 t/dia.
- ***Gaseificador Woodall Duckham-Gas Integrale:*** Este gaseificador foi desenvolvido na Itália e tem utilização relativamente baixa. O seu mecanismo geral é similar ao Lurgi (cinza seca), mas são feitas duas tomadas de gás produto no reator, uma tomada de gás “limpo” realizada depois da zona de gaseificação e antes da zona de volatilização do carvão, e uma tomada de gás bruto colocada no topo do leito fixo. Um esquema deste tipo de gaseificador é mostrado na figura 2.3.
- ***Gaseificador Wellman-Galusha:*** Este tipo de reator tem o maior número de unidades em operação. Existe em várias versões, com ar ou oxigênio como agentes gaseificantes, e com ou sem agitador. O tipo com agitador é muito similar ao Lurgi (cinza seca), exceto que seus sistemas de alimentação de carvão e remoção das cinzas operam para a condição de pressão atmosférica. Além disso, possui uma capacidade 25% maior que o tipo sem agitador para o mesmo tamanho de equipamento.

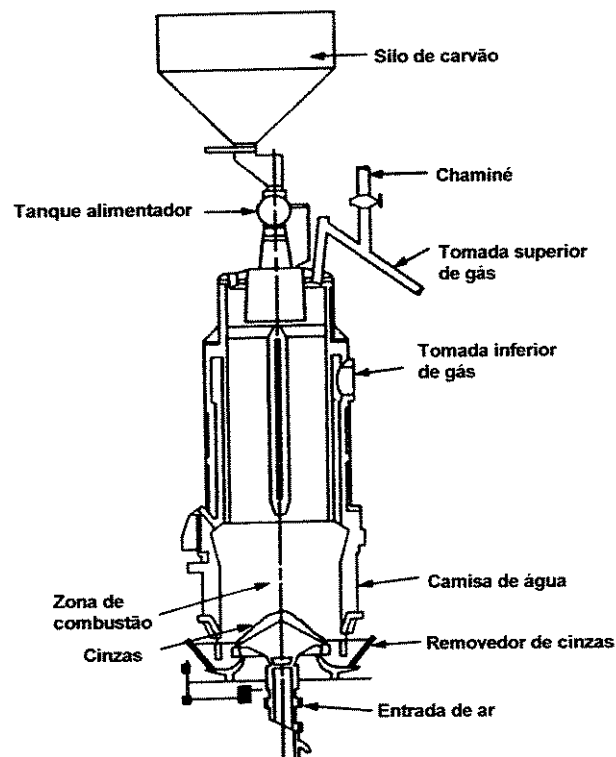


Figura 2.3 Gaseificador Woodall - Duckham

2.1.2.2 Gaseificadores de leito arrastado

Nos sistemas de leito arrastado, as partículas de carvão são injetadas junto com uma mistura de vapor de água e oxigênio (ou ar). Existe uma zona onde a maior parte da escória fundida é coletada. Os produtos que saem a alta temperatura requerem esfriamento prévio antes da limpeza do gás combustível, resultando em uma perda da eficiência térmica do sistema. Este tipo de gaseificação produz pouco metano, utiliza um equipamento relativamente compacto e envolve curtos tempos de reação devido às altas temperaturas de operação (1040-1540°C). Normalmente estes gaseificadores são insensíveis à maioria das propriedades do carvão, tanto que, quase 80% do carvão pode ser pulverizado até uma granulometria abaixo de 200 mesh (44 μm). O sistema mais notável de gaseificação em leito arrastado é a unidade Texaco, de aplicação comercial durante a década passada para a produção de gás de síntese. Além do gaseificador Texaco, outros processos, tais como o Shell e o Destec foram tecnologias comerciais desenvolvidas inicialmente nos Estados Unidos. Embora estes processos tenham menor eficiência térmica do que os de leito fixo e fluidizado, o seu gás resultante apresenta baixas concentrações

de alcatrão, hidrocarbonetos mais pesados do que o metano e compostos nitrogenados. Os processos Shell, Destec e Texaco podem operar 2000 t/dia. Devido ao seu comprovado rendimento, os gaseificadores de leito arrastado têm sido escolhidos para demonstrações em sistemas IGCC nos Estados Unidos e em alguns países da Europa. Entre os reatores deste tipo, Kuo (1984) descreve os seguintes:

- **Gaseificador Koppers-Totzek:** Comercialmente, este gaseificador é o mais importante dos reatores de leito arrastado em operação. Trabalha a pressão atmosférica e a uma maior temperatura que o resto dos gaseificadores. Existe em duas versões, de duas e quatro cabeças. O primeiro foi desenvolvido no ano 1951, funciona horizontalmente e tem forma elíptica, enquanto que o segundo foi construído em 1970 na Índia, apresentando melhor rendimento. Cada cabeça contém dois queimadores e o reator está coberto com uma camisa de água e material refratário. A remoção das cinzas fundidas é feita pelo centro do gaseificador. A figura 2.4 ilustra um reator Koppers-Totzek.

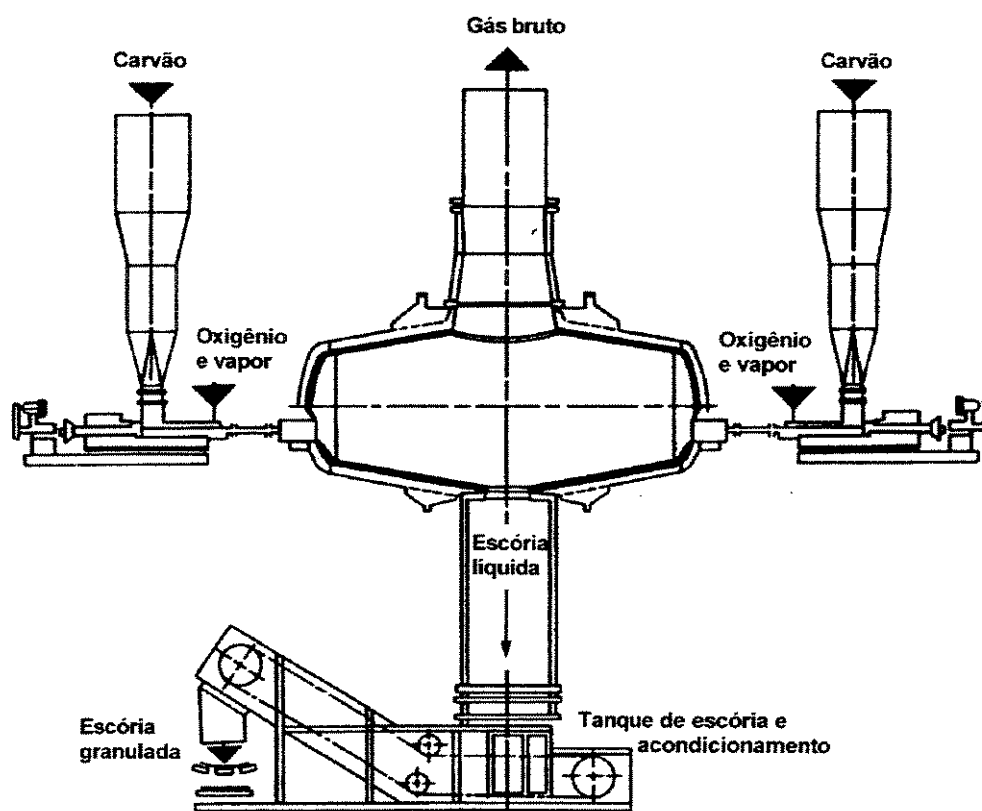


Figura 2.4 Gaseificador Koppers-Totzek

- **Gaseificador Otto-Rummel:** Este equipamento também funciona à pressão atmosférica e está dividido em três etapas. Na etapa inferior, seca-se e pulveriza-se o carvão que é injetado junto com o vapor e o oxigênio. Na etapa média, ocorrem as reações de gaseificação e na etapa superior, coleta-se e refrigera-se o gás produzido. Um reator em escala comercial deste tipo, de 1,8 m de diâmetro, foi instalado nos anos 60 na Alemanha, funcionando satisfatoriamente durante 18 meses.
- **Gaseificador Shell-Koppers:** Este reator é uma versão pressurizada do Koppers-Totzek com desenho muito similar, mas com uma maior eficiência térmica. Existem, atualmente, duas plantas com capacidade de 1000 t/dia, uma na Alemanha e outra na Holanda.
- **Gaseificador Texaco:** Foi desenvolvido nos Estados Unidos e consiste de um cilindro vertical pressurizado coberto com material refratário que trabalha preferivelmente resíduos misturados de carvões betuminosos com água. Em aplicações comerciais, produz gás de síntese para a manufatura de metanol e anidrido acético. Na Califórnia (E.U.A) existe uma planta com capacidade para processar 910 t/dia de combustível. A figura 2.5 mostra um esquema do processo com um reator deste tipo.

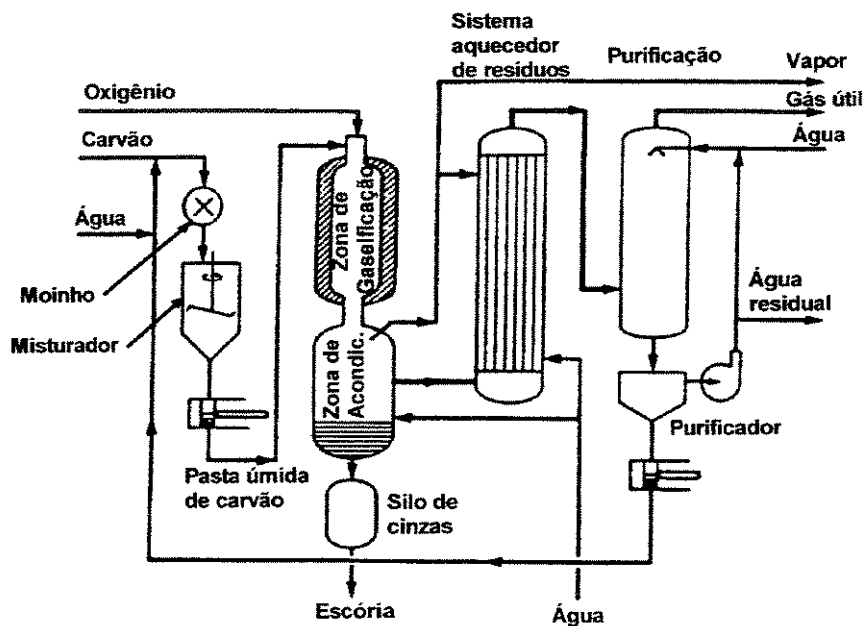


Figura 2.5 Esquema do processo Texaco.

2.1.2.3 Gaseificadores de leito fluidizado

Os gaseificadores de leito fluidizado oferecem um método atrativo para a produção de uma ampla variedade de produtos a partir do gás de carvão. Estes sistemas operam entre 760 e 1040°C, dependendo da reatividade do carvão alimentado e a temperatura de sinterização das cinzas. No caso de requerer a limpeza prévia do gás de carvão, o reator de leito fluidizado apresenta maior eficiência térmica do que o reator de leito arrastado, devido, essencialmente, ao fato de que no primeiro, a temperatura do gás na saída do gaseificador ajusta-se melhor à temperatura requerida pelo sistema depurador, evitando-se portanto a utilização de processos adicionais no resfriamento do gás produto. Em relação aos gaseificadores de leito móvel, os de leito fluidizado apresentam maior taxa de processamento do carvão, característica que reduz custos de operação e o tamanho do equipamento. Diferentemente dos reatores de leito móvel, Sánchez (1997) estabeleceu que neste tipo de gaseificadores não é possível identificar fisicamente as fases de secagem, volatilização, combustão e redução, devido às partículas combustíveis sofrerem mudança permanente de posição dentro do leito mantido em suspensão. Segundo Olivares (1996), em instalações de grande porte visando a cogeração na produção de energia elétrica, quase todos os reatores utilizados são de leito fluidizado da primeira (simples ou borbulhantes) e segunda geração (circulantes), sendo estes últimos os de maior eficiência na conversão de carbono ($\approx 95\%$). Tal característica deve-se ao fato de que estes últimos garantem um tempo de residência mais prolongado para as partículas de combustível no leito.

Com a operação a temperaturas mais baixas e pressões altas, os gaseificadores de leito fluidizado conseguem produzir metano e gás de síntese requerendo menos oxigênio e proporcionando aumento na eficiência do sistema. Devido às baixas temperaturas, as cinzas de carvão necessitam de maior atenção antes de serem descartadas ao ambiente, por serem potencialmente contaminantes. Com os gaseificadores KRW (Kellogg-Rust-Westinghouse) e Tampella/U-Gás pode-se reduzir esse problema, devido à presença de uma seção especial de aglomeração das cinzas fundidas já neutralizadas. Dentro dos processos que utilizam gaseificadores de leito fluidizado, Gururajan (1992), Berkowitz (1994), Kuo (1984) e Lee (1982) destacam os seguintes:

- **Processo Winkler:** Fritz Winkler, no ano de 1926, na Alemanha, foi um dos primeiros a aplicar comercialmente a gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado. O processo Winkler trabalha no regime de fluidização borbulhante à pressão atmosférica com partículas de carvão menor que 5000 μm de diâmetro, contendo entre 10 a 20% de umidade. As partículas são mantidas em estágio fluidizado por uma corrente ascendente de vapor de água, ar ou oxigênio. Com o aquecimento do reator, o carvão perde umidade e material volátil devido à decomposição térmica. Os voláteis e uma parte do coque formado entram em combustão produzindo calor, com o qual controlam-se as reações endotérmicas do coque remanescente com o vapor de água e dióxido de carbono. A temperatura é mantida abaixo da temperatura de aglomeração e fusão das cinzas mediante o controle da vazão de ar ou oxigênio. O gás quente produzido no gaseificador é depurado para sua utilização posterior. As cinzas são removidas pela base do equipamento, controlando-se também a altura do leito. A figura 2.6 ilustra um gaseificador deste tipo.

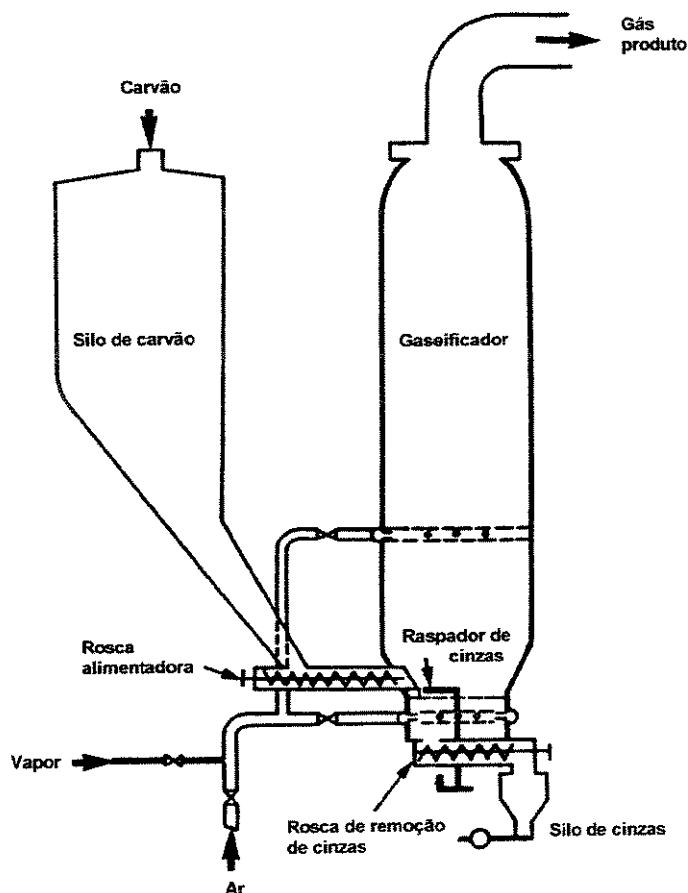


Figura 2.6 Gaseificador Winkler

Um total de 16 plantas comerciais foram sido instaladas na Europa e Ásia. Uma unidade deste tipo possui tipicamente diâmetro e altura de 6 e 23 m, respectivamente. Pode processar 700 t/dia de carvão usando ar ou 1000 t/dia utilizando oxigênio a pressão atmosférica. A esta pressão e empregando ar como agente gaseificante, a produção de gás com poder calorífico igual a $4,4 \text{ MJ/m}^3$ é de $3000 \text{ m}^3/\text{t}$ de carvão consumido.

Um inconveniente do processo Winkler é que a temperatura de operação deve ser mantida abaixo da temperatura de fusão das cinzas para evitar a perda da fluidização do leito, fato que leva à elutriação e à diminuição da eficiência de conversão. Portanto, este processo somente é apropriado para carvões que não sejam altamente reativos. Tal característica limitou sua aplicabilidade e, por tal motivo, atualmente tem sido substituído por outros sistemas. De acordo com Staeger (1976), a conversão de carbono neste processo está ao redor de 80% e o combustível deve cumprir os seguintes requisitos:

- A faixa granulométrica do carvão não deve ser demasiada grande, pois caso contrário não é possível a formação do leito fluidizado;
- O combustível não deve conter finos em demasia, pois estes atravessam o leito fluidizado, saindo do reator em estado não gaseificado;
- No leito fluidizado, o carvão não deve aglomerar-se ou desintegrar-se;
- O ponto de amolecimento da cinza deve ser superior à temperatura do leito fluidizado.

Os últimos desenvolvimentos do processo Winkler alcançam cerca de 80% de eficiência a frio.

- **Processo U-Gás:** Este sistema desenvolvido pelo Institute of Gas Technology (E.U.A), operado inicialmente em uma planta piloto de 24 t/dia, consiste de um reator circulante de uma etapa fluidizada que recebe carvão betuminoso para ser convertido em gás de síntese empregando a mistura oxigênio-vapor como agente gaseificante. A placa distribuidora tem forma de cone invertido. O carvão alimentado é triturado a $7000 \mu\text{m}$ de diâmetro e mantido dentro do gaseificador durante 45 a 60 minutos. A velocidade de fluidização é da ordem de 0,6 a 1,0 m/s. A aglomeração das cinzas pela alta temperatura permite sua coleta no fundo do

reator. Os finos são separados por três ciclones, um dos quais está posicionado dentro do gaseificador. Um esquema simplificado ilustra-se na figura 2.7.

Normalmente na geração industrial de combustível gasoso, o processo funciona a pressões inferiores a 0,69 MPa, enquanto que para ciclos de potência combinados de importância, trabalha a 2,07 MPa. Em Memphis (E.U.A), tem sido projetada uma planta com capacidade para processar 2870 t/dia de carvão betuminoso.

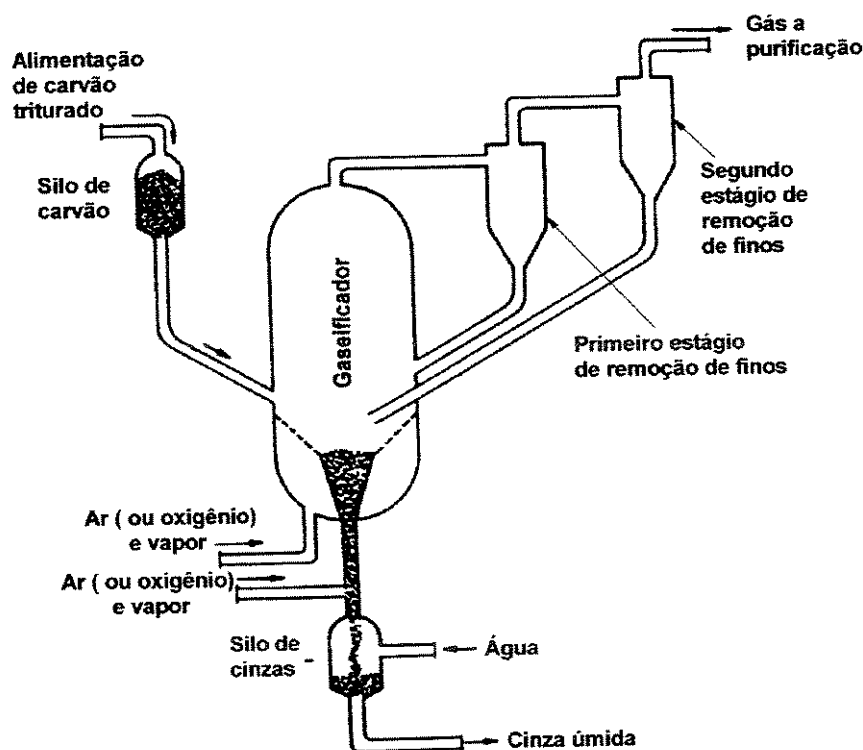


Figura 2.7. Esquema do processo U-Gás

Quando utiliza-se ar como agente gaseificante, obtém-se um gás com poder calorífico de $5,6 \text{ MJ/Nm}^3$, e quando se emprega oxigênio, o valor ascende a $11,1 \text{ MJ/Nm}^3$. A temperatura do leito é mantida abaixo da temperatura de fusão das cinzas, as quais antes de serem removidas, são aglomeradas em uma zona inferior do reator para submetê-las novamente a gaseificação, obtendo-se uma conversão de carbono de 98% sem requerer temperaturas muito altas, nem múltiplas etapas de fluidização.

- **Processo Westinghouse:** Este processo iniciou-se em 1972, na Pennsylvania (E.U.A). Nos aspectos principais é similar ao processo U-Gás, trabalha a pressões médias, sendo projetado essencialmente para a sua aplicação em ciclos combinados de potência. Inicialmente, o equipamento utilizado consistiu de dois reatores cilíndricos, um deles, dessulfurizador/volatilizador e o outro, combustor/gaseificador. Mais recentemente, o processo Westinghouse foi modificado, empregando uma só unidade como geradora do gás combustível. Neste sistema, o carvão é triturado e alimentado junto com finos recirculados na zona de combustão do gaseificador, usando gás produto como meio de transporte. Tal mistura previne a aglomeração do carvão fresco quando este passa por sua fase plástica. As cinzas são removidas por aglomeração. O gás produto elutria finos do leito a altas temperaturas, os quais são coletados em um ciclone e resfriados a 425°C durante a troca de calor com um gerador de vapor de água. Diferente do U-Gás, os finos coletados no ciclone são gaseificados com CO_2 em um reator auxiliar, antes de serem novamente levados ao reator principal. Existem duas plantas funcionando nos Estados Unidos, uma com capacidade de 110 t/dia e outra de 1200 t/dia. Na figura 2.8 mostra-se um esquema de uma planta utilizando o processo Westinghouse.
- **Processo COGAS:** Este sistema foi desenvolvido para gaseificar e queimar carvão coqueificado empregando dois reatores. Um deles fluidiza e gaseifica com vapor, do qual sai gás de síntese, e o outro, fluidiza a 1950°C e queima com ar os finos de coque coletados do reator-gaseificador para aproveitar o calor fornecido pela combustão. Caracteriza-se por trabalhar a baixas pressões (0,35 MPa) e com múltiplas etapas de fluidização.

Foram realizados testes com planta piloto na Inglaterra e com planta para demonstração em Illinois (E.U.A). Esta última foi construída para processar 2300 t/dia de carvão betuminoso, com a qual conseguiu-se obter 1800 barris de óleo, 400 barris de nafta e 679600 m^3 de gás de síntese. Na figura 2.9 ilustra-se um reator COGAS.

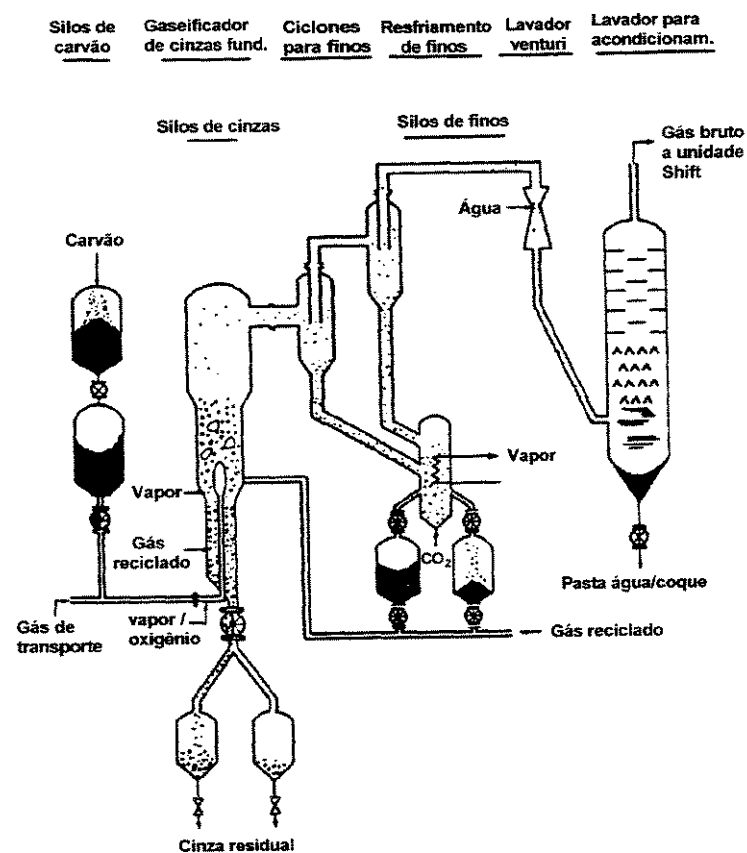


Figura 2.8 Processo Westinghouse

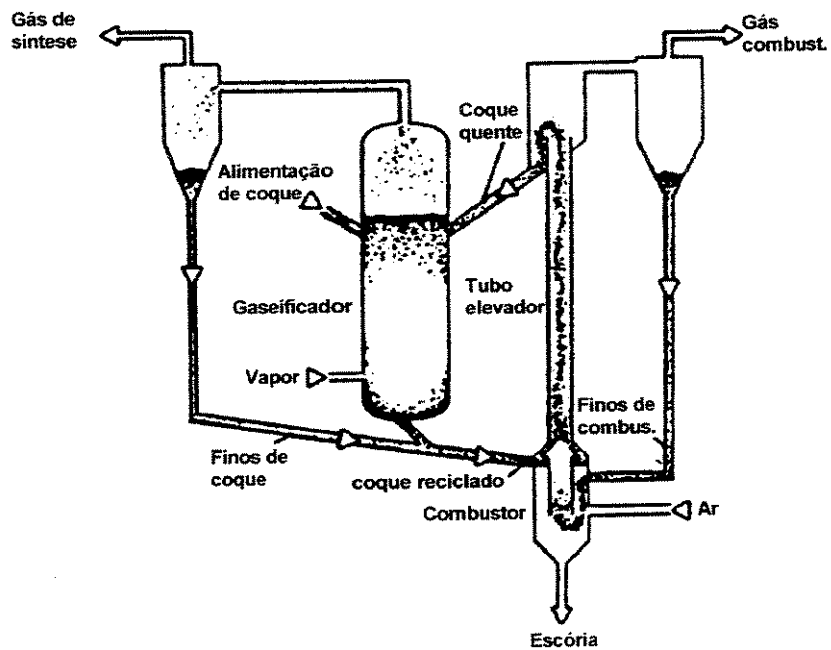


Figura 2.9 Processo COGAS

- Processo HYGAS:** Este processo funciona com quatro etapas de fluidização e é essencialmente um hidrogaseificador. O carvão alimentado é misturado com um óleo leve e bombeado ao gaseificador, passando a um secador no topo do equipamento que vaporiza o óleo para ser parte do gás produto. Na etapa seguinte, o carvão é hidrogaseificado rapidamente sem permitir a formação de alcatrão ou líquidos. As duas últimas etapas são utilizadas para a formação de metano e a gaseificação com oxigênio-vapor, da qual sai um gás rico em hidrogênio para a fase de hidrogaseificação ocorrida na parte superior. Este processo é um dos sistemas de gaseificação com maior eficiência global, e pode ser empregado para processar com sucesso carvões linhitos, betuminosos e sub-betuminosos. Em Chicago (E.U.A), tem sido testada uma planta piloto de 80 t/dia. Na figura 2.10 mostra-se um processo deste tipo.

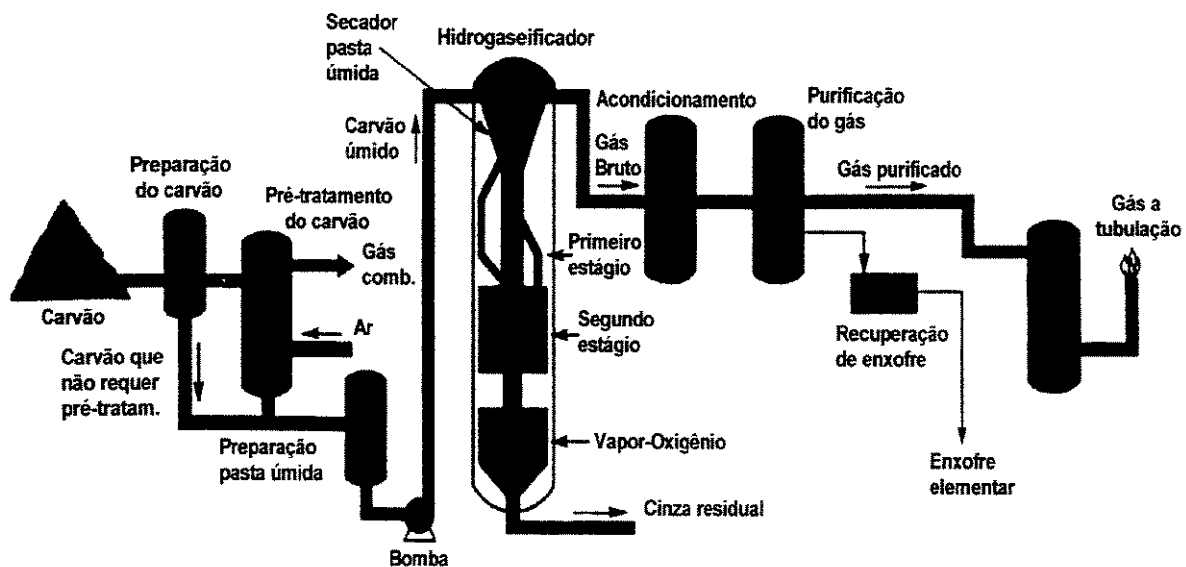


Figura 2.10 Processo HYGAS

- Processo CO_2 -Acceptor:** Foi desenvolvido para gaseificar carvões linhitos e sub-betuminosos e funciona a uma pressão de 1,03 MPa. Emprega um escoamento circulante de dolomita calcinada ($MgO \cdot CaO$), produzida em um regenerador para ser alimentada ao gaseificador, o qual é fluidizado só com vapor. O calor, liberado pela reação química da dolomita com o CO_2 formado no gaseificador, fornece a energia requerida para as reações endotérmicas de gaseificação que vão gerar o gás de síntese. O regenerador de dolomita é igualmente um sistema fluidizado que desenvolve reações de combustão com ar para processar a dolomita

residual na saída do gaseificador. Na literatura não encontrou-se informação sobre plantas em operação com este processo. Na figura 2.11 ilustra-se um processo CO₂-Acceptor.

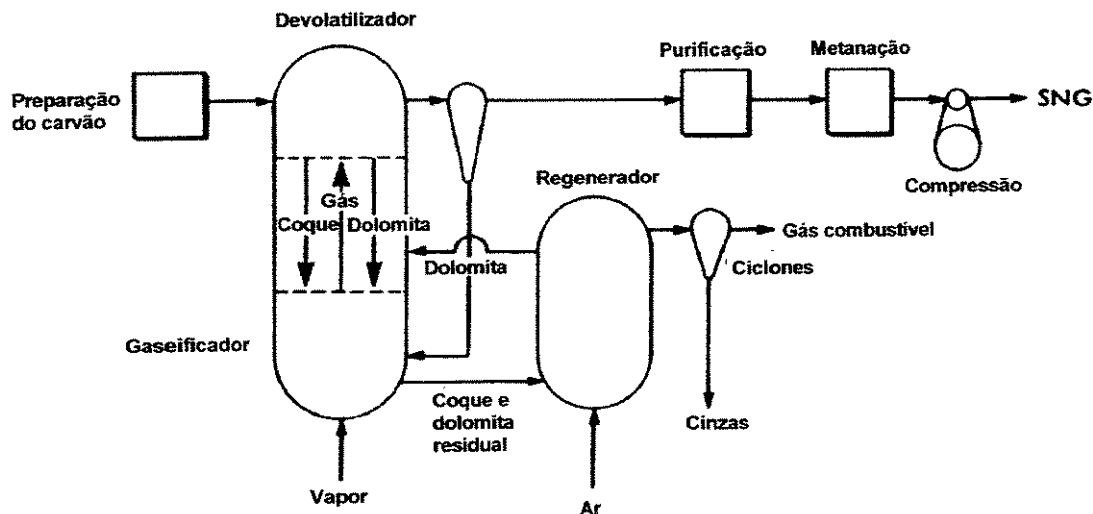


Figura 2.11 Processo CO₂-Acceptor

- **Processo Synthane:** Este processo, desenvolvido nos Estados Unidos, utiliza uma etapa de fluidização para produzir gás com alto teor de metano (≈ 22 a 23%) a pressões acima de $6,9$ MPa. Caracteriza-se pela baixa conversão de carbono (65 a 80%), devido ao processo envolver adicionalmente a combustão do carvão parcialmente gaseificado com propósitos de aproveitamento de calor em plantas térmicas. Quando o carvão é alimentado pelo topo, pode-se obter alcatrão ou óleos indesejáveis, caso que não acontece ao alimentar-se o combustível por baixo. Na Pennsylvania (E.U.A), existe uma planta piloto com capacidade de 70 t/dia. Na figura 2.12 mostra-se um esquema deste processo.
- **Processo HTW (High Temperature Winkler):** Este processo foi desenvolvido na Alemanha nas últimas duas décadas. Trabalha a uma pressão de $1,1$ MPa e a uma temperatura de aproximadamente 1097°C . Neste caso, a eficiência de conversão do carvão é maior em relação à versão padrão, devido fundamentalmente, pela recirculação dos finos desde o ciclone e pela injeção de oxigênio na parte livre superior do gaseificador (freeboard), onde reagem as partículas arrastadas.

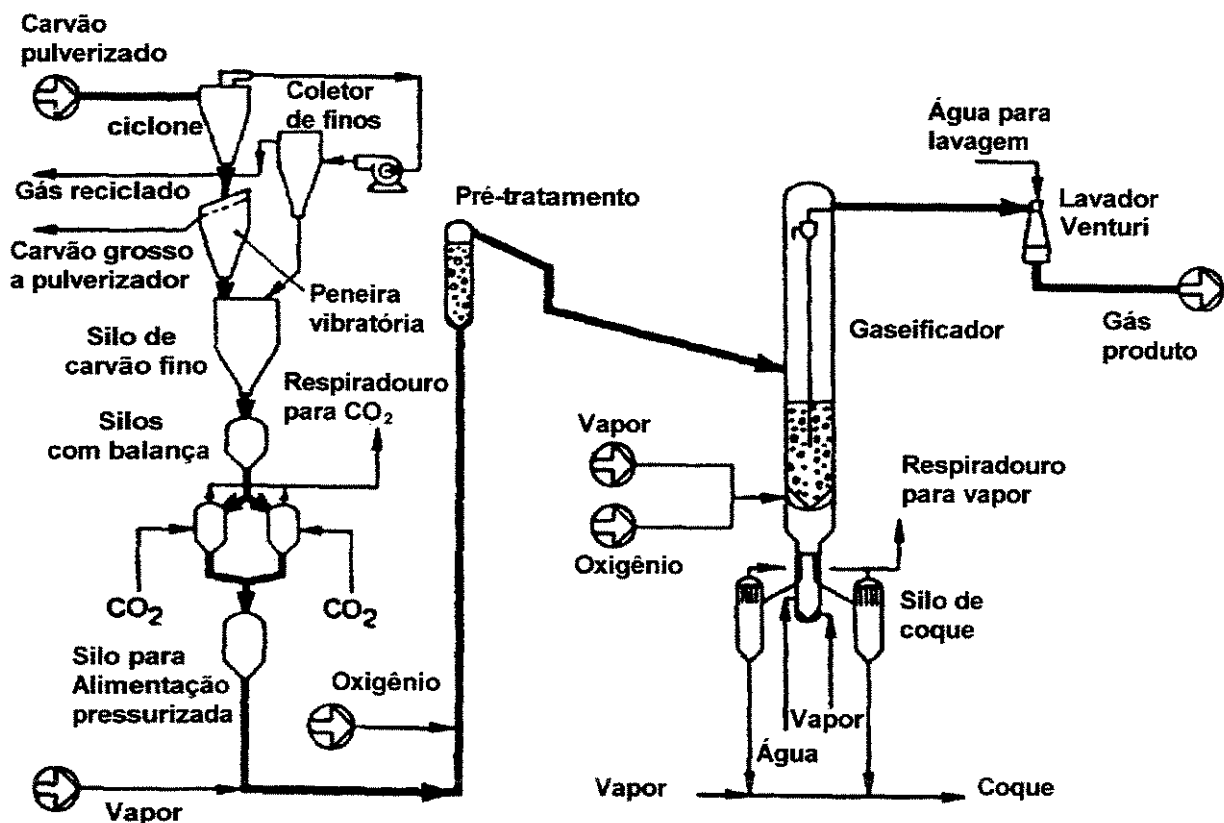


Figura 2.12 Processo Synthane

2.1.3 Projetos Comerciais e de Pesquisa Desenvolvidos na Gaseificação de Carvão Mineral

A partir do surgimento da tecnologia de gaseificação do carvão mineral na segunda metade do século vinte, inúmeros projetos com fins comerciais ou de pesquisa, desenvolvidos em institutos ou universidades, têm sido implementados. Kuo (1984) e Longwell et al. (1995) apresentaram resultados operacionais de alguns gaseificadores comerciais de leito fixo, leito fluidizado e leito arrastado. Na tabela 2.3 compara-se estes sistemas. Nos últimos 15 anos, os gaseificadores de leito fluidizado, testados com sucesso, apresentaram entre eles características operacionais evidentemente diferentes de acordo com a finalidade ou aplicabilidade. A tabela 2.4 ilustra tais características.

O Departamento de Energia dos Estados Unidos (1992) apresentou alguns projetos em desenvolvimento sobre gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado. Um desses projetos é a construção de um sistema (IGCC) envolvendo o processo U-Gás pressurizado, com o qual pode-se gerar 107 MW de potência elétrica. Neste sistema utiliza-se ar e vapor como agentes gaseificantes, bem como adsorvente a base de cálcio e titanato de zinco para a remoção de 90% do enxofre produzido na operação. O equipamento emprega carvão betuminoso a uma taxa nominal de 430 t/dia obtendo-se, como resultado, gás de baixo poder calorífico.

Segundo Longwell et al. (1995), depois do ano 2000, na Europa, tem-se planejado a construção de um processo Winkler circulante de alta temperatura com capacidade para gerar 300 MW de potência elétrica.

Tabela 2.3 Comparação de características operacionais entre alguns gaseificadores comerciais de leito fixo, fluidizado e arrastado (Kuo, 1984).

CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO	GASEIFICADOR			
	Lurgy (fixo)	Koppers- Totzek (arrastado)	Otto-Rummel (arrastado)	Winkler (fluidizado)
• Tamanho do carvão (μm)	3000-50000	80% < 74	< 1000	< 9500
• Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)	980-1370	1930	1480-1700	815-980
• Pressão (MPa)	2,5-3,2	0,1	0,1	0,1
• Tipo de carvão	Wyoming	TVA ⁽¹⁾	Betuminoso	Linhito alemão
• Composição do gás ⁽²⁾				
H ₂				38,4
CO	38,8	34,2	30,7	35,3
CO ₂	18,8	53,1	53,6	21,9
CH ₄	29,6	10,0	14,0	1,8
C ₂ ⁺	11,3	---	0,5	---
N ₂	0,6	---	---	1,1
H ₂ S + COS	0,3	1,2	0,7	1,5
NH ₃	0,1	1,5	0,5	---
• Oxigênio (kg/kg-carvão)	0,5	---	---	0,755
• Vapor (kg/kg-carvão)	0,354	0,942	1,0	0,645
	1,49	0,415	0,4	
Conversão de carbono (%)	99	96	99	N.A.
Eficiência a frio (%)	80	71,3	72	74,7

⁽¹⁾ Tennessee Valley

⁽²⁾ % Volume em base seca

Tabela 2.4 Características de operação de alguns gaseificadores de leito fluidizado (Longwell et al., 1995).

CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO	GASEIFICADORES					
	HTW	CO ₂ -Acepttor	COGAS	HYGAS	Synthane	U-Gás
• Tamanho do carvão (µm)	N.A.	150-2400	< 3000	< 1700	< 840	<6400
• Temperatura máxima (°C)	1100	815	870	1010	980	980-1040
• Pressão (MPa)	1,1	1,1	0,2-0,4	7-10	7,0	0,1-0,6
• Tipo de carvão	Linhito Alemão	Linhito	Illinois #6	Montana	Western	West Kentucky
• Composição do gás (% Vol. Base seca)						
H ₂	35,3	58,8	57,9	30,8	24,6	38,4
CO	51,9	15,5	31,2	26,2	13,6	23,6
CO ₂	8,9	9,1	6,6	24,3	43,6	32,1
CH ₄	3,2	13,7	4,0	16,7	15,2	5,0
C ₂ ⁺	0,0	---	---	1,3	1,9	0,0
N ₂	0,7	2,9	0,3	0,1	0,2	0,4
H ₂ S + COS	0,1	---	---	0,2	0,3	0,5
NH ₃	0,0	---	---	0,4	0,6	0,0
• Oxigênio (kg/kg-carvão)	0,53	0,0	N.A.	0,253	0,351	N.A.
• Vapor (kg/kg-carvão)	0,24	1,1	N.A.	1,05	0,750	N.A.
Conversão de carbono (%)	95	96	99	N.A.	65-80	97
Eficiência a frio (%)	N.A.	71,3	N.A.	88,3	79,5	N.A.

Neogi et al. (1986) pesquisaram a gaseificação a pressão atmosférica, utilizando somente vapor como meio fluidizante. Misturaram as partículas de carvão betuminoso com areia e calcário para evitar problemas de aglomeração. Os autores obtiveram resultados de concentração de gás produto em função da temperatura do reator, na faixa de 600 a 800°C, sendo comparados com um modelo teórico de gaseificação. Com temperatura perto de 800°C a composição volumétrica do gás foi 16% de CO, 21% de CO₂, 60% de H₂ e 3% de CH₄. Utilizaram um reator com diâmetro interno de 0,1 m, carvão como sólido particulado com diâmetro de partícula de 297 µm. Os sólidos foram fluidizados e gaseificados a uma velocidade superficial na faixa de 0,14 a 0,16 m/s, à temperatura média do leito. A análise do gás produzido foi realizado por cromatografia, com período de amostragem de 11 minutos. A conversão de carbono obtida foi de 80%.

No trabalho apresentado por Weimer e Clough (1981), desenvolveu-se um modelo para gaseificação atmosférica com mistura de oxigênio-vapor. Os autores observaram que a conversão

de carbono, a temperatura do leito e a relação CO/H_2 aumentaram com o incremento do fluxo de gás fluidizante.

Watkinson et al. (1987) fizeram um estudo da gaseificação de carvão betuminoso e sub-betuminoso, empregando misturas oxigênio/vapor e ar/vapor como gás reagente num reator de 0,3 m de diâmetro. O combustível foi alimentado a uma taxa de 50 kg/h de forma contínua, com o qual obtiveram resultados na conversão de carbono de 80% a temperaturas de leito acima de 800°C. Neste sentido, tanto a gaseificação com oxigênio, quanto com ar, apresentaram resultados similares. A composição do gás obtido em base seca foi de 36,5% para H_2 , 32% para CO , 27% para CO_2 e 4,5 % para CH_4 .

No trabalho apresentado por Tsuji & Uemaki (1994), no Japão, foi reportado um rendimento a frio de 62 a 78% e uma conversão de carbono de 75 a 97% para um gaseificador a jorro (Jet-Spouted Bed). O reator funcionou a pressão atmosférica e a temperaturas acima que 1150°C, utilizando oxigênio e vapor como agentes gaseificantes. O gás produto teve de 36 a 41% de hidrogênio e 30 a 43% de monóxido de carbono. Neste gaseificador construído em escala de laboratório, foi empregado carvão sub-betuminoso a uma taxa de alimentação entre 5 e 10,5 kg/h.

Na Índia, Chatterjee et al. (1995) realizaram ensaios experimentais num gaseificador atmosférico, empregando ar e vapor a velocidades de fluidização entre 0,5 e 1,0 m/s, com o propósito de transformar carvão de alto teor de cinzas em gás combustível. O pré-aquecimento do leito fluidizado foi feito utilizando gás liquefeito de petróleo (GLP), com o qual atingiu-se uma temperatura de 700°C. O poder calorífico do gás obtido esteve ao redor de 4 MJ/Nm³ e a conversão de carbono perto de 80%, concordando com trabalhos anteriores similares. Os autores verificaram que o teor de CO , o poder calorífico do gás e a temperatura do leito fluidizado aumentaram com o incremento da quantidade de oxigênio fornecida ao reator e apresentaram efeito contrário quando elevou-se a taxa de vapor. Eles observaram valores similares quando compararam os resultados obtidos na composição do gás produto com os registrados por Neogi et al. (1986).

De acordo com Wen (1974), um reator de leito fluidizado com 0,38m de diâmetro interno

para a gaseificação de carvão mineral foi empregado pela West Virginia University (E.U.A), com o qual produziu-se gás de baixo poder calorífico. O equipamento operou a temperaturas entre 760 e 1038°C, e a uma altura de leito fluidizado de 1,22 m. O material inerte (areia, com diâmetro médio de partícula de 635µm) foi fluidizado a 0,46 m/s. A composição média do gás produzido (%volume seco) foi de 46,9% de H₂, 11,7% de CO₂, 16,6% de CH₄, 21,7% de CO; o seu poder calorífico esteve ao redor de 1,8 MJ/Nm³.

No caso do Brasil, não se tem informação sobre plantas comerciais de gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado atualmente em operação. Estudos realizados pela Companhia Energética do Estado de São Paulo (1986), decidiram optar pela tecnologia de leito fixo e leito arrastado no projeto do complexo de gaseificação da Baixada Santista. A seleção feita indicou a implementação dos processos Lurgy, Koppers-Totzek e Texaco como os mais adequados à matéria-prima selecionada.

No estado do Rio Grande do Sul, a Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC, segundo Turik e Furlanetto (1980), desenvolveu há quase 20 anos o projeto CIVOGÁS, no qual foi construído um gaseificador em leito fluidizado para processar carvões com alto teor de cinzas (≈50% base seca) e poder calorífico ao redor de 13 MJ/kg, a uma taxa de alimentação entre 500 e 1000 kg/h. O diagrama de bloco do processo apresenta-se na figura 2.13.

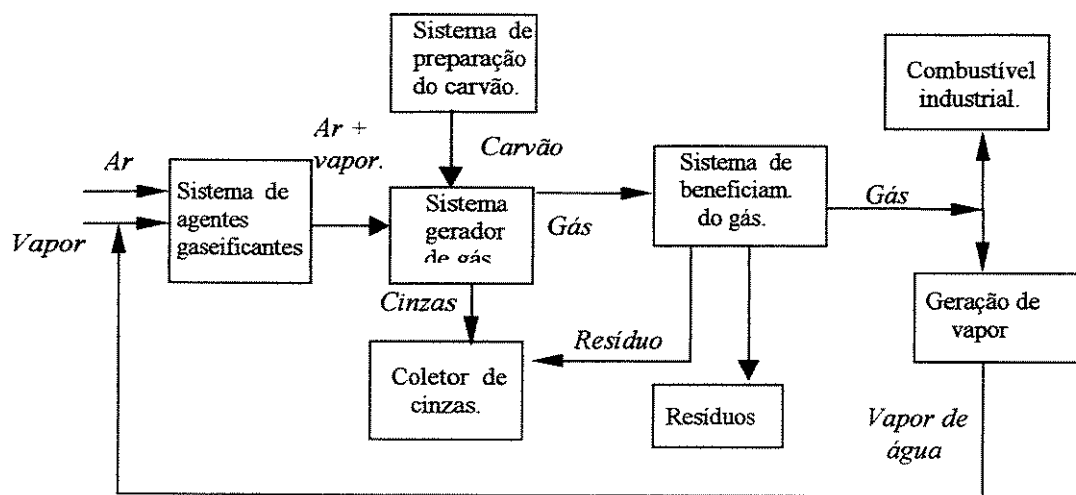


Figura 2.13 Diagrama de bloco - Projeto CIVOGÁS.

Além disso, no Brasil, o processo de gaseificação em leito fluidizado para carvão mineral praticamente só é pesquisado em universidades e alguns institutos, desenvolvendo-se primordialmente no campo da conversão de biomassa, devido ao oferecimento de melhores alternativas para o país. Ainda não há equipamento comercial.

2.2 A Dessulfuração Gasosa

Nos últimos anos, com o crescimento da utilização do carvão mineral nos processos de geração de energia térmica ou elétrica, surgiram duas situações preocupantes: em primeira instância, a poluição ambiental provocada pela chuva ácida, formada com a liberação de SO_2 e NO_x em processos de combustão direta do sólido ou na queima de gás de carvão; e em segunda, a redução na vida útil de equipamentos altamente custosos de aproveitamento energético. Portanto, a remoção de compostos gasosos sulfurados vem se tornando assunto de pesquisa intensa à procura de soluções para a eliminação ou minimização destes problemas.

De acordo com Fenouil e Lynn (1995 a), o enxofre está presente no carvão nas formas pirita (FeS_2) e orgânica. O enxofre pirita estabelece-se como inclusões minerais dentro da matriz orgânica do sólido. Utilizando o método de flotação, é possível remover uma grande fração de enxofre nesta forma antes da queima do carvão. Porém, mais da metade do enxofre, igual ao nitrogênio e oxigênio, está organicamente incorporado ao carvão, obrigando portanto, sua remoção somente após as transformações termoquímicas do combustível, ou seja, no estado gasoso. De acordo com Ma (1989), em condições de atmosfera redutora acima de 500°C , o enxofre pirita reage com hidrogênio para formar H_2S . Além disso, todas as outras espécies de enxofre orgânico podem também ser convertidas a H_2S sob situações especiais de operação. Embora durante o processo de gaseificação de carvão mineral inclui-se a formação de outros compostos gasosos sulfurados principalmente, em temperaturas maiores que 1000°C , tais como o COS e S_2 , Yrjas (1996 b) e Squires (1971) estabelecem que mais de 90% do enxofre na fase gasosa está na forma de H_2S .

A dessulfuração de gases poluídos começou com a eliminação do óxido de enxofre (SO_2) em processos de combustão, devido à rápida difusão e ampla utilização destes sistemas como

tecnologia de conversão energética, principalmente de combustíveis fósseis. Embora muitos mecanismos de remoção tenham sido desenvolvidos e apresentados desde 1850, de acordo com Silva (1994), somente a partir de 1970 iniciou-se a implementação das primeiras unidades de dessulfuração gasosa, que aconteceu principalmente nos Estados Unidos e no Japão. Segundo a autora, as unidades de dessulfuração contribuem para a elevação do custo das operações industriais, o que tem retardado a utilização mais ampla dos processos de remoção de enxofre.

Um grande número de processos baseados em métodos diferenciados de captura de enxofre tem sido proposto para a remoção de SO_2 nos gases de combustão; poucos entretanto, têm atingido *status* comercial. Vários deles não são considerados viáveis, mas podem prover dados pertinentes ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos processos. A qualidade do mecanismo de remoção costuma ser medida em termos de minimização de problemas de operação e custo, mais do que da obtenção de um produto final de enxofre que tenha valor comercial. A comparação relativa destes mecanismos fornece resultados questionáveis devido às incertezas na estimativa dos custos de processos atualmente em operação.

Há aproximadamente uma década, com a implementação dos Ciclos Combinados de Gaseificação Integrada (IGCC), bem como com o desenvolvimento das células combustíveis e processos envolvendo síntese catalítica, surgiu o interesse dos pesquisadores na remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Segundo Hüsni et al. (1995) e Norman (1997), dentro das opções de tecnologia limpa do carvão, a gaseificação deste combustível e o subsequente uso dos gases produzidos em turbinas a gás para gerar eletricidade, em combinação com um ciclo de vapor, parece ser uma das mais eficientes e promissoras no futuro. A diminuição de H_2S contido em gás de carvão a níveis suficientemente baixos em temperaturas acima de 500°C é reconhecida, atualmente, como de fundamental importância na obtenção de uma operação eficiente e econômica nestes sistemas. Normalmente, segundo Hüsni et al. (1995), é necessário reduzir o conteúdo de H_2S no gás desde aproximadamente 5000 até menos que 50 ppm, tendo em conta por exemplo que a máxima concentração permissível não deverá exceder 500 ppm em Ciclos Combinados de Gaseificação Integrada (IGCC), ou de 1 ppm, no caso extremo de aplicações em síntese catalítica e células combustíveis.

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos (1992), a remoção de H_2S nos sistemas IGCC deve ser feita antes da queima do gás combustível, pois, desta forma, minimiza-se o volume de efluente a ser tratado, em comparação com métodos pós-combustão.

2.2.1 Revisão dos processos de remoção de SO_2

Marten (1977) descreveu alguns mecanismos para a remoção de enxofre, empregados a partir de 1850. Uma descrição resumida de cada um deles apresenta-se a seguir:

- **Lavagem com água:** Teve início por volta de 1860, em experimentos com a absorção do SO_2 dos gases de combustão na água, onde o gás é fisicamente absorvido, com uma pequena porção reagindo com a água para formar ácido sulfúrico;
- **Uso de íons metálicos como catalisador:** A partir de 1871, as pesquisas revelaram que a absorção do SO_2 poderia aumentar pelo uso de aditivos, tendo sido observado que certos íons metálicos funcionavam como catalisador na remoção de absorção de SO_2 pelo oxigênio dissolvido em água;
- **Oxidação catalítica:** Metais podem ser usados também na forma seca para catalisar a geração do H_2SO_4 pela oxidação do SO_2 em um leito. O processo envolve duas reações intermediárias, onde inicialmente o SO_2 e O_2 se combinam para formar SO_3 através de catálise e, em seguida, este reage com vapor ou gotas de água, formando H_2SO_4 . Os catalisadores utilizados podem ser vanádio, cobre, platina, ferro e zeólitos;
- **Adsorção:** Neste processo, o fluxo de SO_2 é adsorvido na superfície de um sólido, que geralmente se encontra finamente dividido ou na forma granular. O estudo teve início por volta de 1915 e ainda tem se mostrado atrativo, uma vez que não são necessárias etapas de reaquecimento do gás que contém o SO_2 , como no caso de um processo onde existe lavagem. Como adsorventes foram testados o óxido de cálcio, carvão ativado e sílica gel, entre outros;
- **Lavagem em suspensões à base de cálcio:** Paralelamente aos estudos de adsorção, foram realizadas pesquisas com processo úmido na mesma década, no qual o óxido de cálcio (CaO)

ou carbonato de cálcio (CaCO_3) reage com o SO_2 , formando sulfato de cálcio em oxidação subsequente. O processo de lavagem com suspensão de calcário tomou impulso na década de trinta, sendo considerado ainda hoje uma tecnologia moderna, que tem contribuído para o aperfeiçoamento dos lavadores. Contudo, a maioria dos processos de lavagem existentes apresentam problemas de descarte da mistura resultante, sendo necessário estudos adicionais para o aproveitamento do produto final;

- **Processo duplo-alcálico:** Mediante este mecanismo, o SO_2 é removido do escoamento de gás durante a sua passagem em um lavador de hidróxido de sódio ou de carbonato de cálcio. A solução passa depois a um tanque de reação, que contém uma segunda solução alcalina, usualmente Na_2CO_3 ou CaCO_3 , para produzir compostos sólidos de Na_2SO_3 ou CaSO_3 , posteriormente separados. A solução alcalina é regenerada e reciclada;
- **Lavagem com solução de amônia:** Este mecanismo tomou impulso por volta de 1930, através de trabalhos de indústrias alemãs e americanas. O SO_2 é retido com lavagem em soluções contendo sulfito de amônia $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_3)$ e bissulfito de amônia $(\text{NH}_4\text{HSO}_3)$. Algumas plantas industriais atualmente em operação utilizam uma solução de hidróxido de amônia com injeção de ar, resultando na formação dos compostos absorventes, que finalmente, formam sulfato de amônia, água e enxofre.

Informação igualmente importante sobre processos de remoção de SO_2 foi apresentada por Kyte (1981), na qual dividem-se os tipos de mecanismos entre os que, permitem ou não a regeneração do composto absorvente ou adsorvente. Segundo o autor, entre os principais métodos regenerativos visando obter uma eficiência de remoção de enxofre acima de 90%, destacam-se a absorção em solução de sulfito de sódio, absorção em óxido de magnésio e a absorção em sal fundido. Entre os métodos não regenerativos, ou seja, aqueles com descarte do resíduo sem valor comercial, ressaltam-se os que utilizam compostos a base de cálcio, como calcário e dolomita, resultando na formação de produtos como sulfato. Estes métodos são mais econômicos do que os regenerativos, embora a necessidade de descarte de grandes quantidades de produtos constitua-se em um problema relevante.

Nos últimos anos, a injeção de calcário e dolomita seca no combustor, e a lavagem dos gases sulfurados em compostos a base de cálcio úmido são os métodos de remoção de SO_2 mais aplicados.

No Brasil, a PETROBRÁS, juntamente com a UNICAMP desenvolveram, na última década, projetos de reatores de leito fluidizado circulantes para combustão de carvão mineral. Um deles, apresentado por Silva (1994), utilizou com sucesso a adição de calcário para remover o SO_2 a alta temperatura.

2.2.2 Revisão dos processos de remoção do H_2S

Embora a remoção de H_2S em gases sulfurados constitua-se tecnicamente viável a temperatura ambiente, a maioria dos pesquisadores têm reportado a preferência de optar por mecanismos de remoção operando a elevadas temperaturas. Neste estado é possível obter maior eficiência térmica global em plantas de conversão energética que envolvem processos de gaseificação. Portanto, uma grande proporção dos trabalhos publicados na literatura visam o estudo de alternativas sob tal condição, utilizando essencialmente o mecanismo de adsorção sólido-gás.

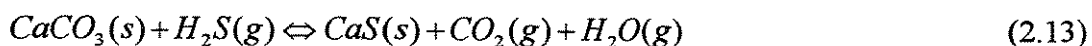
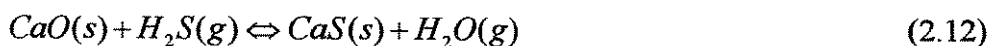
Recentemente, muitos óxidos metálicos e compostos a base de cálcio de caráter regenerável, puros e misturados, têm sido testados como absorventes a altas temperaturas na remoção do H_2S , produzido durante a gaseificação de carvão mineral. Dentre estes adsorventes cabe mencionar o Fe_2O_3 , FeO , CuO , ZnO , calcário e dolomita parcial ou totalmente calcinada no caso de óxidos puros, e $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZnO/TiO_2 no caso dos óxidos misturados. Embora o ZnO seja conhecido como um efetivo adsorvente, sua regenerabilidade está restringida pela perda de área superficial a elevadas temperaturas e pela formação de sulfato de zinco. Calcário parcialmente calcinado tem sido também empregado como adsorvente regenerável, sabendo-se que sua capacidade de remoção é fortemente dependente da temperatura, mas que abaixo dos 600°C as condições para sua regeneração são mais favoráveis. Outros óxidos metálicos descritos anteriormente demonstraram ser muito eficientes na aplicação de dessulfuração, apresentando também razoável resistência

mecânica. Tais adsorventes ainda não foram totalmente testados em processos de escala industrial.

Nos últimos cinco anos, publicaram-se vários trabalhos de pesquisa sobre o tema de prevenção e controle do H_2S . Yrjas et al. (1996 a) apresentaram um estudo sobre o comportamento de vários tipos de calcário e de dolomita como adsorventes do poluente em condições de gaseificação pressurizada de carvão mineral. Os autores estabeleceram a possibilidade de reduzir o teor de enxofre no gás combustível produzido, mediante a injeção de calcário em forma de $CaCO_3$ e dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) dentro do leito. A altas temperaturas o $CaCO_3$ pode se converter a óxido de cálcio (CaO) mediante a reação de calcinação:



Na equação 2.11, a calcinação do $CaCO_3$ depende da pressão parcial do CO_2 e da temperatura. Sob condições típicas de gaseificação pressurizada, o $MgCO_3$ no calcário sempre calcina a MgO . Dependendo do $CaCO_3$ ser calcinado ou não, o produto da reação é chamado dolomita total ou parcialmente calcinada ($CaO + MgO$ e $CaCO_3 + MgO$, respectivamente). Ambos, o $CaCO_3$ e o CaO capturam gases sulfurosos, mas o MgO não o faz. Porém, a matriz de MgO contida na dolomita retarda a sinterização do CaO/CaS , ajudando com isso a difusão gasosa através da partícula de adsorvente. Isto justifica o fato de que a dolomita é geralmente mais utilizada do que o calcário em temperaturas maiores ($>1200^\circ C$), embora este último ofereça teoricamente uma maior capacidade de captura de enxofre por massa de adsorvente (0,32 g de S/g calcário frente a 0,17 g de S/g de dolomita). As reações de captura de H_2S pelo CaO e o $CaCO_3$ são:



A magnitude com a qual é removido o H_2S nas reações 2.12 e 2.13 está limitada por restrições termodinâmicas, levando a uma máxima absorção de enxofre na temperatura de

equilíbrio. Este comportamento é explicado pela diminuição da constante de equilíbrio com o incremento da temperatura na reação exotérmica (2.12), e pelo aumento desta constante na reação endotérmica (2.13). Além disso, demonstra-se que a presença de vapor de água eleva a concentração de equilíbrio, desfavorecendo a adsorção de enxofre em misturas gasosas.

Abbasian (1991) apresentou um estudo sobre a retenção de H_2S pelo CaO . O autor mostrou que, às temperaturas de interesse para gaseificadores de leito fluidizado, a conversão do CaO a CaS é bastante rápida e quase completa. Embora seja conhecido que o calcário não calcinado apresenta baixa conversão a CaS , existem trabalhos argumentando que partículas $< 3 \mu m$ de diâmetro atingem conversões a CaS maiores que 60% a temperaturas entre 570 e 850°C.

Em sistemas de gaseificação, segundo Leppälahti et al. (1991), o calcário e a dolomita podem favorecer a decomposição do alcatrão na gaseificação de carvão. Uma razão molar de Ca/S igual ou maior a 2 é geralmente necessária para alcançar 90% de remoção de enxofre.

Efthimiadis e Sotirchos (1992) e Illerup et al. (1993) estabeleceram que a captura do H_2S pelo CaO é mais eficiente que a correspondente reação de remoção entre o SO_2 e o CaO , devido principalmente, ao maior volume molar do $CaSO_4$ com respeito àquele do adsorvente original ($CaCO_3$). Isto leva ao bloqueio de poros e à conseqüente diminuição da área superficial reativa. Estes resultados concordam com os reportados por Krishnan e Sotirchos (1994), os quais comparam a sulfuração direta do SO_2 e do H_2S por $CaCO_3$, determinando que a 750°C o adsorvente é mais eficiente sob condições de gaseificação do que sob condições de combustão. Os autores também estabeleceram que o sulfeto de cálcio (CaS) formado durante a sulfuração da dolomita pode ser convertido a sulfato de cálcio ($CaSO_4$) mais eficientemente do que o CaS gerado pela reação do calcário, sendo que na primeira, a matriz de MgO proporciona maior estrutura porosa para a difusão do oxigênio requerida na etapa de formação do sulfato.

Lin et al. (1995) determinaram o efeito da concentração de CO_2 , H_2O e H_2 sobre a taxa de sulfuração do CaO e $CaCO_3$. Deste estudo estabeleceu-se que à maior pressão parcial do CO_2 , a taxa de sulfuração para ambos adsorventes diminui, mas no caso do $CaCO_3$, isto levou adicionalmente a uma redução na conversão final a CaS . A presença de vapor de água mostrou

um efeito adverso mais pronunciado do que o CO_2 na taxa de sulfuração para o CaCO_3 , diminuindo muito a conversão final do adsorvente. Finalmente, o aumento da pressão parcial do H_2 resultou ser apreciavelmente prejudicial sobre a taxa e conversão final de sulfuração, quando tal incremento acontece na presença de pressões parciais de CO_2 maiores que 9 kPa. Borgwart e Roache (1984) explicaram dito fenômeno pela redução da permeabilidade da camada de CaS na presença de H_2 .

Fenouil e Lynn (1995 b) realizaram um estudo comparativo da eficiência de remoção do H_2S a partir de três adsorventes a base de cálcio: calcário, dolomita-calcário e dolomita. Estes adsorventes foram testados em um reator diferencial tubular sob gás simulado de carvão mineral. Os testes experimentais, sob condições de total calcinação dos adsorventes, foram realizados à pressão atmosférica e a uma temperatura aproximada de 915°C em um reator diferencial. As amostras de adsorvente incluíram partículas com tamanho entre 417 e 1000 μm ; o gás alimentado a essa temperatura teve a seguinte composição: H_2S (900 ppm), CO_2 (24,7%), H_2 (2,1%), H_2O (8,5%), CO (8,5%) e N_2 (56,1%).

Durante os ensaios observou-se que o calcário e a dolomita-calcário experimentaram produção de finas partículas devido à rápida calcinação do MgCO_3 , embora essa perda tenha sido menor que 1% da massa inicial dos adsorventes. No caso da dolomita, o fenômeno foi mais visível, pulverizando-se uma quantidade superior a 1% da massa total.

Os autores afirmaram que a presença de MgCO_3 (MgO) é essencial para alcançar altas conversões de CaCO_3 a CaS em um tempo relativamente rápido. Concluíram que é possível alcançar total conversão do CaCO_3 a CaS na presença de H_2S nos três adsorventes com temperaturas levemente acima da temperatura da calcinação do CaCO_3 ($\approx 900^\circ\text{C}$). A taxa de reação incrementa quando aumenta a relação Mg/Ca no adsorvente, entretanto o atrito químico do adsorvente também incrementa-se formando grandes quantidades de pó fino. Para temperaturas abaixo da temperatura de calcinação do CaCO_3 , o calcário e a dolomita-calcário não são adsorventes efetivos de H_2S . A dolomita é o único adsorvente que poderia ser totalmente sulfatado sob estas condições.

No caso da dolomita e do calcário totalmente calcinado, os autores obtiveram uma maior taxa de sulfuração para as partículas do primeiro adsorvente, expostas a uma temperatura de 900 °C e à pressão atmosférica.

No caso da remoção de H_2S na gaseificação pressurizada, existem alguns trabalhos que demonstram a remoção de H_2S abaixo da temperatura de calcinação do $CaCO_3$, mediante calcário a pressão de 1 MPa. Destes estudos observou-se que a dolomita parcialmente calcinada, testada a essa pressão, absorveu duas vezes mais rápido que na pressão atmosférica. Outras pesquisas apresentaram eficiências de captura de enxofre entre 58 e 68% em planta piloto para gaseificação de carvão mineral, sob condições de temperatura e pressão de 960-1020°C e 1,7 MPa, respectivamente.

No trabalho apresentado por Yrjas et al. (1996 b), dois tipos de material calcário e três de dolomita foram estudados sob condições de calcinação e não calcinação, empregando partículas de tamanho entre 125-180 μm em uma mistura com material inerte (areia-quartzo). Tal mistura permitiu minimizar interferências na cinética das reações envolvidas devido à possível presença de difusão intraparticular. Os experimentos de sulfuração foram feitos a 2 MPa e a temperatura variou entre 725 e 950°C em um reator termogravimétrico, ao qual injetou-se gás combustível poluído com H_2S de composição volumétrica característica daquela obtida no processo real da gaseificação pressurizada de carvão mineral. Os resultados mostraram que a dolomita parcialmente calcinada reage mais rápido que o calcário não calcinado, obtendo-se ainda taxas mais altas na conversão da dolomita com maior razão molar Mg/Ca , devido, provavelmente, ao incremento da porosidade durante a calcinação do $MgCO_3$ contido no adsorvente. Foram obtidas conversões de Ca a CaS de quase 70% nas dolomitas parcialmente calcinadas, e menos de 20% no calcário não calcinado.

Por outro lado, a sulfuração sob condições de total calcinação mostrou-se ser muito rápida para todos os adsorventes testados, registrando-se conversões de Ca a CaS sempre maiores que 70% em ambos materiais. Neste caso, novamente, a dolomita totalmente calcinada apresentou melhor rendimento que o calcário completamente transformado. Portanto, os autores concluíram que a dolomita e o calcário são eficientes como agentes dessulfurantes somente quando as

condições de gaseificação levam à calcinação do CaCO_3 . Caso contrário a dolomita, é preferível como adsorvente devido ao CaS produzido na sua reação de calcinação reagir mais facilmente com o O_2 em processos de subsequente oxidação para formar o sulfato de cálcio (CaSO_4), composto este estável e com menor impacto para o ambiente.

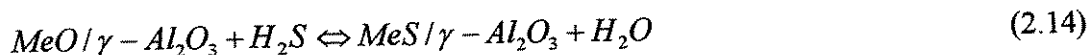
Goyal et al. (1990) estudaram o rendimento de remoção de H_2S *in-situ* sob diferentes condições de operação em um gaseificador de leito fluidizado pressurizado, construído pelo Institute of Gas Technology (IGT) nos Estados Unidos. Comparações de resultados teóricos e experimentais foram feitos para o adsorvente dolomita-calcário, utilizando carvão mineral com 4,5% de enxofre em massa. Com a análise dos resultados obtidos determinaram-se os efeitos da pressão e temperatura do gaseificador sobre a captura de enxofre dentro do leito fluidizado. A temperatura ótima para máxima remoção de enxofre foi estabelecida como função da pressão parcial de CO_2 no gás combustível. Concentrações finais de H_2S no equilíbrio estiveram na faixa de 800 até 2200 ppm.

Lin et al. (1996) realizaram um trabalho sobre a reatividade da dolomita parcialmente calcinada, bem como, do calcário. Estes adsorventes foram testados em um gás combustível com presença de H_2S , usando técnicas termogravimétricas sob condições de gaseificação pressurizada. Os resultados confirmaram que a taxa de reação inicial da dolomita parcialmente calcinada é quase 30 vezes maior que do calcário no caso específico de partículas de diâmetro igual a 50 μm , e que a pressão parcial do CO_2 e do H_2O tem efeito desprezível na reação de sulfuração da dolomita, mas efeitos adversos na reação correspondente ao calcário. Igualmente foi determinado experimentalmente que a taxa de reação de sulfuração é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula do adsorvente, observando-se um comportamento mais acentuado no caso do calcário.

Lin et al. (1995) concluíram que o calcário calcinado apresenta taxas de sulfuração maiores do que o calcário ao natural, pois as reações sucedidas neste último diminuem mais rigorosamente a porosidade e a superfície específica da partícula, devido à formação de uma camada externa no resíduo (CaS). Os autores determinaram também que as reações de ambos adsorventes são de primeira ordem em relação à concentração de H_2S . Foi estabelecido a partir

do mesmo estudo que a captura eficiente do H_2S em um gaseificador acontece quando ele opera sob condições onde a pressão parcial do CO_2 está abaixo da pressão parcial de equilíbrio. Posteriormente, Lin et al. (1997) estudaram com maior profundidade os efeitos da camada de CaS sobre a reação do calcário, observando-se grande diminuição no valor da área específica superficial após 40 minutos do início da sulfuração. Tal fato foi explicado pela sinterização do CaS a elevadas temperaturas.

Wakker et al. (1993) desenvolveram um sistema para remover H_2S e COS de um gás combustível produzido na gaseificação de carvão mineral a altas temperaturas (402-802°C) em reatores de leito fixo e leito móvel. Foram utilizados neste caso óxido de manganês (MnO), óxido de ferro (FeO) e óxido de alumínio ($\gamma-Al_2O_3$) como adsorventes capazes de serem regenerados após o processo de sulfuração mediante a utilização de gases contendo vapor de água. Os autores estudaram a importância que tem a influência da composição do gás combustível, bem como as condições de temperatura e pressão no reator sobre o rendimento de remoção de compostos sulfurosos a partir dos adsorventes referidos. Com tais compostos, é possível reduzir os níveis de H_2S no gás sulfurado até valores menores que 20 ppm. A reação de sulfuração neste caso estabelece-se como:



onde, Me representa o manganês (Mn) ou o Ferro (Fe).

O COS pode reagir diretamente com o adsorvente metálico ou pode ser convertido a H_2S dependendo das condições de operação, caso no qual será removido de acordo com a equação 2.14.

Os autores concluíram que o rendimento dos adsorventes pode ser influenciado negativamente por traços de compostos presentes no gás combustível de alguns carvões, tais como HCl, HF, NH_3 , HCN e metais pesados. Foi determinado que a 602°C as condições para a dessulfuração são ótimas do ponto de vista de rendimento do adsorvente e da sua capacidade de regeneração, pois, enquanto que com baixas temperaturas o adsorvente tem maior vida útil, a

eficiência da remoção dos compostos sulfurosos é menor. Além disso, ficou estabelecido que enquanto a presença de água contida no gás combustível, produzida pela equação 2.14, pode ter efeitos adversos no rendimento do adsorvente, o monóxido de carbono (CO) atua favoravelmente, devido ao fato de tal composto tirar a água do gás mediante a reação de gaseificação 2.7.

No trabalho apresentado por Lee et al. (1995), estudou-se a remoção de H_2S em um reator sob condições de pressão atmosférica e alta temperatura. Analisou-se o efeito do óxido férrico na eliminação do poluente, quando presente em uma mistura com óxido de zinco (ZnO). Concluiu-se que a adição de Fe_2O_3 no adsorvente acelera a taxa de remoção de enxofre, favorecendo simultaneamente a sua regeneração durante processo inverso. Assim mesmo, encontrou-se que o fornecimento de óxido férrico no adsorvente eleva a geração de H_2 e SO_2 durante a sulfuração, sendo este último não desejado.

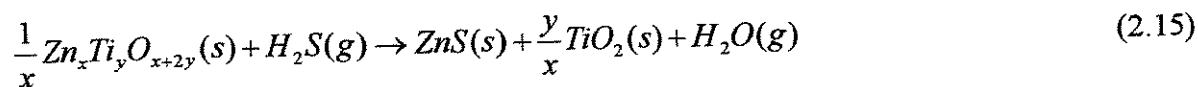
Ben-Slimane e Hepworth (1994) analisaram uma mistura de carbonato de manganês e óxido de alumínio como adsorvente de compostos sulfurosos. Segundo os autores, a aplicação de tais compostos pode ter sucesso para diminuir concentrações de H_2S no gás combustível até valores menores que 150 ppm, a temperaturas superiores a $700^{\circ}C$.

Hüsni et al. (1995) apresentaram um trabalho similar, onde uma mistura de $MnO/\gamma-Al_2O_3$ foi empregada como adsorvente regenerável. O teste de remoção foi realizado a uma temperatura ótima de $600^{\circ}C$ sobre gás combustível (N_2 , H_2 , H_2S) com porcentagem de H_2S entre 1,41 e 4,48%. Mostrou-se que o adsorvente pode ser totalmente regenerado utilizando uma mistura gás-vapor apropriada, e que a capacidade de remoção varia levemente de maneira inversamente proporcional à taxa de escoamento do gás combustível e diretamente proporcional à concentração do poluente na mistura gasosa.

Mojtahedi e Abbasian (1995) testaram dois tipos de titanato de zinco a alta pressão (2 MPa) e a temperaturas entre 550 e $650^{\circ}C$ em um reator de leito fluidizado, onde o gás combustível, simulado de processos de gaseificação com carvão mineral, manteve suspensas as partículas de adsorvente. O teor inicial de H_2S no gás tratado foi de 0,15% (1500 ppm).

Determinou-se uma queda da capacidade do adsorvente pelo processo cíclico da regeneração, considerando portanto a necessidade de repor periodicamente certa quantidade de Zn/Ti para manter o rendimento de remoção. Porém, sua boa resistência ao atrito faz com que este tipo de adsorvente seja apropriado e vantajoso frente a outros materiais empregados em reatores de leito fluidizado na dessulfuração de gases combustíveis.

Trabalhos mais recentes, como o apresentado por Konttinen et al. (1997), dão continuidade à importante utilidade do titanato de zinco. Os autores estabeleceram um modelo matemático para determinar a taxa de conversão de partículas do adsorvente a temperaturas entre 400 e 600°C. A captura de H₂S em concentrações que variaram na faixa de 200 até 12000 ppm foi realizada em um reator de leito fluidizado atmosférico. Segundo os autores, a reação do titanato de zinco com o poluente é a seguinte:



Onde o Zn ou o ZnO são considerados reagentes sólidos.

Os autores concluíram que a presença de H₂ e CO na mistura gasosa poderia reduzir a quantidade do óxido de zinco reativo durante a sulfuração, embora tenham-se registrados estudos de outros pesquisadores que não encontraram efeitos evidentes na cinética das reações envolvidas devido à tais compostos.

Kwon et al. (1997), em pesquisa similar, conseguiram resultados importantes no estudo de duas misturas de óxidos de Zn/Ti testadas em um reator batelada para dessulfurar gás poluído com H₂S em concentração de 9000 ppm. Os autores destacaram a grande utilidade de outros adsorventes não abordados na presente revisão, tais como óxidos de cobre. Do mesmo modo, ressaltaram a vantagem da utilização destes adsorventes em comparação a métodos alternativos de controle (separação por membranas reativas), os quais levam à diminuição da eficiência global nos gaseificadores.

Dentro dos últimos avanços em adsorventes para H_2S , Sasaoka et al. (1997) apresentaram um método para melhorar o rendimento do calcário mediante a criação de óxidos de cálcio com macroporos, a partir do mesmo calcário. Os resultados mostraram um grande incremento na remoção de compostos sulfurosos tais como o H_2S e o SO_2 , aumentando a chance de converter o composto sólido residual (CaS) a sulfato de cálcio (CaSO_4), elemento este que pode ser disposto ao meio ambiente sem nenhum perigo.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Caracterização Físico - Química do Combustível

O pleno conhecimento das propriedades físico-químicas de um combustível, considera-se de vital importância para o desenvolvimento dos cálculos de projeto em instalações de conversão termoquímica. A determinação de algumas das principais propriedades físicas dos materiais sólidos porosos é de grande valor, especialmente quando se estudam os sistemas em regime de fluidização ou se analisam fenômenos que caracterizam os sistemas fluido-partícula, tais como, densidade do material, porosidade do leito, granulometria, etc. Já o conhecimento das propriedades químicas do combustível, como composição elementar, composição imediata e poder calorífico, permitem determinar a sua potencialidade constituindo-se, portanto, na base dos cálculos térmicos nos equipamentos energéticos em geral.

Embora a literatura especializada ofereça informações sobre as características físico-químicas dos combustíveis mais comumente utilizados, recomenda-se a determinação experimental durante o desenvolvimento da pesquisa.

Neste trabalho, carvão mineral brasileiro da jazida de Candiota, localizada no estado de Rio Grande do Sul, foi escolhido como o combustível sólido a ser gaseificado. Este carvão representa, de acordo com Schustermann (1991), quase 90% do total das reservas brasileiras deste recurso energético, sendo classificado como carvão sub-betuminoso de médio teor de

enxofre e de alto conteúdo de matéria mineral. Um lote de aproximadamente 1000 kg foi fornecido pela Companhia Rio Grandense de Mineração/RS.

O combustível sólido foi preparado para o seu posterior uso no gaseificador e adequado às condições requeridas para uma fluidização apropriada. Estes procedimentos consistiram na execução de três etapas: moagem, separação granulométrica das partículas e secagem do material.

Com o propósito de triturar fragmentos grandes de carvão utilizou-se um moinho rotativo de bolas com motor de 1 HP. O moinho, que gira a 60 r.p.m., possui dentro do tambor 4 bolas de ferro de 0,1 m de diâmetro. A moagem foi realizada em bateladas de aproximadamente 15 quilos cada uma, com duração de 40 minutos por batelada. Na segunda etapa, as partículas do combustível a empregar no processo foram selecionadas por tamanho em peneira 6 Mesh. Isto permitiu separar as partículas com tamanho menor que 3360 μm .

Para a remoção de umidade, o carvão escolhido foi espalhado no chão e exposto a radiação solar por período de vários dias, sendo logo armazenado em tambores de 0,2 m³ para a sua utilização no processo. Realizaram-se determinações de umidade de acordo com o procedimento especificado no item 3.13, obtendo-se valores entre 8 e 15 % em massa. De acordo com Watkinson (1983) esta é adequada ao o processo da gaseificação em leito fluidizado.

Levando em conta a finalidade do presente projeto, foram determinados experimentalmente os seguintes parâmetros: densidade a granel e aparente, distribuição granulométrica, análise imediata, análise elementar e poder calorífico do carvão mineral.

3.1.1 Densidade a granel e aparente das partículas

A determinação da densidade a granel do combustível sólido realizou-se mediante o conhecimento da relação massa/volume de uma quantidade levemente amontoada. Na medição deste parâmetro, utilizou-se um balde com 8 litros de capacidade e uma balança marca

FILIZOLA, modelo ID-1500, com precisão de 0,02 kg. O valor médio de 5 medições foi de 874,6 kg/m³.

De acordo com Geldart (1986), a densidade aparente das partículas corresponde à relação entre a massa do sólido e o seu volume, incluindo neste os poros internos e superficiais existentes. Em partículas porosas este tipo de densidade é numericamente inferior à densidade real da partícula, e superior à densidade a granel, a qual inclui a porosidade do leito. A porosidade (ε_f) de um leito de partículas levemente empacotadas define-se como:

$$\varepsilon_f = \frac{\text{Volume de vazio}}{\text{Volume do leito}} = \frac{V_L - V_p}{V_L} \quad (3.1)$$

Onde, V_L e V_p correspondem ao volume do leito e dos sólidos, respectivamente. Da equação 3.1, encontra-se a seguinte relação entre densidades:

$$\varepsilon_f = 1 - \frac{\left(\frac{M}{\rho_p} \right)}{V_L} = 1 - \frac{\left(\frac{M}{V_L} \right)}{\rho_p} = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_p} \quad (3.2)$$

na qual,

M : massa do leito, igual à massa total das partículas, kg;

ρ_p : densidade aparente das partículas, kg/m³;

ρ_B : densidade a granel das partículas, kg/m³.

Segundo Pell (1990), a porosidade de um leito levemente empacotado está relacionada com o diâmetro e a natureza das partículas. A maioria dos materiais porosos formam colunas de sólidos com porosidade perto de 0,45. Portanto, tendo em conta esta consideração, é possível calcular o valor da densidade aparente para as partículas de carvão mineral. Aplicando-se a equação 3.2, para uma densidade a granel igual a 874,6 kg/m³, obtém-se um valor de densidade aparente de 1590 kg/m³. Este valor está dentro da faixa de densidades registradas na literatura.

3.1.2 Análise granulométrica

Uma das análises físicas mais importantes para a caracterização dos combustíveis sólidos em sistemas fluidodinâmicos é a determinação da granulometria. Esta análise determina a distribuição em fração mássica das partículas do material atendendo às suas dimensões. Segundo Olivares (1996), o processo de caracterização de tamanho das partículas do combustível é muito delicado, isto porque os resultados finais dependerão, segundo o método utilizado, de fatores tais como: metodologia e normas utilizadas, equipamento, tempo de análise, tamanho da amostra, etc.

Para a determinação da distribuição dos tamanhos das partículas de carvão mineral escolheu-se o método das peneiras padronizadas. De acordo com Meirelles (1984), o resultado da análise por peneiragem é influenciado pelo tamanho relativo da amostra, pelo tempo de peneiragem e pelo equipamento utilizado. Baseado nestes critérios e considerando as normas gerais existentes para a realização deste tipo de análise em outros materiais, decidiu-se utilizar um conjunto de peneiras selecionadas da série Tyler-Mesh, em um equipamento vibratório de 60 Hz e ½ HP, marca Produtest. A série consistiu de 10 peneiras de seção retangular com malha metálica e de teflon (peneiras de baixa abertura) de orifícios quadrados. O conjunto de peneiras foi dividido em 2 baterias para possibilitar a sua montagem no vibrador.

Howard (1989) apresenta a expressão para o cálculo do diâmetro médio de partículas sólidas em sistemas fluidodinâmicos. De acordo com a equação 3.3, o diâmetro médio das partículas (d_p) é:

$$d_p = \left[\sum_{m=1}^N \frac{x_p}{d_{p,m}} \right]^{-1} \quad (3.3)$$

onde,

N : número de peneiras utilizadas;

$d_{p,m}$: diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e a sua subsequente, μm ;

x_p : fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a $d_{p,m}$.

A tabela 3.1 mostra o valor ponderado de 4 análises granulométrica do carvão mineral. Substituindo-se as quantidades correspondentes na equação 3.3, obtém-se um diâmetro médio das

partículas igual a 433 μm .

Tabela 3.1 Análise granulométrica do carvão mineral

ABERTURA DA PENEIRA (μm)	ABERTURA MÉDIA, d_{pi} (μm)	FRAÇÃO DE MASSA RETIDA, x_i
- 3360 + 2380	2870	0,118279
- 2380 + 1680	2030	0,166667
- 1680 + 1000	1340	0,150538
- 1000 + 707	853,5	0,134409
- 707 + 595	651	0,043011
- 595 + 420	507,5	0,118279
- 420 + 297	358,5	0,075269
- 297 + 210	253,5	0,059140
- 210 + 180	195	0,053763
> 180	90	0,080645

3.1.3 Análise imediata

A análise imediata de um combustível qualquer oferece as frações em massa de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo da amostra. A análise foi efetuada segundo as normas ASTM correspondentes ao carvão mineral (Standard Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke), neste caso as normas referenciadas como ASTM D-3172 até ASTM D-3175. A tabela 3.2 mostra a relação de cada norma com a análise respectiva.

Tabela 3.2 Normas ASTM para a realização da análise imediata do carvão mineral

NORMA	PARÂMETRO
D-3172 ⁽¹⁾	Carbono fixo
D-3173	Umidade
D-3174	Cinzas
D-3175	Voláteis

⁽¹⁾ Calculado por diferença.

Seguindo-se as normas ASTM, Sánchez (1997) compilou a determinação da análise imediata somente em um procedimento, o qual foi adotado no presente projeto. Para a análise foram utilizados cadinhos de porcelana com tampa; estufa marca QUIMIS, modelo Q.314.242; mufla marca MERSE, modelo Melf, 1992; balança eletrônica de laboratório, marca MICRONAL, modelo B200, com precisão de 0,0001 g; e um dessecador de vidro com sílica gel.

Na tabela 3.3, oferece-se o resultado médio da análise imediata de 4 amostras de lotes separados do combustível, realizada no Laboratório de Sistemas Térmicos do Departamento de Térmicas e Fluidos da FEM/UNICAMP. O resultado apresenta-se junto com informações de vários pesquisadores que analisaram o carvão mineral da mina de Candiota.

Tabela 3.3 Resultados da análise imediata do carvão mineral de Candiota

UMIDADE ⁽¹⁾ (%)	VOLÁTEIS (% b.s.) ⁽²⁾	CINZAS (% b.s.)	CARBONO FIXO (% b.s.)	REFERÊNCIA
11,3	21,0	52,4	26,6	Castellan (1980)
6,0	23,0	54,0	23,0	Arantes (1981)
6,0	22,4	46,8	30,8	Schusterman (1991)
6,5	19,1	52,0	28,9	Luengo (1983)
10,5	24,0	53,4	22,6	Presente trabalho

⁽¹⁾ Variável de acordo com o valor da umidade no ambiente em condições de equilíbrio.

⁽²⁾ Calculado na base seca.

3.1.4 Análise elementar

Segundo Sánchez (1997), esta análise fornece as frações em massa dos elementos constituintes do combustível. Geralmente determinam-se as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre. De acordo com Schlesinger et al. (1992), o carbono está principalmente na forma de substância orgânica, e em quantidade menor, em carbonatos minerais. Devido à ausência de um método simples e direto para a determinação do oxigênio, normalmente calcula-se por diferença a partir do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e as cinzas da análise imediata. Estas substâncias no entanto, podem ser determinadas por leitura direta em equipamentos especiais, ou, na maioria dos casos, através de procedimentos químicos compilados nas normas ASTM. Tais procedimentos apresentam-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Normas ASTM para a determinação da análise elementar do carvão mineral

NORMA	PARÂMETRO
D-3178	Carbono e hidrogênio
D-3179	Nitrogênio
E 775-87	Enxofre
Por diferença	Oxigênio

No presente trabalho, a análise elementar do carvão mineral realizou-se mediante equipamento de leitura direta em laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP. Na determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio utilizou-se um analisador elementar marca Perkin Elmer 2400, enquanto que o teor de enxofre foi calculado por fluorescência de raio X. Os resultados apresentam-se na tabela 3.5.

Tabela 3.5 Resultado da análise elementar em base seca do carvão mineral de Candiota

CARBONO (%)	HIDROGÊNIO (%)	NITROGÊNIO (%)	ENXOFRE (%)	OXIGÊNIO (%)	CINZAS (%)
33,61	3,38	0,46	1,85	7,28	53,42

Para aplicações envolvendo aproveitamento energético, utiliza-se a análise elementar corrigida na base de trabalho, ou seja, nas condições reais de uso do combustível. Portanto, deve-se incluir a umidade da análise imediata. A conversão se efetua multiplicando-se as quantidades da tabela 3.5 pelo fator (100-%umidade).

3.1.5 Análise do poder calorífico

O poder calorífico de um combustível corresponde ao calor produzido pela combustão completa de uma quantidade unitária, a volume constante, em uma bomba calorimétrica pressurizada internamente com oxigênio. De acordo com a norma ASTM D-2015, as amostras, de aproximadamente 1 g, devem passar por uma peneira malha 60 (250µm) e queimadas em atmosfera de oxigênio a 3000 kPa. Esta técnica determina o poder calorífico superior do combustível, o qual pode ser convertido a poder calorífico inferior por métodos analíticos. O

conhecimento do poder calorífico inferior é indispensável na avaliação do desempenho energético do gaseificador, já que na prática, a água no gás combustível deixa o reator na forma de vapor a temperaturas muito elevadas. Portanto, a energia latente de vaporização deverá ser subtraída do potencial energético calculado a partir do ensaio calorimétrico. Mediante a equação 3.4, apresentada por Sánchez (1997), pode se determinar o poder calorífico inferior do carvão :

$$PCI_c = PCS_c - 0,21214.(H) \quad (3.4)$$

onde,

PCI_c : poder calorífico inferior do carvão, MJ/kg;

PCS_c : poder calorífico superior do carvão, MJ/kg;

H : porcentagem de hidrogênio no combustível em base seca.

Na determinação do poder calorífico superior de 3 amostras de carvão mineral de Candiota foi empregado um calorímetro isotérmico, localizado no Laboratório de Combustíveis e Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos (DETF), da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. O procedimento da análise foi adotado de Sánchez (1997), obtendo-se um valor médio na base seca de 11,88 MJ/kg. Este resultado é aproximadamente 12,5% menor que o apresentado por Castellan (1980).

3.2 Caracterização Físico - Química dos Outros Sólidos Participantes

3.2.1 Material inerte

A finalidade da utilização de um material inerte em um reator de leito fluidizado é aumentar o tempo de residência dos sólidos reativos e amortecer flutuações fluidodinâmicas devido às mudanças físicas espontâneas que sofrem as partículas de combustível. Neste projeto, empregou-se óxido de alumínio branco eletrofundido AL-R-46 como inerte, adquirido através da empresa MINASOLO/SP em sacos de 25 kg. As características físico-químicas foram especificadas pelo fornecedor do produto e a análise granulométrica, feita em laboratório do DETF/FEM-UNICAMP, seguindo a metodologia estabelecida no item 3.1.2. Os resultados apresentam-se na tabela 3.6.

Tabela 3.6 Características físico-químicas do material inerte.

CARACTERÍSTICA	VALOR
• Análise Química	
Al ₂ O ₃	99,20 – 99,45 %
Na ₂ O	0,20 – 0,45 %
• Densidade Aparente	2920 kg/m ³
• Densidade a Granel	1740 kg/m ³
• Dureza na Escala Mohs	9,0
• Ponto de Fusão	2050 °C
• Diâmetro Médio das Partículas ⁽¹⁾	367 µm

⁽¹⁾ Ver análise granulométrica em Anexos

3.2.2 Material adsorvente

Com o propósito de capturar o sulfeto de hidrogênio (H₂S) gerado no processo da gaseificação de carvão mineral, foram utilizadas partículas de dolomita totalmente calcinada MMR-40-MF, fornecidas pela empresa MINASOLO/SP em sacos de 40 kg. Do mesmo modo que no caso do material inerte, as propriedades físico-químicas foram especificadas pelo fornecedor, e a análise granulométrica, feita em laboratório do DETF. A tabela 3.7 mostra os resultados obtidos.

Tabela 3.7 Características físico-químicas do adsorvente.

CARACTERÍSTICA	VALOR
• Análise Química	
CaO	30,90
MgO	21,10
SiO ₂	2,00
Fe ₂ O ₃	0,11
Al ₂ O ₃	0,21
TiO ₂	< 0,05
• Densidade Aparente	1810 kg/m ³
• Densidade a Granel	1250 kg/m ³
• Dureza na Escala Mohs	3,5 – 4,5
• Diâmetro Médio das Partículas ⁽¹⁾	120 µm

⁽¹⁾ Ver análise granulométrica em Anexos

3.3 Características Fluidodinâmicas do Leito Fluidizado

Qualquer leito de partículas sólidas oferece resistência ao escoamento vertical do fluido que passa através dele. De acordo com Sánchez (1994), se a velocidade de escoamento aumenta, incrementa-se também a força de arrasto exercida sobre as partículas, as quais tendem a se rearranjar para oferecer menor resistência ao escoamento, havendo portanto, a expansão do leito. Com novos aumentos na velocidade do fluido, a expansão continua e alcança um estágio onde as forças de arrasto são suficientes para suportar o peso das partículas do leito. Neste estado, chamado de fluidização incipiente, o sistema gás-sólido se comporta como um fluido. A velocidade superficial do fluido nesse ponto denomina-se velocidade de mínima fluidização. Até o início da fluidização, o leito expande-se mais ou menos uniformemente e logo após a fluidização incipiente, formam-se bolhas de gás responsáveis pela recirculação das partículas dentro do leito, gerando o regime de fluidização borbulhante. Se a velocidade do fluido aumenta além do regime de surgimento de bolhas, o leito experimenta uma situação onde as partículas são arrastadas na corrente de gás e carregadas para fora do leito. Este fenômeno chama-se elutriação. Quando a velocidade é alta o suficiente para elutrir todas as partículas do leito, chega-se ao regime de transporte pneumático.

A seguir, são descritos alguns dos parâmetros que permitem verificar as condições de fluidização de um leito fluidizado, tais como a velocidade de mínima fluidização, velocidade terminal das partículas, a queda de pressão e altura do leito expandido. O conhecimento destas variáveis é de vital importância para o presente projeto, sendo portanto determinadas mediante formulação teórica.

3.3.1 Velocidade superficial na mínima fluidização

Segundo Kunni & Levenspiel (1977), o início da fluidização acontece quando o peso efetivo das partículas do material presente no leito for equilibrada pela força de arraste do gás em movimento. Matematicamente, esta formulação teórica fica definida como:

$$\Delta P \cdot A_L = A_L \cdot h_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_g) g \quad (3.5)$$

onde :

ΔP : queda de pressão do gás através do leito, N/m²;

A_L : área da seção transversal do reator à altura do leito, m²;

h_{mf} : altura do leito nas condições de mínima fluidização, m;

ε_{mf} : porosidade do material do leito nas condições de mínima fluidização;

ρ_p : densidade aparente das partículas do leito, kg/m³;

ρ_g : densidade do gás fluidizante, kg/m³;

g : aceleração da gravidade, m/s².

Na condição de mínima fluidização tem-se :

$$\frac{\Delta P}{h_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad (3.6)$$

De outro lado, sabe-se que a queda de pressão num leito fixo (estacionário) de partículas não esféricas com distribuição de tamanho é dada pela equação de Ergun :

$$\frac{\Delta P}{h_f} \cong 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_f)^2 \cdot (\mu_g \cdot U)}{\varepsilon_f^3 \cdot (\phi \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_f)(\rho_g \cdot U^2)}{\varepsilon_f^3 \cdot (\phi \cdot d_p)} \quad (3.7)$$

onde,

h_f : altura do leito fixo, m;

ε_f : porosidade do material inerte do leito na condição de leito fixo;

μ_g : viscosidade dinâmica do gás, Pa.s;

U : velocidade superficial do gás de fluidização, m/s;

d_p : diâmetro médio das partículas, m;

ϕ : esfericidade das partículas do leito.

Na condição de mínima fluidização, a equação de Ergun para se estimar a perda de carga no leito, fica definida quando se combinam as equações 3.6 e 3.7, assim tem-se :

$$\frac{1,75}{(\phi \cdot \varepsilon_{mf}^3)} \left[\frac{d_p \cdot U_{mf} \cdot \rho_g}{\mu_g} \right]^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})(d_p \cdot U_{mf} \cdot \rho_g)}{(\phi^2 \cdot \varepsilon_{mf}^3) \mu_g} = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (3.8)$$

onde :

$$\left[\frac{d_p \cdot U_{mf} \cdot \rho_g}{\mu_g} \right] \text{ é o número de Reynolds da partícula } (Re_p);$$

$$\left[\frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \right] \text{ representa o número de Arquimedes para o sistema sólido-gás.}$$

Wen e Yu, citados por Kunni & Levenspiel (1977), sugerem as seguintes relações aplicáveis a uma grande variedade de sistemas sólido-gás, caso os valores de ε_{mf} e ϕ sejam desconhecidos, ou só um deles seja conhecido:

$$\frac{1}{(\phi \cdot \varepsilon_{mf}^3)} \cong 14 \quad (3.9)$$

$$\frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{(\phi^2 \cdot \varepsilon_{mf}^3)} \cong 11 \quad (3.10)$$

Substituindo as equações 3.9 e 3.10 na equação 3.8, aparecem as seguintes equações simplificadas para a condição de mínima fluidização:

- Para partículas pequenas, com baixos valores do número de Reynolds da partícula ($Re_p < 20$), onde predominam as perdas viscosas:

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) g}{1650 \cdot \mu_g} \quad (3.11)$$

- Para partículas grandes, com elevados valores do número de Reynolds ($Re_p > 1000$), onde predominam as perdas de energia cinética:

$$U_{mf} = \left(\frac{d_p \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{24,5 \cdot \rho_g} \right)^{0,5} \quad (3.12)$$

- Para uma grande variedade de sistemas sólido-gás e válida para toda a faixa de números de Reynolds de partícula, tem-se:

$$\frac{d_p \cdot \rho_g \cdot U_{mf}}{\mu_g} = \left[c_1^2 + c_2 \cdot \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \right]^{0,5} - c_1 \quad (3.13)$$

na qual, c_1 e c_2 são constantes obtidas experimentalmente, dependentes da esfericidade e porosidade do material do leito. Na utilização de carvão mineral, Souza-Santos (1996) especifica os valores de 25,25 e 0,0651, para c_1 e c_2 , respectivamente.

3.3.2 Velocidade terminal das partículas

Em um sistema sólido-gás, as partículas, com diâmetro médio (d_p), movimentam-se sem conservar uma posição definida. Este estado fluidodinâmico é caracterizado por ter velocidade superficial superior à velocidade de mínima fluidização e inferior à velocidade terminal de uma partícula ou conjunto delas.

A velocidade terminal (U_t) constitui outra das propriedades fluidodinâmicas dos sistemas sólido-gás. Segundo Kunni & Levenspiel (1977), representa a máxima velocidade do gás que limita a condição de leito fluidizado, ou seja, a velocidade a partir da qual a partícula é elutriada para fora do leito. Este parâmetro pode ser estimado teoricamente, através do uso de diferentes equações que relacionam as propriedades físicas do material sólido e do gás que o atravessa. Souza-Santos (1996) oferece o seguinte procedimento de cálculo para estimar a velocidade terminal de partículas esféricas:

1. Calcular o número de Reynolds (Re_p) da partícula por :

$$Re_p = \frac{d_p \cdot \rho_g \cdot U_t}{\mu_g} \quad (3.14)$$

onde:

$$U_t = d_p \cdot \left[\frac{4 \cdot (\rho_p - \rho_g)^2 \cdot g^2}{225 \cdot \rho_g \cdot \mu_g} \right]^{1/3} \quad \text{para } 0,4 < Re_p < 500 \quad (3.15)$$

2. Caso não seja cumprida a condição para a faixa de Re_p anterior, calcula-se a velocidade terminal através da seguinte equação:

$$U_t = \frac{g(\rho_p - \rho_g)^2 \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu_g} \quad \text{para } Re_p < 0.4 \quad (3.16)$$

3. Finalmente, se $Re_p > 500$, a velocidade terminal é calculada da seguinte forma:

$$U_t = \left[\frac{3,1 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_p}{\rho_g} \right]^{0.5} \quad (3.17)$$

3.3.3 Queda de pressão no leito fluidizado

De acordo com Geldart (1986), a queda de pressão experimentada por um leito de partículas quando um gás escoar através delas, varia de acordo com o regime fluidodinâmico. Inicialmente, no regime de leito fixo (figura 3.1), a perda de carga do sistema aumenta simultaneamente com o incremento na velocidade superficial do gás, até atingir a condição de fluidização incipiente. A partir desse ponto e dentro do regime de fluidização, qualquer aumento na velocidade superficial do gás não vai se refletir em aumento sucessivo da perda de carga do leito (ΔP), pois ao mesmo tempo, as partículas se arranjam de modo a diminuir a resistência ao escoamento do gás, aumentando-se portanto, a fração de vazios no leito.

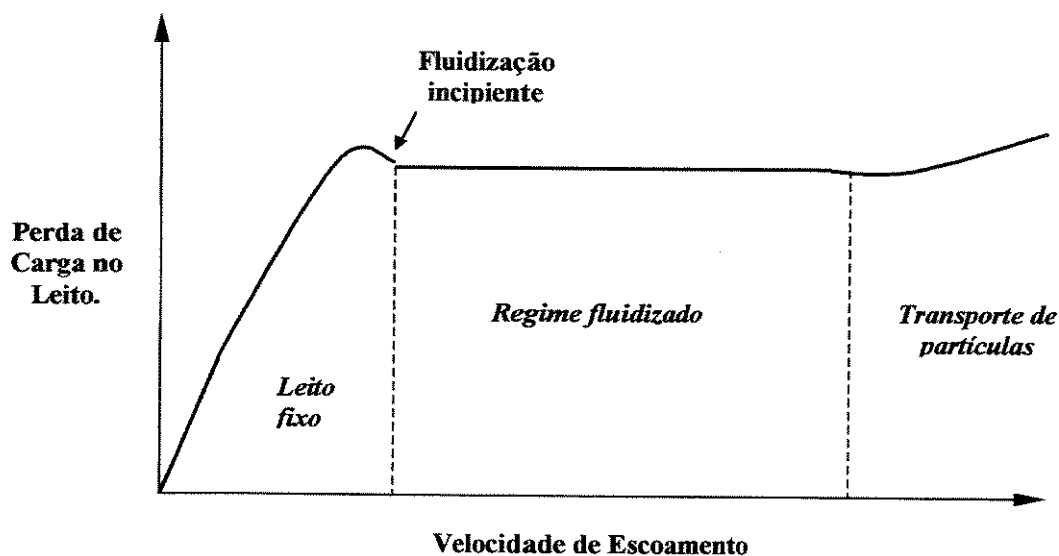


Figura 3.1 Queda de pressão em leito de partículas em função do escoamento do fluido

No regime de fluidização, o conjunto de partículas suspensas pela corrente de gás experimentará uma perda de carga igual ao peso delas. Da equação 3.6, sai que:

$$\Delta P = h_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_g) g \quad (3.18)$$

3.3.4 Altura do leito fluidizado expandido

A medida que aumenta a velocidade superficial do gás, as partículas sólidas separam-se devido à formação de bolhas e vazios, incrementando-se a profundidade do leito. Muitos pesquisadores têm encontrado correlações experimentais para determinar a altura do leito expandido. No caso de reatores que utilizam partículas de carvão mineral, Chatterjee (1995) apresenta a seguinte correlação:

$$h = h_{mf} \cdot \left[1 + \frac{(10,978) \cdot (U - U_{mf})^{0,738} \cdot \rho_p^{0,376} \cdot d_p^{1,006}}{U_{mf}^{0,937} \cdot \rho_g^{0,126}} \right] \quad (3.19)$$

Onde,

h : altura do leito fluidizado expandido, m;

h_{mf} : altura do leito na fluidização incipiente, m;

U : velocidade superficial do gás, m/s;

U_{mf} : velocidade superficial de mínima fluidização, m/s;

ρ_p, ρ_g : densidade aparente das partículas sólidas e do gás fluidizante, respectivamente, kg/m³.

3.4 Descrição do Equipamento Experimental

Visando realizar experimentos de gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado, voltados à diminuição do teor de H₂S contido no gás produto, utilizou-se um protótipo de gaseificador em escala de laboratório. O projeto foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Departamento de Térmicas e Fluidos (DETF) da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, contando com o apoio financeiro da Fundação para o Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

O equipamento, que apresenta característica modular, a fim de facilitar a manutenção, limpeza e a implementação de adaptações posteriores, está constituído pelas seguintes partes e subsistemas: reator, formado pelo plenum, a zona do leito fluidizado, e a zona de *free-board*; o subsistema pré-aquecedor; o subsistema de alimentação de combustível e absorvente, composto por silos de alimentação e mecanismo dosificador; o subsistema de fornecimento e distribuição de ar, constituído pelo compressor, medidor de vazão volumétrica e pressão estática, e placa distribuidora; o subsistema de limpeza e coleta de finos; os subsistemas de amostragem de gás produto e aquisição de dados experimentais; o subsistema lavador de gases; e o subsistema de eliminação de resíduos gasosos combustíveis. A figura 3.2 ilustra um esquema da montagem do equipamento experimental utilizado.

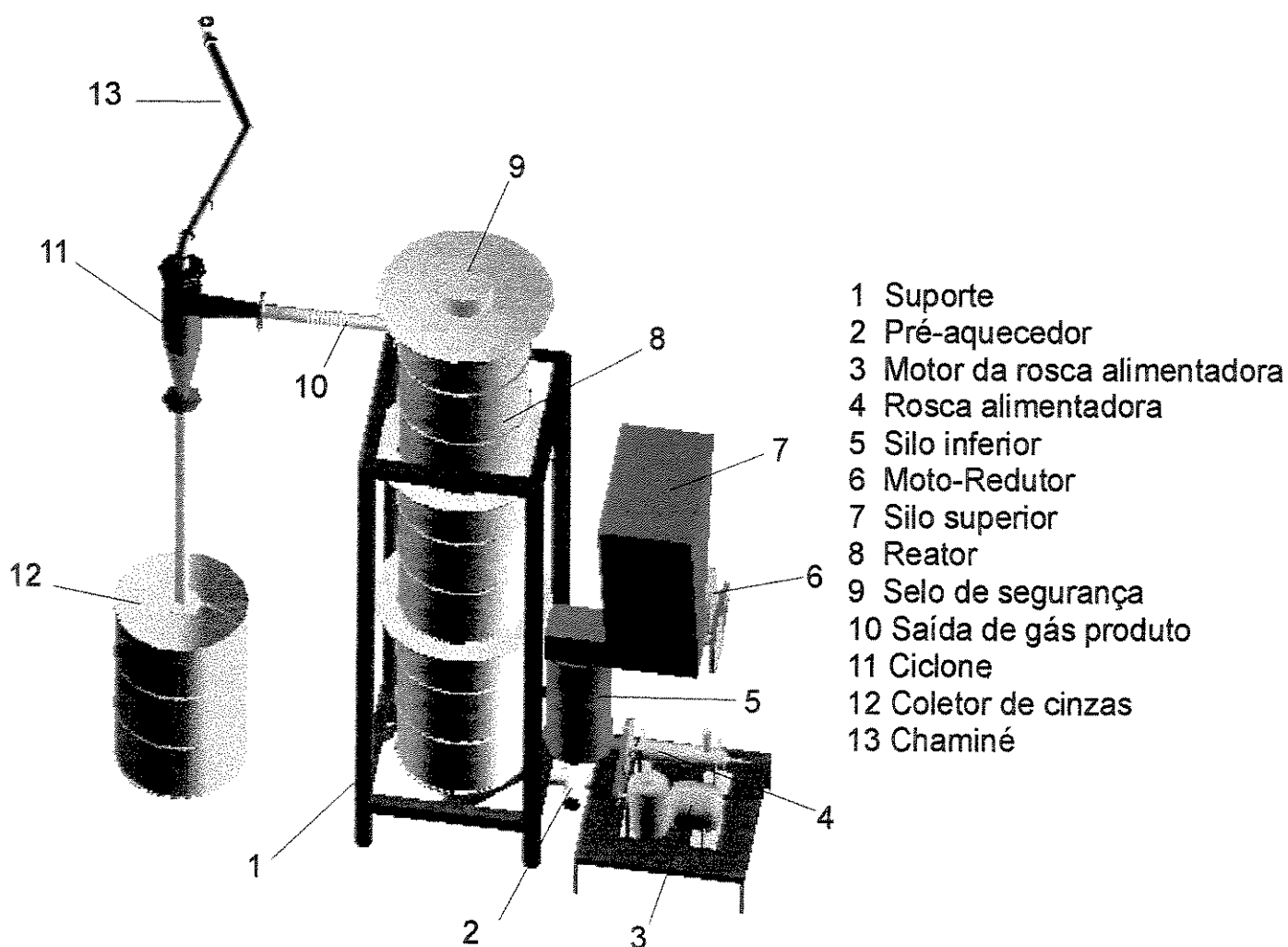


Figura 3.2 Montagem do equipamento experimental

A seguir são descritos cada um dos componentes do sistema de gaseificação, incluindo o dimensionamento das partes principais e os detalhes construtivos.

3.4.1 Reator

O reator é a parte do sistema de gaseificação onde acontecem as reações exotérmicas e endotérmicas que levam tanto à conversão termoquímica do carvão mineral, quanto à remoção de H_2S , quando adicionado o absorvente, neste caso, partículas sólidas de dolomita. Consiste de um corpo cilíndrico principal com três zonas interligadas: plenum, leito fluidizado e *free-board*, apoiado por um suporte construído de tubos e cantoneiras de aço-carbono soldadas, conforme mostrado na figura 3.3.

O corpo principal do reator, exceto o plenum, está construído com tambores cilíndricos de aço-carbono de 0,001 m de espessura e 0,56 m de diâmetro externo, revestidos internamente por uma camada de isolante térmico (KAOWOOL) de 0,12 m. Com o propósito de proporcionar resistência mecânica e térmica às altas temperaturas atingidas no processo, a zona de leito fluidizado e parte do *free-board* conta adicionalmente com uma camada de concreto refratário de 0,06 m de espessura, elaborada no laboratório do DETF. O corpo principal, de 0,2 m de diâmetro interno na zona do leito, é desmontável em três peças ou anéis de 0,854 m de altura cada um. Tais anéis estão unidos entre si por flanges devidamente parafusadas e vedadas com junta de amianto, a fim de evitar vazamentos de gás durante a operação. A parte inferior da zona do leito possui duas inspeções, afastadas 90 graus entre si: uma de 0,1 m de diâmetro, que permite tanto facilitar a operação de limpeza do reator, quanto inserir uma sonda para medição da pressão estática na zona do leito; e outra, de 0,075 m de diâmetro, onde se localiza a rosca alimentadora de carvão. O manômetro tipo U, utilizado para a medida da pressão estática do leito, permite a leitura entre 0 e 2 m coluna de água, com precisão de 0,001 m H_2O .

O plenum, de diâmetro externo igual a 0,27 m, foi construído de aço inoxidável ANSI 316. Está revestido no interior por uma camada de concreto refratário de 0,045 m de espessura. A figura 3.4 ilustra os corpos do reator na etapa construtiva, o suporte utilizado para o apoio do equipamento e o plenum com o distribuidor de ar posicionado na sua parte superior.

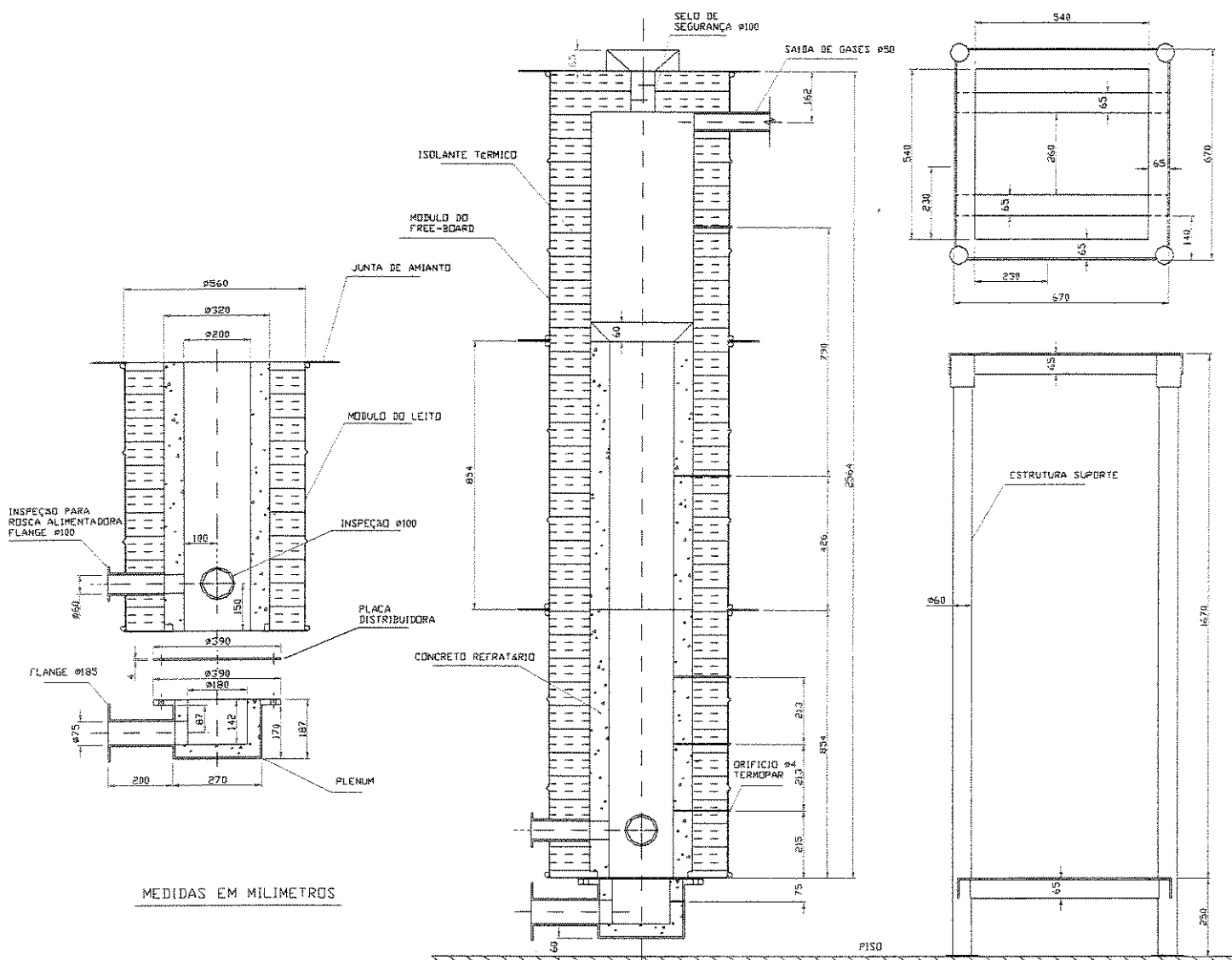


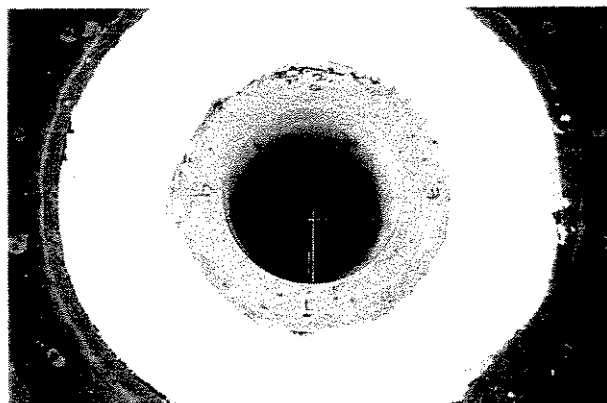
Figura 3.3 Principais dimensões do reator

A parte superior do *free-board* conta com selo de segurança para aliviar eventual sobre pressão no interior do reator. A tampa do selo está constituída de folha papel alumínio, que garante o funcionamento do processo nas condições normais de operação.

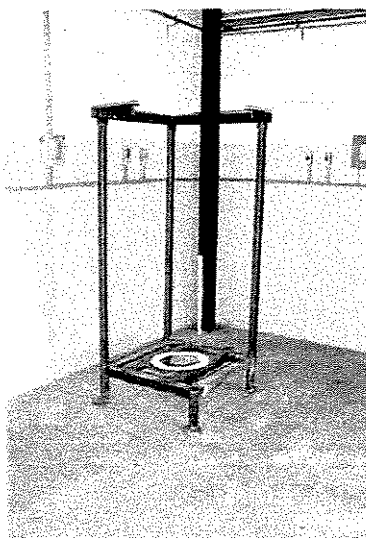
Ao longo do reator foram posicionados 6 termopares tipo K, de 0,003 m de diâmetro, distribuídos tal como mostrado pela figura 3.3. A leitura destes termopares são registradas pelo subsistema de aquisição de dados.



a. Módulos do reator



b. Seção transversal do módulo do leito



c. Estrutura Suporte



d. Plenum e distribuidor de ar

Figura 3.4 Peças básicas do reator

3.4.2 Subsistema pré-aquecedor

O corpo do mecanismo pré-aquecedor, localizado antes do plenum, consiste de um tubo de aço inoxidável ANSI 316 de 0,075 m de diâmetro, em cujo interior está localizada uma camada de concreto refratário de 0,01 m de espessura e 0,2 m de comprimento. Neste espaço, a chama, produto da queima de ar primário e secundário com Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), libera o calor necessário para que a zona do leito fluidizado atinja uma temperatura suficientemente alta, a fim de permitir as condições para a auto-suficiência do processo de

gaseificação. A entrada de ar secundário, feita pela lateral do pré-aquecedor, está ligada por uma conexão em “Y” a uma válvula tipo esfera, para facilitar a ignição do pré-aquecedor.

O GLP, disponível para ser utilizado no processo, está armazenado em botijões de 90 kg. A linha de transporte possui, um rotâmetro com registro, marca OMEL, com precisão igual 0,2 NI/min, para medir e controlar a vazão volumétrica do combustível na faixa de 0 a 5 NI/min e um regulador de pressão marca CENTER SOLDAS modelo CS400, que permite o ajuste da pressão na faixa de 0 a 7 kgf/cm², com precisão de 0,2 kgf/cm².

Com o propósito de manter acesa a chama do pré-aquecedor durante a etapa inicial do processo, e com isto, minimizar os riscos na segurança da operação, adaptou-se um mecanismo de ignição com temporizador e monitoramento de chama, marca SET POINT. O dispositivo está ligado portanto, a uma vela de ignição, com corpo de material cerâmico e fios de aço inoxidável resistente a altas temperaturas (Kantal) a um sensor fotoelétrico de chama, modelo QRA2 - ultra violeta e a uma válvula solenóide marca ASCO, série 711408, para permitir o fornecimento do GLP. O dispositivo, alimentado a 220 V, envia o sinal elétrico à válvula solenóide para abrir ou fechar, de acordo com a resposta continua proveniente do sensor de chama. Um diagrama de conexão do dispositivo ilustra-se na figura 3.5.

A figura 3.6, mostra as dimensões principais do pré-aquecedor, visualizando-se também a chama da combustão durante o seu funcionamento, quando desligado do reator.

3.4.3 Subsistema de alimentação de combustível e adsorvente

O carvão mineral e a dolomita são alimentadas na zona do leito do reator mediante um dispositivo tipo rosca-sem-fim, o qual conta com as seguintes partes: silo superior, mecanismo moto-redutor, silo inferior e rosca alimentadora.

O silo superior consiste de um recipiente trapezoidal de aproximadamente 0,14 m³, construído com chapas de aço-carbono de 0,003 m de espessura, unidas com solda. Possui uma tampa superior hermética por onde são fornecidos os sólidos, previamente a cada operação.

do movimento até a rosca é feita utilizando uma correia tipo V, e polias na relação de diâmetro de 1 a 3.

Na extremidade final da rosca dosificadora, localiza-se um silo inferior com capacidade aproximada de $0,009 \text{ m}^3$, construído de aço-carbono. Neste recipiente, a porção de sólidos cai por gravidade a uma rosca alimentadora que introduz o combustível no reator. A rosca, que tem $0,05 \text{ m}$ de diâmetro externo e gira a 125 r.p.m. , é internamente refrigerada com água, para evitar a sua destruição devido às elevadas temperaturas desenvolvidas na zona de contato com o leito fluidizado. A transmissão do movimento da rosca alimentadora é feita por corrente, através de um motor marca SEW, modelo D10D80K4. Um esquema do subsistema de alimentação de combustível e adsorvente apresenta-se na figura 3.7.

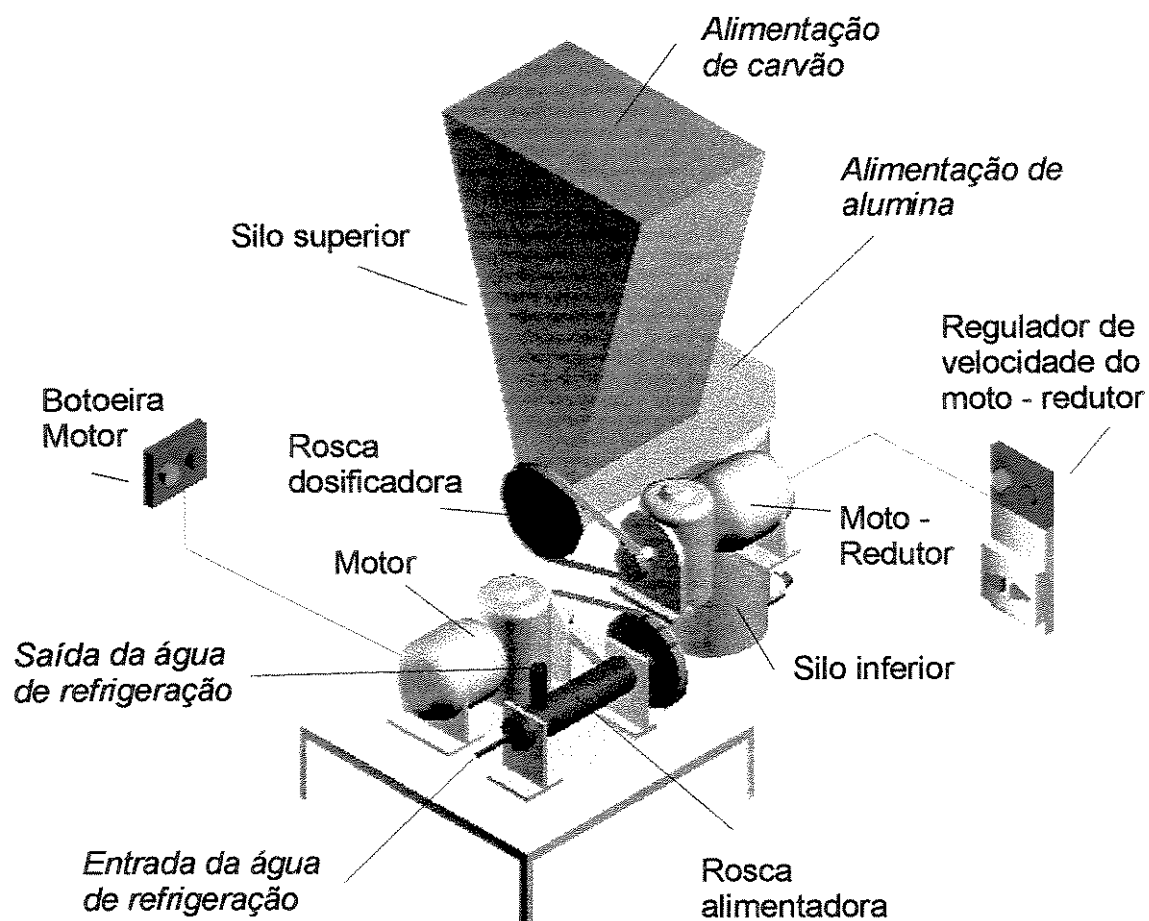


Figura 3.7 Subsistema de alimentação de sólidos

3.4.4 Subsistema de fornecimento e distribuição de ar

Este subsistema está constituído pelo compressor, medidor de vazão volumétrica, medidor de pressão estática e placa distribuidora. O ar é fornecido por um compressor tipo Roots marca OMEL SR-07 de 12 HP, e sua vazão volumétrica, medida por uma placa orifício de 0,027 m de diâmetro interno, previamente calibrada. Utiliza-se um manômetro tipo U de coluna de água para a medição do diferencial de pressão produzido pela placa orifício. Este instrumento proporciona leituras na faixa de 0 a 1,7 m H₂O, com precisão de 0,001 m H₂O.

Para medir a pressão estática na linha de transporte, colocou-se um manômetro tipo U, com coluna de mercúrio e precisão de 0,001 m Hg, que fornece leituras na faixa de 0 a 0,3 m Hg. A tubulação de ar conta também com 2 válvulas tipo globo para a regulação da vazão volumétrica, sendo uma delas utilizada para descarregar na atmosfera o ar em excesso fornecido pelo compressor durante o funcionamento normal do gaseificador. A figura 3.8 esquematiza as partes que constituem este subsistema.

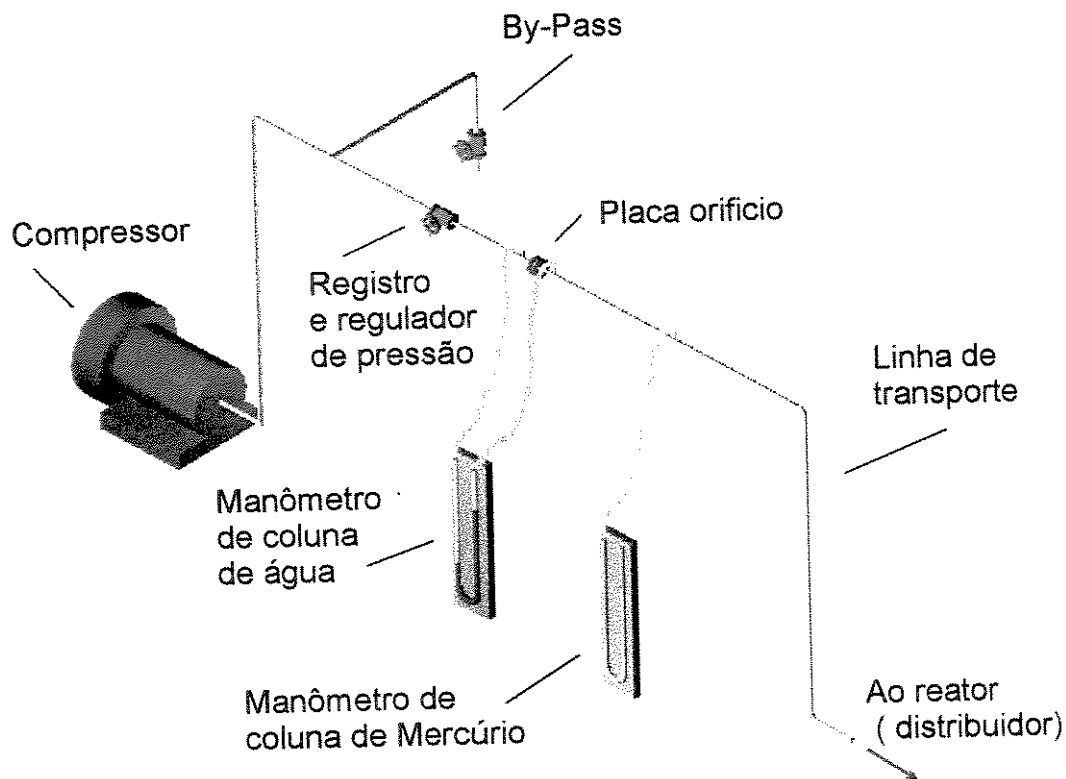


Figura 3.8 Subsistema de fornecimento e distribuição de ar

O ar, que ingressa pela parte inferior do reator (pré-aquecedor), ordena-se uniformemente ao atravessar a placa distribuidora, localizada após o plenum (figura 3.4 d). Este dispositivo está construído em aço inoxidável AISI 316, com aproximadamente 2000 furos de 0,0015 m de diâmetro.

3.4.5 Subsistema de limpeza e coleta de finos

Com o propósito de realizar a limpeza do gás combustível gerado no processo da gaseificação, utiliza-se um separador de partículas tipo ciclônico, construído de aço-carbono. Este dispositivo está localizado na parte superior do reator e tem a finalidade de capturar, tanto as cinzas finas de carvão, quanto os sólidos não convertidos a gás que conseguiram ser elutriados para fora do reator. Pela seção inferior do ciclone, os finos separados são descarregados a um tambor de 0,2 m³. Entre o ciclone e o tambor coletor de finos, existe uma válvula tipo gaveta, a qual permite após cada operação, a retirada do recipiente com os resíduos sólidos. O esquema deste subsistema apresenta-se na figura 3.9.

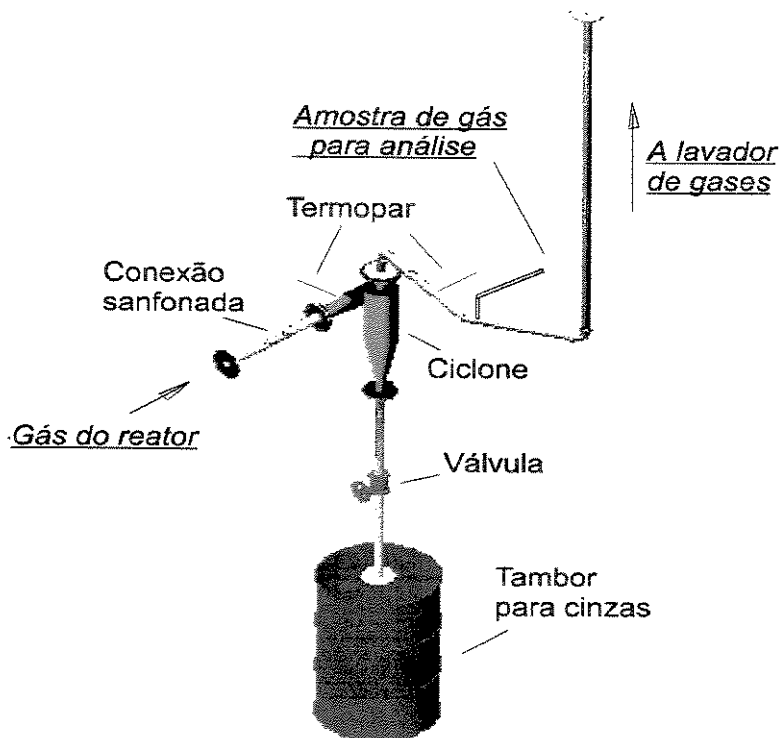


Figura 3.9 Subsistema de limpeza e coleta de finos

Para medir a temperatura do gás, tanto na entrada quanto na saída do ciclone antes do ponto de amostragem, utilizam-se termopares tipo K de 0,003 m de diâmetro, cujas leituras são registradas pelo subsistema de aquisição de dados.

3.4.6 Subsistema de amostragem do gás produto

Este subsistema tem por objetivo, coletar e analisar periodicamente uma amostra de gás combustível que sai do gaseificador. O gás é coletado pela parte superior de um ramo horizontal de tubo, após o ciclone, através de uma tubulação de cobre de 0,0095 m de diâmetro e de aproximadamente 3 metros de comprimento. A linha de sucção têm um filtro para separar partículas muito finas que possam causar dano ao cromatógrafo. Uma bomba de duas cabeças, marca AIR CADET modelo 7530-60, succiona o gás para ser transportado até o analisador, neste caso, um cromatógrafo marca CG-90, com detetor de condutividade térmica (DCT) e habilitado para utilizar argônio ou hidrogênio como gás de arraste. O cromatógrafo conta com as colunas Peneira Molecular 5 Å, de $3,175 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 2 m de comprimento e a Porapak N, de $3,175 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 6 m de comprimento, para a análise do gás combustível. Além destes, possui a coluna Cromo-sorb 101, como coluna de referência e um loop de 2 ml para a coleta da amostra de gás. A figura 3.10 ilustra o instrumento utilizado para análise do gás combustível.

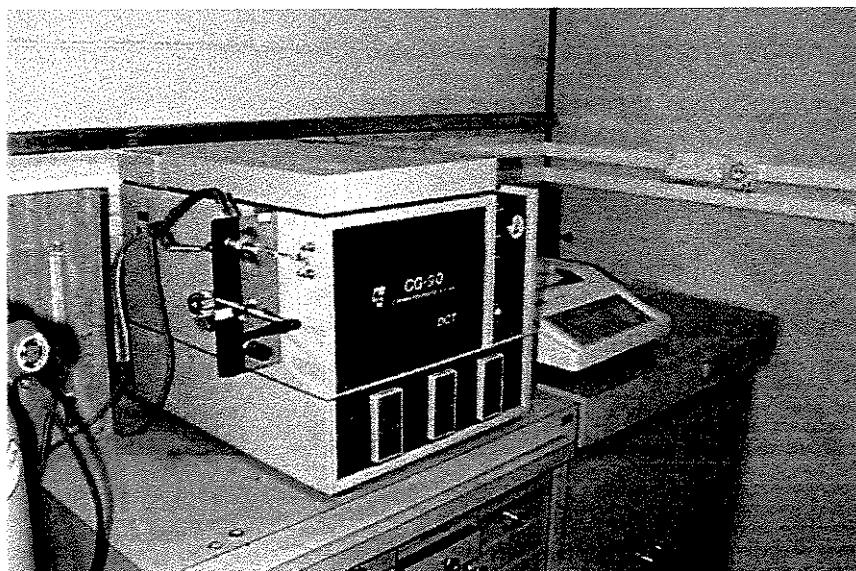


Figura 3.10 Cromatógrafo utilizado para a análise do gás de carvão.

Um integrador marca CG-300, ligado ao cromatógrafo, registra e analisa quantitativamente os compostos contidos no gás produzido. A figura 3.11 mostra um esquema do arranjo utilizado para a coleta e análise da amostra de gás de carvão.

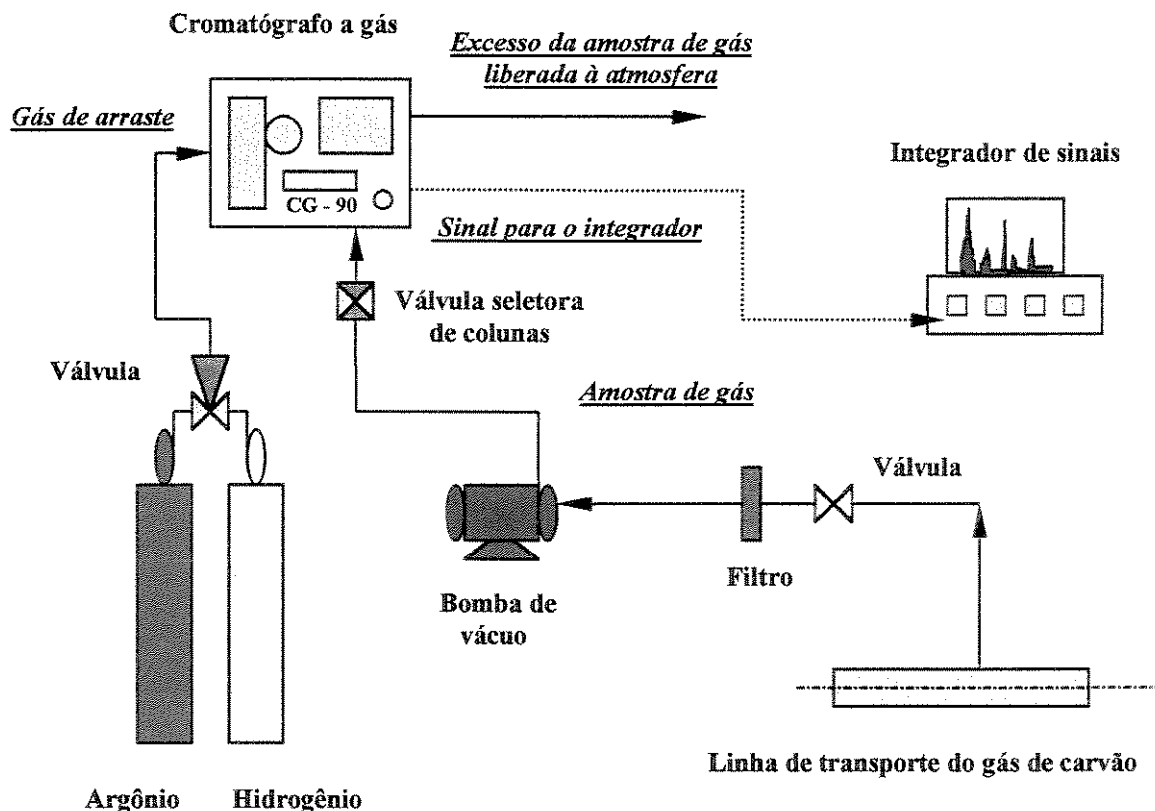


Figura 3.11 Esquema do subsistema de amostragem do gás produzido

3.4.7 Subsistema de aquisição de dados experimentais

Todos os termopares ligados no equipamento enviam seu sinal a um microcomputador, o qual processa a informação mediante o programa de aquisição de dados WorkBench, marca STRAWBERRY TREE. O microcomputador tem inserido uma placa eletrônica tipo ACPC 16-16, com 32 canais analógicos (16 para entrada e 16 para saídas), conectada a dois terminais que permitem a ligação dos termopares. Os dados são visualizados numérica e graficamente em tempo real, e gravados a um arquivo de exportação para posterior análise. Um esquema deste subsistema é mostrado na figura 3.12.

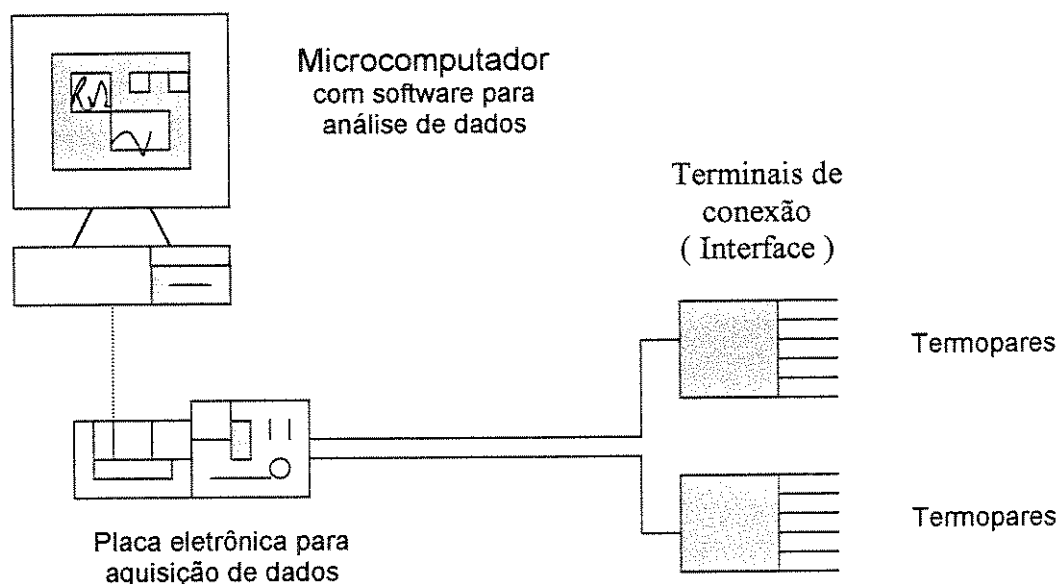


Figura 3.12 Esquema do subsistema de aquisição de dados

3.4.8 Subsistema lavador de gases

Após o ponto de amostragem, na linha principal, existe um dispositivo lavador de gases, cujo propósito é remover alguns compostos solúveis do efluente. A remoção de tais compostos é feita utilizando o mecanismo de absorção em contrafluxo, onde água aspergida dentro de um ramo de tubulação entra em contato direto com o gás. A água, armazenada em um tanque de cimento amianto de 1 m^3 , é transportada ao dispositivo aspersor por uma bomba centrífuga marca KSB modelo P500 e descarregada finalmente a tambores de $0,2 \text{ m}^3$ de capacidade. A água residual que chega aos tambores recebe-se desde a parte inferior de um ciclone localizado após a aspersão.

O dispositivo aspersor consiste de dois tubos de cobre, de $0,0095 \text{ m}$ de diâmetro cada um, dispostos em cruz, um atrás do outro. Cada tubo tem 7 furos de $0,001 \text{ m}$ de diâmetro para permitir a passagem da água na direção contrária ao escoamento do gás efluente. Um esquema deste subsistema ilustra-se na figura 3.13.

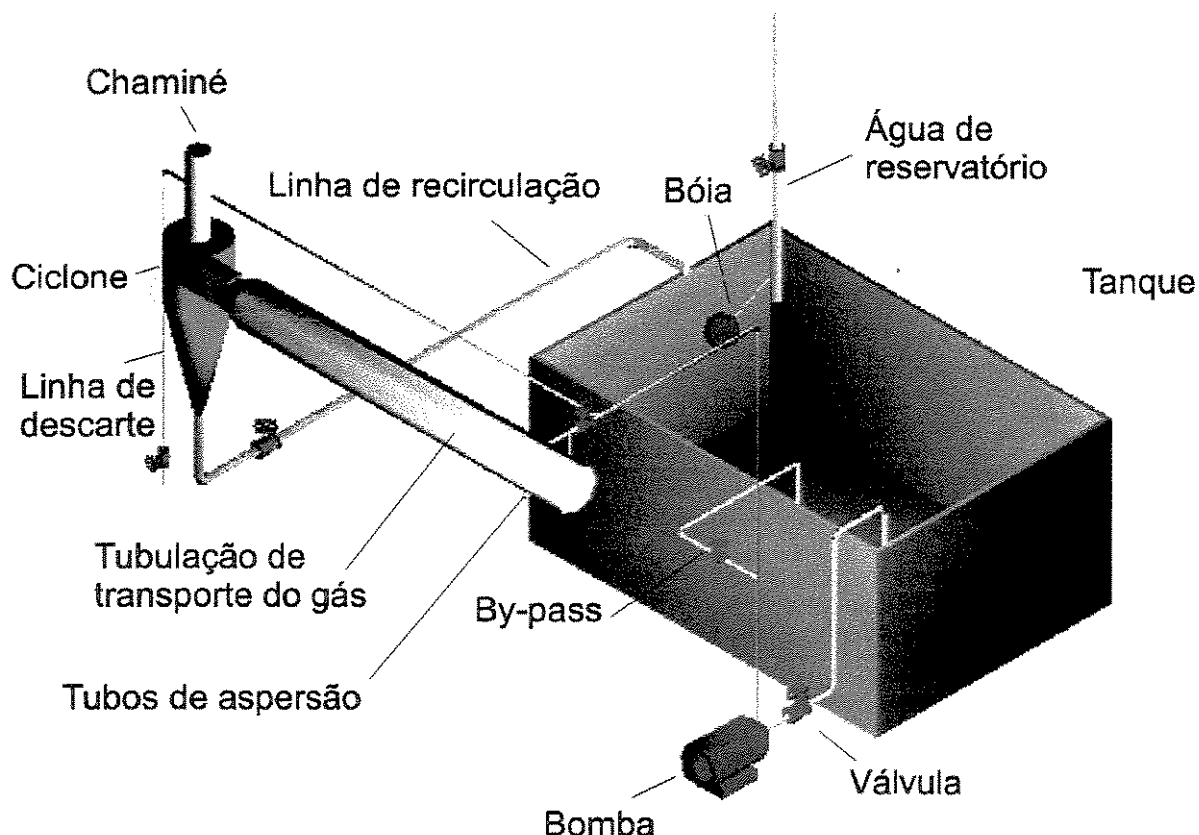


Figura 3.13 Esquema do subsistema lavador de gases

3.4.9 Subsistema de eliminação dos resíduos gasosos

Pelo fato de que neste projeto o gás combustível gerado no processo não é aproveitado energeticamente, precisa-se do seu descarte à atmosfera, em condição tal, que não represente riscos de toxicidade na área de influência. Por tal motivo, construiu-se um sistema para a queima dos gases combustíveis antes de serem liberados para o ambiente. O dispositivo consiste em um mecanismo de ignição acionado manualmente e de um flare, localizado na parte extrema da chaminé.

O mecanismo de ignição funciona a 220 V e utiliza um transformador para produzir a faísca suficiente na vela de ignição, montada junto ao flare, a aproximadamente 12 m do solo. A vela de ignição apresenta as mesmas características da empregada no subsistema pré-aquecedor (item 3.4.2).

O flare está construído com chapa de aço inoxidável ANSI 304 e posicionado no extremo superior da chaminé, de 0,1 m de diâmetro, com parafusos de fixação. Ao redor da cabeça do flare localizam-se 5 queimadores ou bicos, os quais utilizam GLP como combustível, e ar primário, fornecido por efeito venturi dada a geometria do dispositivo. A linha de GLP possui regulador de pressão marca CENTER SOLDAS modelo CS400, que permite o controle da pressão na faixa de 0 a 7 kgf/cm², com precisão de 0,2 kgf/cm².

Com o propósito de monitorar o funcionamento do flare, instalou-se na seção da chama, um termopar tipo K, de 0,003 m de diâmetro. A leitura do termopar registra-se mediante um termômetro digital marca ROBERTSHAW, modelo TDP 312. Um esquema do subsistema, visualiza-se na figura 3.14.

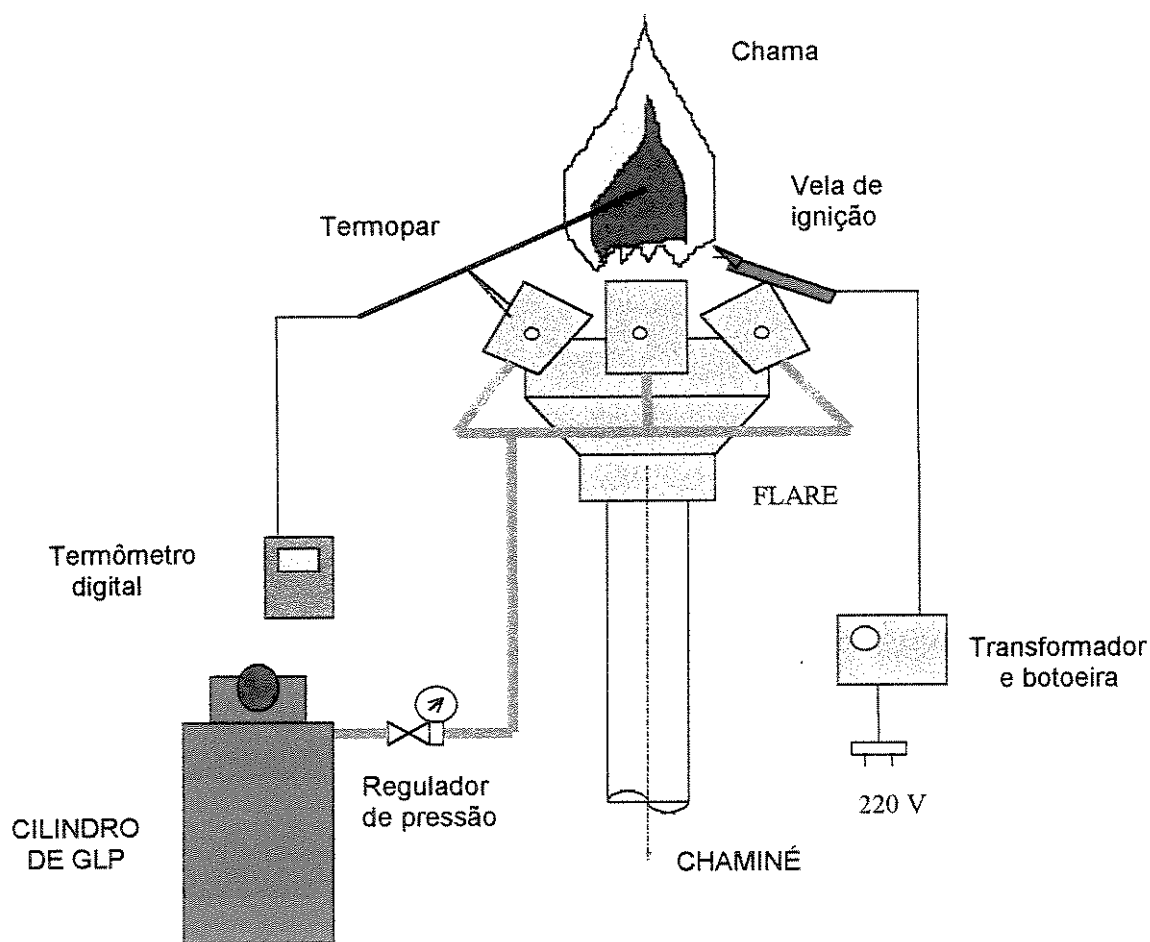


Figura 3.14 Esquema do subsistema de eliminação de resíduos gasosos

3.5 Determinação Preliminar das Condições Operacionais do Gaseificador

Com base na dimensão estabelecida de 0,2 m no diâmetro interno do reator, utilizou-se um algoritmo de cálculo aproximado para determinar o consumo de ar gaseificante, combustível e adsorvente, necessário para a operação do sistema. O método de cálculo, sugerido por Olivares (1996), será considerado somente como uma ferramenta útil e não como um procedimento teórico rigoroso. Na metodologia empregada, estima-se a temperatura média da zona do leito a partir de ensaios prévios de gaseificação e determina-se a profundidade expandida da coluna de sólidos mediante o uso de correlações experimentais extraídas da literatura. A figura 3.15 ilustra um esquema do algoritmo desenvolvido para o projeto.

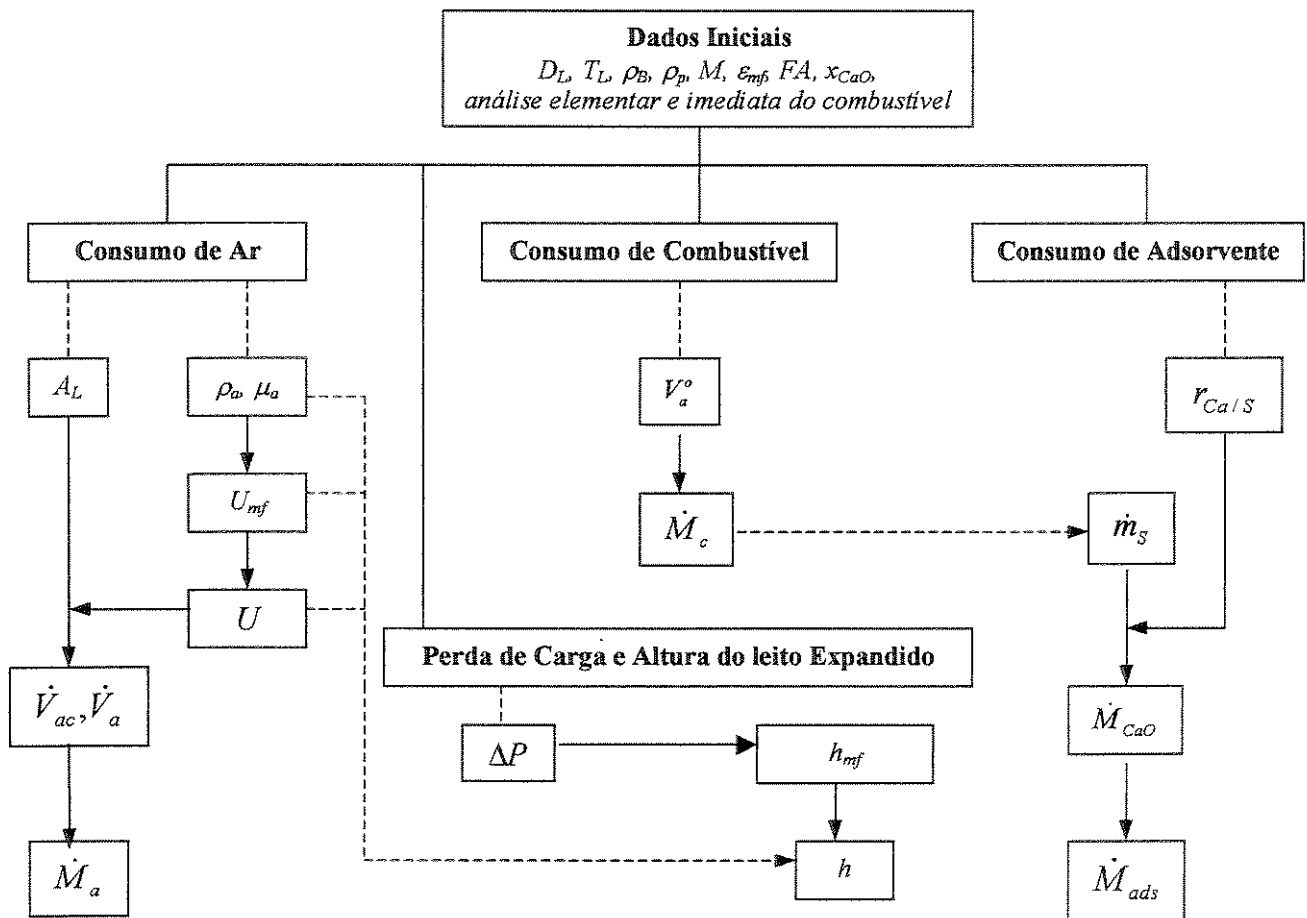


Figura 3.15 Algoritmo para o cálculo dos parâmetros operacionais do gaseificador.

3.5.1 Cálculo do consumo de ar gaseificante

O ar utilizado no processo da gaseificação deverá ser fornecido em uma quantidade que permita, por um lado, a oxidação parcial do carbono contido no carvão mineral, e por outro, a fluidização dos sólidos em regime borbulhante. A vazão de ar que atravessa a coluna de sólidos à temperatura do processo, pode ser calculada mediante o produto da área da seção transversal do leito e a velocidade superficial do ar, portanto:

$$\dot{V}_{ac} = A_L \cdot U \quad (3.20)$$

onde,

$\dot{V}_{ac}$: vazão de ar fluidizante à temperatura e pressão do leito, m³/s;

A_L : área da seção transversal do leito fluidizado, m²;

U : velocidade superficial do ar, m/s.

A partir do diâmetro do leito fluidizado (D_L), obtém-se o valor da área da seção transversal na zona de reação:

$$A_L = \frac{\pi \cdot (D_L)^2}{4} \quad (3.21)$$

O valor apropriado para U depende do conhecimento prévio da velocidade superficial de mínima fluidização e da velocidade terminal das partículas. Com base nisso, adota-se um fator de segurança que garanta a fluidização do leito e evite a elutriação das partículas fora do reator. Como o leito de partículas está constituído por uma mistura de sólidos com propriedades fluidodinâmicas um tanto diferentes, é conveniente estabelecer, para efeito de cálculo do projeto, as condições para a fluidização do material inerte, pois ao final, este é o sólido que mantém as suas propriedades físicas mais ou menos constantes.

Watkinson et al. (1983) e Watkinson et al. (1987) realizaram ensaios de gaseificação de carvão sub-betuminoso (Balmer Rejects), com teor de cinzas igual a 55,62% em base seca, e poder calorífico de 13,84 MJ/kg. A temperatura atingida no leito fluidizado foi de 760°C, empregando-se um fator de ar de 0,54. Mediante a realização de 3 ensaios prévios de gaseificação

com carvão mineral de Candiota, determinou-se uma temperatura média do leito aproximada de 780°C, utilizando um fator de ar real de 0,61. Calculou-se a densidade e a viscosidade do ar à pressão atmosférica e temperatura média do leito fluidizado e, aplicando as equações 3.13 a 3.15, determinou-se a velocidade superficial de mínima fluidização e a velocidade terminal das partículas de inerte. De acordo com Chatterjee (1995) e Watkinson (1983), utilizou-se uma relação U/U_{mf} na faixa de 3 a 4 para regime borbulhante.

A vazão de ar calculada pela equação 3.20, expressa-se em condição normal de temperatura e pressão mediante a seguinte relação:

$$\dot{V}_a = \dot{V}_{ac} \cdot \frac{(T_{L,N})}{(T_L)} \cdot \frac{(P_L)}{(P_{L,N})} \quad (3.22)$$

onde,

$\dot{V}_a$: vazão de ar fluidizante à condição normal de temperatura e pressão, Nm³/s;

$\dot{V}_{ac}$: vazão de ar fluidizante à temperatura e pressão do leito, m³/s;

$T_{L,N}$, T_L : Temperatura à condição normal e de operação do leito, respectivamente, K;

$P_{L,N}$, P_L : Pressão à condição normal e de operação do leito, respectivamente, kPa.

Finalmente, a descarga de ar utilizada no reator ($\dot{M}_a$) pode-se determinar como sendo:

$$\dot{M}_a = \dot{V}_a \cdot \rho_a \quad (3.23)$$

na qual, ρ_a , representa a densidade do ar nas condições normais de temperatura e pressão, kg/Nm³.

3.5.2 Cálculo do consumo de combustível sólido

A descarga de carvão mineral ($\dot{M}_c$) é determinada a partir do cálculo do volume de ar teoricamente necessário para a combustão total de uma unidade mássica de combustível, tendo

em conta adicionalmente, o fator de ar utilizado. Portanto, o consumo de combustível expressa-se como:

$$\dot{M}_c = \frac{\dot{V}_a}{[(FA)(V_a^o)]} \quad (3.24)$$

onde,

FA : fator de ar, adimensional;

V_a^o : volume de ar teoricamente necessário para a combustão total de uma unidade mássica de combustível, Nm³/kg.

O fator de ar representa a relação entre a quantidade real de combustível utilizada e a necessária pela reação estequiométrica. Sánchez (1997) apresentou a expressão matemática para calcular o valor de V_a^o como sendo:

$$V_a^o = (0,0889) \cdot [C' + 0,375 \cdot (S')] + [0,265 \cdot (H')] - 0,033 \cdot (O') \quad (3.25)$$

na qual, C' , S' , H' , e O' , representam as porcentagens mássicas dadas pela análise elementar na base de trabalho.

3.5.3 Cálculo do consumo de adsorvente

A remoção de H₂S mediante dolomita totalmente calcinada segue a seguinte reação de dessulfuração:



Nessa reação, um mol de CaO reage com um mol de H₂S, portanto a relação molar estequiométrica entre o adsorvente e o poluente é igual a um. Howard (1989), Goyal et al. (1990), e Norman et al. (1997) aconselharam e utilizaram razão molar Ca/S maior que um, na procura de obter um elevado rendimento na captura de enxofre gasoso. Na realidade, a reação da equação 3.26 fica influenciada por fenômenos de transferência de massa e calor, fato que exige a presença do adsorvente em quantidade superior à teórica.

Para determinar a quantidade necessária de adsorvente no processo de dessulfuração, precisa-se conhecer inicialmente o valor da descarga molar de enxofre alimentada no reator ($\dot{m}_S$).

A expressão que permite o seu cálculo é:

$$\dot{m}_S = \frac{\dot{M}_c \cdot x_{S,c}}{W_S} \quad (3.27)$$

onde,

$x_{S,c}$: fração mássica de enxofre contida no carvão, adimensional;

W_S : massa molecular do enxofre, kg/kmol.

A partir de uma razão molar Ca/S pré-estabelecida, a descarga molar de cálcio é:

$$\dot{m}_{Ca} = r_{Ca/S} \cdot \dot{m}_S \quad (3.28)$$

na qual,

$\dot{m}_{Ca}$: descarga molar de cálcio alimentada no reator, kmol/s;

$r_{Ca/S}$: razão molar cálcio/enxofre utilizada, adimensional.

Já que em um mol de CaO existe um mol de Ca, a descarga de CaO é igual a:

$$\dot{M}_{CaO} = \dot{m}_{Ca} \cdot W_{CaO} \quad (3.29)$$

onde,

$\dot{M}_{CaO}$: Descarga de óxido de cálcio no reator, kg/s

W_{CaO} : massa molecular do óxido de cálcio, kg/kmol

Finalmente, a descarga de adsorvente requerida ($\dot{M}_{ads.}$) fica definida mediante a seguinte expressão:

$$\dot{M}_{ads.} = \frac{\dot{M}_{CaO} \cdot}{x_{CaO,ads.}} \quad (3.30)$$

onde, $x_{CaO,ads.}$ representa a fração mássica de CaO na dolomita.

3.5.4 Cálculo da perda de carga e altura do leito expandido

A perda de carga experimentada pelo leito fluidizado no regime de fluidização corresponde, aproximadamente, ao peso dos sólidos dividido pela área da seção transversal do leito. Portanto,

$$\Delta P = \frac{M}{A_L} \quad (3.31)$$

Substituindo-se o valor de ΔP na equação 3.6, obtém-se a profundidade do leito na condição de fluidização incipiente. Geldart (1986) considera o valor de ε_{mf} como sendo igual à porosidade do leito fixo levemente empacotado (ε_f). Portanto, $h_{mf} = h_f$.

Finalmente, a altura do leito expandido (h) calcula-se mediante a equação 3.19.

3.6 Calibração e Adequação de Componentes do Sistema

O fornecimento de ar, combustível sólido e adsorvente realiza-se mediante dispositivos que permitem dosificar a quantidade requerida para cada condição de operação. Portanto, uma devida calibração desses equipamentos deverá ser feita com o propósito de assegurar a representatibilidade nas medições experimentais. Além disso, é importante realizar a devida adequação do sistema para a análise do gás produto.

3.6.1 Alimentação de sólidos

Para realizar os ensaios de gaseificação é imprescindível o conhecimento da taxa de alimentação a ser utilizada em cada operação.

Quando se trabalha com o conjunto rosca dosificadora e motovariador de velocidade, existe a possibilidade de se determinar a quantidade de combustível que a rosca fornece para cada velocidade de rotação. O procedimento para estimar a relação entre as duas variáveis é feito nas

condições a frio, pelo que o valor da descarga de combustível considera-se somente como quantidade aproximada em termos de condições reais de operação do gaseificador.

Para a calibração da rosca sem-fim mediram-se os seguintes parâmetros:

- **Massa do carvão :** a massa das porções de carvão mineral fornecida pela rosca dosificadora foi medida com a balança referida no item 3.1.1, utilizando-se um balde de 8 litros de capacidade para a sua coleta;
- **Tempo:** o tempo de descarga da massa coletada no balde foi determinada com cronômetro digital marca CASIO, modelo HS-20 e precisão de 0,01 segundos;
- **Velocidade de rotação da rosca:** a velocidade da rosca dosificadora foi determinada a partir do número de voltas/minuto do seu eixo.

O procedimento de calibração foi simples e consistiu em quantificar o material descarregado pela rosca em um período de tempo determinado. Tal procedimento repetiu-se para cada velocidade de rotação da rosca. Com base em resultados preliminares obtidos na seção 3.5, realizaram-se medições de descarga para a calibração em uma faixa aproximada de 7 a 18 kg/h, correspondendo a velocidades de rotação da rosca entre 0,3 e 0,85 r.p.m, respectivamente. Experimentos preliminares de alimentação com adição de dolomita no silo em relação molar Ca/S na faixa de 1 a 4, mostraram valores muito próximos aos obtidos utilizando somente carvão mineral. O resultado da calibração é mostrado na figura 3.16. Observa-se uma tendência linear e crescente da taxa de alimentação de combustível com o aumento da velocidade de rotação da rosca dosificadora.

Realizou-se uma determinação preliminar da incerteza na medição experimental da descarga dos sólidos. Segundo Beckwith et al. (1982), o cálculo da incerteza representa a melhor estimativa da magnitude do erro desconhecido. A metodologia utilizada para o seu cálculo apresenta-se a seguir:

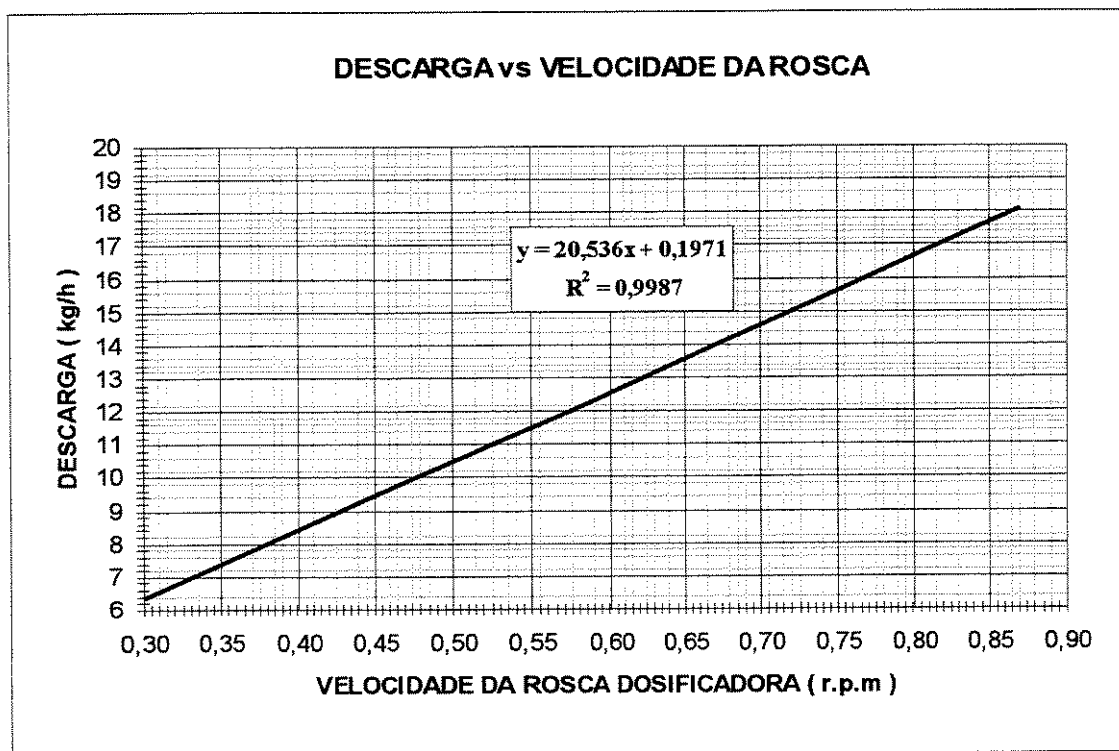


Figura 3.16. Curva de calibração para a descarga dos sólidos.

1. Procura-se a função que relaciona a taxa de alimentação de combustível com as variáveis que a influenciam. Neste caso tem-se:

$$\dot{M}_s = (20,536)n + 0,1971 \quad (3.32)$$

onde,

$\dot{M}_s$: Descarga de sólidos fornecida pela rosca dosificadora, kg/h;

n : Velocidade de rotação da rosca dosificadora, r.p.m.

2. Calcula-se a incerteza máxima total da função anterior em relação à velocidade de rotação da rosca, pela seguinte equação:

$$I_{\dot{M}_s} = \left[\left(\frac{\partial \dot{M}_s}{\partial n} \right)^2 \cdot i_n^2 \right]^{0,5} \quad (3.33)$$

na qual,

i_n : incerteza individual na medição da velocidade da rosca, r.p.m.

3. Determina-se i_n a partir da seguinte equação:

$$i_n = \left[\left(\frac{\partial n}{\partial N} \right)^2 i_N^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)^2 i_t^2 \right]^{0,5} \quad (3.34)$$

onde,

i_N , é a incerteza individual na medição do número de voltas da rosca, r.p.m.;

i_t , é a incerteza individual na medição do tempo gasto para o número medido de voltas da rosca, min ;

nas derivadas parciais da equação 3.34, N , representa o número de voltas medidas, e t , o tempo gasto para completá-las. Além,

$$\frac{\partial n}{\partial N} = \frac{1}{t} \quad \text{e} \quad \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{N}{t^2}$$

Da análise sobre as expressões anteriores, o maior valor para $I_{\dot{M}_s}$ obtém-se considerando $N = 1$. O tempo gasto para dar uma volta (t) na descarga de sólidos, durante o experimento, foi calculado fixando-se um valor limite aproximado de 20 kg/h ($\cong 0.9$ r.p.m.),.

Devido ao fato de que utilizou-se uma indicação de 0,003 m de largura no ponto tomado para sinalizar o início e fim da volta da rosca dosificadora, a incerteza na medição de i_n foi de $\pm 0,008$ voltas, para a polia com 0,12 m de diâmetro.

Com a substituição dos valores correspondentes nas equações 3.34 e 3.33, obteve-se um valor máximo de incerteza experimental para $I_{\dot{M}_s}$ de $\pm 0,148$ kg/h. Em termos de incerteza percentual o resultado anterior equivale a 0,792 %.

3.6.2 Fornecimento de ar

A placa orifício descrita no item 3.4.4 permitiu determinar a vazão de ar utilizada pelo gaseificador. O dispositivo foi previamente calibrado à temperatura normal de operação (70°C) no trabalho apresentado por Olivares (1996). A curva de pressão diferencial no instrumento com relação à vazão de ar apresenta-se na figura 3.17.

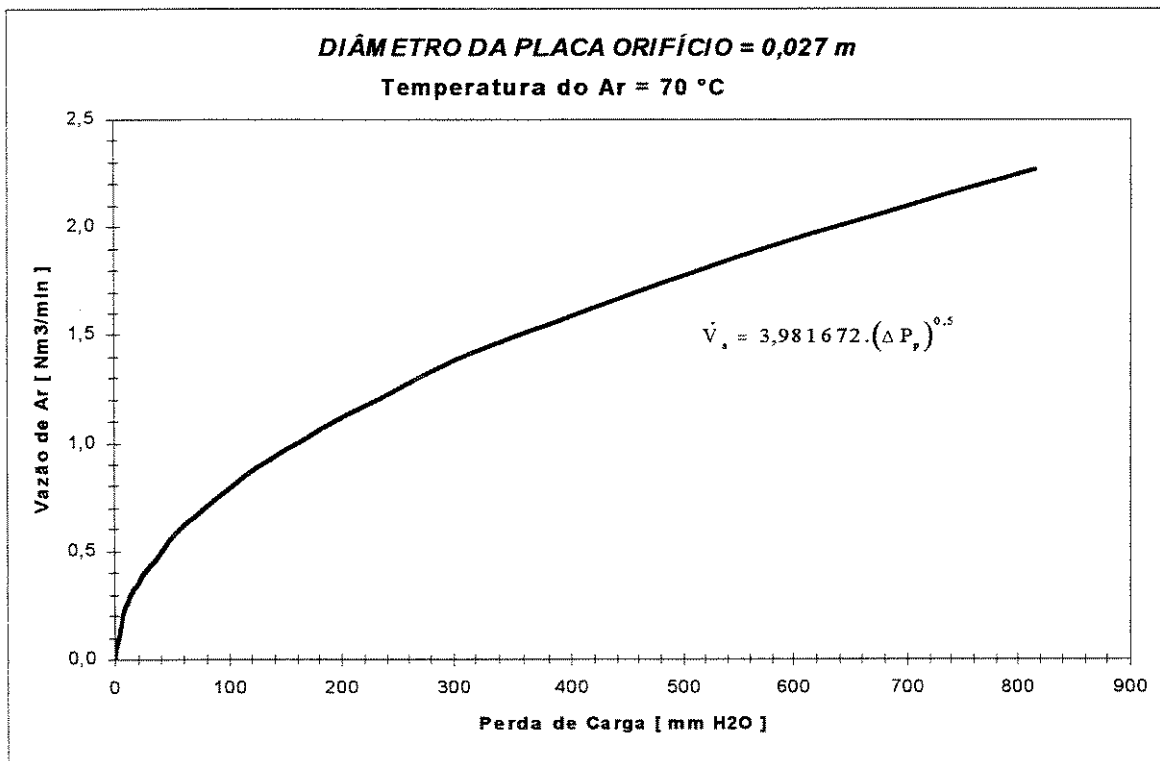


Figura 3.17 Curva de calibração da placa orifício

3.6.3 Condicionamento para a análise do gás produto

No item 3.4.6 descreveu-se o equipamento utilizado para a coleta da amostra e a realização da análise do gás combustível proveniente do gaseificador. De acordo com Ciola (1985), o detetor tipo DCT baseia-se na propriedade de os corpos quentes perderem calor, com uma velocidade que depende da condutividade térmica dos gases envolventes e de sua composição. Portanto, a perda de calor pode ser usada para a detecção.

Nos detetores atuais, empregam-se como corpos quentes (sensores), dois ou quatro filamentos de Pt, W, Ni e W-Pt aquecidos por uma corrente elétrica estabilizada e dispostos em oposição em uma ponte de Wheatstone. Os filamentos estão dentro de um bloco metálico termostatizado.

Neste tipo de detetor, a temperatura do filamento é determinada pelo equilíbrio entre a potência elétrica imposta ao filamento e a potência térmica perdida por condutividade ao gás envolvente. Com um gás de arraste puro escoando através do detetor, a perda térmica é constante, como também, a temperatura do filamento. Se a composição do gás muda, por exemplo, quando há passagem de uma mistura do gás de arraste mais um dos componentes de uma amostra, a temperatura do filamento se altera, causando uma correspondente mudança em sua resistência elétrica. Esta mudança de resistência é medida pela ponte de Wheatstone, sendo monitorada graficamente em um registrador potenciométrico.

A resposta, R dos detetores DCT pode representar-se pela equação simplificada:

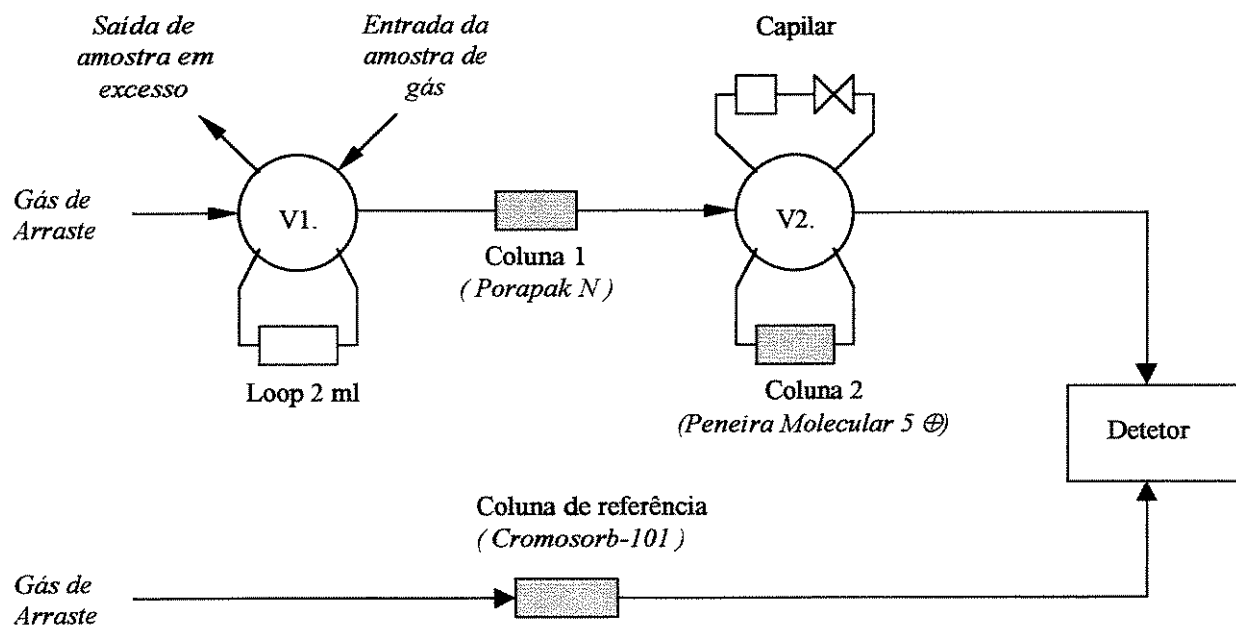
$$R = \frac{K I^2 R_f}{F} \cdot \left(\frac{\lambda_g - \lambda_i}{\lambda_g} \right) (T_f - T_b) \quad (3.35)$$

na qual, K é a constante da célula que depende da sua geometria; I , a corrente que alimenta os filamentos; R_f , a resistência do filamento; λ_g , a condutividade térmica do gás de arraste à temperatura do bloco do detetor, T_b ; λ_i , a condutividade térmica da substância; T_f , a temperatura do filamento; F , a vazão do gás de arraste. Portanto verifica-se que a resposta sofre as seguintes características:

- Aumenta com a diminuição da temperatura do bloco.
- Aumenta com o aumento da resistência do filamento.
- Aumenta com a corrente I , o que acrescenta a resistência R_f .
- Diminui com o aumento da vazão do gás de arraste.

Utilizou-se hidrogênio e argônio como gases de arraste, para quantificar a composição de H_2S e H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , respectivamente. Assim mesmo, definiram-se para cada

situação de análise, os valores de I , F , T_b , e temperatura das colunas, que permitiram obter uma magnitude satisfatória na resposta de detecção em um tempo moderadamente curto. Na determinação de tais valores utilizou-se o arranjo de colunas de detecção e referência mostrado pela figura 3.18.



V1 : Válvula de injeção ; V2 : Válvula seletora de coluna

Figura 3.18 Arranjo das colunas de separação e referência no cromatógrafo

As colunas foram ligadas ao detector por meio de válvula de seis vias que permite, em uma das posições, que o gás atravessasse as duas colunas, e na outra posição, apenas a coluna 1. Adicionalmente o dispositivo dispõe de uma válvula de agulha para compensar a perda de pressão da coluna 2.

O comprimento das colunas foi ajustado para que, enquanto componentes mais leves como o O_2 , N_2 , CH_4 , e CO atravessassem as duas colunas, o CO_2 ainda esteja atravessando a coluna 1. Deste modo, logo após o CO deixar a coluna 2, isola-se esta coluna invertendo-se a válvula, ficando portanto, o detector ligado diretamente à coluna 1. A detecção do H_2S realizou-se mantendo a válvula na posição da coluna Porapak N. As condições de operação para a análise do gás combustível no cromatógrafo resumem-se na tabela 3.8.

Tabela 3.8 Condições de operação para a análise do gás produzido

GÁS DE ARRASTE	PRESSÃO NA LINHA (kPa)	VAZÃO (ml/min)	TEMPERATURA DO BLOCO DETETOR (°C)	TEMPERATURA DA COLUNA (°C)	CORRENTE NO FILAMENTO (mA)
Hidrogênio	608	30	110	150	200
Argônio	608	30	100	35	70

No procedimento de calibração do cromatógrafo utilizaram-se dois cilindros de gás padrão fornecidos pela companhia WHITE MARTINS. A composição de cada cilindro, apresentada na tabela 3.9, possui uma incerteza percentual de $\pm 0.5\%$, segundo análise cromatográfica reportada pelo fabricante.

Tabela 3.9 Composição volumétrica do gás padrão

GÁS DE ARRASTE	COMPOSTOS NO GÁS PADRÃO	CONCENTRAÇÃO VOLUMÉTRICA (%)
Hidrogênio	N ₂	99,060
	H ₂ S	0,0940
Argônio	H ₂	70,50
	CH ₄	9,90
	CO	9,70
	CO ₂	9,90

Obs: O₂ e N₂ foram calibrados com ar atmosférico (79% N₂, 21% O₂)

Antes de iniciar a calibração, as colunas do cromatógrafo foram aquecidas eletricamente, a temperaturas especificadas por determinado tempo. As condições de condicionamento, sugeridas pelo fabricante, apresentam-se na tabela 3.10. O procedimento anteriormente referido permite resolver problemas de identificação de picos de concentração, devido à possível sobreposição nos tempos de retenção dos compostos analisados.

Tabela 3.10 Condições para a adequação das colunas cromatográficas

COLUNA	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)
Peneira Molecular 5 ⊕	250	8
Porapak N	170	6
Cromosorb-101	170	6

A metodologia de calibração consistiu na realização de análises cromatográficas do gás padrão antes de cada experimento de gaseificação. Comprovou-se a repetibilidade dos valores obtidos na faixa de incerteza percentual fixada pelo fabricante ($\pm 0.5\%$).

Para a quantificação da concentração de cada composto no gás combustível, foi utilizado no integrador CG-300 um fator multiplicativo sobre a área do pico registrado. Tal fator representa o valor da concentração do composto padrão dividido pela área do pico obtida no procedimento de calibração. Considerou-se uma resposta linear com relação ao sinal elétrico emitido pelo detetor.

Capítulo 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Após a montagem do equipamento e a adequação dos componentes do sistema de gaseificação, foram planejados e executados os ensaios experimentais. Tais ensaios permitiram obter, nas condições reais de trabalho, o valor de cada uma das variáveis envolvidas no processo. No presente capítulo descrevem-se os passos necessários para a posta em marcha do equipamento, a sua operação e a obtenção dos dados experimentais. Além, detalham-se algumas das características mais importantes do sistema, observadas durante a realização dos ensaios.

4.1 Planejamento do Experimento

Os ensaios experimentais foram realizados em duas etapas. Na primeira (etapa "A") programaram-se 3 ensaios de gaseificação utilizando somente carvão mineral e na segunda, (etapa "B") foram executados 4 experimentos utilizando a mistura carvão-dolomita. As variáveis de operação fixadas em cada fase foram:

- Vazão de ar (etapa "A" e "B").
- Descarga de carvão mineral (etapa "A" e "B").
- Relação cálcio/enxofre utilizada na descarga da mistura carvão-dolomita (etapa "B").

O diagrama de fluxo levado a cabo para a realização dos ensaios experimentais ilustra-se na figura 4.1. Inicialmente, com a execução da etapa "A", foi determinado o valor do fator de ar que

produz o gás combustível com maior poder calorífico dentro da faixa de interesse (0,45-0,65). Esse fator de ar manteve-se nos ensaios realizados na etapa "B", onde foram utilizadas 4 diferentes relações molares cálcio/enxofre, com o propósito de estabelecer o efeito da adição do adsorvente na remoção do H_2S .

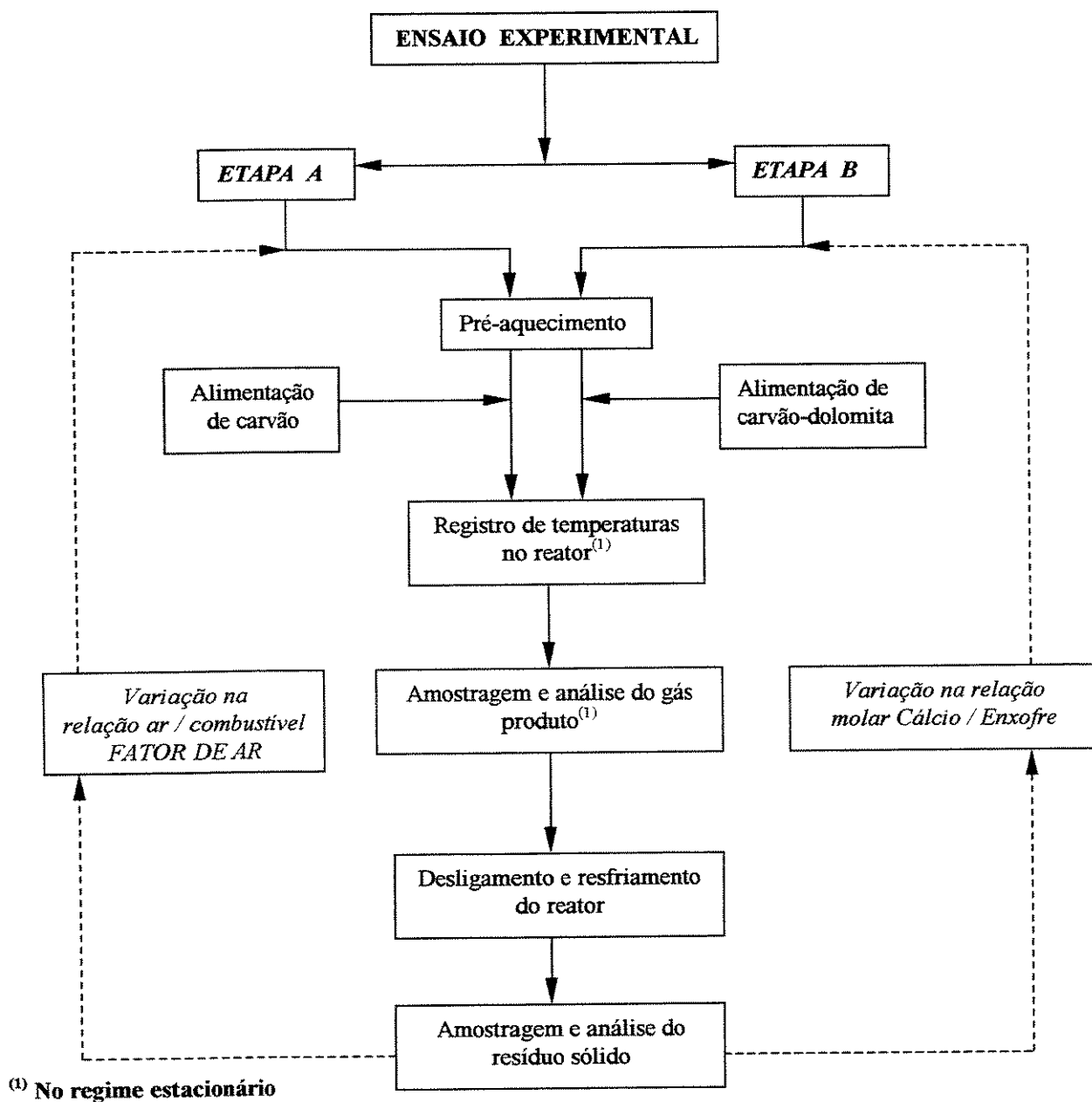


Figura 4.1 Diagrama de fluxo dos ensaios experimentais

4.2 Execução dos Ensaios de Gaseificação

Na realização de cada ensaio de gaseificação seguiram-se os passos: preparação do experimento, ignição do sistema e pré-aquecimento do reator, alimentação de combustível sólido, coleta e análise do gás e, por último, o desligamento do sistema. Os dados de operação registrados durante o funcionamento do equipamento de gaseificação são apresentados no anexo do presente trabalho.

4.2.1 Preparação do experimento

O primeiro passo antes da execução de um experimento consiste na pesagem (tara) do coletor de cinzas. O coletor deverá logo ser posicionamento no equipamento de gaseificação.

Para ensaios na etapa "A", efetua-se o enchimento do silo superior com carvão mineral e do silo inferior com alumina, registrando-se a massa colocada em cada um deles. Para a etapa "B", o silo superior é ocupado com a mistura carvão-dolomita na relação molar cálcio-enxofre de interesse. É importante verificar a perfeita vedação das tampas dos silos para evitar vazamento de gás durante a operação.

Abre-se o registro dos botijões de GLP na quantidade necessária que garanta uma pressão na linha de transporte maior o igual a 2 kgf/cm^2 . Isto porque a partir de experiências preliminares foi observado um problema de funcionamento do "flare" (desligamentos espontâneos) quando utilizada uma pressão menor à indicada.

Permite-se o enchimento do tanque de água no lavador de gases mediante a abertura do registro localizado na linha proveniente do reservatório. Simultaneamente a esta operação, verifica-se o ramo de descarte do líquido residual esteja posicionado no local indicado para a sua evacuação e que a válvula do dispositivo aspersor esteja totalmente aberta. É necessário além, abrir o registro do "by-pass" instalado no subsistema e verificar a presença de água na linha de sucção, com o propósito de evitar o fenômeno da cavitação e facilitar, portanto, a partida da

bomba. Após ligada a bomba, ajusta-se uma pressão de trabalho igual a 2 kgf/cm² no manômetro localizado no ramo de saída, mediante o gradual fechamento da válvula do "*by-pass*". A vazão fornecida pela bomba para a configuração instalada foi obtida com medições prévias utilizando o método volumétrico. Determinou-se um valor próximo de 6 l/min à pressão anteriormente indicada.

O passo seguinte consiste na ligação do termômetro digital para a verificação da operação do "*flare*". Antes de acionar-se a botoeira localizada no transformador de ignição, a linha do "*flare*" deve estar a uma pressão de 0,5 kgf/cm² para facilitar a partida desse dispositivo.

Verifica-se que a válvula do *by-pass* na linha de transporte do ar esteja totalmente aberta, e que o registro principal de fornecimento ao reator esteja totalmente fechado. Liga-se o compressor.

No subsistema de amostragem e análise do gás combustível, liga-se o fornecimento de gás de arraste (hidrogênio) ao cromatógrafo à pressão de 6 bar. Após esta operação, procede-se ao ajuste tanto da vazão do gás de arraste (30 l/min) quanto do zero no amperímetro do cromatógrafo. Uma vez ligado o aparelho, regula-se a temperatura da coluna e do detetor nas condições apropriadas para a análise do gás combustível. O cromatógrafo precisa, no mínimo, de uma hora para a sua estabilização, a fim de garantir a atenuação de ruído e portanto, obter-se uma resposta confiável do sinal registrado pelo integrador.

Logo após, liga-se a circulação de água de resfriamento na rosca alimentadora a uma vazão aproximada de 35 l/min, mediante a abertura total do registro correspondente. Por último, inicia-se o programa de aquisição de dados, que permite mostrar e gravar em tempo real o comportamento das temperaturas registradas pelos termopares ligados ao sistema de gaseificação.

4.2.2 Ignição do sistema e pré-aquecimento do reator

Antes da partida do sistema, é necessário tanto abrir totalmente a válvula de ar primário quanto fechar a de ar secundário. Igualmente deve-se abrir a válvula de alívio de pressão do pré-aquecedor, com o propósito de evitar sobre-pressões que não possibilitem a ignição do dispositivo.

Ajusta-se uma pressão de $1,5 \text{ kgf/cm}^2$ e uma vazão de $3,3 \text{ l/min}$ na linha de GLP que alimenta diretamente o pré-aquecedor. A seguir, provoca-se, na linha de ar, uma pressão na placa orifício de $0,003 \text{ m}$ coluna de água ($2,9 \times 10^{-4} \text{ bar}$).

Procede-se posteriormente à ligação na força elétrica do sistema de auto-ignição e ao acionamento do botão de partida. Após aproximadamente um minuto gera-se automaticamente a faísca na vela de ignição que dá início ao pré-aquecimento do reator. Logo depois da partida do dispositivo, deve-se aumentar rapidamente a pressão na linha de GLP até atingir 2 kgf/cm^2 , abrindo, simultaneamente, o registro principal do ar até a posição totalmente aberta. Mediante o fechamento gradual da válvula do “*by-pass*” na linha de ar, deve-se ajustar uma pressão estática maior que de $0,16 \text{ m Hg}$ ($0,210 \text{ bar}$). Com isto possibilita-se o fechamento, igualmente gradual, da válvula de alívio de pressão do pré-aquecedor.

Monitora-se a temperatura do plenum até atingir $750 \text{ }^\circ\text{C}$, momento a partir do qual ajusta-se tanto a vazão de GLP em $4,6 \text{ l/min}$ quanto a pressão diferencial na placa orifício no valor de $0,03 \text{ m}$ coluna de água ($2,9 \times 10^{-3} \text{ bar}$), abrindo-se mais o registro de ar secundário.

Quando a temperatura da zona inferior do reator atingir $300 \text{ }^\circ\text{C}$, leva-se a cabo o fornecimento gradual da alumina acionando o mecanismo moto-redutor da rosca alimentadora. Este procedimento vai acompanhado pela observação do aumento da pressão estática na base do leito fixo em formação. O estado de fluidização verifica-se mediante o surgimento de flutuações permanentes na medida da pressão do leito, ao redor de um valor muito próximo ao correspondente à carga estática de alumina no reator.

4.2.3 Alimentação do combustível sólido

Quando a temperatura da zona do leito fluidizado atingir aproximadamente 450 °C, aciona-se a rosca dosificadora de combustível na mínima revolução permitida pelo controlador eletrônico de velocidade. Nesta condição, a temperatura do leito deverá subir continuamente devido à operação do reator muito próxima ao regime de combustão.

Assim que a temperatura do leito fluidizado atinge aproximadamente 600°C, desliga-se o pré-aquecedor mediante a supressão da força elétrica do dispositivo de ignição. A temperatura do leito fluidizado deverá continuar aumentando até aproximadamente 800°C, ou até quando o equilíbrio térmico do sistema seja estabelecido. Neste estado e com base na curva de calibração do mecanismo dosificador, inicia-se a alimentação do carvão mineral (etapa "A"), ou da mistura carvão-dolomita (etapa "B") na quantidade estabelecida para a gaseificação. Devido que o aumento na taxa de alimentação de combustível incentiva a presença de reações de redução, acontece uma diminuição na temperatura do leito fluidizado. Mediante a verificação da estabilização da temperatura na zona de gaseificação determina-se o estado de regime permanente, fato que possibilita a realização da análise do gás de carvão.

4.2.4 Amostragem e análise do gás combustível

A amostragem do gás de carvão foi feita em duas etapas subsequentes. Na primeira obrigou-se a passagem do gás diretamente no cromatógrafo para a determinação do H_2S . Na segunda, o gás de processo, armazenado em sacos de plástico, foi injetado no cromatógrafo para a análise dos compostos H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO e CO_2 . Cada amostra foi coletada no saco plástico quase ao mesmo tempo que uma porção do gás combustível era injetada diretamente no cromatógrafo para a correspondente análise do H_2S . Realizaram-se em média de 2 a 4 amostras em cada ensaio de gaseificação, fazendo-se uma coleta a cada 12 minutos aproximadamente. A análise das amostras coletadas foi feita no menor tempo possível, com o propósito de minimizar alterações na composição original do gás. Em todos os casos, o tempo entre a coleta e a análise da amostra não foi superior a 3 horas.

As condições de operação do cromatógrafo para a análise do gás combustível foram descritas no item 3.6.3. Na análise de H_2S utiliza-se hidrogênio como gás de arraste e para os outros compostos emprega-se argônio.

A coleta das amostras realiza-se com a bomba de vácuo localizada na linha, a qual obriga a passagem do gás pela filtragem prévia antes de seu ingresso no cromatógrafo. Ao iniciar a tomada da amostra, é necessário purgar a linha de coleta por aproximadamente um minuto para garantir uma análise representativa das condições de gaseificação.

4.2.5 Desligamento do sistema de gaseificação

Após feita a análise e a coleta das amostras de gás de carvão, procede-se o desligamento do equipamento. Os passos necessários para esta operação são descritos a seguir.

Inicialmente suprime-se a alimentação de combustível mediante a parada das roscas dosificadoras e alimentadoras. Devido ao aumento espontâneo na relação ar/combustível, espera-se um rápido incremento na temperatura da zona do leito fluidizado, pois o sistema passa ao regime de combustão. Esta resposta na temperatura deverá ser controlada diminuindo-se gradualmente a vazão de ar fluidizante até o estado de leito fixo. Para isto deverá ser fechada a válvula de ar secundário. Em seguida evita-se a passagem de ar pelo reator, mediante o fechamento total do registro principal e a abertura simultânea do “*bypass*” localizado na linha.

Desliga-se o compressor e fecham-se os registros dos botijões de GLP utilizados. Por motivos de segurança, o “*flare*” deverá continuar funcionando até ser evacuado todo o GLP contido na linha de transporte, depois do que são fechados todos os registros localizados nela.

Ordena-se ao programa de aquisição de dados deixar de registrar mais dados de temperatura. Igualmente, desliga-se a bomba do subsistema lavador de gás e suprime-se o fornecimento de água, fechando-se a válvula correspondente.

Somente quando a temperatura da zona do leito for inferior a 500 °C, pode-se fechar o registro regulador da descarga de água para o resfriamento da rosca alimentadora.

4.2.6 Remoção e coleta dos resíduos sólidos

O último passo de cada ensaio consiste na remoção dos resíduos sólidos do reator através da inspeção localizada na parte inferior do leito (figura 3.3). Logo após, abrem-se as tampas dos silos superior e inferior para proceder a retirada e pesagem do material combustível não utilizado pelo processo.

O coletor de cinzas deverá ser desligado do equipamento para a sua pesagem na balança descrita no item 3.1.1. Em seguida, coleta-se uma amostra das cinzas residuais e descarrega-se o resto ao recipiente apropriado para o seu descarte. No presente trabalho, as amostras de cinzas coletadas foram levadas aos laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP, onde realizaram-se análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Por segurança, no procedimento de retirada de resíduos do reator, deve-se esperar que a temperatura do leito desça abaixo de 50°C. Abre-se a inspeção da parte inferior do reator e coleta-se o resíduo no recipiente adequado para a posterior pesagem. Uma vez retirado todo o material sólido, posiciona-se novamente a tampa de inspeção.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir dos sete ensaios de gaseificação em leito fluidizado, realizados com carvão mineral de Candiota.

A discussão dos resultados desenvolveu-se em dois grupos, definidos estes, de acordo com as etapas do experimento. No primeiro, correspondente à etapa "A", analisou-se tanto o comportamento da composição do gás combustível e o seu poder calorífico, quanto a eficiência do gaseificador com relação ao fator de ar utilizado no processo (itens 5.1 e 5.2, respectivamente); no segundo, discutiram-se os aspectos relacionados com o rendimento de remoção de H_2S , quando adicionada dolomita ao reator durante a etapa "B".

5.1 Composição e Poder Calorífico do Gás Combustível Produzido

A composição volumétrica média dos compostos combustíveis presentes no gás produzido é apresentada na figura 5.1. Observa-se que o valor da concentração de CH_4 , CO e H_2 , em base seca, difere de um composto para outro, de acordo com a variação do fator de ar na faixa de interesse. Enquanto que as porcentagens volumétricas de CO e CH_4 apresentaram tendência para um valor máximo em torno de um fator de ar igual a 0,52, o H_2 diminuiu gradualmente.

O comportamento obtido nas concentrações dos compostos combustíveis explica-se pelo desenvolvimento do fenômeno da gaseificação. Quando foi utilizado um fator de ar suficientemente baixo para o tipo de combustível analisado, os gases combustíveis não lograram

desprender-se totalmente da partícula sólida, seja pela insuficiente temperatura para se formarem na etapa de volatilização e redução, e/ou pelo tempo de residência muito curto na interação sólido-gás. Para o caso específico do CO, o fato de ter-se incrementado o fator de ar até um valor de 0,6, levou o oxigênio a consumir parte do CO formado, a uma taxa maior do que a reação de Boudouard (equação 2.2) e/ou a reação Carbono-Água (equação 2.3) poderiam gerar com ajuda da elevação da temperatura do leito. O comportamento da concentração de CH₄, pode-se explicar pelo mesmo efeito acontecido no CO, mas com uma rapidez de variação menor, devido à forte dependência da formação do metano com relação ao teor de matéria volátil contida no carvão, especialmente em processos desenvolvidos a baixa pressão ou atmosféricos.

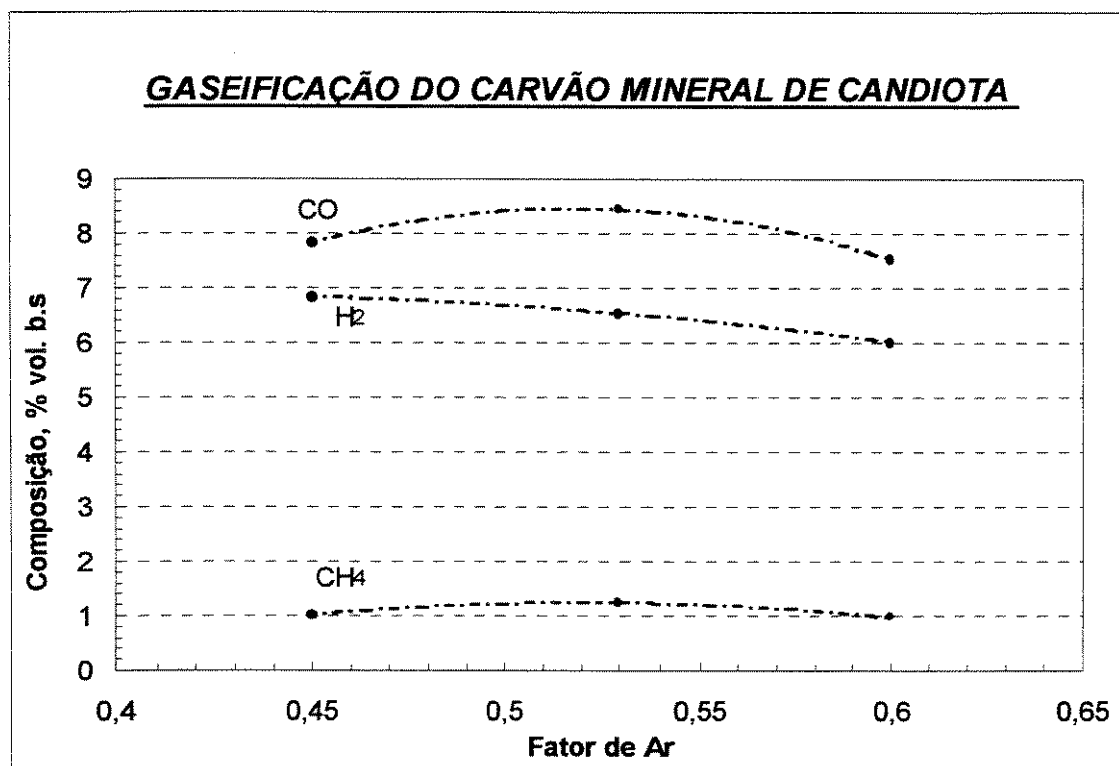


Figura 5.1. Composição dos gases combustíveis com relação ao fator de ar.

A diferença do discutido anteriormente, no caso do H₂ não foi observado um ponto máximo de concentração na faixa do fator de ar analisada. Porém, os resultados mostraram a tendência para apresentar-se dito ponto em um fator de ar perto de 0,45.

Da literatura, Tomeckzek et al (1987) e Watkinson et al. (1983) desenvolveram suas pesquisas sob condições mais ou menos similares ao do presente trabalho, com as quais fizeram-se as comparações de concentração dos gases combustíveis. A figura 5.2 ilustra os resultados médios para um fator de ar na faixa de 0,4 até 0,6.

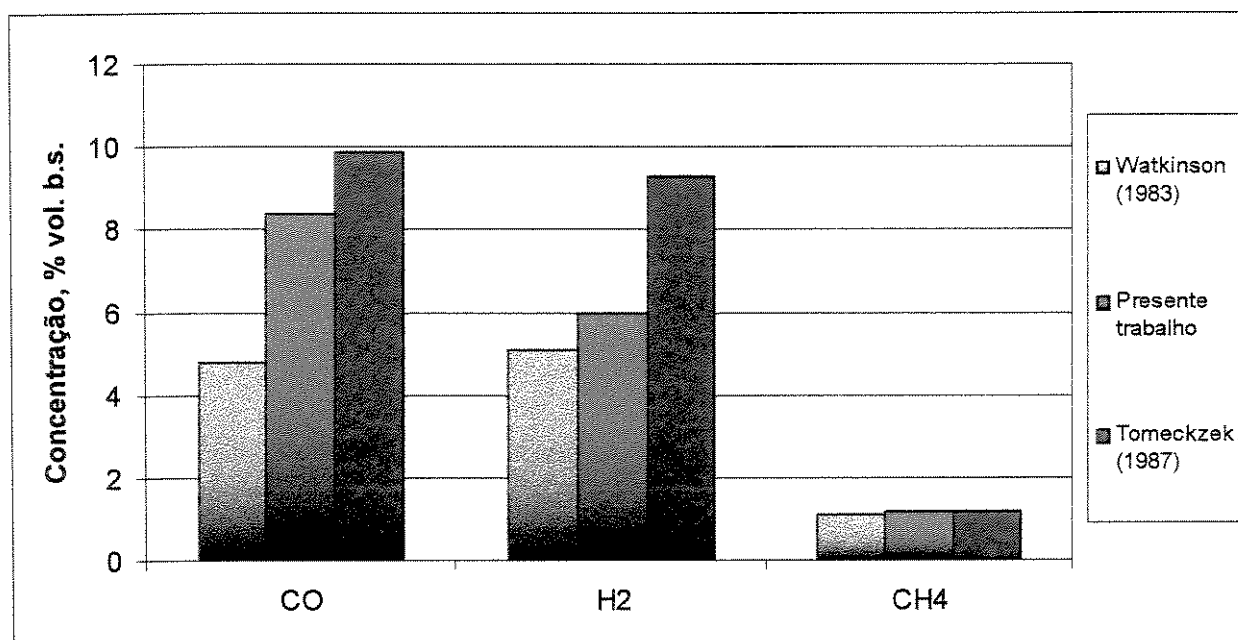


Figura 5.2 Comparação da composição dos gases combustíveis com outros autores.

Embora as quantidades absolutas de concentração dos gases combustíveis obtidas no presente trabalho difiram até em um 70%, é igualmente evidente que a razão $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ está ao redor de 1,3, frente ao valor de aproximadamente 1,0 obtida pelos autores citados. Segundo Watkinson et al. (1987), as diferenças nesta razão poderiam ser atribuídas à ausência das condições apropriadas para o equilíbrio termodinâmico da reação Shift (equação 2.7).

Com o propósito de contribuir na verificação do resultado experimental obtido, foi adotado o modelo matemático simples apresentado por Watkinson et al. (1987), onde resolve-se um sistema não linear de sete equações e sete incógnitas a partir do balanço de massa de cada elemento, a lei de Dalton e o equilíbrio químico das reações Shift e da reação Metano-Água (equação 2.10). Portanto, formulou-se o seguinte sistema de equações :

$$(2.y_{CH_4} + y_{H_2} + y_{H_2O})\bar{n} = \bar{n}_{H_2,F} \quad (5.1)$$

$$\left(\frac{y_{CO_2}}{2} + y_{CO_2} + \frac{y_{H_2O}}{2}\right)\bar{n} = \bar{n}_{O_2,F} \quad (5.2)$$

$$(y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2})\bar{n} = X \bar{n}_{C,F} \quad (5.3)$$

$$\bar{n}.y_{N_2} = \bar{n}_{N_2,F} \quad (5.4)$$

$$y_{CO} + y_{CO_2} + y_{H_2} + y_{H_2O} + y_{N_2} + y_{CH_4} = 1 \quad (5.5)$$

$$K_1 \cdot [(y_{CO})(y_{H_2O})] - [(y_{H_2})(y_{CO_2})] = 0 \quad (5.6)$$

$$K_2 \cdot [(y_{CO})(y_{H_2})^3 \cdot P_L^2] - [(y_{CH_4})(y_{H_2O})] = 0 \quad (5.7)$$

com,

$$K_1 = 0,0265 \cdot e^{\left(\frac{3965}{T_L}\right)} \quad \text{e} \quad K_2 = 6,538 \cdot 10^{-18} \cdot e^{\left(\frac{27020}{T_L}\right)}$$

onde,

y_{CO} , y_{CO_2} , y_{H_2} , y_{H_2O} , y_{N_2} , y_{CH_4} , representam respectivamente as frações molares de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, vapor de água, nitrogênio e metano, no gás produzido; $\bar{n}_{H_2,F}$, $\bar{n}_{O_2,F}$, $\bar{n}_{C,F}$, $\bar{n}_{N_2,F}$, correspondem às descargas molares de hidrogênio, oxigênio, carbono e nitrogênio fornecidas ao reator, respectivamente; $\bar{n}$, a descarga molar de gás produzido; X , a fração convertida de carbono, expressada de acordo com Chatterjee (1995) mediante a seguinte equação:

$$X = \frac{\dot{M}_c \cdot x_{C,c} - \dot{M}_r \cdot x_{C,r}}{\dot{M}_c \cdot x_{C,c}} \quad (5.8)$$

na qual, $\dot{M}_c$ e $\dot{M}_r$ são as descargas de carvão e do resíduo sólido, respectivamente; $x_{C,c}$ e $x_{C,r}$, as frações mássicas de carbono contidas no carvão alimentado e no resíduo sólido. T_L e P_L a temperatura média e pressão absoluta do leito fluidizado; K_1 , e K_2 , as constantes de equilíbrio químico para as reações Shift e Metano-Água, respectivamente.

Substituindo-se os dados experimentais correspondentes para cada ensaio nas equações 5.1 a 5.8, foi determinada uma razão molar CO/H₂ perto de 1,2, utilizando o programa Mathcad-

versão 8. O resultado obtido, portanto, apresentou boa concordância com as razões CO/H_2 apresentadas na figura 5.2.

Por outro lado, o poder calorífico inferior do gás produzido (PCI_G) apresentou um comportamento diretamente relacionado com as variações na composição volumétrica dos componentes combustíveis. A medida que estes compostos atingem as máximas concentrações, o poder calorífico inferior tenderá igualmente a incrementar-se, seguindo a expressão apresentada por Sánchez (1994):

$$PCI_G = 0,126.C_{CO} + 0,358.C_{CH_4} + 0,108.C_{H_2} \quad \text{MJ/Nm}^3 \quad (5.9)$$

onde, C_{CO} , C_{CH_4} , C_{H_2} , representam as concentrações volumétricas de monóxido de carbono, metano e hidrogênio no gás produzido, medidas experimentalmente em porcentagens. A figura 5.3 ilustra os resultados médios obtidos.

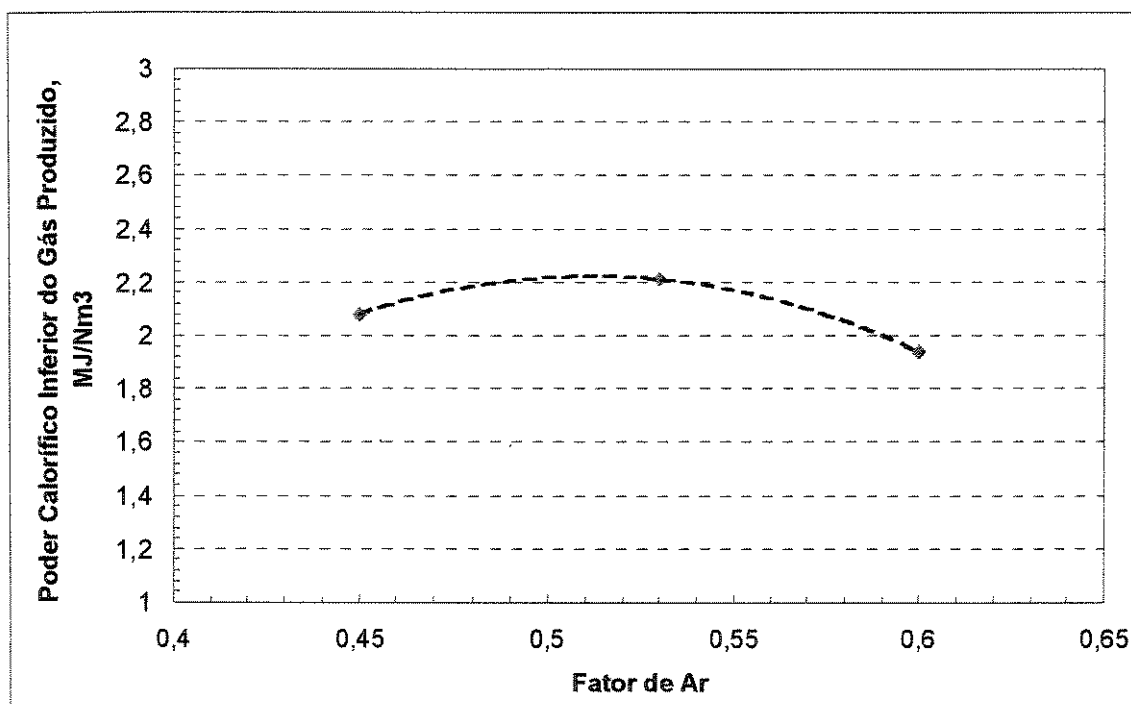


Figura 5.3. Poder calorífico inferior do gás produzido com relação ao fator de ar.

A partir da figura 5.3 obtém-se um valor máximo de 2,21 MJ/Nm³ para o poder calorífico inferior, correspondente a um fator de ar perto de 0,51. Na faixa de fator de ar entre 0,4 e 0,6, Tomeczek et al. (1987) e Watkinson et al. (1983) reportaram valores de PCI_G médios de 2,9 MJ/Nm³ e 1,7 MJ/Nm³, respectivamente. Ao comparar-se estes valores com o obtido no presente trabalho para a faixa de fator de ar estudada, as diferenças oscilaram entre 18% e 31%.

5.2 Eficiência Energética do Gaseificador e Distribuição das Perdas Calóricas

Para cada um dos ensaios da etapa "A" foi calculado o rendimento energético do gaseificador, possibilitando-se a análise do ponto de vista da eficiência a frio e a quente. A maioria dos pesquisadores preferem determinar a eficiência a frio, já que o seu cálculo, geralmente reportado na condição normal de temperatura e pressão, visa somente a utilidade e a qualidade do gás produzido como combustível. Deste ponto de vista evita-se a formulação de possíveis conclusões errôneas na interpretação dos resultados, pois na eficiência a quente considera-se a energia sensível do gás de saída, a qual normalmente não constitui o objetivo primário de um gaseificador. Portanto, de acordo com Sánchez (1994) a eficiência a frio (η_f) se determina mediante a seguinte expressão:

$$\eta_f = 100 \cdot \left(\frac{Q_{util}}{Q_d} \right) \quad (5.10)$$

onde, Q_{util} e Q_d representam a energia útil combustível contida no gás produzido e a energia disponível para o processo de gaseificação, respectivamente.

A seguir apresentam-se as equações utilizadas para o cálculo da eficiência ao frio e das energias envolvidas no processo, de acordo com o volume de controle mostrado pela figura 5.4.

$$Q_{util} = \left(\frac{\dot{V}_G}{\dot{M}_c} \right) \cdot PCI_G \quad (5.11)$$

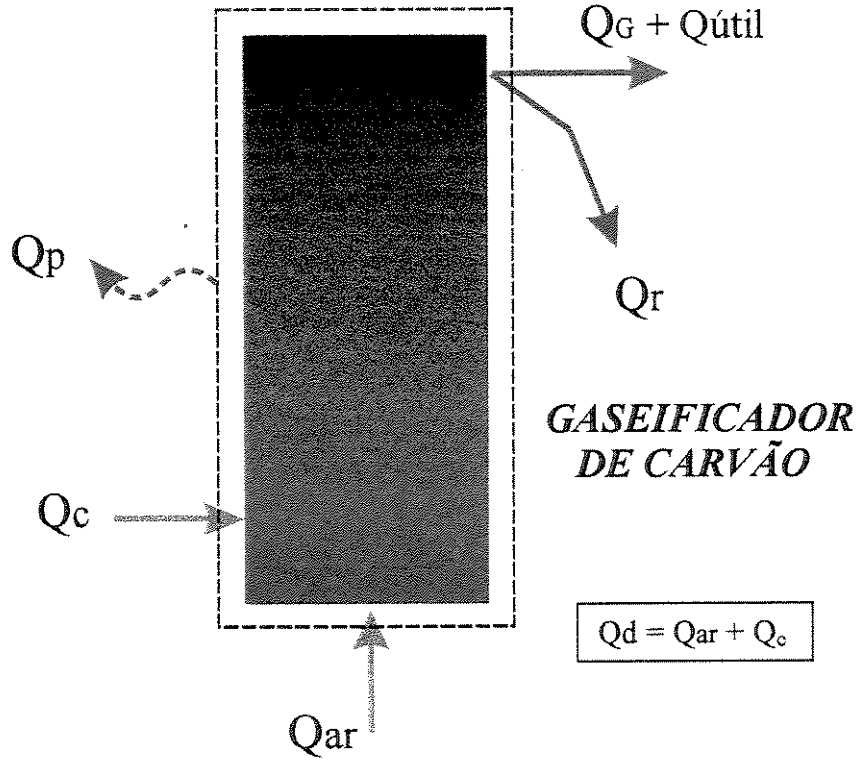


Figura 5.4. Volume de controle para a análise do rendimento energético do gaseificador

$$\dot{V}_G = \left(\frac{\dot{M}_G}{\rho_G} \right) \quad (5.12)$$

$$\dot{M}_G = \dot{M}_c + \dot{M}_a - \dot{M}_r \quad (5.13)$$

$$\rho_G = \sum_{i=1}^m (\rho_i \cdot y_i) \quad (5.14)$$

$$Q_d = FA \cdot h_{a,e} + PCI_c + Cp_c \cdot T_{c,e} \quad (5.15)$$

$$FA = \left(\frac{\dot{V}_a}{\dot{M}_c \cdot V_a^o} \right) \quad (5.16)$$

$$h_{a,e} = \left(\frac{\dot{M}_a}{\dot{M}_c} \right) \cdot Cp_{a,e} \cdot T_{a,e} \quad (5.17)$$

$$Q_G = h_G \cdot \left(\frac{\dot{M}_G}{\dot{M}_c} \right) \quad (5.18)$$

$$h_G = \sum_{i=0}^m (x_i \cdot h_i) \quad (5.19)$$

$$Q_r = \left(\frac{\dot{M}_r}{\dot{M}_c} \right) \cdot (x_{c,r} \cdot PC_{c,r} + Cp_r \cdot T_{r,s}) \quad (5.20)$$

$$Cp_r = 0,832 + 0,00167 \cdot T_{r,s} \quad (5.21)$$

Por último, do balanço de energia global na base úmida, tem-se:

$$Q_p = Q_d - Q_{\text{útil}} - Q_G - Q_r \quad (5.22)$$

onde,

η_f : eficiência a frio do gaseificador, %;

Q_d : energia disponível, MJ/kg_{comb.};

$Q_{\text{útil}}$: energia útil do gás produzido, MJ/kg_{comb.};

Q_G : energia contida na entalpia do gás produzido, MJ/kg_{comb.};

Q_r : energia contida na entalpia do resíduo sólido, MJ/kg_{comb.};

Q_p : energia desperdiçada ao meio ambiente, MJ/kg_{comb.};

$\dot{V}_G$: vazão de gás produzido na saída do reator, Nm³/h;

$\dot{M}_c$: descarga do combustível sólido, kg/h;

PCI_G : poder calorífico inferior do combustível, MJ/Nm³;

$\dot{M}_G$: descarga de gás produzido, kg/h;

$\dot{M}_r$: descarga de resíduo sólido, kg/h;

$\dot{M}_a$: descarga de ar fluidizante, kg/h;

ρ_G : densidade do gás produzido, kg/Nm³;

ρ_i : densidade de cada composto no gás produzido, kg/Nm³;

y_i : fração volumétrica ou molar de cada composto no gás produzido, adimensional;

FA : fator de ar, adimensional;

$h_{a,e}$: entalpia do ar fluidizante na entrada ao reator, MJ/kg_{comb.};

PCI_c : poder calorífico inferior do combustível, MJ/kg_{comb.};

Cp_c : calor específico do combustível sólido, MJ/kg_{comb.}.K;

$T_{c,e}$: temperatura do combustível na entrada ao reator, K;
 Cp_a : calor específico do ar fluidizante na entrada do reator, MJ/kg.K;
 $T_{a,e}$: temperatura do ar fluidizante na entrada do reator, K;
 $\dot{V}_a$: vazão de ar fluidizante na entrada do reator, Nm³/h;
 V_a^o : volume de ar estequiométrico, Nm³/kg_{comb.};
 h_G : entalpia do gás produzido, MJ/kg;
 x_i : fração mássica de cada composto no gás produzido, adimensional;
 h_i : entalpia de cada composto no gás produzido, MJ/kg.K;
 $x_{C,r}$: fração mássica de carbono contida no resíduo sólido, adimensional;
 $PC_{C,r}$: poder calorífico do carbono fixo no resíduo sólido = 32,804 MJ/kg (Sánchez,1994);
 Cp_r : calor específico do resíduo sólido, MJ/kg.K;
 $T_{r,s}$: temperatura do resíduo sólido na saída do gaseificador, K;

A quantidade de vapor de água no gás produzido, neste trabalho, foi determinada mediante um balanço de massa para o hidrogênio, considerando-se desprezível a formação de hidrocarbonetos mais pesados do que o metano. Dessa forma conheceu-se o valor das frações molares dos compostos do gás gerado na base úmida, a sua densidade, e portanto, a sua vazão. A temperatura de saída do gás produzido e do resíduo sólido elutriado para fora do reator considerou-se como sendo igual ao valor da temperatura registrada pelo termopar localizado na zona de *free-board* 2.

Dos resultados de eficiência a frio obtidos e resumidos na figura 5.5, observou-se a tendência de um máximo de rendimento em torno de 43%, correspondente a um fator de ar de 0,55. Segundo a correlação apresentada por Watkinson (1983) para carvões sub-betuminosos, a eficiência a frio estaria em torno de 50% para um fator de ar de 0,54, o qual demonstra um desvio de aproximadamente 14% com relação ao resultado obtido no presente trabalho. Outros autores, entre eles, Tsuji e Uemaki (1994) reportaram valores de eficiência a frio perto de 70% para valores de fator de ar entre 0,3 e 0,5, mas em gaseificadores operando ao redor de 1000°C de temperatura, onde espera-se uma maior percentagem de conversão de carbono, e portanto, uma subsequente elevação do poder calorífico do combustível pela alta geração de monóxido de carbono a essa temperatura.

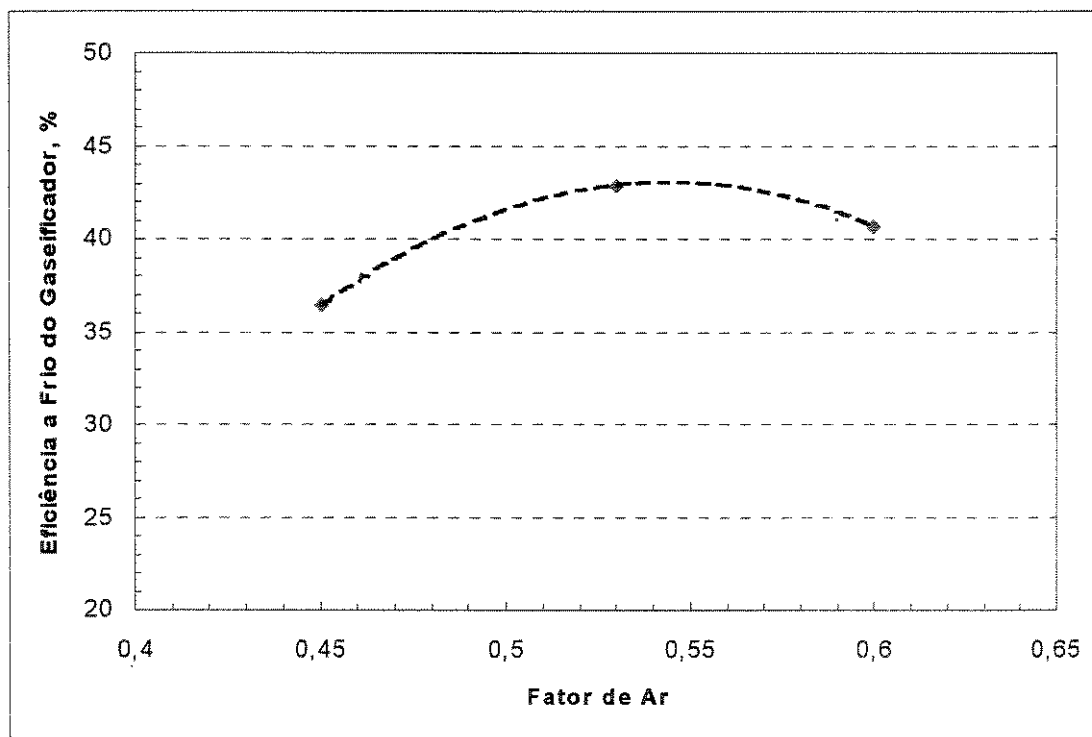


Figura 5.5 Eficiência a frio do gaseificador com relação ao fator de ar.

Com relação à distribuição das taxas de energia no processo, a figura 5.6 apresenta os resultados respectivos para cada ensaio. Nota-se que ambas as energias $Q_{\text{útil}}$ e Q_G contidas no gás produzido para o fator de ar de 0,53, apresentaram valores levemente superiores aos valores obtidos nos outros dois ensaios. Isto se explica pela boa conversão de carbono em conjunto com uma maior temperatura média dos gases na zona de *free-board* para o fator de ar mencionado. Igualmente, observa-se que a perda de energia pela entalpia dos resíduos apresentou valores relativamente altos para os três ensaios, se comparada com valores ao redor de 10% obtidos em experiências anteriores durante a gaseificação de biomassa em equipamento de dimensões similares (Sanchez, 1994). Isso poderia atribuir-se ao emprego de velocidades do gás fluidizante comparativamente maiores para o diâmetro das partículas de combustível, gerando perdas excessivas pelo resíduo sólido. A medida que o fator de ar diminuiu, esta perda calórica incrementou-se gradualmente, devido provavelmente à maior concentração de partículas no reator, o que contribui para o atrito entre elas, e portanto, para a elutriação dos sólidos para fora do reator. Tal fenômeno foi observado por Sánchez (1994) e Olivares (1996) durante a

gaseificação de biomassa em reator de leito fluidizado com dimensões similares ao do presente trabalho.

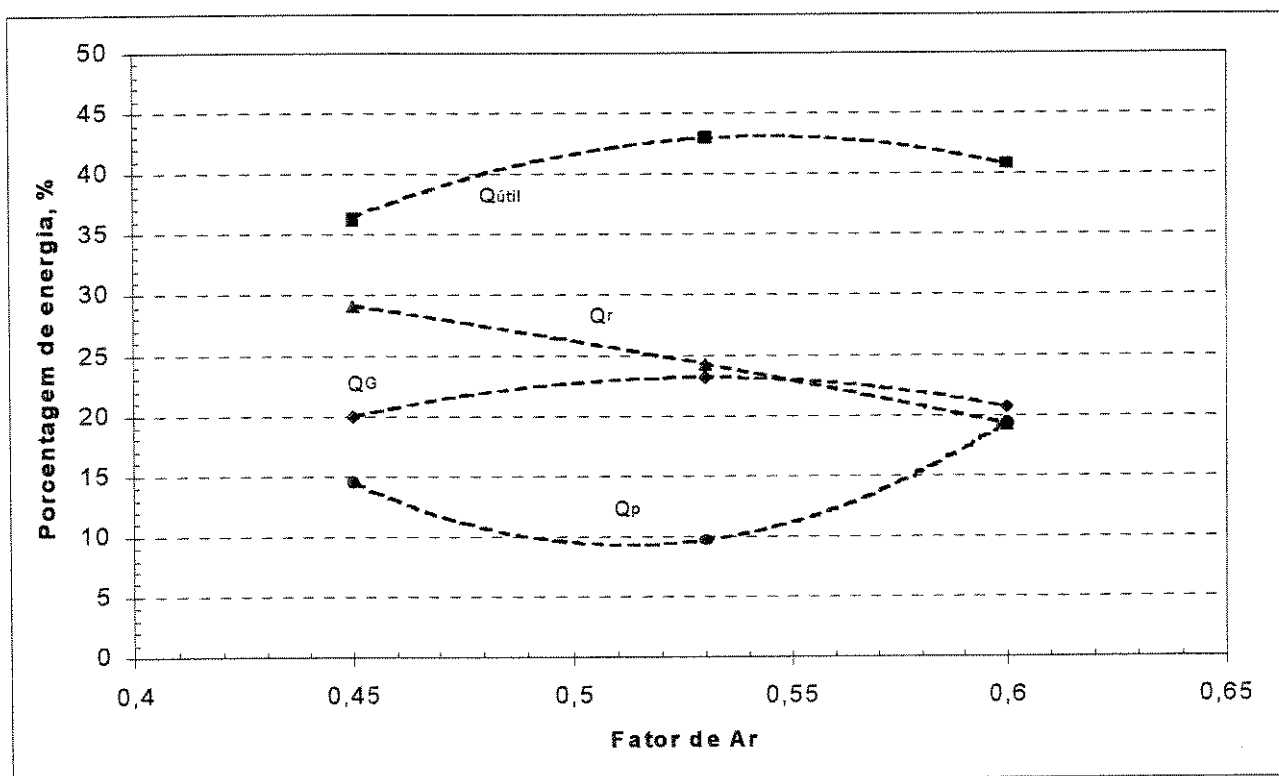


Figura 5.6 Distribuição da energia térmica no gaseificador de carvão mineral

5.3 Composição Volumétrica de H_2S no Gás Produzido

Os resultados médios de composição em *ppm* para o sulfeto de hidrogênio, transportado no gás produzido, apresentam-se na figura 5.7 em função do fator de ar. A partir dos valores obtidos, pôde-se estabelecer a mesma tendência de ponto máximo observada para os compostos gasosos já analisados no item 5.1. Este comportamento pode ser atribuído ao fenômeno da formação e liberação quase total do H_2S , a qual, segundo Li e Heiningen (1994), acontece na faixa de temperaturas entre 550 e 630°C, durante a decomposição térmica sofrida pela partícula de carvão. A partir do ponto máximo, acredita-se que o aumento no fator de ar influi na diminuição gradual do H_2S , devido provavelmente à maior chance do oxigênio se combinar com o poluente para formar óxido de enxofre (SO_2).

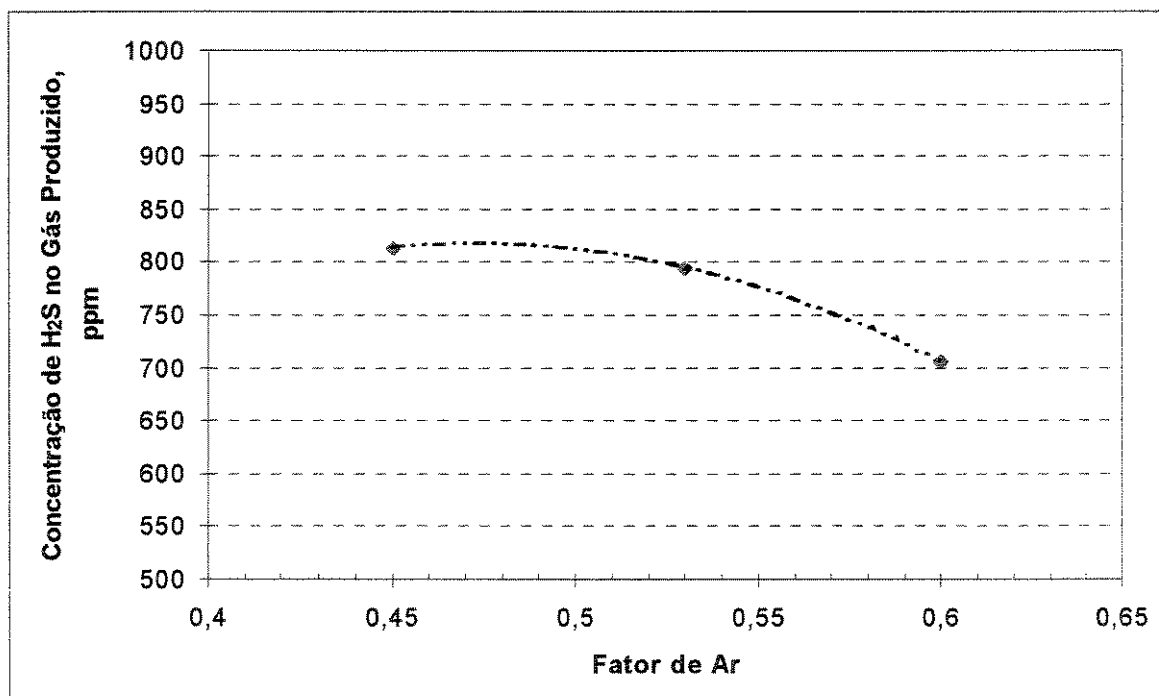


Figura 5.7. Teor de H_2S em função do fator de ar.

Valores do teor de H_2S para sistemas operando em condições similares à do presente trabalho não foram encontrados na literatura. Como referência, foram analisadas as concentrações reportadas por Norman et al. (1997), que estudaram a gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado atmosférico utilizando ar. Os autores encontraram em média uma concentração de H_2S no gás produzido igual a 1250 ppm, obtida com tempos de residência perto de 700 segundos para partículas de carvão com teor de enxofre ao redor de 1,3% em massa.

5.4 Rendimento de Remoção de H_2S no Gás Produzido

Os ensaios de gaseificação com a adição de dolomita permitiram determinar a eficiência do adsorvente na eliminação do H_2S contido no gás combustível. Na condição operacional de maior rendimento do gaseificador, do ponto de vista do efeito combinatório dos resultados de poder calorífico do gás produzido e eficiência a frio, realizaram-se 4 experimentos na faixa de fator de ar entre 0,52 e 0,54.

Na figura 5.8 apresenta-se a concentração de H_2S no gás produzido em função da razão molar cálcio-enzofre utilizada. O resultado mostra que o teor de sulfeto de hidrogênio diminui gradualmente com o aumento da razão molar Ca/S , registrando-se um mínimo de concentração de 332 ppm no ensaio com maior quantidade de adsorvente. Este comportamento era o esperado, pois ao aumentar-se a concentração de adsorvente, um maior número de partículas ficaram com a chance de interagir com o poluente. Foi necessário utilizar uma razão molar Ca/S elevada, que permitisse, em comparação com trabalhos similares, verificar um efeito apreciável na diminuição do H_2S . Norman et al. (1997) obtiveram quase 90% na remoção do H_2S empregando uma razão molar Ca/S inferior a 2,5. Isso pode ser atribuído a diferenças nas condições operacionais entre as pesquisas analisadas, que ao final podem influir no estado de equilíbrio dos compostos envolvidos. Desafortunadamente, o autor não apresentou tais condições de forma detalhada, pelo qual foi impossível estabelecer uma análise mais profunda.

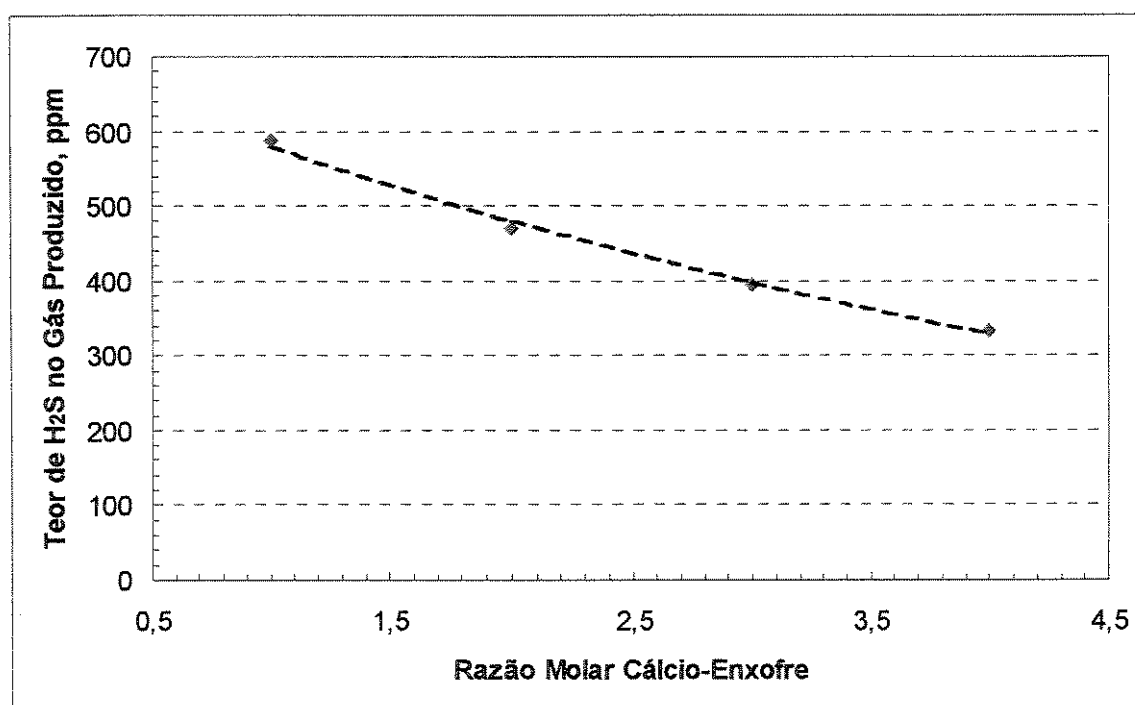


Figura 5.8. Teor de H_2S no gás produzido em função da razão molar cálcio-enzofre.

O valor da concentração de H_2S em 795 ppm, obtido na gaseificação de carvão com fator de ar de 0,53, foi estabelecido como ponto de referência para determinar a porcentagem de

redução do poluente com relação à quantidade de dolomita misturada no carvão. A figura 5.9 apresenta os resultados.

Como se observa, a utilização de uma razão molar Ca/S igual a 4 permitiu a obtenção de uma remoção máxima de 58,2 % para o H_2S . Com o propósito de avaliar a magnitude desta porcentagem, determinou-se o valor mínimo da concentração de sulfeto de hidrogênio que poderia estar presente no gás produzido, a qual fica estabelecida pela condição de equilíbrio químico em cada ensaio.

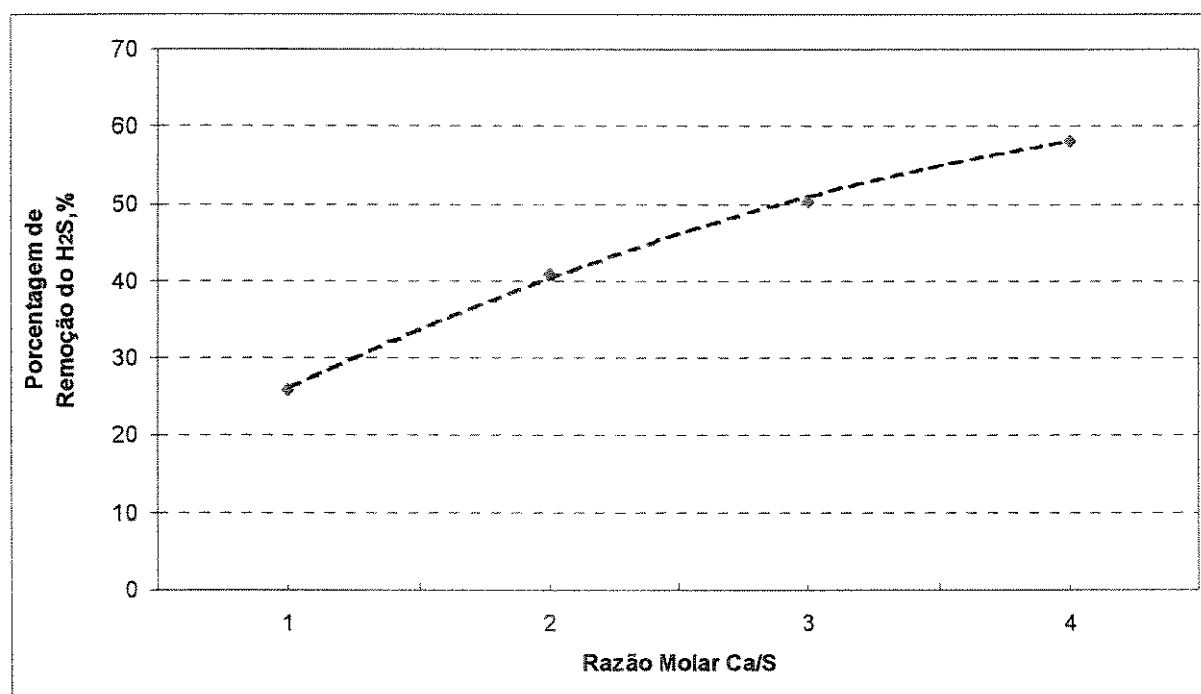


Figura 5.9. Diminuição de Remoção de H_2S no Gás Produzido.

Segundo Goyal (1990), o equilíbrio químico para a dolomita totalmente calcinada pode expressar-se a partir das seguintes relações:

$$\log_{10} K_{eq.} = \log_{10} \left[\frac{(H_2O_{eq.,cd})}{(H_2S_{eq.,cd})} \right] \quad (5.23)$$

$$\log_{10} K_{eq.} = \left[\frac{3519,2}{T_L} \right] - 0,268 \quad (5.24)$$

onde,

$K_{eq.}$: constante de equilíbrio químico para a reação 3.26, adimensional;

$H_2O_{eq.,cd}$: concentração de vapor de água no gás produzido na condição de equilíbrio químico, utilizando-se dolomita %;

$H_2S_{eq.,cd}$: concentração de sulfeto de hidrogênio no gás produzido na condição de equilíbrio químico, utilizando-se dolomita, %;

T_L : temperatura do leito fluidizado, K.

Dos dados obtidos em cada ensaio experimental e do balanço de hidrogênio correspondente, obtiveram-se valores de $H_2O_{eq.,cd}$ na faixa entre 11 e 13% em base volumétrica. Aplicando-se a equação de 5.24 e logo a 5.23, determinaram-se as concentrações de sulfeto de hidrogênio no equilíbrio químico.

A partir do anterior, calculou-se a aproximação ao equilíbrio químico mediante uma expressão análoga à definida por Goyal et al.(1990):

$$AE_{eq.} = 100 \cdot \left[\frac{(H_2S_{sd}) - (H_2S_{cd})}{(H_2S_{sd}) - (H_2S_{eq.,cd})} \right] \quad (5.25)$$

onde,

$AE_{eq.}$: aproximação ao equilíbrio químico, %;

H_2S_{sd} : concentração de sulfeto de hidrogênio no gás produzido, sem adição de dolomita, %;

H_2S_{cd} : concentração de sulfeto de hidrogênio no gás produzido, com adição de dolomita, %;

$H_2S_{eq.,cd}$: concentração de sulfeto de hidrogênio no gás produzido no equilíbrio químico, com adição de dolomita, %;

A figura 5.10 apresenta os resultados obtidos a partir da equação 5.25, em função da razão Ca/S. A similaridade entre os valores das figuras 5.9 e 5.10 deve-se às baixas concentrações de H_2S no equilíbrio para cada um dos ensaios. Os resultados mostram uma aproximação ao equilíbrio desde 24 até 62%, esta última, conseguida quando utilizada a maior razão Ca/S. Esta baixa aproximação ao equilíbrio contrasta com os resultados obtidos por Norman et al. (1997) e Goyal (1990), que, embora tenham sido obtidos em condições de operação diferentes às

estabelecidas no presente projeto, apresentaram valores ao redor de 90% em ambos os trabalhos. Uma possível causa da baixa aproximação ao equilíbrio poderia ser a alta descarga de elutriação das partículas de dolomita para fora do reator, devido ao considerável menor tamanho de partícula em comparação ao inerte ou carvão mineral. Assim mesmo, a maior concentração de dolomita atuou favoravelmente aumentando a retenção de H_2S , provavelmente devido ao aumento da probabilidade do adsorvente entrar em contato com o gás poluído.

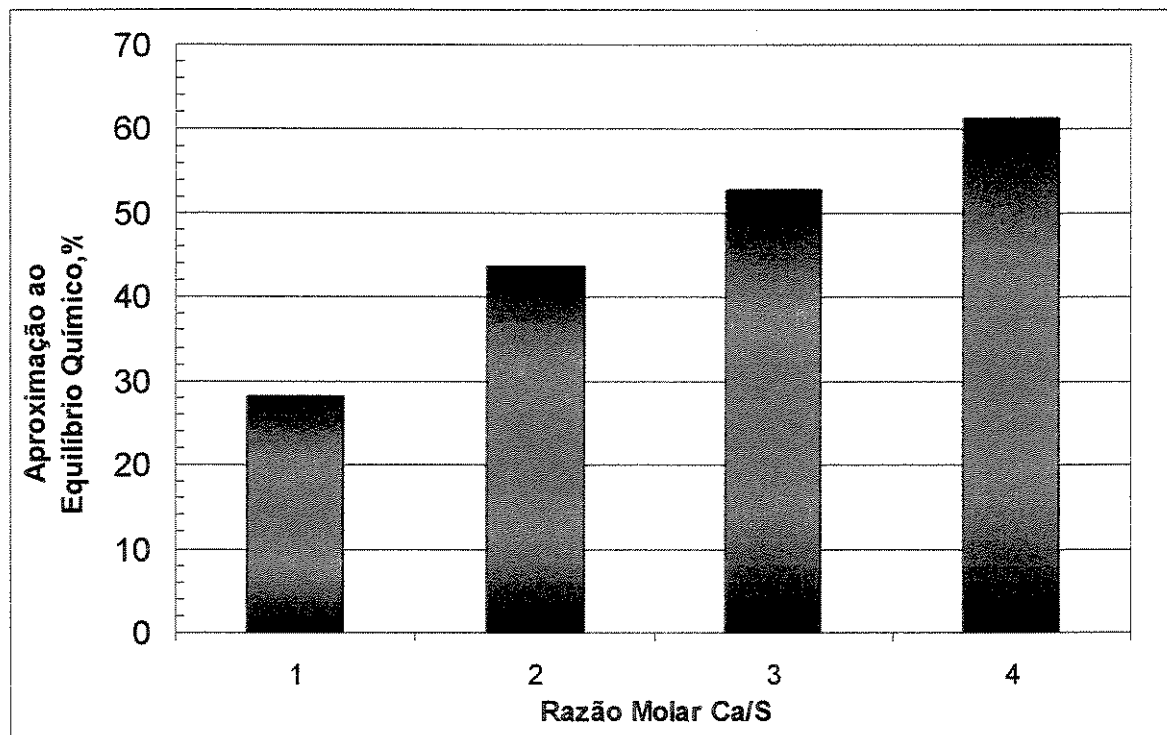


Figura 5.10 Aproximação ao equilíbrio em função da razão molar Ca/S.

Mediante a análise da magnitude de conversão do H_2S a partir do enxofre contido no carvão, evidenciou-se uma perda do poluente estudado no seu caminho até o cromatógrafo. Isto apoiou-se no fato de que, de acordo com Middleton (1997), a conversão de enxofre mantém uma relação linear diretamente proporcional com a conversão de carbono no processo. Sendo assim, a concentração de H_2S deveria estar ao redor de 3500 ppm sob uma conversão de carbono igual a 0,74. Segundo Ståhlberg et al. (1998), as principais perdas de H_2S gasoso são causadas pelo efeito da sua condensação na linha, o qual pôde influir nas medições experimentais do presente trabalho.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da análise dos resultados obtidos e da experiência adquirida na realização do presente trabalho, surgiram as seguintes conclusões:

1. A adição de dolomita totalmente calcinada durante a gaseificação do carvão mineral brasileiro de Candiota, representa uma alternativa tecnicamente viável para a diminuição do teor de sulfeto de hidrogênio (H_2S) no gás produzido. O incremento progressivo na razão molar Ca/S aumentou o rendimento de remoção do poluente, até um valor próximo a 60% nas condições de operação em leito fluidizado. Esta eficiência poderia ser incrementada aumentando-se o tempo de residência das partículas de adsorvente, ou alternativamente, diminuindo-se a velocidade do gás fluidizante.
2. O teor de H_2S no gás produzido variou de acordo com o fator de ar, o qual está diretamente relacionado com a temperatura do leito fluidizado. Para as condições de funcionamento do gaseificador, houve tendência a um máximo na concentração de sulfeto de hidrogênio ao redor de um fator de ar igual a 0,48. Porém, os valores absolutos de concentração do poluente foram baixos em relação às quantidades teoricamente previsíveis, atribuindo-se isto, a perdas pela condensação do gás e pela adsorção do mesmo no contato com materiais reagentes da tubulação de transporte (cobre, aço, etc).
3. O rendimento energético do reator (eficiência ao frio) não foi maior que 42% na faixa de fator de ar analisada. Este resultado é mais baixo do que o reportado por outros autores que

estudaram a gaseificação de carvão mineral. Uma causa desta ineficiência foi o alto conteúdo de cinzas do combustível utilizado, que aumentou as perdas de energia devido à elutriação do resíduo sólido final.

4. O poder calorífico do gás produzido foi relativamente baixo em comparação com o resultado apresentado por outros autores, devido principalmente, às baixas temperaturas atingidas no processo que não permitiram uma maior formação de monóxido de carbono. Isto é consequência do baixo poder calorífico do carvão utilizado, que está diretamente relacionado com a sua qualidade.
5. Levando em conta o efeito combinatório da eficiência a frio e o poder calorífico do gás produzido, a gaseificação em leito fluidizado do carvão mineral brasileiro de Candiota, utilizando ar como agente fluidizante, apresenta uma faixa de operação ótima entre os fatores de ar de 0,52 a 0,55.
6. Considerando-se o bom desempenho do protótipo de reator de leito fluidizado, a metodologia utilizada para realizar os cálculos mostrou-se confiável. Esta metodologia estabeleceu-se como ferramenta útil mas não rigorosa.

Algumas sugestões fazem-se necessárias para o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa futuros:

1. Em termos construtivos, deve-se projetar uma alternativa ao mecanismo dosificador de sólidos, pois apresenta a tendência de aglomeração de partículas finas nas proximidades da rosca alimentadora e do silo inferior, o qual gera inconvenientes no fornecimento do combustível com o transcorrer dos experimentos. Acredita-se que a condensação de vapor de água ou a presença de alcatrão na zona da rosca refrigerada é a causa do problema.
2. Um balanço de massa e energia mais rigoroso e uma melhor estimativa da concentração de equilíbrio do H_2S poderiam ser feitos com a medição experimental da vazão do gás produzido e do seu conteúdo de vapor de água. Além destes parâmetros, recomenda-se a

medição da concentração de SO_2 no gás para verificar a possível oxidação do H_2S gerado no processo de gaseificação com os fatores de ar pesquisados neste trabalho.

3. É importante encontrar um método mais apropriado que permita a coleta dos resíduos obtidos durante a fase de gaseificação. Isto evita erros no cálculo da conversão de carbono.
4. Embora este trabalho contribuía com a avaliação de uma interessante alternativa de solução ao problema da presença de H_2S durante a gaseificação de carvão mineral, igualmente ter-se-á presente a geração de um resíduo sólido, o qual, poderá constituir-se em um problema sério de disposição final. Portanto recomenda-se o desenvolvimento de pesquisas na procura da neutralização do sulfeto de cálcio contido no resíduo.

Referências Bibliográficas

- ABBASIAN, J., REHMAT, A., BANERJEE, D. Sulfation of Partially Sulfided Calcium-Based Sorbents. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 30. n. 8, 1991. p. 1990-1994.
- ARANTES, D. Metodologia para Caracterização Químico - Morfológica dos Carvões Brasileiros de Alto Teor de Mineiros. Campinas: Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 1981. 74 p. Dissertação (Mestrado)
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço Energético Nacional. Departamento Nacional de Desenvolvimento. Ano base 1997. Brasília, 1998. 155 p.
- BECKWITH, T., BUCK, N., MARANGONI, R. Mechanical Measurements. Cap 9. Treatment of uncertainties. University of Pittsburg, Addison, 1982.
- BEN-SLIMANE, R., HEPWORTH, M.T. Desulfurization of Hot Coal-Derived Fuel Gases with Manganese-Based Regenerable Sorbents. 1. Loading (Sulfidation) Tests. *Energy & Fuels*. v. 8. n. 6, 1994. p. 1175-1183.
- BERKOWITZ, Norbert. *An Introduction to Coal Technology*. San Diego : Academic Press, Inc., 1994. 397 p.
- BORGWARDT, R., ROACHE, N. Reaction of H₂S and Sulfur with Limestone Particles. *Industrial Engineering Chemical Process Design Development*. v. 23, 1984. p. 742-748.

- CASTELLAN, J. L. Cinética da Gaseificação do Carvão. *Carvão, Informação e Pesquisa - CIENTEC*: Porto Alegre / RS. v. 3. n. 6, 1980. p. 207-215.
- CHATTERJEE, P. K., DATTA, A. B., KUNDU, K. M. Fluidized Bed Gasification of Coal. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 73 n. 4., 1995. p. 204-210.
- CIOLA, R. Fundamentos da Cromatografia a Gás. São Paulo: Blücher Ltda, 1985. 297 p.
- COMPANHIA ENERGÉTICA DE SÃO PAULO, São Paulo. *Complexo de Gaseificação da Baixada Santista*, 1986. 359 p.
- EFTHIMIADIS, E., SOTIRCHOS, S. Sulfidation of Limestone Derived Calcines. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 31. n. 10, 1992. p. 2311-2321.
- FENOUIL L., LYNN S. Study of Calcium-Based Sorbents for High-Temperature H₂S Removal. 1. Kinetics of H₂S Sorption by Uncalcined Limestone. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 34. n. 7, 1995 a. p. 2324-2333.
- FENOUIL L., LYNN S. Study of Calcium-Based Sorbents for High-Temperature H₂S Removal. 3. Comparison of Calcium-Based Sorbents for Coal Gas Desulfurization. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 34. n. 7, 1995 b. p. 2343-2348.
- GELDART, D. *Gas Fluidization Technology*. Chichester: John Wiley & Sons, 1986. 468 p.
- GOLDSTEIN Jr, L. Elementos de Radiação Térmica. Campinas: Departamento de Térmicas e de Fluidos-FEM/UNICAMP, 1988 (Apostila).
- GOYAL, A., BRYAN, B.G., REHMAT, A., PATEL, J.G. In-Situ Desulfurization in a Fluidized-Bed Coal Gasifier. *Energy Sources*. v. 12. n. 2, 1990. p. 161-179.

- GURURAJAN, V.S., AGARWAL, P.K., AGNEW, J.B. Mathematical Modelling of Fluidized Bed Coal Gasifiers. *Chemical Engineering Research & Design*. v. 70, n. A3. 1992. p. 211-238.
- HOWARD, J. R. *Fluidized Bed Technology*. Bristol: Adam Hilger, 1989. 214 p.
- HÜSNÜ, A., WAKKER, J., GERRITSEN, A., VAN DEN BERG, P. Removal of H₂S from Fuel Gases at High Temperatures Using MnO/γ-Al₂O₃. *Fuel*. v. 74. n. 2, feb. 1995. p. 187-191.
- ILLERUP, J. B., DAM-JOHANSEN, K. JOHNSON J. E. Hydrogen Sulfide Retention on Limestone at High Temperature and High Pressure. *Proceedings of Gas Cleaning at High Temperatures*. Institution of Chemical Engineers: Cambridge, 1993. p. 492-509.
- KUNNI, P., LEVENSPIEL, O. *Fluidization Engineering*. Macabar: Robert E. Krieger, 1977. 534 p.
- KRISHNAN, S., SOTIRCHOS, S. Experimental and Theoretical Investigation of Factors Affecting the Direct Limestone-H₂S Reaction. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 33, 1994. p. 1444-1453.
- KONTTINEN, J.T., ZEVENHOVEN, C.A.P., HUPA, M.M. Hot Gas Desulfurization with Zinc Titanate Sorbents in a Fluidized Bed. 1. Determination of Sorbent Particle Conversion Rate Model Parameters. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 36. n. 5, jun. 1997. p. 2332-2339.
- KUO, James C. Gasification and Indirect Liquefaction. In: COOPER, Bernard, ELLINGSON, William. *Coal Gasification*. New York: Plenum Press, 1984. p. 168-230.
- KWON, K.C., CROWE, E.R., GANGWAL, S.K. Reactivity of Metal Oxide Sorbents for Removal of Sulfur Compounds from Coal Gases at High Temperature and Pressure. *Separation Science and Technology*. v. 32. n. 1-4, 1997. p. 775-792.

- KYTE, W.S. Some Chemical and Chemical Engineering Aspects of Flue Gas Desulphurisation. *Transactions of Industrial Chemical Engineering*. v.59, 1981. p. 219 - 228.
- LEE, B. Synfuels from Coal. *American Institute of Chemical Engineering -Monograph Series*. v. 78, n. 14, 1982. p.1-40.
- LEE, Y., KIM, H., YOO, K. Effect of Ferric Oxide on the High-Temperature Removal of Hydrogen Sulfide Over ZnO-Fe₂O₃ Mixed Metal Oxide Sorbent. *Industrial & Engineering Research*. v. 34. n. 4, 1995. p. 1181-1188.
- LEPPÄLAHTI, J., SIMELL, P., KURKELA, E. Catalytic Conversion of Nitrogen Compounds in Gasification Gas. *Fuel Processing Technology*. v. 29, 1991. p. 43-56.
- LI, J., HEININGEN, A. The Rate Process of H₂S Emission during Steam Gasification of Black Liquor Char. *Chemical Engineering Science*. v. 49. n. 24, 1994. p. 4143-4151.
- LIN, S.H., AL-SHAWABKEH, A., MATSUDA, H., HASATANI, M. H₂S Reactions with Limestone and Calcined Limestone. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. v. 28. n. 6, 1995. p. 708-714.
- LIN, S.H., KYAW, K., MATSUDA, H., HASATANI, M. Kinetic Study on Reactions of H₂S with Limestone and Half-Calcined Dolomite. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. v. 29. n. 3, 1996. p. 470-477.
- LIN, S.H., MATSUDA, H., HASATANI, M. Effect of CaS Product Layer Sintering on Limestone - H₂S Reaction. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. v. 30. n. 4, 1997. p. 647-653.
- LONGWELL, J.P., RUBIN, E.S., WILSON, J. Coal : Energy for the Future. *Progress Energy Combustion Science*. v. 21, 1995. p. 269-360.

- MA, R.P., FELDER, R. M., FERREL, JK. Evolution of Hydrogen Sulfide in a Fluidized Bed Coal Gasification Reactor. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 28. n. 1, 1989. p. 27-33.
- MARTEN, J.C. A History of Flue Gas Dessulfuration Systems Since 1850. *Journal of Air Pollution Control Association*. v. 27. n. 10, 1977. p. 945-961.
- MEIRELLES, A.J. Secagem de Bagaço de Cana em Leito Fluidizado. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1984. 141 p. Dissertação (Mestrado).
- MIDDLETON, S., PATRICK, J., WALKER, A. The Release of Coal Nitrogen and Sulfur on Pyrolysis and Partial Gasification in Fluidized Bed. *Fuel*. v. 76. n. 13, 1997. p.1195-1200.
- MOJTAHEDI, W., ABBASIAN, J. H₂S Removal from Coal-Gas at Elevated-Temperature and Pressure in Fluidized-Bed with Zinc Titanate sorbents. 1. Cyclic Tests. *Energy & Fuels*. v. 9. n. 3, may-jun. 1995. p. 429-434.
- MUTANEN, K. Opportunities for Bioenergy in Power Generation. *Electric Utility Congress, Boston-Massachusetts*. Jun 15 – 16, 1993.
- NEOGI, D., CHANG, C., WALAWENDER W., FAN, L. Study of Coal Gasification in an Experimental Fluidized Bed Reator. *American Institute of Chemical Engineering Journal*. v. 32. n.1., 1986. p. 17-28.
- NORMAN, J., POURKASHANIAN, M., WILLIAMS, A. Modelling the Formation e Emission of Environmentally Unfriendly Coal Species in Some Gasification Processes. *Fuel*. v. 76. n. 13, 1997. p. 1201-1216.
- OLIVARES, E.G. Projeto, Construção e Avaliação Preliminar de um Reator de Leito Fluidizado para Gaseificação de Bagaço de Cana de Açúcar. Campinas: Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 178 p. Dissertação (Mestrado).

- PELL, M. *Gas Fluidization*. Amsterdam: Elsevier, 1990. 125 p.
- PREOBRAZHENSKY, V. *Measurements of Instrumentation in Heat Engineering*. v. 1. Moscou: Mir Publishers, 1980.
- SÁNCHEZ, C.G. *Gaseificação de Biomassa*. Campinas: Departamento de Térmicas e Fluidos - FEM, Universidade Estadual de Campinas. I semestre, 1997. Notas de Aula.
- SÁNCHEZ, C.G. *Estudo da Volatilização e da Gaseificação de Biomassa em Leito Fluidizado*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 124 p. Tese (Doutorado)
- SASAOKA, E., AZHAR UDDIN, Md., NOJIMA, S. Novel Preparation Method of Macroporous Lime from Limestone for High-Temperature Desulfurization. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 36. n. 9, 1997. p. 3639-3646.
- SCHLESINGER, M., FARNSWORTH, J., MAWHINNEY, M., VELZY, C. R., VELZY, C. O., LEWIS, W. Combustibles y Hornos. In: BAUMEISTER, T., AVALLONE, E., BAUMEISTER III, T. *Manual del Ingeniero Mecánico*. v. 2. Capítulo 7. México: McGraw-Hill, 1992. p. 168-230.
- SCHUSTERMAN DE C, Elsa G. *Pirólise Rápida de Carvões Minerais Brasileiros*. Campinas: São Paulo. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1991. 151 p.
- SILVA, M.G. *Desenvolvimento de Unidade Experimental de Leito Fluidizado Circulante Para o Estudo do Processo de Remoção de SO₂ na Combustão de Carvão Mineral com a Adição de Calário*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 213 p. Tese (Doutorado)
- SMOOT, L.D, SMITH, P.J. *Coal Combustion and Gasification*. New York: Plenum Press, 1985. 443 p.

- SOUZA-SANTOS, M. L. Modeling and Simulation in Combustion and Gasification of Solids Fuels. Campinas: Departamento de Energia - FEM, Universidade Estadual de Campinas. 1996. Notas de Aula.
- SOUZA-SANTOS, M. L. Tópicos sobre Gaseificação e Gaseificadores. In : *Seminário sobre Gaseificação*. Agrupamento de Engenharia Térmica, DEM-IPT. São Paulo, 1983. p.1-35.
- SQUIRES, A., GRAFF, R., PELL, M. Desulfurization of Fuels with Half-Calcined Dolomite. I. Introduction and First Kinetic Results. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*. v. 67. n. 115, 1971. p. 23-24.
- STAEGE, Hermann. Geração de Gás de Síntese a Partir de Carvão. *1º Congresso Brasileiro de Petroquímica*. Rio de Janeiro. 8-12 de novembro, 1976.
- STÅHLBERG, P., LAPPI, M., KURKELA, E., SIMELL, P., OESCH, P., NIEMINEN, M. Sampling of Contaminants from Product Gases of Biomass Gasifiers. Technical Research Centre of Finland. Espoo, 1998. 49 p.
- TOMECKZEK, J., KUDZIA, W., GRADON, B., REMARCZYK, L. The Influence of Geometrical Factors and Feedstock on Gasification in a High Temperature Fluidized Bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 65. October, 1987. p. 785-790.
- TOSCANI, H. Gaseificação de Carvão em Leito Fluidizado Sob Pressão. *Carvão, Informação e Pesquisa - CIENTEC*: Porto Alegre / RS. v. 4. n. 8, 1981. p. 53-67.
- TURIK, D., FURLANETTO, T. Geração de Gás Combustível de Baixo Poder Calorífico. *Carvão, Informação e Pesquisa - CIENTEC*: Porto Alegre / RS. v. 3. n. 4, 1980. p. 103-112.
- TSUJI, Toshiro, UEMAKI, Osamu. Coal Gasification in a Jet-Spouted Bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 72. n. 6., 1994. p. 504-510.

U.S. DEPARTMENT ENERGY, Washington, D.C. *Clean Coal Technology Demonstration Program*, 1992

WAKKER, J.P., GERRITSEN, A.W., MOULIJN, J.A. High Temperature H₂S and COS Removal with MnO and FeO on γ -Al₂O₃ Acceptors. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 32. n. 1., 1993. p. 139-149.

WATKINSON, A.P., CHENG, G., LIM, C.J. Oxygen Steam Gasification of Coals in a Spouted Bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 65. n.5., 1987. p. 791-798.

WATKINSON, A.P., CHENG, G., PRAKASH, C. B. Comparison of Coal in Fluidized and Spouted Beds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 61. June, 1983. p. 468-474.

WEIMER, Alan, CLOUGH, David. Modeling a Low Pressure Steam-Oxygen Fluidized Bed Coal Gasifying Reactor. *Chemical Engineering Science*. v. 36. n. 3., 1981. p. 549-567.

WEN, C.Y. Production of Low BTU Gas Involving Coal Pyrolysis and Gasification. *Advances in Chemistry Series*. v. 131, 1974. p.9-28.

YRJAS, K.P., ZEVENHOVEN, C.A., HUPA, M.M. Hydrogen Sulfide Capture by Limestone and Dolomite at Elevated Pressure: 1. Sorbent Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 35. n. 1, 1996 a. p. 176-183.

YRJAS, K.P., LISA, C., HUPA, M. Limestone and Dolomite as Sulfur Absorbents Under Pressurized Gasification Conditions. *Fuel*. v. 75. n. 1, 1996 b. p. 89-95.

ANEXOS

ANEXO I

DADOS EXPERIMENTAIS

ETAPA "A"

ENSAIO EXPERIMENTAL # 1:

- Dados de descarga de carvão mineral através da rosca dosificadora

Hora (hh:mm:ss)	r.p.m.	Descarga (kg/h)	Duração (min)	Massa utilizada(kg)
10:27	0,22	4,7	13	1,02
10:40	0,21	4,5	25	1,88
11:05	0,21	4,5	10	0,75
11:15	0,22	4,7	8	0,63
11:23	0,48	10,1	2	0,34
11:25	0,52	10,9	3	0,54
11:28	0,54	11,3	7	1,32
11:35	0,54	11,3	3	0,56
11:38	0,55	11,5	2	0,38
11:40	0,57	11,9	2	0,40
11:42	0,58	12,1	3	0,61
11:45	0,58	12,1	2	0,40
11:47	0,61	12,7	3	0,64
11:50	0,60	15,5	2	0,42
11:52	0,59	12,3	14	2,87
12:06	0,48	10,1	6	1,01
12:12	0,40	8,4	6	0,84
12:18	0,38	8,0	8	1,07
12:26	0,29	6,2	5	0,51
12:31	0,43	9,0	3	0,45
12:34	0,51	10,7	4	0,71
12:38	0,55	11,5	2	0,38
12:40	0,50	10,5	7	1,22
12:47	0,43	9,0	4	0,60
12:51	0,49	10,3	2	0,34
12:53	0,63	13,1	3	0,66
12:56	0,58	12,1	3	0,61
12:59	0,64	13,3	1	0,22
13:00	PARADA	----	---	----
13:14	0,64	13,3	7	1,56
13:21	0,63	13,1	4	0,88
13:25	0,48	10,1	10	1,68
13:35	PARADA	----	---	----
15:21	0,62	12,9	8	1,72
15:29	0,61	12,7	4	0,85
15:33	PARADA	----	---	----

Tempo total de operação do dosificador :

186 min.

28,07 kg

Erro com relação ao gasto real determinado por pesagem :	3,27 %
Duração da gaseificação :	62 min.
Quantidade gasta de combustível :	11,86 kg
Descarga média de combustível :	11,47 kg/h
Temperatura média do leito fluidizado :	746°C
Temperatura média de saída dos gases :	396°C
Temperatura do ar na placa orifício :	70°C
Queda de pressão na placa orifício :	23 mm H ₂ O
Velocidade média de fluidização :	0,75 m/s
Vazão de ar à condição normal :	22,73 Nm ³ /h
Descarga média de ar :	29,33 kg/h
Altura do leito fluidizado :	0,68 m
Descarga de cinzas :	5,23 kg/h
Relação estequiométrica ar/combustível :	4,27 kg/kg.
Fator de ar do ensaio :	0,60
Análise volumétrica do gás produzido (média de 4 amostras):	
(Base seca)	
H ₂	6,01%
O ₂	0,62%
N ₂	69,28%
CH ₄	0,96%
CO	7,52%
CO ₂	15,61%
H ₂ S	706 ppm
Análise elementar das cinzas (média de duas amostras):	
(% massa)	
C	12,93
H	0,46
N	0,21
Temperatura do combustível na entrada ao reator :	25°C
Calor específico do carvão :	1,26 kJ/kg°C

ETAPA "A"

ENSAIO EXPERIMENTAL # 2:

- Dados de descarga de carvão mineral através da rosca dosificadora

Hora (hh:mm:ss)	r.p.m.	Descarga (kg/h)	Duração (min)	Massa utilizada(kg)
17:51	0,22	4,7	9	0,71
18:00	0,21	4,5	9	0,68
18:09	0,21	4,5	7	0,53
18:16	0,21	4,5	10	0,75
18:26	0,79	16,4	3	0,82

18:29	0,63	13,1	3	0,66
18:32	0,61	12,7	2	0,42
18:34	0,60	12,5	2	0,42
18:36	0,58	12,1	4	0,81
18:40	0,57	11,9	3	0,60
18:43	0,58	12,1	2	0,40
18:45	0,59	12,3	3	0,62
18:48	0,59	12,3	2	0,41
18:50	0,58	12,1	2	0,40
18:52	0,58	12,1	2	0,40
18:54	0,58	12,1	2	0,40
18:56	0,59	12,3	2	0,41
18:58	0,58	12,1	3	0,61
19:01	0,58	12,1	3	0,61
19:04	0,58	12,1	2	0,40
19:06	0,58	12,1	2	0,40
19:08	0,58	12,1	3	0,61
19:11	0,58	12,1	3	0,61
19:14	0,55	11,5	2	0,38
19:16	0,58	12,1	3	0,61
19:19	0,58	12,1	3	0,61
19:22	0,59	12,3	2	0,41
19:24	0,56	11,7	2	0,39
19:26	0,56	11,7	2	0,39
19:28	PARADA	----	---	----

Tempo total de operação do dosificador :	97 min.	15,08 kg
Erro percentual respeito ao gasto real determinado por pesagem :	10,66 %	
Duração da gaseificação :	52 min.	
Quantidade gasta de combustível :	11,17 kg	
Descarga média de combustível :	12,88 kg/h	
Temperatura média do leito fluidizado :	731°C	
Temperatura média de saída dos gases :	492°C	
Temperatura do ar na placa orifício :	70°C	
Queda de pressão na placa orifício :	23 mm H ₂ O	
Velocidade média de fluidização :	0,74 m/s	
Vazão de ar à condição normal :	22,75 Nm ³ /h	
Descarga média de ar :	29,35 kg/h	
Altura do leito fluidizado :	0,68 m	
Descarga de cinzas :	6,02 kg/h	
Relação estequiométrica ar/combustível :	4,27 kg/kg.	
Fator de ar do ensaio :	0,53	
Análise volumétrica do gás produzido (média de 4 amostras):		
(Base seca)		
H ₂	6,52%	
O ₂	0,13%	
N ₂	69,59%	
CH ₄	1,23%	

	CO	8,43%
	CO ₂	14,10%
	H ₂ S	795 ppm
Análise elementar das cinzas (média de duas amostras):		
(% massa)	C	15,65
	H	0,56
	N	0,46
Temperatura do combustível na entrada ao reator :		
		25°C
Calor específico do carvão :		
		1,26 kJ/kg°C

ETAPA "A"

ENSAIO EXPERIMENTAL # 3:

- Dados de descarga de carvão mineral através da rosca dosificadora

Hora (hh:mm:ss)	r.p.m.	Descarga (kg/h)	Duração (min)	Massa utilizada(kg)
12:23	0,21	4,5	6	0,45
12:29	0,20	4,3	8	0,57
12:37	0,20	4,3	9	0,65
12:46	0,57	11,9	3	0,60
12:49	0,61	12,7	2	0,42
12:51	0,66	13,8	3	0,69
12:54	0,69	14,4	3	0,72
12:57	0,70	14,6	3	0,73
13:00	0,70	14,6	3	0,73
13:03	0,69	14,4	4	0,96
13:07	0,69	14,4	2	0,48
13:09	0,70	14,6	2	0,49
13:11	0,71	14,8	2	0,49
13:13	0,70	14,6	2	0,49
13:15	0,67	14,0	6	1,40
13:21	0,69	14,4	2	0,48
13:23	0,69	14,4	2	0,48
13:25	0,64	13,3	3	0,67
13:28	0,66	13,8	2	0,46
13:30	0,67	14,0	2	0,47
13:32	0,72	15,0	2	0,50
13:34	0,70	14,6	2	0,49
13:36	0,52	10,9	9	1,63
13:45	0,65	13,5	3	0,68
13:48	0,78	15,2	2	0,51

13:50	0,66	13,8	3	0,69
13:53	0,70	14,6	2	0,49
13:55	0,60	12,5	8	1,67
14:03	0,64	13,3	4	0,89
14:07	0,67	14,0	3	0,70
14:10	0,62	12,9	3	0,65
14:13	PARADA	----	---	-----

Tempo total de operação do dosificador :	110 min.	21,33 kg
Erro percentual respeito ao gasto real determinado por pesagem :	11,35 %	
Duração da gaseificação :	48 min.	
Quantidade gasta de combustível :	12,19 kg	
Descarga média de combustível :	15,24 kg/h	
Temperatura média do leito fluidizado :	696°C	
Temperatura média de saída dos gases :	473°C	
Temperatura do ar na placa orifício :	70°C	
Queda de pressão na placa orifício :	23 mm H ₂ O	
Velocidade média de fluidização :	0,71 m/s	
Vazão de ar à condição normal :	22,63 Nm ³ /h	
Descarga média de ar :	29,20 kg/h	
Altura do leito fluidizado :	0,66 m	
Descarga de cinzas :	6,80 kg/h	
Relação estequiométrica ar/combustível :	4,27 kg/kg.	
Fator de ar do ensaio :	0,45	
Análise volumétrica do gás produzido (média de 4 amostras):		
(Base seca)		
H ₂	6,83%	
O ₂	1,15%	
N ₂	69,39%	
CH ₄	1,01%	
CO	7,82%	
CO ₂	13,80%	
H ₂ S	814 ppm	
Análise elementar das cinzas (média de duas amostras):		
(% massa)		
C	20,62	
H	0,58	
N	0,27	
Temperatura do combustível na entrada ao reator :	25°C	
Calor específico do carvão :	1,26 kJ/kg°C	

ETAPA "B"

ENSAIO EXPERIMENTAL # 1:

Razão molar Ca/S = 1,0

- Dados de descarga de mistura carvão mineral-dolomita através da rosca dosificadora

Hora (hh:mm:ss)	r.p.m.	Descarga (kg/h)	Duração (min)	Massa utilizada(kg)
11:47	0,25	5,3	4	0,36
11:51	0,19	4,1	19	1,30
12:10	0,17	3,7	7	0,43
12:17	0,57	11,9	2	0,40
12:19	0,63	13,1	2	0,44
12:21	0,65	13,5	3	0,68
12:24	0,67	14,0	2	0,47
12:26	0,64	13,3	8	1,78
12:34	0,63	13,1	12	2,63
12:46	0,69	14,4	3	0,72
12:49	0,67	14,0	8	1,86
12:57	0,69	14,4	5	1,20
13:02	0,69	14,4	8	1,92
13:10	0,71	14,8	7	1,72
13:17	PARADA	----	---	----

Tempo total de operação do dosificador : 90 min. 15,91 kg

Massa total gasta da mistura : 10,18 kg
Erro percentual respeito ao gasto real determinado por pesagem : 1,30 %
Descarga média da mistura : 14,21 kg/h
Duração da gaseificação : 43 min.
Quantidade gasta de combustível : 9,31 kg
Descarga média de combustível : 13,0 kg/h
Temperatura média do leito fluidizado : 722°C
Temperatura do ar na placa orificio : 70°C
Queda de pressão na placa orificio : 23 mm H₂O
Velocidade média de fluidização : 0,73 m/s
Vazão de ar à condição normal : 22,65 Nm³/h
Descarga média de ar : 29,21 kg/h
Altura do leito fluidizado : 0,67 m
Relação estequiométrica ar/combustível : 4,27 kg/kg.
Fator de ar do ensaio : 0,52
Análise volumétrica do gás produzido (média de 4 amostras):
(Base seca) H₂ 5,82%
O₂ 1,05%

N ₂	71,11%
CH ₄	1,14%
CO	6,90%
CO ₂	13,98%
H ₂ S	589 ppm

ETAPA "B"

ENSAIO EXPERIMENTAL # 2:

Razão molar Ca/S = 2,0

- Dados de descarga de mistura carvão mineral-dolomita através da rosca dosificadora

Hora (hh:mm:ss)	r.p.m.	Descarga (kg/h)	Duração (min)	Massa utilizada(kg)
12:33	0,26	5,3	14	1,29
12:47	0,25	5,3	13	1,16
13:00	0,24	5,1	5	0,43
13:05	0,55	11,5	2	0,38
13:07	0,66	13,8	3	0,69
13:10	0,67	14,0	6	1,40
13:16	0,65	13,5	6	1,35
13:22	0,66	13,8	6	1,38
13:28	0,64	13,3	2	0,44
13:30	0,66	13,8	6	1,38
13:36	0,67	14,0	9	2,09
13:45	0,64	13,3	2	0,44
13:47	0,66	13,8	2	0,46
13:49	PARADA	-----	---	-----
13:50	RÉ-INÍCIO	-----	---	-----
13:53	0,75	15,6	11	2,86
14:01	PARADA	-----	---	-----
14:05	RÉ-INÍCIO	-----	---	-----
14:08	0,67	14,0	9	2,09
14:14	0,53	11,1	6	1,11
14:20	PARADA	-----	---	-----
14:55	RÉ-INÍCIO	-----	---	-----
14:58	0,39	8,2	8	1,09
15:03	0,30	6,4	4	0,42
15:07	0,64	13,3	22	4,89
15:29	PARADA	-----	---	-----

Tempo total de operação do dosificador :

136 min.

25,35 kg

Massa total gasta da mistura :	10,49 kg
Erro percentual respeito ao gasto real determinado por pesagem :	8,80 %
Descarga média da mistura :	14,98 kg/h
Duração da gaseificação :	42 min.
Quantidade gasta de combustível :	8,83 kg
Descarga média de combustível :	12,62 kg/h
Temperatura média do leito fluidizado :	697°C
Temperatura do ar na placa orifício :	70°C
Queda de pressão na placa orifício :	23 mm H ₂ O
Velocidade média de fluidização :	0,71 m/s
Vazão de ar à condição normal :	22,60 Nm ³ /h
Descarga média de ar :	29,15 kg/h
Altura do leito fluidizado :	0,66 m
Relação estequiométrica ar/combustível :	4,27 kg/kg.
Fator de ar do ensaio :	0,54
Análise volumétrica do gás produzido (média de 4 amostras):	
(Base seca)	
H ₂	5,72%
O ₂	1,07%
N ₂	71,74%
CH ₄	0,96%
CO	6,16%
CO ₂	14,35%
H ₂ S	470 ppm

ETAPA "B"

ENSAIO EXPERIMENTAL #3:

Razão molar Ca/S = 3,0

- Dados de descarga de mistura carvão mineral-dolomita através da rosca dosificadora

Hora (hh:mm:ss)	r.p.m.	Descarga (kg/h)	Duração (min)	Massa utilizada(kg)
12:08	0,22	4,7	4	0,31
12:12	0,20	4,3	8	0,57
12:20	0,19	4,1	6	0,41
12:26	0,18	3,9	6	0,39
12:32	0,52	10,9	3	0,54
12:35	0,65	13,5	2	0,45
12:37	0,83	17,2	2	0,57
12:39	0,77	16,0	2	0,53
12:41	0,75	15,6	2	0,52
12:43	0,70	14,6	2	0,49
12:45	0,70	14,6	3	0,73

12:48	0,69	14,4	2	0,48
12:50	0,67	14,0	2	0,47
12:52	0,74	15,4	2	0,51
12:54	0,74	15,4	2	0,51
12:56	0,78	16,2	4	1,08
13:00	0,77	16,0	2	0,53
13:02	0,83	17,2	3	0,86
13:05	0,78	16,2	4	1,08
13:09	PARADA	----	---	----
13:21	RÉ-INÍCIO	----	---	----
13:24	0,78	16,2	5	1,35
13:26	0,83	17,2	4	1,15
13:30	0,83	17,2	2	0,57
13:32	0,83	17,2	1	0,29
13:33	PARADA	----	---	----
13:45	RÉ-INÍCIO	----	---	----
13:50	0,90	18,7	9	2,80
13:54	0,75	15,6	2	0,52
13:56	0,83	17,2	9	2,59
14:05	0,82	17,0	1	0,28
14:06	PARADA	----	---	----

Tempo total de operação do dosificador :	94 min.	20,58 kg
Massa total gasta da mistura :	8,30 kg	
Erro percentual respeito ao gasto real determinado por pesagem :	6,50 %	
Descarga média da mistura :	16,59 kg/h	
Duração da gaseificação :	30 min.	
Quantidade gasta de combustível :	6,48 kg	
Descarga média de combustível :	12,96 kg/h	
Temperatura média do leito fluidizado :	668°C	
Temperatura do ar na placa orifício :	70°C	
Queda de pressão na placa orifício :	23 mm H ₂ O	
Velocidade média de fluidização :	0,70 m/s	
Vazão de ar à condição normal :	22,97Nm ³ /h	
Descarga média de ar :	29,65 kg/h	
Altura do leito fluidizado :	0,65 m	
Relação estequiométrica ar/combustível :	4,27 kg/kg.	
Fator de ar do ensaio :	0,53	
Análise volumétrica do gás produzido (média de 3 amostras):		
(Base seca)		
H ₂	5,77%	
O ₂	0,96%	
N ₂	72,12%	
CH ₄	1,18%	
CO	5,23%	
CO ₂	14,74%	
H ₂ S	395 ppm	

ETAPA "B"

ENSAIO EXPERIMENTAL #4:

Razão molar Ca/S = 4,0

- Dados de descarga de mistura carvão mineral-dolomita através da rosca dosificadora

Hora (hh:mm:ss)	r.p.m.	Descarga (kg/h)	Duração (min)	Massa utilizada(kg)
11:47	0,23	4,9	4	0,33
11:51	0,22	4,7	6	0,47
11:57	0,20	4,3	6	0,43
12:03	0,19	4,1	7	0,48
12:10	0,16	3,5	8	0,46
12:18	0,55	11,5	2	0,38
12:20	0,47	9,8	4	0,66
12:24	0,53	11,1	3	0,55
12:27	0,54	11,3	5	0,94
12:32	0,63	13,1	3	0,66
12:35	0,86	17,9	2	0,60
12:37	0,88	18,3	2	0,61
12:39	0,85	17,7	2	0,59
12:41	0,84	17,4	2	0,58
12:43	0,82	17,0	2	0,57
12:45	0,77	16,0	2	0,53
12:47	0,89	18,5	3	0,92
12:50	0,88	18,3	2	0,61
12:52	0,85	17,7	2	0,59
12:54	0,89	18,5	2	0,62
12:56	PARADA	----	---	----
13:23	RÉ-INÍCIO	----	---	----
13:25	0,75	15,6	5	1,30
13:28	0,82	17,0	2	0,57
13:30	0,88	18,3	3	0,91
13:33	0,85	17,7	3	0,88
13:36	PARADA	----	---	----

Tempo total de operação do dosificador :	82 min.	15,24 kg
Massa total gasta da mistura :	6,27 kg	
Erro percentual respeito ao gasto real determinado por pesagem :	0,85 %	
Descarga média da mistura :	17,92 kg/h	
Duração da gaseificação :	21 min.	
Quantidade gasta de combustível :	4,57 kg	
Descarga média de combustível :	13,04 kg/h	
Temperatura média do leito fluidizado :	662°C	

Temperatura do ar na placa orifício :	70°C
Queda de pressão na placa orifício :	23 mm H ₂ O
Velocidade média de fluidização :	0,70 m/s
Vazão de ar à condição normal :	23,12Nm ³ /h
Descarga média de ar :	29,82 kg/h
Altura do leito fluidizado :	0,65 m
Relação estequiométrica ar/combustível :	4,27 kg/kg.
Fator de ar do ensaio :	0,53

Análise volumétrica do gás produzido (média de 3 amostras):

(Base seca)	H ₂	5,35%
	O ₂	0,87%
	N ₂	73,11%
	CH ₄	0,94%
	CO	4,87%
	CO ₂	14,86%
	H ₂ S	332 ppm

ANEXO II

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA ALUMINA E DA DOLOMITA

ALUMINA

<i>MALHA</i> (Tyler – Mesh)	<i>TAMANHO ORIFÍCIOS</i> (mm)	<i>MASSA RETIDA</i> (%)
-28 +35	0,505	23,55769231
-35 +42	0,3875	35,70804196
-42 +48	0,326	32,43006993
-48 +65	0,2535	7,517482517
-65 +80	0,1935	0,743006993
> 80	0,0885	0,043706294

Diâmetro médio das partículas :

367 µm

DOLOMITA

<i>MALHA</i> (Tyler – Mesh)	<i>TAMANHO ORIFÍCIOS</i> (mm)	<i>MASSA RETIDA</i> (%)
-28 +35	0,505	16,60454083
-35 +42	0,3875	5,625211793
-42 +48	0,326	9,115554049
-48 +65	0,2535	16,06235175
-65 +80	0,1935	10,40325313
-80 +100	0,163	10,80989495
-100 +150	0,127	10,94544222
-150 +170	0,0965	3,083700441
-170 +270	0,0705	7,997289055
>270	0,0265	9,352761776

Diâmetro médio das partículas :

120 µm

ANEXO III

CORREÇÃO DAS TEMPERATURAS DO “*FREE-BOARD*”

Em princípio era de se esperar que os registros de temperatura fornecidos pelos termopares localizados na zona de *free-board* correspondessem aos valores de temperatura do gás produzido. No entanto, esses pontos de medição, sob certas condições físicas, podem estar influenciados pela transferência de calor radiante entre a superfície do leito fluidizado e a superfície do termopar. Quando a temperatura do leito fluidizado ultrapassa os 600 °C, o fenômeno radiante torna-se mais representativo, sendo possível o seu cálculo matemático com ajuda das seguintes hipóteses:

- Considera-se o termopar um corpo suficientemente pequeno que não altera o campo de radiação da cavidade que o envolve (reator), estabelecida com propriedades de corpo negro.
- O termopar é um corpo cinza, pelo que o valor da emitância e absorptância são iguais na superfície de troca calórica.

Da respectiva análise no balanço térmico, é possível estabelecer que a energia líquida transferida pela superfície do termopar corresponde à troca calórica devida aos fenômenos de radiação e convecção. Matematicamente isto é:

$$Q_T = \sigma \cdot A_T \cdot F_{T-L} \cdot \varepsilon_T \cdot (T_T)^4 - \sigma \cdot A_L \cdot F_{L-T} \cdot \alpha_T \cdot (T_L)^4 + h_T \cdot A_T \cdot (T_T - T_G) \quad (A.1)$$

onde,

Q_T : taxa líquida de calor transferido na superfície do termopar, W;

σ : constante de Stefan e Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$);

ε_T : emitância da superfície do termopar, adimensional;

α_T : absorptância da superfície do termopar, adimensional;

A_T, A_L : área da superfície do termopar e da seção transversal do leito fluidizado, respectivamente, m^2 ;

F_{T-L}, F_{L-T} : fator de forma na troca térmica termopar-leito e leito-termopar, respectivamente, adimensional;

T_T, T_L : temperaturas da superfície do termopar e da superfície do leito fluidizado registradas pelo subsistema de aquisição de dados, respectivamente, K;

T_G : Temperatura do gás produzido, K;

h_T : coeficiente convectivo na superfície do termopar, $\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$.

Da relação de reciprocidade em troca térmica radiante sai que:

$$A_T \cdot F_{T-L} = A_L \cdot F_{L-T} \quad (\text{A.2})$$

Portanto, substituindo-se a equação A.2 na equação A.1, com $\varepsilon_T = \alpha_T$ em condição de equilíbrio térmico ($Q = 0$), tem-se:

$$T_G = \frac{\sigma \cdot \varepsilon_T \cdot F_{T-L} \cdot (T_T^4 - T_L^4)}{h_T} + T_T \quad (\text{A.3})$$

F_{T-L} pode ser determinado utilizando-se a expressão apresentada por Goldstein (1988):

$$F_{T-L} = \frac{r_L^2}{L^2 - r_L^2} \quad (\text{A.4})$$

na qual,

r_L : raio do leito fluidizado, m;

L : distância entre a superfície do leito e o termopar, m.

Por outro lado, o valor de h_T calcula-se como:

$$h_T = \frac{N_u \cdot k}{d_T} \quad (\text{A.5})$$

onde,

N_u : número de Nusselt, adimensional;

k : condutividade térmica do gás produzido, W/m.K;

d_T : diâmetro do termopar, m.

De acordo com Preobrazhensky (1980), o número de Nusselt é igual a:

$$N_u = 0,49 \cdot R_e^{0,5} \quad \text{para } R_e < 1000 \quad (\text{A.6})$$

onde, R_e é o número de Reynolds, determinado pela seguinte expressão:

$$R_e = \frac{\rho_g \cdot U_g \cdot d_T}{\mu_g} \quad (\text{A.7})$$

As leituras de temperatura correspondentes ao *free-board 1* e *free-board 2*, foram corrigidas a valores T_G . Para cada ensaio de gaseificação, as temperaturas corrigidas são apresentadas no anexo "Registro Gráfico de Temperaturas".

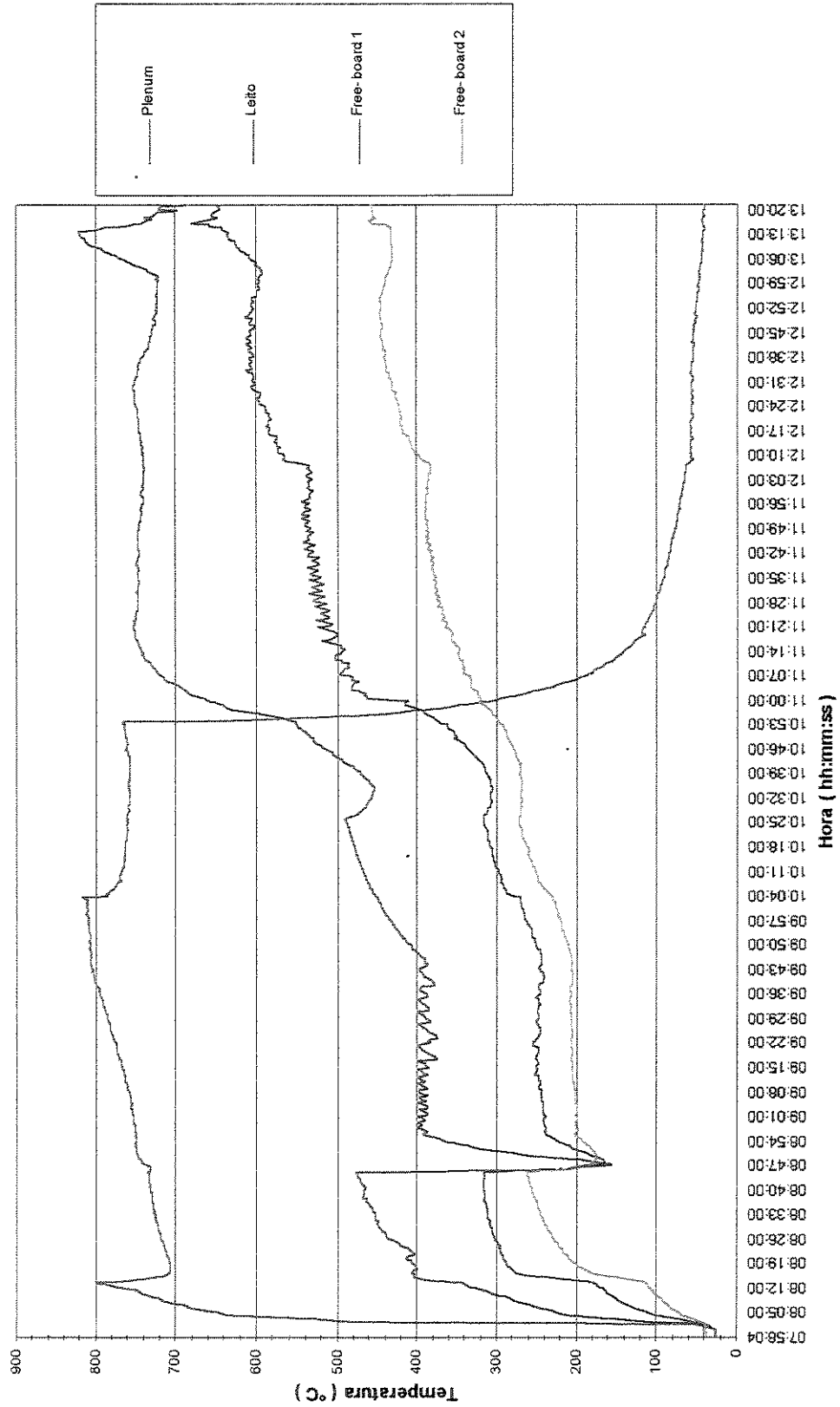
Da análise dos resultados respectivos evidenciou-se que a temperatura real do gás produzido, na maior parte do tempo, não sofreu uma diminuição superior a 10°C com respeito à leitura inicial obtida com o termopar. Isso explica-se dada a configuração geométrica e as distancias entre a superfície do leito e o ponto de localização do termopar, bem como, à presença de temperaturas não suficientemente altas do leito fluidizado que pudessem produzir variações importantes.

ANEXO IV

REGISTRO GRÁFICO DE TEMPERATURAS

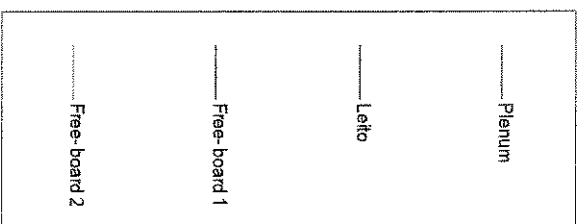
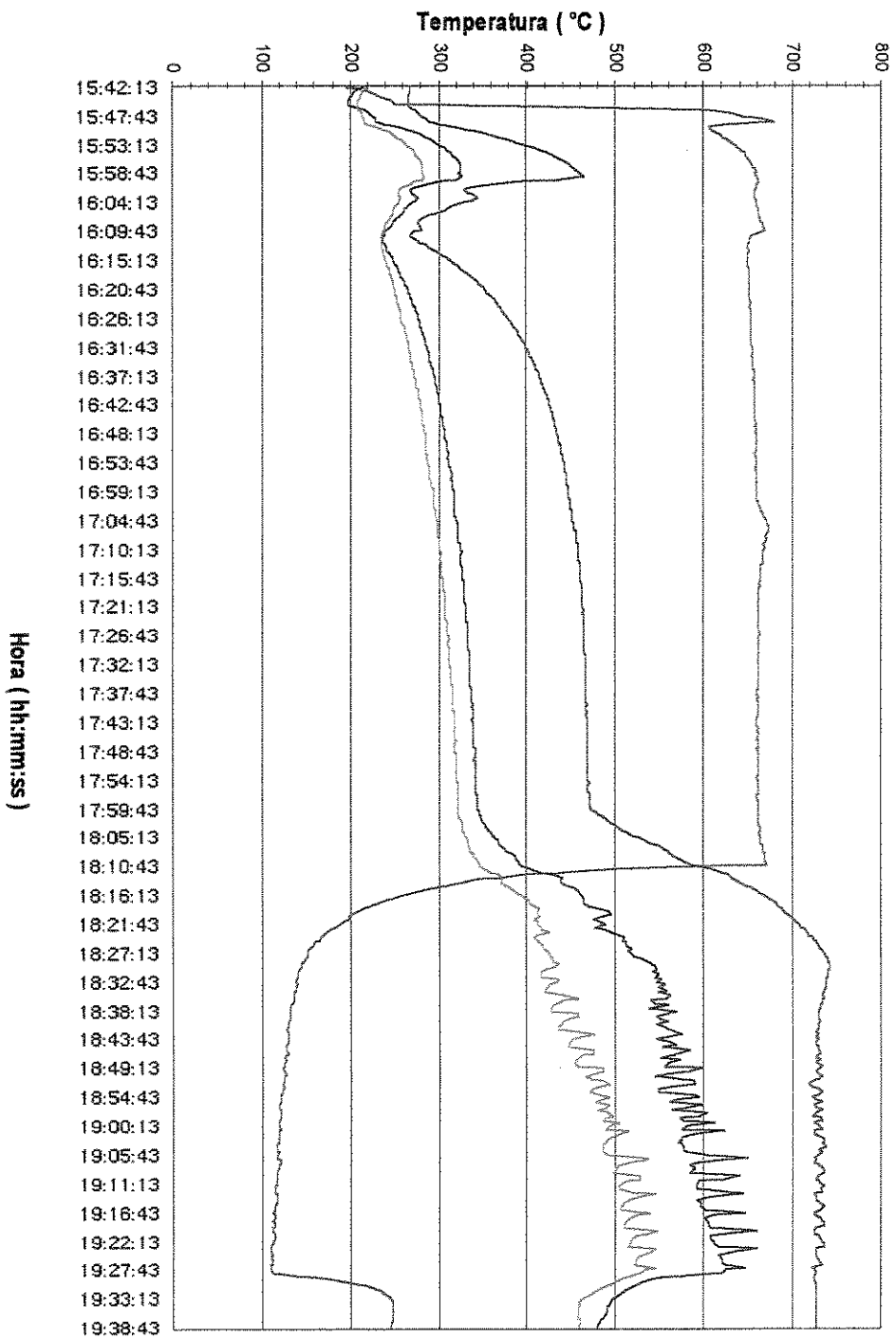
REGISTRO DE TEMPERATURAS

ETAPA A - ENSAIO 1



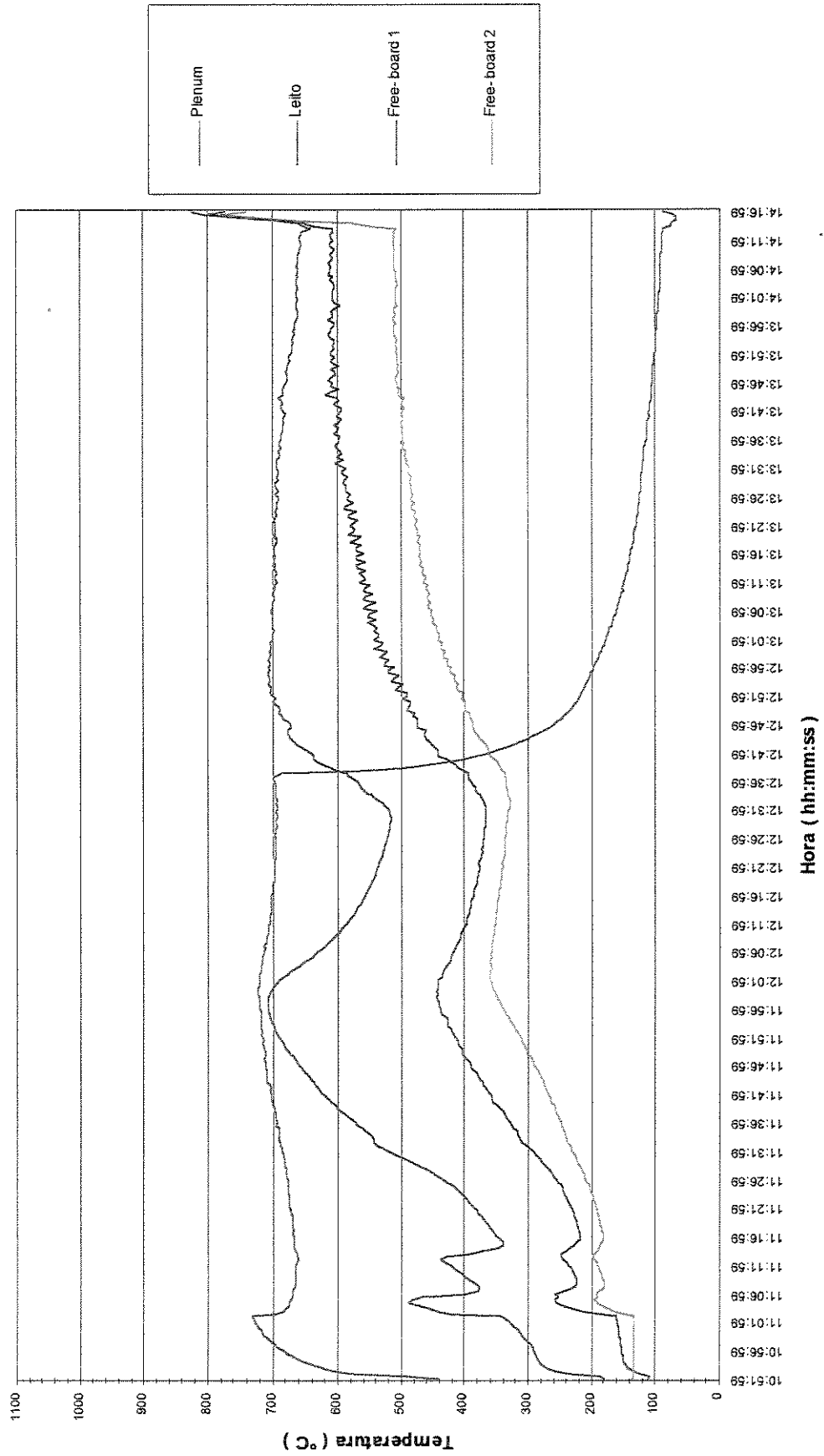
REGISTRO DE TEMPERATURAS

ETAPA A - ENSAIO 2



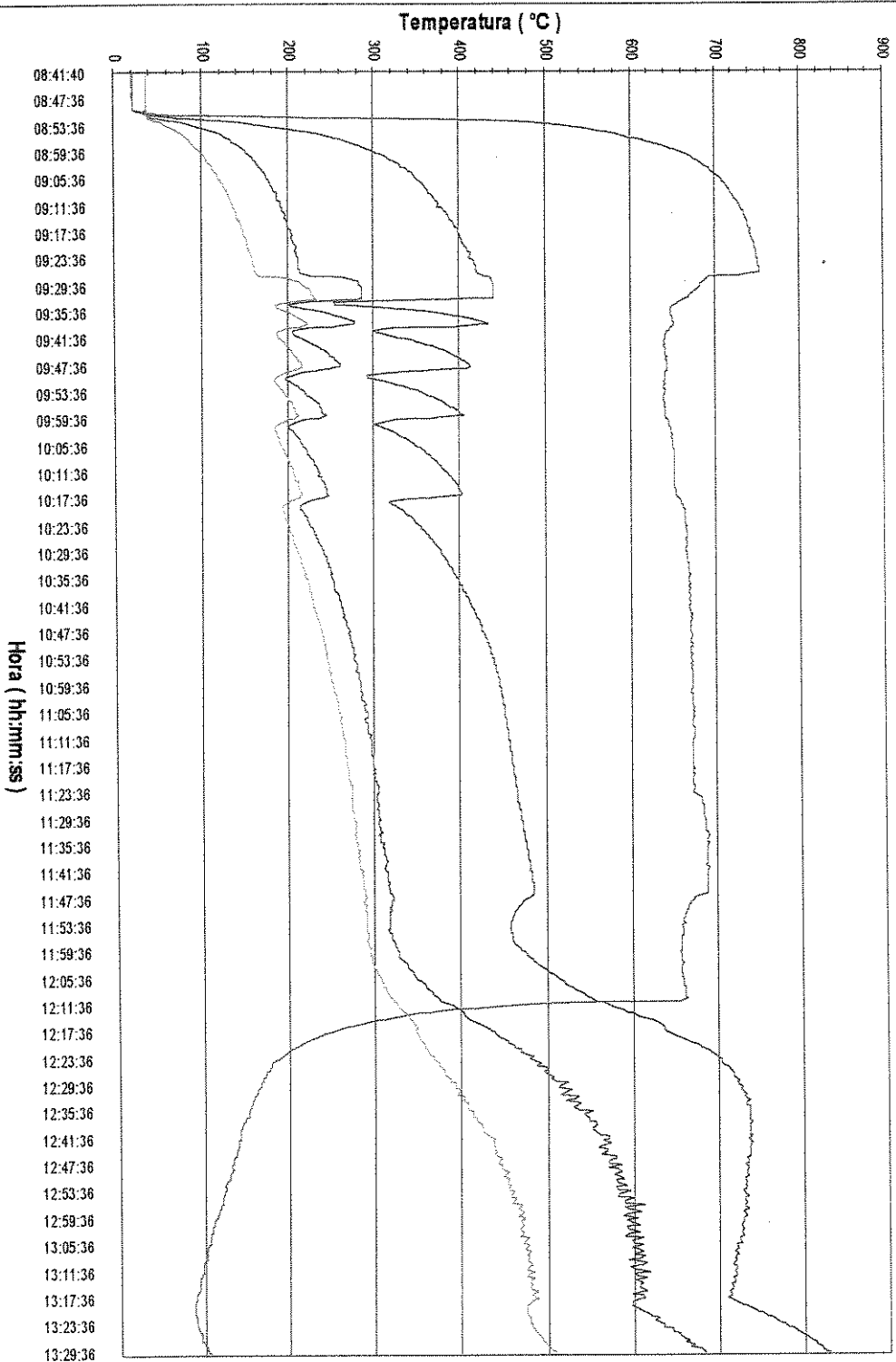
REGISTRO DE TEMPERATURAS

ETAPA A - ENSAIO 3



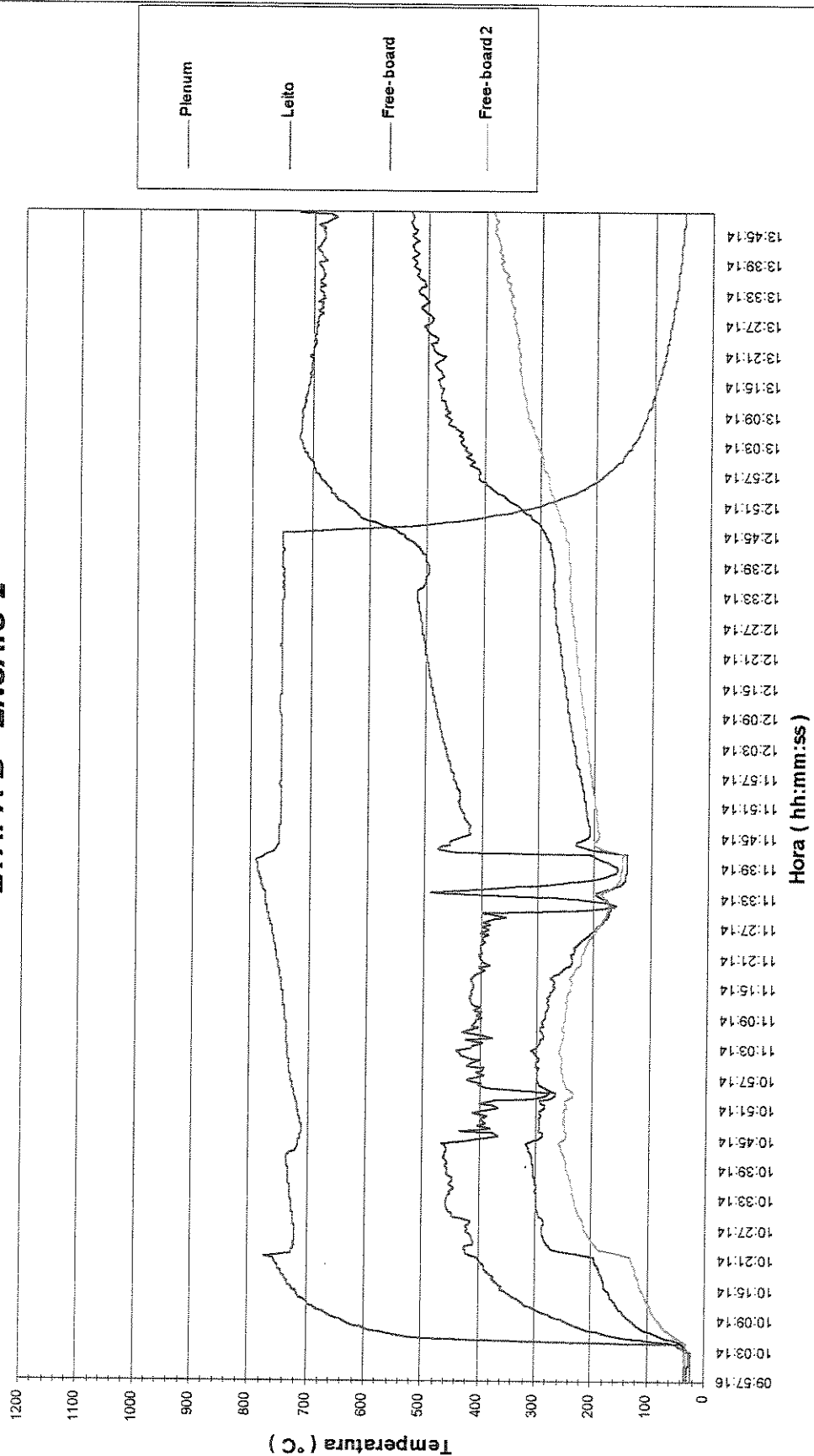
REGISTRO DE TEMPERATURAS

ETAPA B - ENSAIO 1



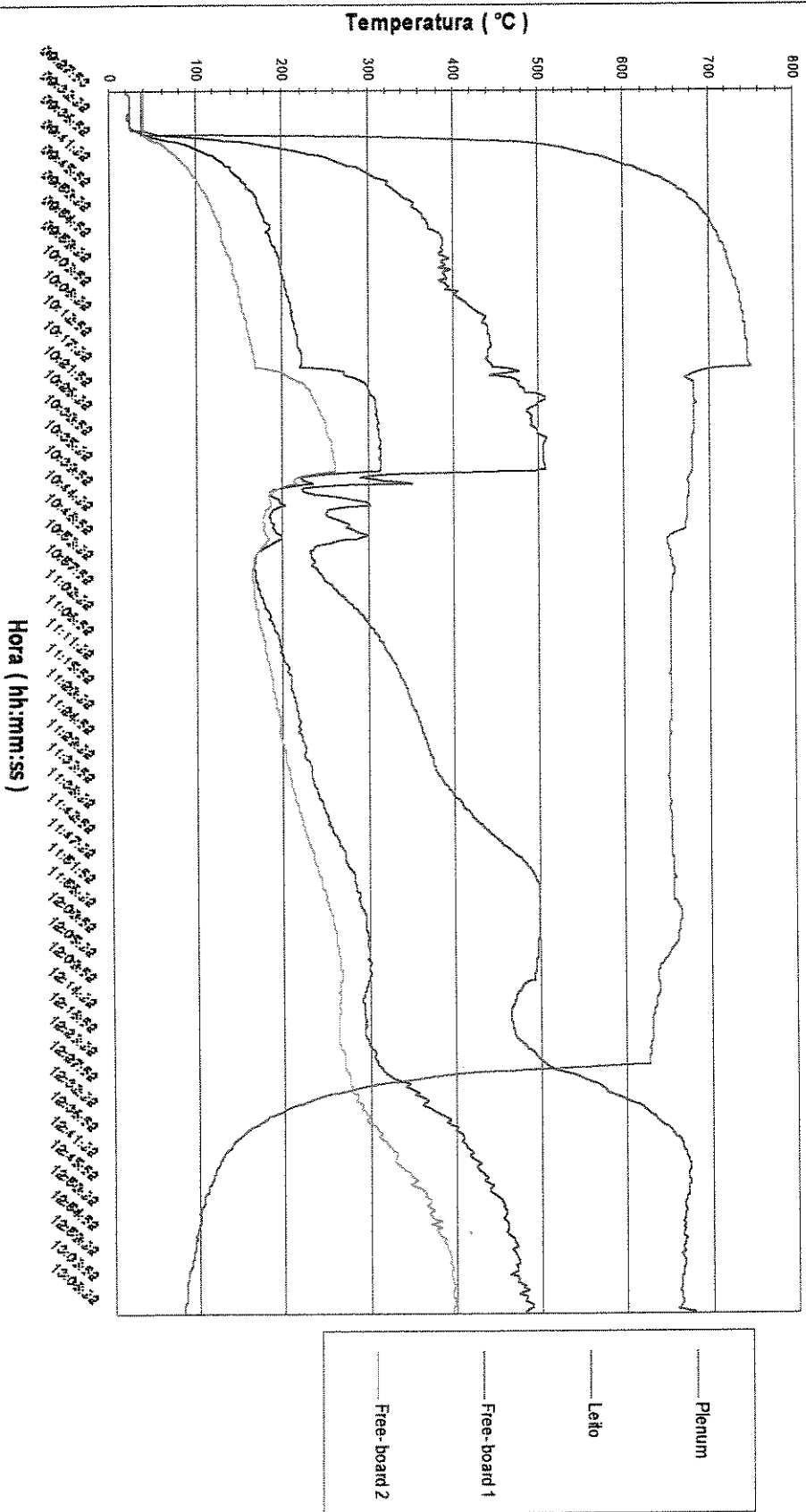
REGISTRO DE TEMPERATURAS

ETAPA B - ENSAIO 2



REGISTRO DE TEMPERATURAS

ETAPA B - ENSAIO 3



REGISTRO DE TEMPERATURAS

ETAPA B - ENSAIO 4

