

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Gaseificação de Carvão Mineral com Adição de Vapor e Remoção de H₂S, em Leito Fluidizado

Autor: **Roberto Pellegrino**
Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

52/2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS

Gaseificação de Carvão Mineral com Adição de Vapor e Remoção de H₂S, em Leito Fluidizado

Autor: **Roberto Pellegrino**
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, 2006
S.P. - Brasil

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

P364g Pellegrino, Roberto
Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H₂S, em leito fluidizado / Roberto Pellegrino. --Campinas, SP: [s.n.], 2006.

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

1. Carvão - Gaseificação. 2. Leito fluidizado. 3. Reatores fluidizados. 4. Gases de combustão – Dessulfurização. I. Sánchez, Caio Glauco. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Mineral coal gasification with steam, and H₂S removal in fluidized bed reactor

Palavras-chave em Inglês: Mineral coal, Gasification, Fluidized bed reactor

Área de concentração: Engenharia Térmica e Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Josmar Davilson Pagliuso e Waldir Antônio Bizzo

Data da defesa: 14/06/2006

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

Gaseificação de Carvão Mineral com Adição de Vapor e Remoção de H₂S, em Leito Fluidizado

Autor: **Roberto Pellegrino**

Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez , Presidente

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica - DETF

Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos - SEM

Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo

Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica - DETF

Campinas, 14 de junho de 2006

Resumo

PELLEGRINO, Roberto, *Gaseificação de Carvão Mineral com Adição de Vapor e Remoção de H₂S, em Leito Fluidizado*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 137 p. Dissertação (Mestrado)

O presente trabalho aborda a influência da adição de vapor d'água no rendimento do gás combustível e na remoção de H₂S do carvão mineral misturado com dolomita e gaseificado em reator de leito fluidizado. Para isso foi necessária a construção de um gaseificador de 0,2 m de diâmetro interno que foi operado sob pressão atmosférica utilizando ar e vapor como agentes fluidizantes.

Na primeira etapa deste estudo, verificou-se o funcionamento de todos os componentes do gaseificador e estabeleceu-se as condições de operação. Em uma segunda etapa, fez-se a introdução de vapor e avaliou-se sua influência na formação dos gases gerados. Posteriormente, adicionou-se ao combustível a dolomita como agente adsorvedor e verificou-se seu efeito juntamente com o vapor na remoção do H₂S.

Nas condições estudadas, observou-se que quando se adiciona vapor, o teor de H₂S gerado tende a aumentar consideravelmente atingindo valores de até 2367 ppm. Utilizando-se dolomita totalmente calcinada na razão molar Ca/S = 2, e 10 e 20 % de vapor a porcentagem de remoção de H₂S situou-se em torno de 40%. Porém, quando se aumenta a razão Ca/S para 4 e vapor a 20%, os valores de remoção de H₂S obtidos foram de aproximadamente 80%.

Palavras chave: carvão mineral, gaseificação, reator de leito fluidizado.

Abstract

PELLEGRINO, Roberto, *Mineral Coal Gasification With Steam, and H₂S Removal in Fluidized Bed Reactor*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas 2006. 137 p. Dissertação (Mestrado)

The present work deals with the influence of water steam addition in the calorific value of combustible gas resulting from gasification of mineral coal and dolomite mixture, and in the H₂S removal. The experiments were carried out in a fluidized bed reactor with 0,2 m of inner diameter, operated at normal atmosphere pressure, using air and water steam as fluidizing agents.

In the first stage of this study, working conditions of all components was verified and operating parameters were established. Then water steam was introduced in reactor and its influence on formed gases was evaluated. In a sequence, dolomite was added to the coal as adsorbing agent and its effect on H₂S removal was also followed.

It has been observed for the experimental conditions of this work an increasing H₂S when water steam is introduced in the reactor reaching values of 2367 ppm. By rising calcined dolomite, in the molar ratio of Ca/S = 2, plus 10 and 20% of steam, a 40% of H₂S removal was observed. However for a Ca/S = 4 molar ratio and 20% of steam, H₂S removal increased to 80%.

Keywords: mineral coal, gasification, fluidized bed reactor

Dedicatória

À Rosângela, minha maravilhosa esposa.

Aos meus queridos pais, Elio (in memoriam) e Mariolina.

Agradecimentos

Ao meu orientador prof. Dr. Caio Glauco Sanchez pela oportunidade concedida, pela amizade, pelos ensinamentos, confiança e principalmente pela paciência que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Bete, pela amizade, pelo incentivo e pela responsabilidade de ter me encorajado a executar este trabalho.

Aos meus amigos do DETF pela valiosa ajuda nas montagens do equipamento, nos ensaios experimentais e sugestões que permitiram a conclusão deste trabalho.

A todos que compartilharam comigo esse período de estudo e expectativas.

“Espere o melhor, prepare-se para o pior e receba o que vier.”

Provérbio chinês

Índice

Lista de figuras	iv
Lista de tabelas	vi
Nomenclatura	vii
Capítulo 1	
Introdução.....	1
Capítulo 2	
Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Gaseificação	5
2.2 Descrição do Processo.....	5
2.3 Estudos realizados sobre gaseificação de carvão mineral.....	9
2.4 Parâmetros que interferem na gaseificação.....	9
2.4.1 Temperatura	9
2.4.2 Agente gaseificante	11
2.5 Remoção dos compostos poluentes durante o processo de gaseificação	14
Capítulo 3	
Materiais e Métodos	25
3.1 Caracterização físico-química do combustível	25
3.1.1 Densidade a granel e aparente.....	26
3.1.2 Análise Imediata.....	27
3.1.3 Análise Elementar	27
3.1.4 Análise do Poder Calorífico	28
3.1.5 Análise Granulométrica.....	29
3.2 Características físico-químicas do material inerte	30
3.3 Características físico-químicas do agente adsorvedor	30

3.4 Propriedades dos leitos fluidizados e cálculos relativos à fluidização.....	31
3.5 Velocidade superficial de mínima fluidização	32
3.6 Velocidade terminal das partículas	35
3.7 Queda de pressão no leito fluidizado	36
3.8 Eficiência do gaseificador	37
3.8.1 Eficiência a frio	37
3.8.2 Eficiência a quente	38
3.9 Projeto, construção e instalação do gaseificador de leito fluidizado.....	40
3.9.1 Características gerais.....	40
3.9.2 Dimensionamento e detalhes construtivos	43
3.10 Descrição do Equipamento.....	48
3.10.1 Equipamentos auxiliares	49
3.10.2 Sistema de amostragem do gás.....	52
3.10.3 Sistema de aquisição de dados	52
3.10.3.1 Controle da temperatura	52
3.10.3.2 Análise do gás produzido	52
3.11 Procedimento experimental.....	56
3.11.1 Planejamento experimental	56
3.12 Procedimento operacional	56
3.12.1 Condições de operação.....	56
3.12.2 Preparação do combustível.....	57
3.12.3 Preparação dos equipamentos	57
3.12.4 Pré-aquecimento do reator	58
3.12.5 Início da gaseificação.....	58
3.12.6 Coleta e análise do gás combustível.....	59
3.12.7 Término do ensaio.....	59
3.12.8 Remoção e coleta das amostras dos resíduos sólidos.....	59

Capítulo 4

Resultados e Discussão	61
4.1 Caracterização físico-química do combustível	61
4.1.1 Análise imediata.....	61

4.1.2 Análise elementar.....	61
4.1.3 Poder calorífico do combustível.....	61
4.1.4 Análise granulométrica	61
4.1.5 Densidade a granel e densidade aparente do carvão mineral	62
4.2 Caracterização físico-química do material inerte.....	62
4.3 Caracterização físico-química do agente adsorvedor.....	62
4.4 Resultados da gaseificação do carvão	63
4.4.1 Influência do fator de ar	63
Capítulo 5	
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	75
5.1 Conclusões	75
5.2 Sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.....	76
Referências Bibliográficas	78
Anexos	
Anexo I – Dados Experimentais.....	83
Anexo II – Eficiência do Reator	92
Anexo III – Registros de Temperaturas	94
Anexo IV – Desenhos	123

Lista de figuras

Figura 2.1: Constante de equilíbrio versus temperatura.....	8
Figura 2.2: Constante de equilíbrio para a reação (Equação 2.17):	18
Figura 3.1: Desenho esquemático da bomba calorimétrica.....	28
Figura 3.2: Fases da fluidização em função da velocidade do gás.....	32
Figura 3.3: Queda de pressão em leito de partículas em função do escoamento do fluido.....	36
Figura 3.4: Fotos dos gaseificadores	41
Figura 3.5: Corpo do reator e aquecedor em aço inoxidável	41
Figura 3.6: Detalhe do aquecedor e vista interna	42
Figura 3.7: Detalhe da válvula rotativa e da rosca alimentadora	42
Figura 3.8: Detalhe da placa distribuidora de ar	43
Figura 3.9: Representação esquemática do gaseificador.....	47
Figura 3.10: Curva de calibração da válvula alimentadora.....	48
Figura 3.11: Curva de calibração da placa de orifício.....	49
Figura 3.12: Esquema da montagem para calibração da placa de orifício	50
Figura 3.13: Curva de calibração da placa de orifício da caldeira	51
Figura 3.14: Sistema gerador de vapor instalado no gaseificador.....	51
Figura 3.15: Cromatogramas típicos para detecção do H ₂ S e dos gases combustíveis.....	54
Figura 3.16: Cromatógrafo utilizado para análise do gás.....	55
Figura 4.1: Valores de PCI em função do fator de ar. (Agente fluidizante: ar; Ca/S = 0).....	63
Figura 4.2: Composição volumétrica do gás obtido a partir da gaseificação de carvão mineral em função do fator de ar. (Agente fluidizante: ar; Ca/S = 0).....	64
Figura 4.3: Teor de H ₂ S no gás obtido a partir da gaseificação de carvão mineral em função do fator de ar utilizado. (Agente fluidizante: ar; Ca/S = 0).....	65

Figura 4.4: Valores de PCI em função do fator de ar utilizado, com adição de vapor. (Agente fluidizante: ar; Ca/S = 0)	66
Figura 4.5: Perfil de temperatura de um ensaio de gaseificação de carvão com fator de ar igual a 0,2	68
Figura 4.6: Perfil de temperatura de um ensaio de gaseificação de carvão com fator de ar igual a 0,4	69
Figura 4.7: Perfil da concentração de H ₂ S obtido em ensaios de gaseificação de carvão em função do fator e concentração de vapor. (Agente gaseificante: ar, ar e vapor; Ca/S = 0, 2 e 4) ..	70
Figura 4.8: Perfil da concentração de H ₂ S obtido em ensaios de gaseificação de carvão com fator de ar igual a 0,4, Ca/S = 2 em função da quantidade de vapor	71
Figura 4.9: Perfil da concentração de H ₂ S obtido em ensaios de gaseificação de carvão com fator de ar igual a 0,4, em função da razão molar Ca/S. Vapor = 20 %	72
Figura 4.10: Perfil da eficiência a frio obtido em ensaios de gaseificação de carvão em função do fator de ar; razão molar Ca/S e da adição de vapor	73
Figura 4.11: Perfil da eficiência a quente obtido em ensaios de gaseificação de carvão em função do fator de ar; razão molar Ca/S e da adição de vapor	73

Lista de tabelas

Tabela 1.1: Recursos e reservas brasileiras	1
Tabela 1.2: Rendimento comparado de combustíveis.....	2
Tabela 1.3: Oferta mundial de energia por fonte	3
Tabela 2.1: Alguns trabalhos publicados utilizando diferentes tipos de carvão	10
Tabela 3.1: Normas ASTM utilizadas na análise imediata	27
Tabela 3.2: Parâmetros de projeto calculados	47
Tabela 3.3: Condições operacionais do cromatógrafo	53
Tabela 3.4: Composição volumétrica dos gases padrão.....	55
Tabela 3.5: Etapas do procedimento experimental	56
Tabela 4.1: Análise imediata do carvão mineral	61
Tabela 4.2: Resultado da análise elementar do carvão mineral de Candiota em base seca	61
Tabela 4.3: Características físico-químicas do material inerte	62
Tabela 4.4: Características físico-químicas do material adsorvedor.....	62
Tabela 4.5: Teores de CH ₄ em função do fator de ar	65
Tabela 4.6: Composição volumétrica do gás obtido a partir da gaseificação do carvão mineral, e valores de PCI em função da quantidade de vapor adicionada, utilizando um fator de ar igual a 0,4. Razão Ca/S = 0. Agente fluidizante = ar.....	67
Tabela 4.7: Relação CO/CO ₂	67
Tabela 4.8: Balanço de massa	74

Nomenclatura

A_L	área da seção transversal do leito	$[m^2]$
$b.s.$	base seca	adimensional
Ca/S	razão molar cálcio - enxofre	adimensional
C_{p_c}	calor específico do carvão	$[MJ.kg^{-1}.K^{-1}]$
C_{CO}	concentração de CO nos gases	$[\%]$
C_{CH_4}	concentração de CH_4 nos gases	$[\%]$
C_{H_2}	concentração de H_2 nos gases	$[\%]$
C_{N_2}	concentração de N_2 nos gases	$[\%]$
C_{O_2}	concentração de O_2 nos gases	$[\%]$
C_{CO_2}	concentração de CO_2 nos gases	$[\%]$
d_p	diâmetro meio das partículas	$[m]$
E_d	demanda de calor útil	$[MJ.Nm^{-3}]$
Ef_q	eficiência a quente do gaseificador	$[\%]$
Ef_f	eficiência a frio do gaseificador	$[\%]$
E_t	energia total do gás produzido pelo gaseificador	$[MJ.h^{-1}]$
F_g	vazão total de gás	$[Nm^3.h^{-1}]$
f_{sec}	fator de segurança	adimensional
F	vazão do gás de arraste	$[m^3.s^{-1}]$
FA	fator de ar	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]
$h_{gás}$	entalpia do gás produzido	[MJ.kg ⁻¹]
h_{a1}	entalpia do ar na entrada do compressor	[MJ.kg ⁻¹]
h_{CO}	entalpia do gás CO	[MJ.kg ⁻¹]
h_{H_2}	entalpia do gás H ₂	[MJ.kg ⁻¹]
h_{N_2}	entalpia do gás N ₂	[MJ.kg ⁻¹]
h_{O_2}	entalpia do gás O ₂	[MJ.kg ⁻¹]
h_{CO_2}	entalpia do gás CO ₂	[MJ.kg ⁻¹]
h_{CH_4}	entalpia do gás CH ₄	[MJ.kg ⁻¹]
h_{CO}	entalpia do gás CO	[MJ.kg ⁻¹]
N	número de peneiras utilizadas	adimensional
m_c	massa de carvão	[kg.h ⁻¹]
P_s	potência de saída	[kW]
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_g	perda por calor sensível na saída do free-board	[%]
Q_g	perda de energia pela entalpia do gás	[MJ.kg ⁻¹]
Q_d	energia disponível	[MJ.kg ⁻¹]
q_{vs}	potência volumétrica de saída	[kW.m ³]
q_{ves}	potência volumétrica específica de saída	[kJ.kg ⁻¹ .m ⁻³]
Q_{disp}	energia disponível na gaseificação	[MJ.kg ⁻¹]
$Q_{útil}$	energia útil combustível do gás produzido	[MJ.kg ⁻¹]
Re	número do Reynolds	adimensional
T_c	temperatura do carvão	[K]
T_{gp}	temperatura do gás produzido	[K]
tep	tonelada equivalente de petróleo	[K]
T_L	temperatura do leito fluidizado	[K]

U	velocidade superficial do gás fluidizante	$[\text{m.s}^{-1}]$
U_{mf}	velocidade superficial do gás na mínima fluidização	$[\text{m.s}^{-1}]$
U_t	velocidade terminal das partículas	$[\text{m.s}^{-1}]$
U_f	velocidade de fluidização da ordem de 0,4 a 1 m/s	$[\text{m.s}^{-1}]$
V_{ar}	vazão mássica total de ar	$[\text{kg.h}^{-1}]$
VA	volume teórico do ar para a combustão de 1 kg de combustível	$[\text{m}^3.\text{kg}^{-1}]$
\dot{V}_G	vazão de gás produzido na saída do reator	$[\text{Nm}^3.\text{s}^{-1}]$
V_L	volume do leito fixo	$[\text{m}^3]$

Letras Gregas

ε_f	porosidade do leito fixo levemente empacotado	adimensional
ε_{mf}	porosidade do material do leito nas condições de mínima fluidização	adimensional
ϕ	esfericidade das partículas do leito	adimensional
μ_a	viscosidade dinâmica do ar	$[\text{N.m}^{-2}.\text{s}]$
μ_g	viscosidade dinâmica do gás fluidizante	$[\text{N.m}^{-2}.\text{s}]$
ρ_a	densidade do ar	$[\text{kg.Nm}^{-3}]$
ρ_B	densidade a granel das partículas,	$[\text{kg.m}^{-3}]$
ρ_g	densidade do gás fluidizante	$[\text{kg.m}^{-3}]$
ρ_G	densidade do gás produzido	$[\text{kg.Nm}^{-3}]$
ρ_i	densidade de cada composto no gás produzido	$[\text{kg.Nm}^{-3}]$
ρ_p	densidade aparente das partículas	$[\text{kg.m}^{-3}]$
ΔH	entalpia	$[\text{kJ.mol}^{-1}]$
ΔP	queda de pressão do gás através do leito	$[\text{Pa}]$

Abreviações

Comb. Combustível.

Siglas

DETF Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos

FEM Faculdade de Engenharia Mecânica

UNICAMP Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1

Introdução

O carvão mineral representa hoje uma das alternativas disponíveis para atender as necessidades energéticas do país. Ele está destinado a ocupar espaço importante no Brasil, seja de forma direta, pela combustão, que gera gases quentes para fins industriais, seja de forma indireta, pela termoeletricidade e gaseificação.

De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2005, a tabela 1.1 compara as reservas de carvão disponíveis no território nacional com as de petróleo, levando em conta seu valor calórico como combustível.

Tabela 1.1: Recursos e reservas brasileiras

<i>Especificação</i>	<i>Unidade</i>	<i>Reserva total</i>	<i>Equivalência energética (10³ tep)</i>
Petróleo	10 ³ m ³	2.347.925	1.590.875
Gás natural	10 ⁶ m ³	498.158	323.801
Carvão Mineral – in situ	10 ⁶ t	32.342	2.757.846
Hidráulica	MW	143.380	236.000/ano
Energia nuclear	t U ₃ O ₈	309.370	1.236.287

As maiores reservas de carvão estão localizadas no estado do Rio Grande do Sul que concentra a maior parcela dos 32 bilhões de toneladas disponíveis. Elas representam, em equivalente calórico, aproximadamente 1,7 vezes as reservas brasileiras de petróleo. Os carvões brasileiros são geralmente considerados de má qualidade, quando analisados exclusivamente pelo seu conteúdo em material combustível e em materiais inertes (cinzas e resíduos), que chegam a 50%.

Se utilizarmos as tecnologias adequadas, desenvolvidas para carvões de que dispomos sob o ponto de vista da conversão, da utilização dos subprodutos e do controle ambiental, nosso carvão pode ser considerado de bom insumo energético, como mostra a tabela 1.2.

Um exemplo de aplicação do carvão na sua totalidade é o seu emprego na indústria de cimento sob a forma de combustível e de matéria-prima, pois suas cinzas, incorporadas à massa, resultam no chamado cimento pozolânico, já amplamente usado na construção civil.

Tabela 1.2: Poder calorífico comparado de combustíveis

<i>Fontes primárias e secundárias</i>	<i>Massa específica (kg/m³)</i>	<i>Poder calorífico (kcal/kg)</i>
Gás liquefeito de petróleo	550	11.100*
Gasolina automotiva	740	10.400
Petróleo	874	10.200
Óleo diesel	840	10.100
Óleo combustível	1.000	9.590
Álcool etílico anidro	791	6.750
Carvão vegetal	250	6.460
Carvão metalúrgico nacional	-	6.420
Álcool etílico hidratado	809	6.300
Carvão vapor 6000 kcal/kg	-	5.700
Lenha comercial	390	3.100
Carvão vapor 3100 kcal/kg	-	2.950
Bagaço de cana	-	2.130

* kcal/m³

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 o Balanço Energético Nacional (2005), o consumo mundial de carvão ocupa o segundo lugar em importância depois do petróleo, representando aproximadamente 23,5% do total das fontes energéticas primárias mais utilizadas, tal como mostra a tabela 1.3.

Tabela 1.3: Oferta mundial de energia por fonte

	1973 (6034 .10 ⁶ tep)	2002 (10230 .10 ⁶ tep)
Petróleo	45 %	34,9 %
Carvão mineral	24,8 %	23,5 %
Gás	16,2 %	21,2 %
Energias renováveis	11,2 %	10,9 %
Nuclear	0,9 %	6,8 %
Hidráulica	1,8 %	2,2 %
Outros	0,1 %	0,5 %

Um dos estudos sobre a utilização do carvão é a gaseificação. Por gaseificação de carvão entende-se o processo exotérmico que visa a gerar gases combustíveis a partir da reação do carvão com agentes gaseificantes (vapor d'água, ar, oxigênio, hidrogênio, gás carbônico, ou uma mistura desses elementos). Assim, a gaseificação se distingue de outras formas de utilização de carvão, como a pirólise e a carbonização, que ocorrem em atmosferas inertes, e a liquefação, que se desenvolve em meio líquido.

Os gases combustíveis gerados são basicamente o monóxido de carbono (CO), o hidrogênio (H₂) e, dependendo do processo utilizado, o metano (CH₄). A utilização do carvão nestes processos está sujeita ao desenvolvimento e uso de tecnologias que visam diminuir os níveis de emissão de poluentes na atmosfera (ou no meio ambiente) sem comprometer a sua eficiência térmica.

A queima do carvão em indústrias e termelétricas causa graves impactos sócio-ambientais, em face da emissão do material particulado e de gases poluentes, dentre os quais se destacam o dióxido de enxofre (SO₂) e os óxidos de nitrogênio (NO_x). No caso específico da gaseificação do carvão mineral, visando a utilização do gás produto como combustível, o sulfeto de hidrogênio (H₂S), e em menor proporção, o oxissulfeto (COS), a amônia (NH₃) e o cianeto (HCN) constituem as principais impurezas gasosas.

Yrjas, et al (1996), Atakul el al (1995), Ben-Slimane, et al (1994), Mojtahedi (1995), entre outros, têm encontrado soluções eficazes ao problema da presença de H₂S 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 agora, 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 à conclusão de que: 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:

O presente trabalho tem como objetivo verificar a influência da adição de vapor na formação do H_2S durante a gaseificação do carvão mineral em um reator atmosférico de leito fluidizado, bem como a influência desta adição na remoção do H_2S quando se emprega a dolomita como agente adsorvedor no processo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Gaseificação

A gaseificação pode ser definida como a conversão de biomassa, ou de qualquer combustível sólido, em um gás energético através da oxidação parcial em temperaturas elevadas. O produto da gaseificação é constituído basicamente de gases combustíveis (monóxido de carbono, metano e hidrogênio), dióxido de carbono, nitrogênio e vapor d'água, além de outras substâncias como materiais particulados que variam de acordo com a composição do combustível sólido utilizado.

Diversos estudos vem sendo realizados sobre o processo de gaseificação utilizando diversos tipos de combustíveis como a casca de arroz, bagaço de cana, capim elefante, casca de madeira, borra de café, carvão vegetal, carvão mineral entre outros.

2.2 Descrição do Processo

A técnica da gaseificação em leito fluidizado consiste na introdução de um fluxo gasoso na direção vertical e no sentido ascendente, forçando-o a atravessar um leito composto por material granulado inerte, geralmente areia ou alumina. O material combustível a ser processado é incorporado ao leito aquecido, recebendo deste a energia necessária para a sua decomposição térmica durante o processo. Para este processo pode-se utilizar diferentes tipos de agentes gaseificante ou misturas destes, como por exemplo: ar, oxigênio puro e vapor. De acordo com Sanchez (1994), a tecnologia com ar é a mais simples e frequentemente utilizada devido ao menor custo de operação envolvido no processo.

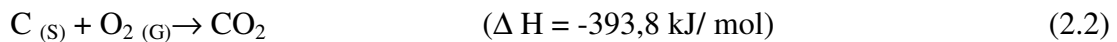
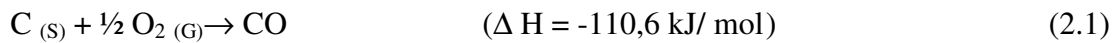
Quando se utiliza o carvão mineral como combustível em um processo de gaseificação, as reações de conversão do carvão ocorrem em duas etapas: volatilização e gaseificação. [Kuo, 1984].

Durante a volatilização ocorre a liberação de voláteis, que são metano (CH₄) e gás sulfídrico (H₂S), pequenas frações de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), e alcatrão. 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.

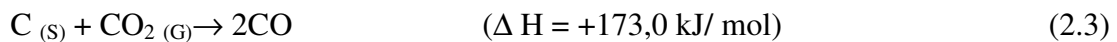
Na etapa da gaseificação ocorrem reações heterogêneas (sólido-gás) e homogêneas (gás-gás) que estão descritas a seguir:

- Reações Heterogêneas Sólido-Gás

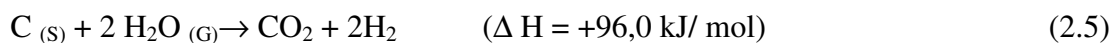
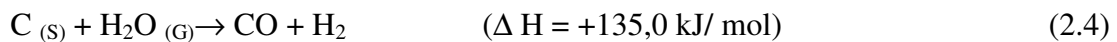
Oxidação do carbono:



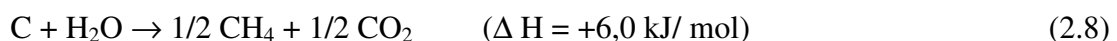
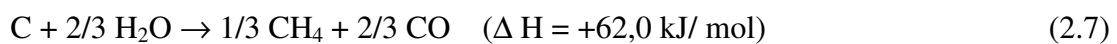
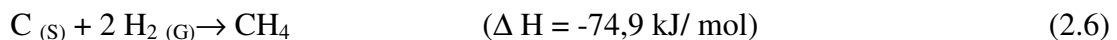
Reação de Boudouard:



Reação carbono-água:

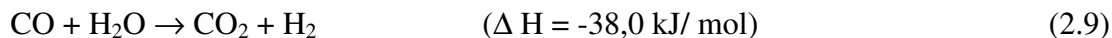


Formação do metano:

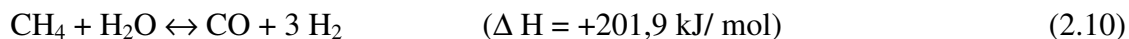


- Reações homogêneas Gás-Gás

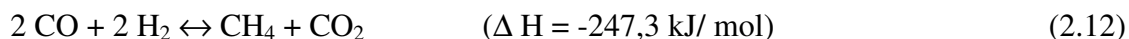
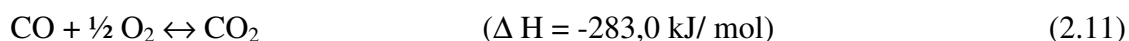
Reação de shift:



Metano-água:



Monóxido de carbono-oxigênio:



Analisando-se os valores de entalpia (ΔH) observa-se que as reações 2.1 e 2.2 são fortemente exotérmicas e rápidas e podem ser consideradas irreversíveis nas temperaturas normais de gaseificação (750 °C -1000°C).

A reação 2.6 que também é exotérmica, juntamente com as reações 2.1 e 2.2 fornecem o calor necessário para que ocorram as reações endotérmicas 2.3 e 2.4, sendo estas últimas, as que acontecem na maior parte do gaseificador. A reação de Boudouard (2.3) passa a ser a mais importante na faixa de temperatura de 800-900 °C, ocorrendo em todo leito, ao contrário das reações de formação de dióxido e monóxido de carbono (equações 2.1 e 2.2) que só ocorrem obviamente com a presença de oxigênio, ou seja, nas regiões mais próximas a placa distribuidora de ar.

Na gaseificação em leito fluidizado não se observam zonas separadas de pirólise, oxidação e redução; todas as reações acontecem em todo o volume do leito simultaneamente.

As reações citadas acima são afetadas por diversos fatores como temperatura, pressão, umidade do combustível, teor de oxigênio no agente gaseificador e tipo de combustível.

A figura 2.1 mostra o gráfico com a constante de equilíbrio versus temperatura. Podemos observar que com o aumento da temperatura até aproximadamente 900°C, ocorre um aumento

nos teores de H₂ e CO e um decréscimo da concentração de CO₂ proveniente da reação de shift (equação 2.9).

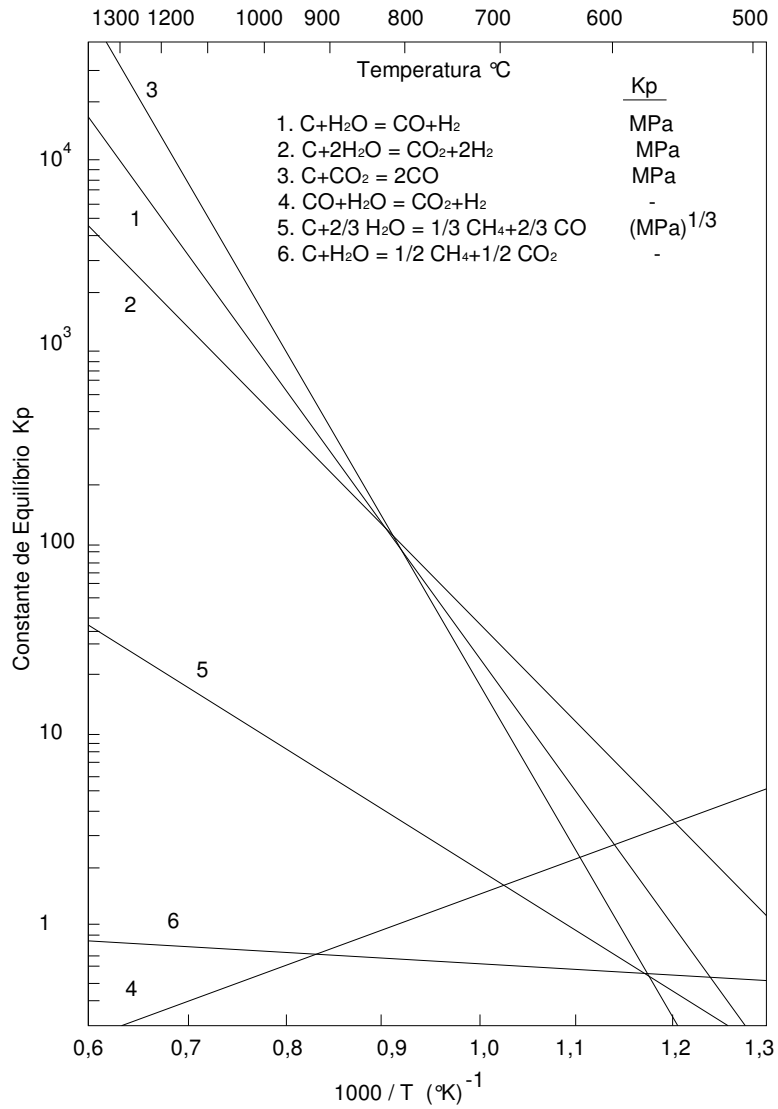


Figura 2.1: Constante de equilíbrio versus temperatura.

2.3 Estudos realizados sobre gaseificação de carvão mineral

Com o objetivo de aprimorar tecnologias de conversão do carvão em combustíveis sólidos, líquidos e/ou gasosos, com alto rendimento energético e, principalmente, com mínimos teores de poluentes, diversos trabalhos tem sido realizados sobre a gaseificação de carvão mineral.

A tabela 2.1 apresenta uma comparação de alguns trabalhos já realizados e publicados entre diferentes tipos de carvões, sua composição, temperatura e pressão de gaseificação, poder calorífico e composição do gás produzido.

Pelo que foi observado na tabela 2.1, os combustíveis utilizados apresentam uma composição diferenciada, onde o teor de carbono fixo varia de 28 a 91,6% o que torna a comparação relativa. Com relação ao enxofre, os maiores teores são do carvão brasileiro (1,85%), seguido do carvão CGT (1,18%). Outro parâmetro importante que interfere na eficiência da gaseificação é o teor de cinzas. Esta tabela mostra que o carvão brasileiro é o que apresenta o maior teor de cinzas, acima de 50%.

2.4 Parâmetros que interferem na gaseificação

2.4.1 Temperatura

Como descrito no item 2.2 a temperatura exerce grande influência no processo de gaseificação, pois dependendo dos valores de temperatura é possível favorecer ou dificultar o equilíbrio das reações de gaseificação além de interferir em outros parâmetros como, por exemplo, composição de gás e conseqüentemente o poder calorífico do gás.

Chan e Papic (1976) confirmaram o efeito da temperatura operando um gaseificador com carvão sub-betuminoso em temperaturas de 800 – 900 – 1000 °C e observaram que para atingir uma taxa de conversão de carbono de 90%, foi necessário um tempo de 80 – 30 – 50 minutos respectivamente.

Em 1983, Schmal et al realizaram testes de fluidização em temperaturas de 850 – 900 – 950 e 1000 °C e observaram que com o aumento da temperatura ocorre um aumento na formação de N₂ e CO₂ enquanto que ao mesmo tempo ocorre uma diminuição no teor de CO. Em relação ao CH₄ sua concentração não sofre grandes variações com o aumento da temperatura.

Tabela 2.1: Alguns trabalhos publicados utilizando diferentes tipos de carvão

	Autor	Behainne (1999)	Schmal (1983)	Chatergee (1995)	Watkinson (1987)	Li Shufen (1994)	Golovina (1990)	Tsuji (1994)	Garcia (1999)	Sciazko (1995)	Chan (1976)	
	Combustível	Carvão (Brasil)	Carvão (Brasil)	Carvão (Índia)	Carvão (Canadá)	Lignito	Carvão (Rússia)	Carvão sub-betuminoso	CGT (Coal Gasif. Tar)	Carvão (Polonia)	Carvão sub-betuminoso	
Análise Elementar	Carbono	33,61	28,3	--	74,87	88,71	78,9	70	76,55	91,61	--	--
	Hidrogênio	3,38	1,9	--	4,44	4,86	0,82	--	6,65	5,47	--	--
	Nitrogênio	0,46	--	--	1,59	1,14	--	--	0,86	1,04	--	--
	Enxofre	1,85	0,4	--	0,64	0,21	--	0,43	0,31	1,18	--	<1
	Oxigênio	7,28	--	--	18,46	5,07	O ₂ + N ₂ = 1,6	--	15,63	0,72	--	--
Análise Imediata	Cinzas	53,42	52,4	24,6	13,60	11,37	22,5	19,5	18,60	12,7	--	<30
	Voláteis	24,0	21,3	24,1	29,34	20,93	2,2	9,2	41,40	44,2	--	25
	Carb. Fixo	22,6	26,3	49,3	33,25	66,67	79,8	--	34,20	9,9	--	25
	Umidade	--	--	--	23,71	1,03	--	0	5,80	4,4	--	20
	Outros	--	13,4	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Partículas (mm)	4	--	0,25 – 1,0	1,4 – 1,56	0,25 – 0,42	0,5 – 0,6 0,6 – 0,8	1,5	--	0,2 – 0,6	1 – 2		
Temp. gaseif. (°C)	~ 780	850 – 900 – 950 – 1000	950	730 – 985	800 – 950	767 - 827- 927	850 - 1150	720	850 -950	800 -900- 1000		
Pressão (atm)	1	1, 5, 10, 15	1	--	19,5	1	1	1	1	--		
PCI (MJ/m³)	1,94	--	4	3 -3,5	--	--	10,85	--	4,3 - 6	--		
Composição do gás (%)	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	--	H ₂ = 60,4 CO = 14,7 CO ₂ = 22,8 CH ₄ = 0,86 Outros = 1,24	--	--	--	H ₂ = 41,1 CO = 32,5 CO ₂ = 22,7 CH ₄ = 0,85 Outros = 2,85	--	--	H ₂ = 60 CO = 20 CO ₂ = 20		

Chaterjee et al (1995), estudaram a gaseificação em reator de leito fluidizado utilizando 2 tipos de carvão com uma temperatura de leito entre 750 – 1000 °C. A variação da temperatura ocorreu devido à variação na taxa de alimentação de O₂. Com uma baixa alimentação de O₂, a temperatura diminui, não permitindo que as reações de gaseificação ocorram significativamente, portanto, a concentração de monóxido de carbono e hidrogênio no gás produzido é pequena enquanto que a concentração de CO₂ aumenta. Aumentando a alimentação de O₂, a temperatura do leito aumenta, favorecendo as reações de combustão e gaseificação, conseqüentemente ocorre um aumento nos teores de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio, enquanto que a porcentagem de CO₂ cai gradativamente. Com esse estudo, Chaterjee et al. (1995) estabeleceram que quando se trabalha com carvão betuminoso a melhor temperatura para a gaseificação é em torno de 950 °C, e que para o carvão denominado “coke – breeze” a temperatura ideal é em torno de 1000 °C, pois acima desta temperatura pode ocorrer perda de fluidização.

Watkinson et al. (1987) assim como Shufen e Ruizheng (1994) verificaram que com o aumento da temperatura ocorre um aumento na taxa de conversão do carbono e conseqüentemente do poder calorífico do gás. Tendo em vista estas observações, conclui-se que para se obter bons resultados em gaseificação é necessário manter a temperatura do leito em valores que favoreçam as reações de gaseificação. Porém, é necessário um bom controle, pois em temperaturas muito altas pode ocorrer a perda de fluidização devido a aderência das cinzas.

2.4.2 Agente gaseificante

Na descrição do processo relatamos que é possível utilizar três tipos de agente gaseificante, ou uma mistura destes.

Alguns autores estudaram a influência da adição de vapor na composição do gás produzido durante a gaseificação de carvão.

Em 1983, Schumal et al, estudaram a gaseificação de um carvão brasileiro com adição de vapor em reator de leito fluidizado e confirmaram que quando se adiciona vapor na gaseificação, ocorre um favorecimento da reação 2.4, produzindo monóxido de carbono e hidrogênio, e que parte deste monóxido se transforma em dióxido de carbono, conforme as reações 2.9 e 2.11.

Contudo, se observarmos um aumento no teor de CO e uma redução no teor de H₂, isto significa que a taxa de reação de shift (2.9) cai em relação à reação com vapor, conseqüentemente, diminui o teor de CO₂. Por outro lado, se o teor de H₂ aumentar e houver um decréscimo do teor de CO, haverá um aumento do teor de CO₂.

Chatterjee et al (1995) realizaram experimentos variando a taxa de alimentação de vapor entre 0,3 e 1,2 kg/kg_{carvão} e observaram que com baixa alimentação de vapor, a porcentagem de CO é relativamente maior que a de H₂. Com o aumento da alimentação de vapor, a porcentagem de CO cai rapidamente e o H₂ aumenta constantemente. Isto porque as reações H₂O – gás são favorecidas com altas taxas de vapor. Contudo, o aumento do vapor faz com que a temperatura do leito diminua, resultando em baixas taxas de reação de gaseificação e conseqüentemente na formação de um gás com baixo poder calorífico, pois a conversão do carbono diminui. Porém se mantivermos a temperatura do leito, as reações de gaseificação com vapor aumentam, produzindo um gás com alto poder calorífico. Resultados semelhantes foram encontrados por Golovina et al (1990), quando verificaram a influência do vapor nas concentrações de 10 a 27 % em relação ao agente gaseificante. Concluíram que a adição de vapor é favorável à gaseificação em um limite máximo de 15 %, pois a medida que se aumenta a concentração de vapor a temperatura do leito tende a diminuir, dificultando assim as reações de gaseificação.

De acordo com Chatterjee et al (1995) e Tsuji e Uemaki (1994), a solução é tentar manter a temperatura do leito em níveis ideais para favorecer as reações de gaseificação e conseqüentemente aumentar o poder calorífico do gás. Porém é necessário um controle rigoroso da temperatura para evitar a perda de fluidização em altas temperaturas. Concluíram que as reações 2.4 e 2.9 são as principais do sistema e que dependendo da taxa de adição de vapor, não é possível atingir o equilíbrio da reação de shift (equação 2.9) e que estas reações são muito sensíveis a variações de temperatura.

Watkinson, et al. (1987), realizaram um estudo sobre a influência da adição de misturas de ar/vapor e oxigênio/vapor sobre a gaseificação de dois tipos de carvão. A gaseificação foi feita por um tempo de 5 horas com temperatura variando entre 730 – 985 °C. Observaram que com adição de oxigênio-vapor na gaseificação, o teor de hidrogênio no gás formado permaneceu constante após três horas de gaseificação situando-se em torno de 36,5% em base seca. O teor de

monóxido de carbono permaneceu em torno de $32 \pm 1\%$ e o teor de dióxido de carbono ficou em torno de $27,8 \pm 1,2\%$. O poder calorífico do gás produzido é de $9,25 \pm 0,05 \text{ MJ.Nm}^{-3}$. A taxa de conversão do carbono permaneceu aparentemente constante em torno de $64,6\%$. Observou-se que com a diminuição do teor de nitrogênio, o poder calorífico do gás produzido aumenta, se a razão oxigênio/carvão e temperatura estiverem constantes.

Sciazko & Zielinski (1995) desenvolveram um gaseificador de leito fluidizado que foi alimentado a uma taxa de 300 kg/h utilizando nove tipos de carvão. Nos testes realizados verificaram que a adição de vapor favoreceu as reações de gaseificação do enxofre contido no carvão e provocou uma diminuição do teor de enxofre contido no gás. Observaram também que os carvões com menor razão hidrogênio/carbono produziam um gás com maior poder calorífico.

Em 1994, Shufen & Ruizheng realizaram estudos sobre a gaseificação pressurizada do lignito e o efeito da adição de CO_2 , H_2 e vapor como agente gaseificante. Neste estudo Shufen & Ruizheng realizaram a gaseificação com uma pressão de 1,96 MPa na faixa de temperatura de 800-950°C. Constataram assim como Watkinson et al. (1987), que com o aumento da temperatura aumenta a taxa de conversão do carbono, independente do agente gaseificante. Com relação aos agentes gaseificantes H_2 , CO_2 e vapor d'água, observaram que a taxa de conversão do carbono é muito menor quando se utiliza H_2 , comparada com CO_2 e vapor d'água, que são praticamente iguais.

Behainne (1999) realizou estudos sobre a gaseificação do carvão mineral com médio teor de enxofre e alto teor de cinzas em um reator de leito fluidizado, utilizando somente ar como agente gaseificante. Os ensaios foram realizados no laboratório do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, na Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP, onde o objetivo era monitorar a emissão de H_2S com adição de dolomita no reator. Durante os ensaios foi avaliada a influência do fator de ar na faixa de 0,40 - 0,65 e observou-se que para um fator de ar de 0,54 o teor de CO e CH_4 atingiram seu valor máximo; ao mesmo tempo em que o teor de H_2 diminuiu. Com relação ao poder calorífico do gás produzido o valor máximo foi encontrado utilizando um fator de ar em torno de 0,53. Acima disto o poder calorífico tende a diminuir. Com adição da dolomita houve uma redução de aproximadamente 58% na emissão de H_2S . O rendimento energético foi relativamente baixo ($\cong 42\%$) supostamente devido ao alto teor de cinzas do carvão.

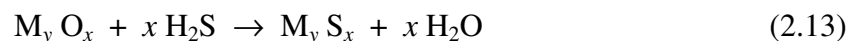
2.5 Remoção dos compostos poluentes durante o processo de gaseificação

No caso de se trabalhar com o carvão brasileiro, devido ao seu alto teor de enxofre, a preocupação é reduzir a emissão de compostos sulfurosos, como SO_2 e H_2S que são formados em atmosferas oxidantes e redutoras respectivamente.

Quando ocorre a gaseificação do carvão em reator de leito fluidizado em condições de atmosfera redutora e em temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a formação de H_2S . De acordo com Yrjas et al. (1996), o enxofre presente no combustível pode ser convertido em vários compostos sulfurosos, principalmente H_2S . Segundo Yrjas (1996) e Squires (1971), mais de 90% do enxofre contido na fase gasosa está na forma de H_2S .

Embora a remoção do H_2S em gases sulfurados seja tecnicamente viável à temperatura ambiente, a maioria dos pesquisadores tem tido a preferência de optar por mecanismos de remoção operando em altas temperaturas, obtendo-se assim maior eficiência térmica global em plantas de conversão energética que envolvam processos de gaseificação. Portanto, uma grande proporção de trabalhos publicados na literatura usa o estudo de alternativas sob tal condição utilizando essencialmente o mecanismo de adsorção sólido-gás.

Neste mecanismo adiciona-se um composto que irá atuar como um agente adsorvedor no processo. Este composto tem a finalidade de reter o enxofre antes da saída do reator. Estes compostos podem ser, por exemplo, óxidos metálicos puros como Fe_2O_3 , FeO , CuO , Al_2O_3 , ZnO . A equação 2.13 mostra a reação básica que ocorre durante a dessulfuração utilizando óxidos metálicos, de acordo com Mojtahedi & Abbasian (1995):



Onde:

$\text{M}_y \text{O}_x \rightarrow$ óxido do metal

$\text{M}_y \text{S}_x \rightarrow$ sulfeto do metal

Estudos mostraram que quando se trabalha com misturas de óxidos do metal, como $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZnO/TiO_3 , ZnFe_2O_4 entre outros, a eficiência do processo de remoção do H_2S aumenta.

Mojtahedi & Abbasian (1995), fizeram um estudo comparativo entre as misturas de óxidos contendo zinco e ferro (ZnFe_2O_4) e zinco e titânio (ZnO/TiO_3) e verificaram que a segunda mistura apresenta melhor desempenho, pois possui melhor estabilidade mecânica, e melhor resistência ao atrito. O uso do ZnFe_2O_4 é limitado pelo uso da temperatura, que deve ser abaixo de $550\text{ }^\circ\text{C}$. Quando se utiliza o adsorvedor baseado em Zn/Ti é necessário fazer adições regularmente do composto adsorvedor para manter estável o rendimento da remoção.

De acordo com Zeng et al. (1999) e Wakker et al. (1993), compostos baseados em zinco, possuem as vantagens de possuir uma grande afinidade pelo enxofre e rápida taxa de reação, porém sua principal desvantagem é sua limitação pela temperatura, pois o ZnO se reduz em vapores voláteis de zinco. Segundo Atakul et al. (1995), além das desvantagens citadas acima, adsorvedores contendo zinco, possuem baixa regenerabilidade, pois está restrita pela perda de área superficial a elevadas temperaturas e pela formação de sulfato de zinco (ZnSO_4).

Um outro adsorvedor estudado por Zeng et al. (1999), usado para a remoção de compostos sulfurosos, foi o CeO_2 . Porém este composto só é eficiente para a remoção de SO_2 ; para a remoção de H_2S já não é tão eficiente; ao contrário dos adsorvedores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ estudados por Won et al. (1998), que são eficientes para a remoção de H_2S e não eficientes para a remoção de SO_2 .

A limitação de se usar adsorventes baseados em zinco levaram Ben-Slimane & Hepworth (1994) a estudarem adsorvedores baseados em manganês, que podem trabalhar em temperaturas mais altas, acima de 700°C , e, devido à sua alta estabilidade, permitiram reduzir as concentrações de H_2S no combustível até valores menores que 500 ppm. Realizaram estudos comparativos e verificaram que a taxa de reação de sulfidação obedece a seguinte ordem: $\text{MnO} > \text{CaO} \approx \text{ZnO} > \text{V}_2\text{O}_3$.

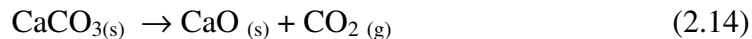
Wakker et al. (1993) e Atakul et al. (1995), estudaram a adição de MnO ou FeO sobre Al_2O_3 e constataram que a temperatura mais adequada de trabalho é em torno de 602°C . Neste

caso, o absorvedor pode ser totalmente regenerável utilizando uma mistura gás-vapor adequada; e a capacidade de remoção varia de maneira inversamente proporcional à taxa de escoamento do gás combustível e diretamente proporcional à concentração do poluente no gás.

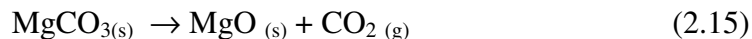
Segundo Atakul et al. (1995), as misturas de óxidos são bons promissores para as aplicações em dessulfurização em altas temperaturas, mas não têm sido testadas para a utilização em processos de escala industrial.

Pode-se também utilizar calcário (CaCO_3) ou a dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) parcial ou totalmente calcinada que são bons adsorvedores regeneráveis. O calcário é uma rocha sedimentar de composição variável, consistindo principalmente de carbonato de cálcio com pequenas porções de sulfato de cálcio e carbonato de magnésio além de outras impurezas. Sua capacidade de absorção depende fortemente da temperatura.

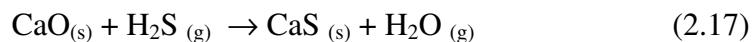
Quando se utilizam estes absorvedores, na temperatura de gaseificação o CaCO_3 sofre calcinação, formando o óxido de cálcio (CaO), conforme a reação representada pela equação 2.14:



Esta transformação à óxido depende da pressão parcial do CO_2 e da temperatura. Quando se trabalha com dolomita, além do CaCO_3 o MgCO_3 também sofre calcinação (equação 2.15).



O CaCO_3 e CaO capturam o enxofre (S), conforme as equações 2.16 e 2.17; porém o MgO não reage com o enxofre, mas ajuda na difusão gasosa através das partículas do adsorvente. Durante as reações de captura do enxofre, ocorre a formação do CaS , que por ser sólido fica retido dentro do reator, liberando então o gás de combustão isento de H_2S (equação 2.16)



Quando se utiliza dolomita já calcinada a reação de captura do enxofre é dada somente pela equação 2.17.

A taxa de remoção do H_2S está limitada por restrições termodinâmicas, levando a uma máxima captura do enxofre na temperatura de equilíbrio. Como podemos observar no gráfico da figura 2.2, com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição nos valores da constante de equilíbrio na reação exotérmica da equação 2.17 e um aumento desta constante na reação endotérmica da equação 2.16, fazendo com que o equilíbrio se desloque no sentido de formação do na reação H_2S (Gould, 1967). Além disso, a presença de vapor d'água eleva a concentração de equilíbrio, fato que, de acordo com as equações 2.16 e 2.17 reduz a captura do enxofre nos gaseificadores.

Ben-Slimane e Hepworth (1994) utilizaram uma mistura de carbonato de manganês e óxido de alumínio como agente adsorvedor, e verificaram que sua aplicação pode ter sucesso para diminuir a concentração de H_2S no gás combustível até valores menores que 150 ppm em temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Husnu 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 $600\text{ }^\circ\text{C}$ sobre o gás combustível (N_2 , H_2 , H_2S) com porcentagem de H_2S de 1,41 e 4,48 %. Concluíram que o adsorvente pode ser totalmente regenerável utilizando uma mistura gás-vapor apropriada, e que a capacidade de remoção varia levemente de maneira inversamente proporcional a taxa de escoamento do gás combustível e diretamente proporcional à concentração do poluente na mistura gasosa.

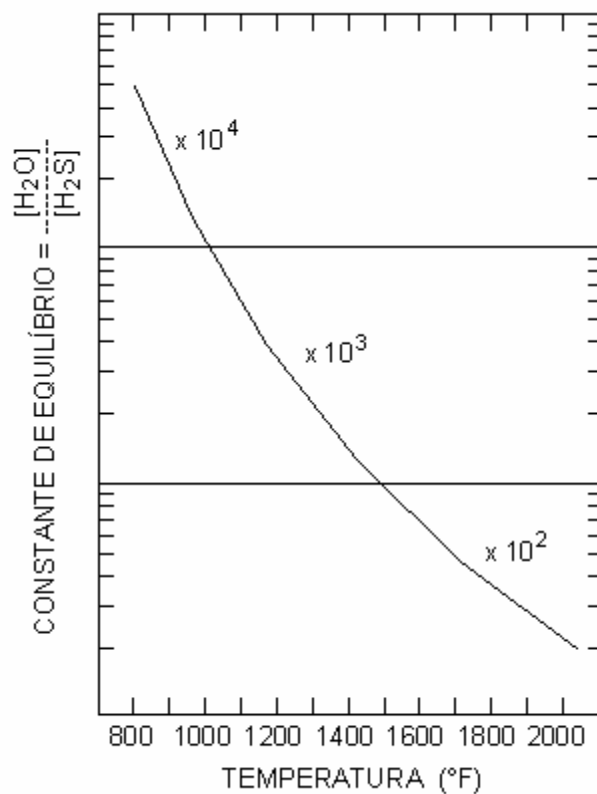


Figura 2.2: Constante de equilíbrio para a reação (Equação 2.17):
 $\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightarrow \text{CaS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (Gould, 1967).

Dentro dos últimos avanços em adsorventes está o trabalho apresentado por Sasaoka (1997) no qual se desenvolve um método para melhorar o rendimento do calcário mediante a criação de óxidos de cálcio com macro poros a partir do calcário. Os resultados mostraram um grande incremento na remoção de compostos sulfurosos como H_2S , aumentando a chance de converter o sólido residual de CaS para CaSO_4 , elemento este que pode ser disposto no meio ambiente sem perigo algum.

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.

Ensaio realizado por Behainne (1999), em gaseificador de carvão mineral com utilização de dolomita como adsorvedor, com uma relação de ar / combustível de 0,53, e com razão molar de Ca/S igual a 4 apresentaram uma remoção de 58,2 % de H₂S.

Fenouil & Lynn ^(A) realizaram em 1995 uma série de experimentos para verificar o mecanismo de sulfidação através de métodos quantitativos e qualitativos. Em uma primeira etapa realizaram experimentos com amostras de calcário com diâmetro de 1 a 2 mm expostos em uma atmosfera de CO₂ (87 – 88 %), CO (4 – 5 %), H₂O (4 – 5 %) e H₂S (0,5 – 1,85 %) em várias temperaturas (compreendidas entre 570 a 860 °C) e duração variando entre 5 e 240 minutos. Constataram que para se ter sucesso na remoção do H₂S durante a gaseificação é necessário adicionar um excesso de calcário, uma quantidade ligeiramente acima da quantidade estequiométrica, para se alcançar um equilíbrio na remoção do H₂S. Analisando os resultados, concluíram que neste caso a conversão do CaCO₃ para CaS é limitada em aproximadamente 10%, devido à sinterização da superfície do CaS.

Verificaram também que devido ao tamanho das partículas do calcário, estas não poderiam ser completamente convertidas em CaS; e que a sinterização da camada de CaS formada na superfície dos poros originalmente presentes no calcário forma uma barreira impermeável quando a temperatura de trabalho permanece abaixo da temperatura de calcinação do calcário. Porém, quando se trabalha em temperaturas acima da temperatura de calcinação do calcário (acima de 750 °C), o CaCO₃ é completamente convertido a CaS. Num segundo estudo, Fenouil & Lynn ^(B) (1995), estudaram a cinética de reação do H₂S utilizando calcário calcinado e não calcinado à pressão atmosférica, em uma temperatura de 560 - 1100 °C, e partículas de diâmetro de 1 mm, dando ênfase aos efeitos da evolução da estrutura do sólido durante o transcorrer da reação. Abaixo da temperatura de calcinação a reação que ocorre é a que está representada na equação 2.16, e acima da temperatura de calcinação, a reação está representada na equação 2.17. A reação da equação 2.16 é endotérmica (+165 kJ/mol), enquanto que a reação da equação 2.17 é exotérmica (-65 kJ/mol), o que faz com que aumente a temperatura resultando em um aumento do equilíbrio da pressão parcial do H₂S. Constataram que trabalhando com dolomita calcinada (CaO), a taxa de conversão a CaS é mais rápida, e que houve uma completa conversão de CaO para CaS.

Verificando o efeito da temperatura sobre a taxa de conversão de CaS, determinaram que uma boa temperatura de trabalho é em torno de 945°C. Quando o calcário é exposto a uma mistura gasosa contendo H₂S em uma temperatura acima da temperatura de calcinação, a sulfidação ocorre em duas etapas: em uma primeira etapa, o calcário se calcina, formando o CaO (equação 2.14) que irá reagir em uma segunda etapa com o H₂S (equação 2.17). Realizaram também testes comparativos com calcário pré-calcinado por um tempo de 30 minutos em uma temperatura de 865°C, sob uma atmosfera de N₂. Foi verificada também, a influência da concentração do H₂S sobre a taxa de conversão do H₂S a CaS. Utilizaram gases contendo 500, 1000 e 1500 ppm de H₂S e verificaram que quanto maior a concentração, maior a taxa de conversão do CaS.

Em um terceiro estudo Fenouil & Lynn^(C) (1995), utilizaram três diferentes absorvedores baseados em cálcio, a saber, calcário (CaCO₃), dolomita (CaCO₃.MgCO₃) e dolomita + calcário [(CaCO₃.MgCO₃)]₃ com diâmetro variando entre 0,4 – 1,0 mm. Utilizaram um reator diferencial tubular sob gás de carvão mineral. Observaram que utilizando temperaturas acima da temperatura de calcinação ocorreu a conversão do CaCO₃ a CaS nos três casos. A taxa de conversão aumenta com o aumento da proporção de magnésio / cálcio e taxa de reação é controlada pela difusão do H₂S através do CaS.

Utilizando dolomita, a conversão foi obtida com a temperatura de 760°C, o que mostra que a dolomita pode ser utilizada para a remoção do H₂S em temperaturas abaixo da temperatura de calcinação do CaCO₃, o que é impraticável com o uso do calcário.

Utilizando a mistura dolomita + calcário os resultados obtidos mostram uma taxa de conversão de 40%. Quando se utiliza calcário somente, na temperatura abaixo da temperatura de calcinação, a taxa de conversão é de somente 10%. Confirmaram que a presença do MgCO₃, que se transforma em MgO é essencial para a completa e moderadamente rápida sulfidação do CaCO₃.

De acordo com Wakker et al. (1993) e Lin et al. (1995), a remoção à quente do H₂S é economicamente viável e, além disso, na limpeza à quente podem ocorrer os seguintes passos: remoção da poeira, remoção de halogênios, remoção de metais alcalinos, compostos nitrogenados e traços de outros componentes.

Lin et al. (1995), estudaram as reações de captura do H₂S utilizando calcário (CaCO₃) e calcário calcinado (CaO) com partículas de 1 mm de diâmetro. Analisando os resultados, constataram que utilizando o calcário calcinado, a taxa de conversão inicial e final é maior que quando se utiliza calcário sem calcinar. Verificaram também o efeito da concentração de H₂O, CO₂ e H₂ sobre a taxa de sulfidação do calcário calcinado, e concluíram que:

a) a medida que se aumenta a pressão parcial de vapor (0 - 5,2 kPa) diminui a taxa de conversão inicial. Utilizando o calcário sem calcinar, a adição de vapor d'água faz com que a taxa de conversão diminua significativamente, quando se utiliza uma pressão parcial de 2,9 kPa de vapor d'água, a taxa de conversão é de aproximadamente de 10%, enquanto que com pressão zero, no mesmo tempo a taxa de conversão é em torno de 70%.

b) à medida que aumenta a pressão parcial de H₂, diminui a taxa de conversão do CaS, tanto para o calcário calcinado e não calcinado;

c) a taxa de sulfidação diminui com o aumento da pressão parcial do CO₂, em ambos os casos, isto ocorre porque a presença do CO₂ acelera a sinterização do CaO, reduzindo a área superficial do CaO.

Em sistemas de gaseificação, segundo Leppälähti 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.

Fenouil & Lynn (1995) realizaram um estudo comparativo da eficiência de remoção do H₂S 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: H₂S (900 ppm), CO₂ (24,7%), H₂ (2,1%), H₂O (8,5%), CO (8,5%) e N₂ (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 se incrementa 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, adsorveu 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 $960\text{-}1020^\circ\text{C}$ e 1,7 MPa, respectivamente.

Lin et al. (1996), realizaram um experimento semelhante ao anterior, porém comparando o calcário com dolomita meio-calcinada, e verificaram que a taxa inicial de sulfidação é aproximadamente 30 vezes mais rápida quando se utiliza dolomita meio-calcinada do que quando se utiliza somente o calcário. Isto se deve ao fato que a dolomita meio calcinada, apresenta uma área superficial maior (em torno de 40 vezes). Verificaram também o efeito da concentração de H_2O , CO_2 e H_2 sobre a taxa de sulfidação. A presença de H_2O e CO_2 não influenciam

significativamente sobre a estrutura sólida dos dois adsorvedores. Com o aumento da pressão parcial do CO_2 e H_2O , há um decréscimo linear da taxa inicial de sulfidação quando se utiliza o calcário. A maior taxa de conversão está em torno de 10% sem vapor. Quando se utiliza dolomita parcialmente calcinada o aumento da pressão parcial de CO_2 e H_2O não influenciam na taxa de reação, pois esta é constante. Obteve-se uma completa conversão em 15 minutos. Com relação ao tamanho das partículas, observaram que a taxa de reação inicial é maior com partículas de menores tamanhos.

Yrjas et al. (1996), estudaram a captura do H_2S utilizando dois tipos de calcário e três tipos de dolomita, calcinados e não calcinados, com tamanhos de partículas entre 125-180 μm , trabalhando com temperatura entre 725-950°C. Analisando os resultados experimentais, constataram que a taxa de conversão do Ca para CaS foi em torno de 55-90%, em 60 minutos quando foi utilizado dolomita meio-calcinada. Utilizando calcário não calcinado, nas mesmas condições, obtiveram uma taxa de conversão inferior a 10%. Um outro dado mostrou que para a dolomita um fator determinante na taxa de conversão é a relação molar Mg/Ca presente na dolomita. Quanto maior esta relação, maior é a taxa de conversão, confirmando o resultado acima, onde a maior taxa de conversão encontrada foi de 90%, com uma relação molar de Mg/Ca de 0,81. Isto ocorre provavelmente devido ao aumento da porosidade durante a calcinação do MgCO_3 presente na dolomita. Experimentos mostraram que a taxa de conversão com dolomita calcinada está em torno de 80% em 20 minutos, e que nas mesmas condições, utilizando calcário também calcinado, a taxa é de somente 40%. Concluíram que os dois adsorventes são relativamente eficientes na remoção do H_2S quando se trabalha em temperaturas acima da temperatura de calcinação. A dolomita é preferida porque o CaS produzido durante a sulfidação reage mais facilmente com o O_2 produzindo em processos subsequentes o CaSO_4 que é um composto menos agressivo ao meio ambiente.

Assim como Lin et al. (1995) encontraram que o H_2 inibe a reação de sulfidação e pode ser explicado pela redução da permeabilidade devido a uma modificação da camada superficial da dolomita.

De acordo com Benson et al. (1995), as impurezas inorgânicas presentes no carvão são convertidas em cinzas durante a combustão e gaseificação do carvão. Isso causa alguns

problemas nos sistemas de gaseificação como depósito no refratário causando corrosão e erosão em partes do sistema. Se as partículas das cinzas forem muito finas, estas se mantêm dispersas nos coletores de cinzas, sendo difícil coletá-las.

Norman, et al. (1997) também obtiveram bons resultados experimentais utilizando dolomita como adsorvedor e constataram que, em um carvão com 1,5% de enxofre em massa, 90% foi retido como H_2S .

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Caracterização físico-química do combustível

Neste trabalho, utilizou-se o carvão mineral proveniente das minas de Candiota localizadas ao sul do estado do Rio Grande do Sul. Este carvão é classificado como carvão sub-betuminoso de médio teor de enxofre e alto teor de cinzas. Um lote de aproximadamente 500 kg de carvão britado foi fornecido pela Companhia Rio Grandense de Mineração.

Considerando que os combustíveis usados em gaseificadores de leito fluidizado devem apresentar determinadas características em termos de granulometria e teor de umidade, foi necessário realizar a secagem de todo o carvão recebido antes do início dos ensaios de caracterização físico-química.

Com o objetivo de remover a umidade, o carvão foi espalhado sobre um encerado plástico e exposto à radiação solar por vários dias. Depois de seco, o carvão foi submetido a um processo de trituração em um triturador marca TRAPP modelo TR-200 com um motor de 3540 rpm e potência de 1,1kW. Após a trituração, o carvão foi novamente exposto ao sol por mais alguns dias sendo periodicamente misturado para garantir uma secagem uniforme.

Para a coleta das amostras, utilizou-se a técnica do quarteamento [Kobal, Sartorio, 1982], onde o carvão foi misturado e quarteado por várias vezes sendo que o quarto final, aproximadamente 40 kg, foi acondicionado em um tambor de plástico hermeticamente fechado. O restante do carvão foi armazenado em 3 tambores de 200 litros cada.

As amostras coletadas foram encaminhadas para as seguintes análises:

- Densidade a granel

- Densidade aparente
- Análise imediata
- Análise elementar
- Análise do poder calorífico
- Análise granulométrica

3.1.1 Densidade a granel e aparente

A densidade a granel de um material é função da relação massa/volume de uma quantidade levemente amontoada.

A determinação da densidade a granel foi realizada pesando-se um volume conhecido do material em uma balança digital marca FILIZOLA modelo ID 1500 com precisão de 0,02 kg. Utilizou-se um balde de 8 litros e a determinação foi realizada calculando-se a média de 5 medições. Conhecendo-se a densidade a granel, pôde-se calcular a densidade aparente. De acordo com Geldard (1986), esta densidade corresponde à relação entre a massa do produto e o seu volume, incluindo os poros internos e superficiais existentes. Para isso, utilizou-se a equação 3.1.

$$\varepsilon_f = 1 - \frac{\left(\frac{M}{\rho_p}\right)}{V_L} = 1 - \frac{\left(\frac{M}{V_L}\right)}{\rho_p} = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_p} \quad (3.1)$$

onde:

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.

ε_f : porosidade do leito fixo levemente empacotado

V_L : volume do leito fixo

3.1.2 Análise Imediata

A análise imediata de um combustível qualquer fornece as frações em massa de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo da amostra. Sua importância está relacionada com a classificação dos carvões, caracterização do combustível para aplicação industrial, bem como para efeito comparativo entre alternativas energéticas.

Os ensaios de análise imediata foram realizados no laboratório de combustão do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos – FEM / UNICAMP, segundo os procedimentos descritos nas normas ASTM correspondentes ao carvão mineral (Standard Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke) referenciadas como ASTM D-3172 até ASTM D-3175 (tabela 3.1).

Tabela 3.1: Normas ASTM utilizadas na análise imediata

<i>Norma utilizada (ASTM)</i>	<i>Parâmetro Medido</i>
D-3172 (valor calculado)	Carbono fixo
D-3173	Umidade
D-3174	Cinzas
D-3175	Voláteis

3.1.3 Análise Elementar

A análise elementar fornece as proporções de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre do carvão, empregando métodos clássicos de química analítica. O conteúdo do oxigênio, por não haver método analítico disponível para a sua determinação durante a execução deste trabalho, foi obtido por diferença. Os elementos avaliados na análise elementar são aqueles que podem sofrer gaseificação e liberar ou absorver calor durante as etapas das reações de combustão.

As amostras para análise foram encaminhadas à Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. A análise elementar (CHN) foi determinada conforme o manual de operação do equipamento Perkin Elmer – Series II 2400. A determinação da concentração de enxofre foi obtida através da técnica de Fluorescência de Raios-X utilizando-se o equipamento Ray ny EDX – 700 Shimadzu.

3.1.4 Análise do Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível é definido como a quantidade de calor liberada pela unidade de massa (ou volume para combustíveis gasosos) de um combustível, quando queimado completamente, em uma dada temperatura (normalmente 18 °C ou 25 °C), sendo os produtos da combustão (CO₂, H₂O, etc) resfriados até a temperatura inicial (18 °C ou 25 °C) da mistura combustível. Normalmente é expresso em kcal/kg.

A determinação do poder calorífico foi realizada utilizando-se a técnica da bomba calorimétrica no laboratório do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos - FEM / UNICAMP, de acordo com a norma ASTM D-2015. O desenho esquemático da bomba calorimétrica é apresentado na Figura 3.1. Para a realização destes ensaios, todas as amostras devem passar por uma peneira malha 60 (250µm). Este carvão pulverizado é comprimido em forma de uma pastilha de aproximadamente 1 g e queimado em atmosfera de oxigênio a 3000 kPa através do faiscamento de um filamento condutor dentro de um recipiente metálico mergulhado em água. A ignição do combustível faz-se através de uma conexão elétrica externa. Mede-se a temperatura da água antes e depois da ignição.

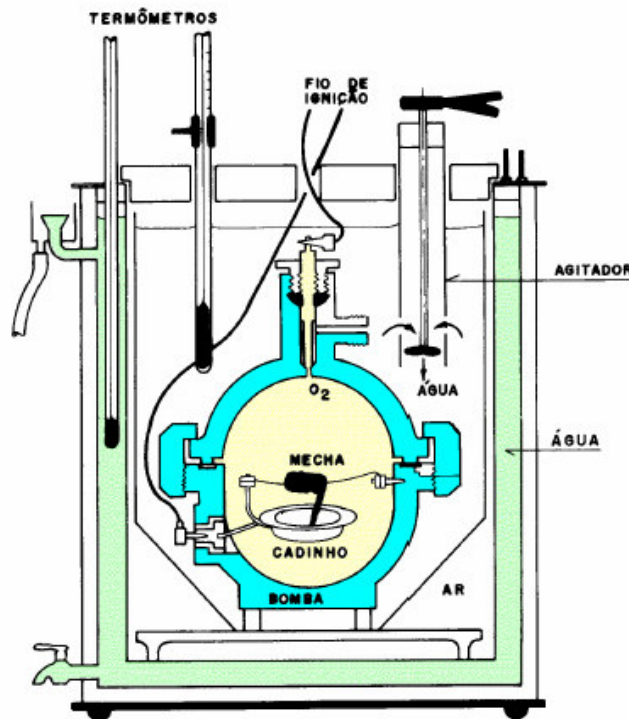


Figura 3.1: Desenho esquemático da bomba calorimétrica

Dentro do conceito de poder calorífico existem duas definições:

Poder calorífico superior (PCS) que inclui o calor liberado pela condensação de água presente nos produtos da combustão;

Poder calorífico inferior (PCI) que é obtido deduzindo do poder calorífico superior o calor latente liberado pela condensação e resfriamento de toda água presente nos produtos da combustão, incluindo água previamente presente no combustível com umidade.

A equação 3.2 utilizada neste trabalho para determinar o poder calorífico inferior é a equação apresentada por Sánchez (1994). O valor final do poder calorífico do carvão foi obtido através da média de 11 ensaios realizados.

$$PCI_c = PCS_c - 0,21214 \cdot (H) \quad (3.2)$$

onde:

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

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

H : porcentagem de hidrogênio no combustível em base seca.

3.1.5 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica foi determinada utilizando-se um vibrador mecânico marca PRODUTEST com peneiras padronizadas da série Tyler de seção circular marca GRANUTEST de 0,2 m de diâmetro cada. Antes da realização dos ensaios, foram feitos alguns testes a fim de determinar a faixa de aberturas das peneiras mais apropriadas para o material. O critério de seleção estabelecido foi em relação às massas que restavam nas peneiras, as quais deveriam distribuir-se em cada uma delas de maneira uniforme. Cada série de análises consistiu de 6 peneiras montadas no equipamento vibrador.

Foram realizados também ensaios para determinação do tempo ideal de peneiramento com períodos de 5, 10 e 15 minutos. Verificou-se que a partir de 5 minutos, a quantidade de material

passante não aumenta, sendo portanto, este tempo de peneiramento adotado para os ensaios subsequentes.

O diâmetro médio das partículas que compõem o carvão foi calculado através da equação 3.3.

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (3.3)$$

onde:

d_p : diâmetro médio das partículas, mm;

x_i : fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a d_{pi}

d_{pi} : diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e a sua subsequente, mm.

3.2 Características físico-químicas do material inerte

O material inerte utilizado para compor o leito é o óxido de alumínio branco eletrofundido ou alumina (Al_2O_3), em quantidade suficiente para fornecer uma altura de leito de 0,5 m. Este material pertence ao mesmo lote utilizado no trabalho apresentado por Behainne (1999). As características físico-químicas deste material foram especificadas pela empresa MINASOLO/SP responsável pelo fornecimento deste produto. Os ensaios de análise granulométrica foram realizados por Behainne (1999) no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos – FEM / UNICAMP.

3.3 Características físico-químicas do agente adsorvedor

O agente adsorvente empregado para capturar o enxofre nas reações de gaseificação do carvão é a dolomita do tipo totalmente calcinada MMR-40-MF também pertencente ao mesmo lote utilizado por Behainne (1999). As características físico-químicas foram fornecidas pela empresa MINASOLO/SP de onde foi adquirido este produto e a análise granulométrica foi

realizada por Behainne (1999) no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos – FEM / UNICAMP.

3.4 Propriedades dos leitos fluidizados e cálculos relativos à fluidização

A técnica da fluidização consiste na introdução de um fluido (no caso deste trabalho, utilizou-se o ar), no sentido ascendente que percola entre os vazios de um leito de partículas finas. Quando em baixa vazão, não provoca o deslocamento de todas partículas e é denominado leito fixo. Com o aumento da vazão do fluido, as partículas tendem a se rearranjarem para oferecer menor resistência ao escoamento resultando numa expansão do leito. Com o aumento da velocidade do fluido, esta expansão alcança um estágio no qual a força de fricção entre as partículas e o fluido equilibra o peso efetivo do leito, com os sólidos ficando suspensos no gás ou líquido ascendente. Esta é a condição de fluidização incipiente, onde a velocidade superficial do fluido nesse ponto é denominada velocidade de mínima fluidização (U_{mf}). O aumento da velocidade do fluido acima da mínima fluidização provoca a formação de bolhas de gás responsáveis pela recirculação das partículas dentro do leito, gerando o regime de fluidização borbulhante. Com o aumento ainda maior da velocidade do fluido, além do regime de surgimento de bolhas, pode-se atingir a velocidade de arraste das partículas para fora do leito. Este fenômeno chama-se elutriação, onde ocorre o desaparecimento do leito devido ao transporte pneumático das partículas. A figura 3.2 mostra as fases de fluidização em função da velocidade do gás.

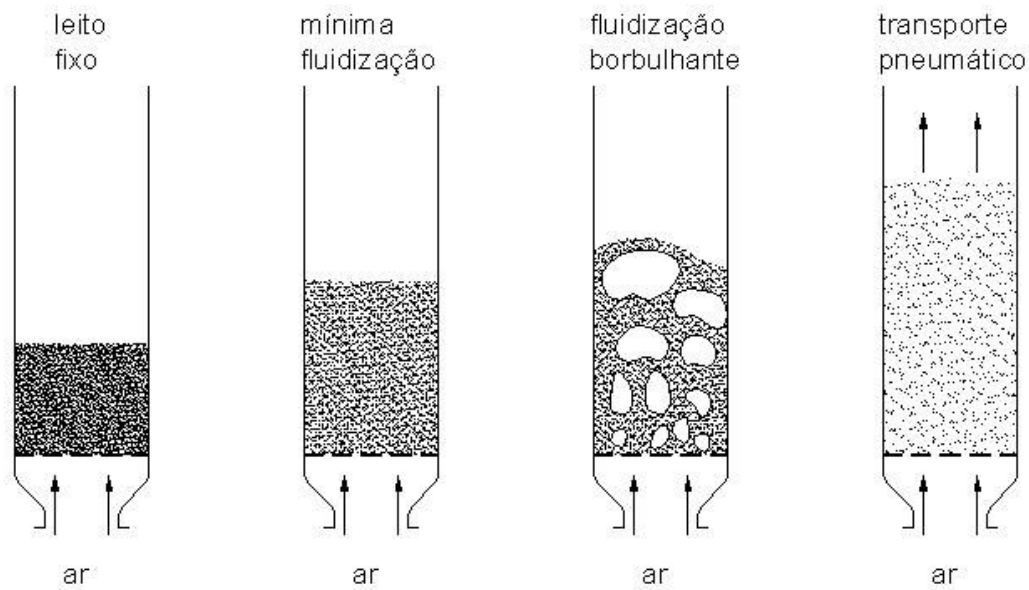


Figura 3.2: Fases da fluidização em função da velocidade do gás

3.5 Velocidade superficial de mínima fluidização

A velocidade de mínima fluidização pode ser definida como a menor velocidade do fluxo de gás necessária para que ocorra a fluidização das partículas constituintes do leito [Kunni e Levenspiel, 1991].

Kunni e Levenspiel (1991) apresentam a equação matemática que permite calcular a perda de pressão nas condições de mínima fluidização.

$$\Delta P \cdot A_L = A_L \cdot h_{mf} \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \quad (3.4)$$

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.

A queda de pressão em um leito fixo (estacionário) de partículas não esféricas, mas de tamanhos iguais é dada pela equação de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{h_f} \cong 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_f)^2 \cdot (\mu_g \cdot U)}{\varepsilon_f^3 \cdot (\phi \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_f) \cdot (\rho_g \cdot U^2)}{\varepsilon_f^3 \cdot (\phi \cdot d_p)} \quad (3.5)$$

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 pode-se estimar a sua perda de carga pela equação de Ergun. Combinando-se as equações 3.4 e 3.5, tem-se:

$$\frac{1,75}{(\phi \cdot \varepsilon_{mf}^3)} \left[\frac{d_p \cdot U_{mf} \cdot \rho_g}{\mu_g} \right]^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (d_p \cdot U_{mf} \cdot \rho_g)}{(\phi^2 \cdot \varepsilon_f^3) \cdot \mu_g} = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad (3.6)$$

onde :

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

ρ_p : densidade aparente das partículas sólidas, kg/m³

ρ_g : densidade aparente do gás fluidizante, kg/m³.

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

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

Para baixos valores de número de Reynolds (partículas pequenas com baixo peso específico) as perdas viscosas predominam e a equação 3.6 pode ser simplificada:

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{1650 \cdot \mu_g} \quad (3.7)$$

Para altos valores de número de Reynolds (partículas grandes) somente as perdas de energia cinética precisam ser consideradas e então a equação 3.6 torna-se:

$$U_{mf} = \left(\frac{d_p \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{24,5 \cdot \rho_g} \right)^{0,5} \quad (3.8)$$

Se os valores de ϵ_{mf} e ϕ são desconhecidos, pode-se utilizar as seguintes relações, aplicáveis a uma grande variedade de sistemas:

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

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

Resultando nas seguintes equações simplificadas:

$$\frac{d_p \cdot \rho_g \cdot U_{mf}}{\mu_g} = \left[c_1^2 + c_2 \cdot \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \right]^{0,5} - c_1 \quad (3.11)$$

A equação 3.11 é válida para toda faixa de Reynolds.

As constantes c_1 e c_2 são obtidas experimentalmente em função 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.

Para $Re_p < 20$:

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{1650 \cdot \mu_g} \quad (3.12)$$

Para $Re_p > 1000$:

$$U_{mf} = \left(\frac{d_p \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{24,5 \cdot \rho_g} \right)^{0,5} \quad (3.13)$$

3.6 Velocidade terminal das partículas

Outra propriedade fluidodinâmica dos reatores de leito fluidizado é a velocidade terminal das partículas que compõem o leito. Esta velocidade pode ser definida como a máxima velocidade do gás que limita o leito fluidizado, ou seja, a velocidade da partícula que produz a sua elutriação do reator. Souza-Santos (1996) apresenta 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. Se $Re_{p} > 500$, a velocidade terminal é calculada da seguinte forma:

$$U_t = \left[\frac{3,1 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_p}{\rho_g} \right]^{0,5} \quad (3.17)$$

3.7 Queda de pressão no leito fluidizado

Quando a fluidização tem início, a perda de carga ΔP é suficiente para suspender os sólidos no leito. À medida que o leito expande, sua altura aumenta, mas a perda de carga permanece praticamente igual ao peso aparente do sólido por unidade de área do leito. Isto, porque o aumento da velocidade do gás provoca a separação das partículas, de modo a diminuir a resistência ao escoamento do gás, aumentando-se, portanto, a fração de vazios no leito (figura 3.3). Da equação 3.4 tem-se:

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

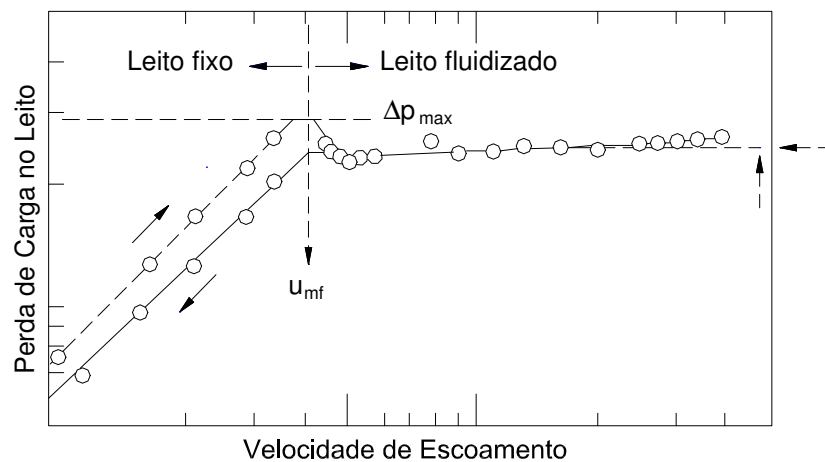


Figura 3.3: Queda de pressão em leito de partículas em função do escoamento do fluido

3.8 Eficiência do gaseificador

3.8.1 Eficiência a frio

Para cada ensaio realizado, determinou-se sua eficiência a frio através das equações:

$$Ef_f = 100 \times \left(\frac{Q_{\text{útil}}}{Q_{\text{disp}}} \right) \quad (3.19)$$

$$Q_{\text{útil}} = \frac{V_G}{m_c} \cdot PCI_G \quad (3.20)$$

$$Q_{\text{disp}} = FA \cdot h_a + PCI_C + Cp_C \cdot T_c \quad (3.21)$$

onde:

Ef_f = eficiência a frio do gaseificador, %

Q_{disp} = energia disponível, MJ/kg combustível

$Q_{\text{útil}}$ = energia útil do gás produzido, MJ/kg combustível

V_G = vazão do gás produzido na saída do reator, MJ/kg combustível,

m_c = massa do carvão, Kg/h

PCI_G = poder calorífico inferior do gás combustível, MJ/Nm³

FA = fator de ar

h_a = entalpia do ar

Cp_C = calor específico do combustível sólido, MJ/kg K

T_c = temperatura do combustível (K)

3.8.2 Eficiência a quente

O cálculo da eficiência a quente foi realizado através das seguintes equações:

$$Ef_q = Ef_f + q_g \quad (3.22)$$

$$q_g = Q_g \cdot \frac{100}{Q_d} \quad (3.23)$$

$$Q_g = (h_{gás} - FA \cdot h_{a1}) \quad (3.24)$$

$$h_{gás} = [C_{CO} \cdot h_{CO} + C_{H_2} \cdot h_{H_2} + C_{N_2} \cdot h_{N_2} + C_{O_2} \cdot h_{O_2} + C_{CO_2} \cdot h_{CO_2} + C_{CH_4} \cdot h_{CH_4}] \cdot \frac{V_g}{m_c} \quad (3.25)$$

onde:

Ef_q = eficiência a quente do gaseificador, %

Ef_f = eficiência a frio do gaseificador, %

q_g = perda por calor sensível na saída do free-board, %

Q_g = perda de energia pela entalpia do gás, MJ/kg combustível

Q_d = energia disponível, MJ/kg combustível

$h_{gás}$ = entalpia do gás, MJ/kg combustível

FA = fator de ar

h_{a1} = entalpia do ar na entrada do compressor, MJ/kg combustível

C_{CO} = concentração de CO nos gases, %

C_{CH_4} = concentração de CH₄ nos gases, %

C_{H_2} = concentração de H₂ nos gases, %

C_{N_2} = concentração de N₂ nos gases, %

C_{O_2} = concentração de O₂ nos gases, %

C_{CO_2} = concentração de CO₂ nos gases, %

h_{CO} = entalpia do gás CO, MJ/kg combustível

h_{H_2} = entalpia do gás H₂, MJ/kg combustível

h_{N_2} = entalpia do gás N₂, MJ/kg combustível

h_{O_2} = entalpia do gás O₂, MJ/kg combustível

h_{CO_2} = entalpia do gás CO₂, MJ/kg combustível

h_{CH_4} = entalpia do gás CH₄, MJ/kg combustível

h_{CO} = entalpia do gás CO, MJ/kg combustível

V_G = vazão do gás produzido na saída do reator, Nm³/s

m_C = massa do carvão, kg/h

3.9 Projeto, construção e instalação do gaseificador de leito fluidizado

3.9.1 Características gerais

Para realizar os experimentos de gaseificação utilizando carvão mineral como combustível, foi desenvolvido o projeto de um protótipo experimental de gaseificador de leito fluidizado. Este equipamento foi construído na oficina do DETF no mesmo local onde havia outro gaseificador que precisou ser desmontado pouco depois do início deste trabalho (figura 3.4). Procurou-se neste novo projeto aperfeiçoar a sua construção visando corrigir algumas falhas constatadas na construção do primeiro equipamento. As alterações implantadas neste novo gaseificador foram:

Substituição do concreto refratário: As paredes do leito do equipamento anterior eram compostas de concreto refratário. Neste novo projeto, optou-se por construir estas paredes em aço inoxidável (figura 3.5) por se tratar de um material mais resistente às deformações causadas pelos gradientes de temperatura no reator. Eliminaram-se com isso os problemas de trincas que surgiam no concreto ao longo do tempo.

Redimensionamento do sistema aquecedor: foi construído um aquecedor maior (mais potente) que o anterior, que resultou num menor tempo de aquecimento do leito. A foto do aquecedor é mostrada na figura 3.6.

Aumento da capacidade do silo: foi adaptado um novo silo de combustível de maior capacidade com o objetivo de diminuir o número de reabastecimentos entre os ensaios.

Modificação do sistema de alimentação: o sistema dosador de combustível empregado no primeiro gaseificador era do tipo rosca-sem-fim. Este sistema foi substituído por uma válvula rotativa de aço inoxidável de 170 mm de diâmetro (figura 3.7). Esperava-se com isso, obter uma melhor vedação entre o silo e o leito do reator.

Janela de inspeção: a janela de inspeção foi redimensionada para facilitar a retirada do material do leito após os ensaios.



a) gaseificador antigo construído em 1997



b) gaseificador atual no final da construção

Figura 3.4: Fotos dos gaseificadores



Figura 3.5: Corpo do reator e aquecedor em aço inoxidável

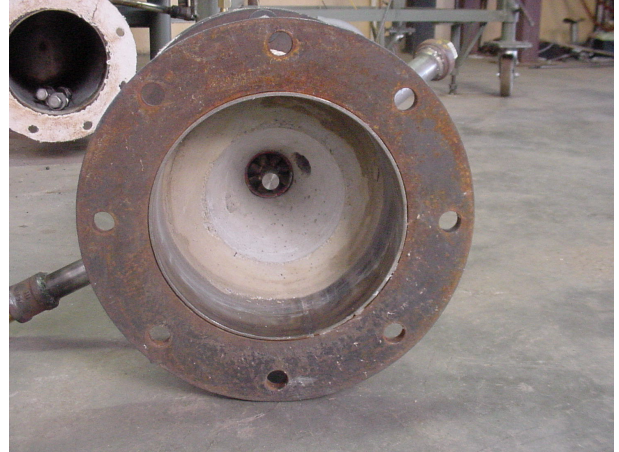
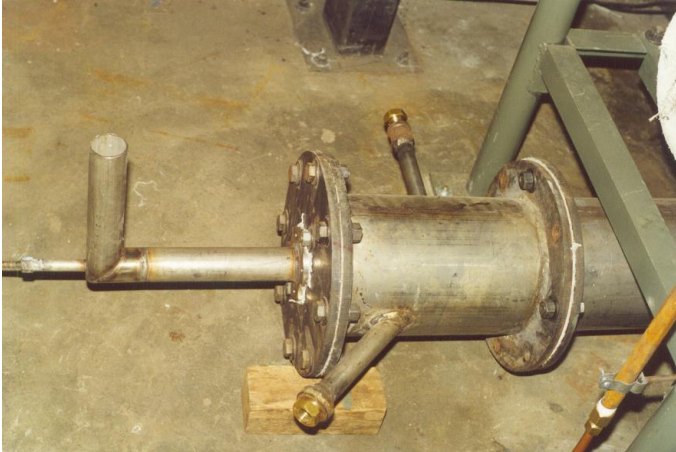


Figura 3.6: Detalhe do aquecedor e vista interna

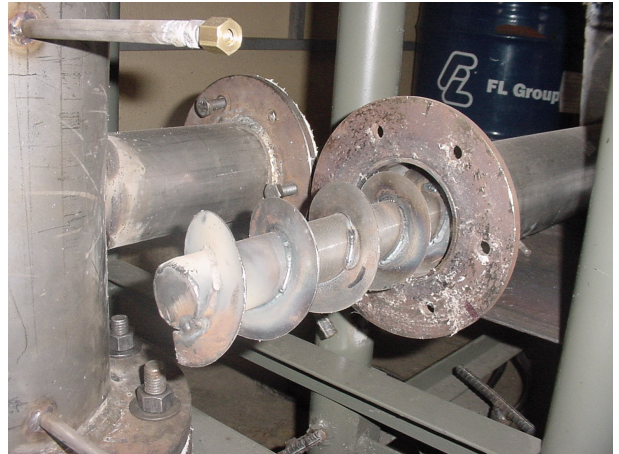


Figura 3.7: Detalhe da válvula rotativa e da rosca alimentadora

Placa distribuidora de ar: A placa utilizada no primeiro gaseificador era do tipo plana perfurada. Para o novo equipamento, decidiu-se projetar um distribuidor de ar com borbulhadores do tipo “buble cups” (figura 3.8).

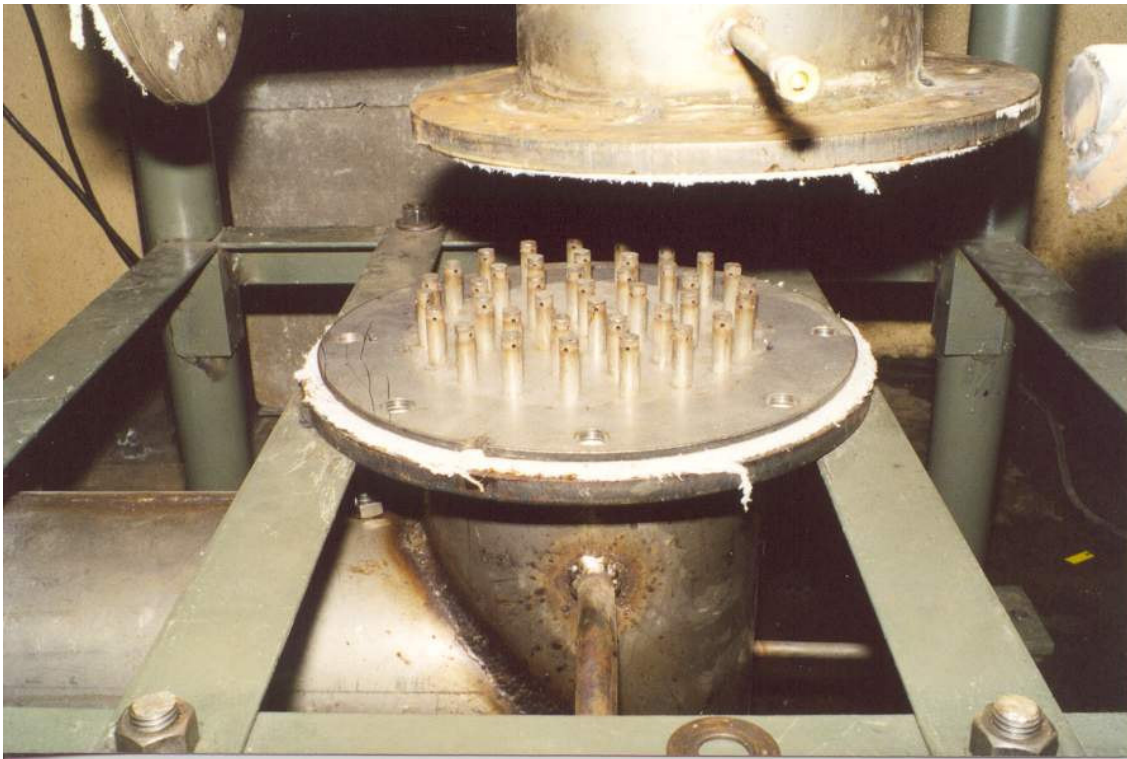


Figura 3.8: Detalhe da placa distribuidora de ar

3.9.2 Dimensionamento e detalhes construtivos

Para o projeto do gaseificador utilizou-se a metodologia sugerida por Sánchez (1994), que está apresentada abaixo. Os parâmetros obtidos a partir destes cálculos são mostrados na tabela 3.2.

1. Cálculo da demanda de energia:

$$E_t = E_d \cdot f_{\text{sec}} \quad (3.26)$$

2. Cálculo da vazão total de gás a ser produzido no gaseificador

$$F_g = \frac{E_t}{PCI_{\text{gás}}} \quad (3.27)$$

3. Cálculo do consumo de combustível:

$$m_c = \frac{E_t}{PCI \cdot \eta_g} \quad (3.28)$$

4. Cálculo da vazão de ar fornecido ao gaseificador:

$$V_{ar} = FA \cdot VA \cdot m_c \quad (3.29)$$

5. Vazão volumétrica corrigida para a temperatura do leito:

$$F_{a_t} = V_{ar} \cdot \frac{(t_l + 273)}{273} \quad (3.30)$$

6. Determinação da área do gaseificador:

$$A_g = \frac{F_{a_t}}{U_f} \quad (3.31)$$

7. Determinação do diâmetro do gaseificador:

$$D_g = \sqrt{\frac{4 \cdot A_g}{\pi}} \quad (3.32)$$

8. Determinação da altura do leito: a seguinte relação empírica apresentada por Sanchez (1994) vale para a granulometria do material inerte empregado:

$$h_l = h_{lf} \cdot 1,25 \quad (3.33)$$

9. Cálculo da potência de saída:

$$P_s = PCI_{gás} \cdot V_{gás} \quad (3.34)$$

10. Cálculo da potência volumétrica de saída:

$$q_{vs} = P_s \cdot V_l \quad (3.35)$$

11. Potência volumétrica específica de saída:

$$q_{ves} = \frac{q_{vs}}{m_c} \quad (3.36)$$

12. Vazão específica de gás:

$$V_{eg} = \frac{V_{gás}}{m_c} \quad (3.37)$$

13. Vazão de combustível por volume de leito:

$$V_{vc} = \frac{m_c}{V_l} \quad (3.38)$$

14. Pela literatura tradicional calcula-se a perda de pressão nos dutos de ar e gases na placa distribuidora e no ciclone, seleciona-se o compressor de ar e dimensiona-se o alimentador de combustível.

Onde:

E_d : demanda de calor útil, MJ/Nm³

f_{sec} : fator de segurança

E_t : energia total do gás produzido pelo gaseificador, MJ/h

$PCI_{gás}$: poder calorífico inferior do gás, MJ/Nm³

F_g : vazão total de gás, Nm³/h

m_c : vazão mássica de combustível, kg/h

F_{a_t} : vazão de ar na temperatura do reator, m³/h

PCI : poder calorífico inferior do combustível, MJ/kg

η_g : eficiência do gaseificador

V_{ar} : vazão mássica total de ar, kg/h

V_A : volume teórico do ar para a combustão de 1 kg de combustível, m³/kg

A_g : área da secção transversal do gaseificador, m²

U_f : velocidade de fluidização da ordem de 0,4 a 1 m/s

D_g : diâmetro do gaseificador, m

FA : fator de ar. Adota-se um valor na faixa de 0,2 a 0,4 [Maniatis et al, 1993].

h_l : altura do leito fluidizado, m

h_{lf} : altura do leito fixo (estático), m

P_s : potência de saída, kW

q_{vs} : potência volumétrica de saída, kW/m³

q_{ves} : potência volumétrica específica de saída, kJ/kg.m³

V_{eg} : vazão específica do gás, m³/kg

$V_{gás}$: vazão de gás na saída do reator, Nm³/h

V_l : volume do leito expandido, m³

V_{vc} : vazão de combustível por volume de leito, ton/m³.h

Tabela 3.2: Parâmetros de projeto calculados

Consumo de combustível	13,85 kg/h
Vazão do agente gaseificante	15,07 m ³ /h
Altura do leito fluidizado	0,62 m
Diâmetro do gaseificador	0,2 m

A figura 3.9 mostra uma representação esquemática do gaseificador.

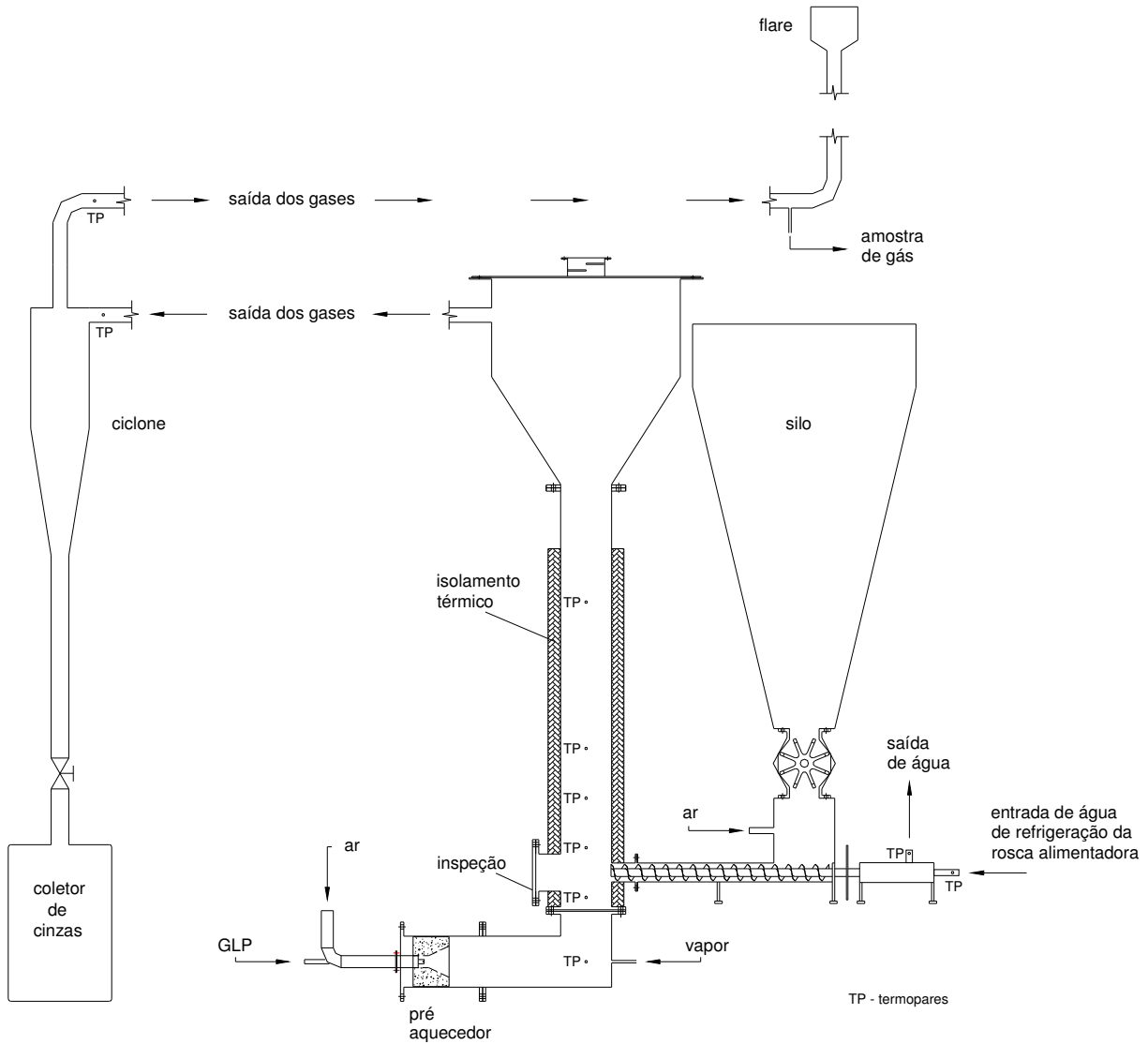


Figura 3.9: Representação esquemática do gaseificador

3.10 Descrição do Equipamento

Sua montagem consiste de um tubo cilíndrico de 2000 mm de comprimento construído de aço inox AISI 310 de 3 mm de espessura revestido externamente com uma camada de 150 mm de manta refratária KAWOOL. Este comprimento corresponde à zona de leito e free-board. O diâmetro interno do reator é de 200 mm. Este tubo está interligado aos outros elementos do reator através de flanges parafusadas, que facilitam o acesso às partes importantes do gaseificador nos casos de manutenção e eventuais adaptações. A placa distribuidora de ar localizada na base do tubo foi construída com uma chapa de aço inox de 4 mm de espessura composta por 39 bicos de 10 mm de diâmetro e 25 mm de altura distribuídos em toda a seção transversal da placa. Cada bico possui 4 orifícios de saída do ar de 2 mm. O sistema de aquecimento localiza-se na parte inferior do corpo do reator e emprega o GLP como combustível. A alimentação de carvão é feita através de um sistema composto por um silo com capacidade de 1 m³, e dois motores equipados com caixa de redução, sendo um acoplado a uma válvula rotativa para dosar a quantidade de combustível e o outro a um transportador do tipo rosca-sem-fim de passo constante com 55 mm de diâmetro que tem a função de introduzir o carvão no leito. A velocidade de rotação dos motores é controlada manualmente através de um inversor de frequência marca WEG modelo CFW-07. A figura 3.10 apresenta a curva de calibração deste sistema.

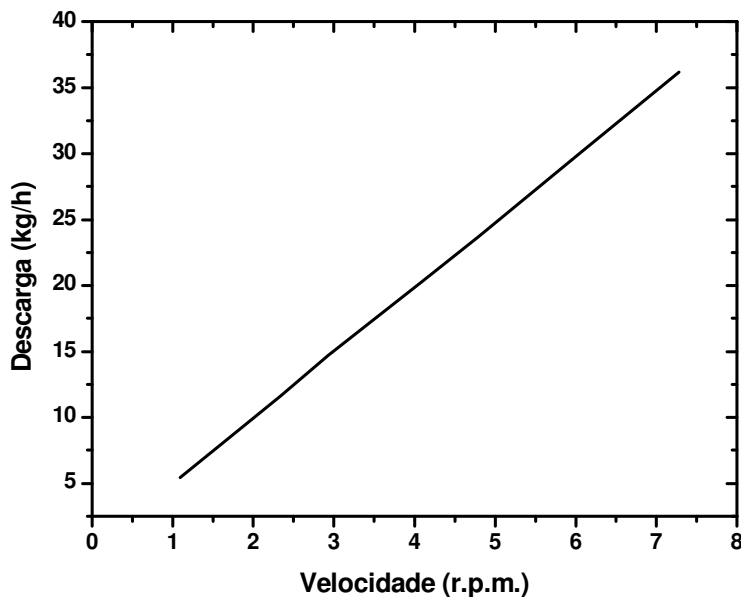


Figura 3.10: Curva de calibração da válvula alimentadora

Acima da secção do free-board, encontra-se a zona de saída dos gases construída em inox de 1,5 mm de espessura com 760 mm de diâmetro externo e 850 mm de altura. Este componente apresenta formato cônico, cuja função é reduzir a velocidade dos gases e partículas que estão sendo arrastadas para a saída do reator fazendo com que estas retornem à zona do leito.

Os gases provenientes do reator passam por 2 ciclones em série que retêm as cinzas e partículas finas contidas no gás e, o restante já filtrado, passa por um queimador (flare) alimentado por GLP para em seguida ser descarregado na atmosfera.

3.10.1 Equipamentos auxiliares

Para se colocar o gaseificador em funcionamento, foi necessário utilizar uma linha de fornecimento de ar gerado por um compressor tipo “roots” marca OMEL SR-07 com um motor de 12 HP. Sua vazão foi controlada utilizando-se uma placa de orifício de 0,027 m de diâmetro, seguindo a calibração obtida pela curva apresentada na figura 3.11.

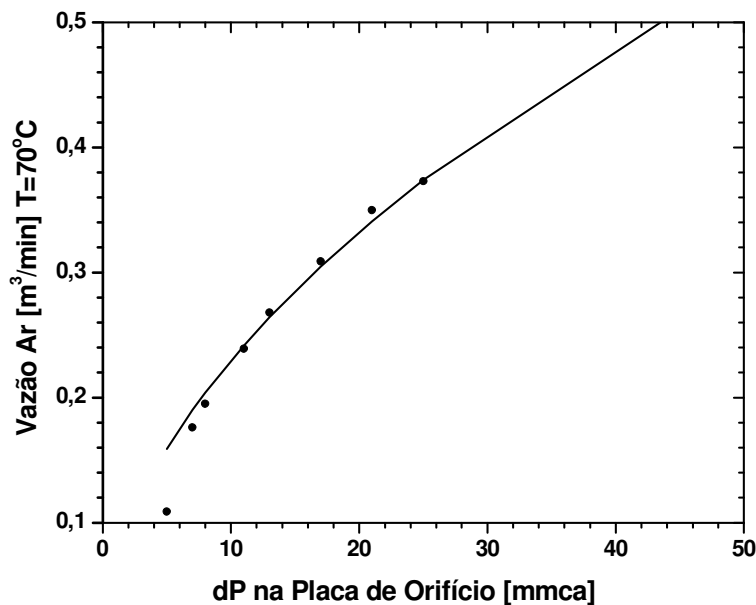


Figura 3.11: Curva de calibração da placa de orifício

O GLP disponível para ser utilizado no processo está armazenado em 20 botijões de 90 kg. O controle da vazão volumétrica de GLP é feito através de um rotâmetro com registro marca OMEL com precisão de 0,2 NI/min na faixa de 0 a 5 NI/min.

O vapor de água saturado é fornecido por uma pequena caldeira elétrica marca SUSSMAN com capacidade nominal igual a 12 kg/h e 6,2 bar de pressão. A vazão de vapor foi controlada por meio de uma placa de orifício conectada a um manômetro de mercúrio do tipo inclinado.

Para a calibração deste sistema adaptou-se um condensador na saída da caldeira, e utilizou-se água como líquido refrigerante. O esquema desta montagem é mostrado na figura 3.12.

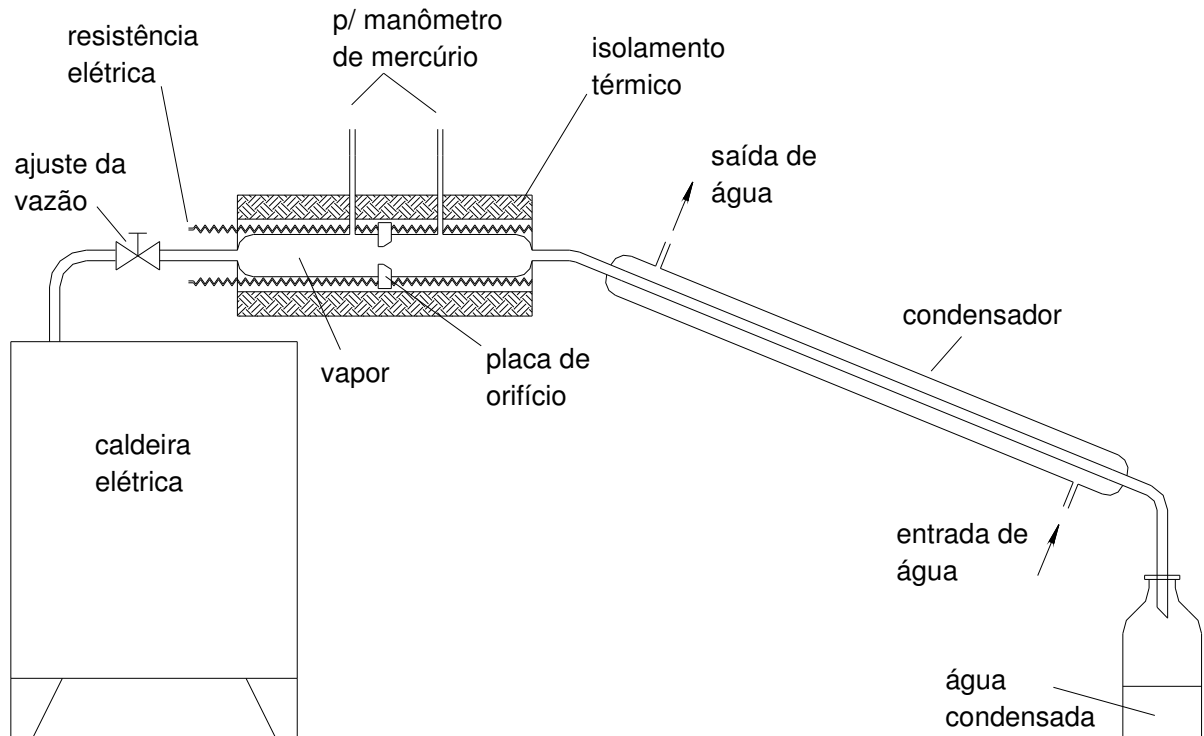


Figura 3.12: Esquema da montagem para calibração da placa de orifício

O vapor condensado foi recolhido em um recipiente graduado e tarado e foi posteriormente pesado. Obteve-se assim a curva de calibração em kg/h de vapor, conforme mostra o gráfico da figura 3.13.

A figura 3.14 mostra a caldeira instalada no reator.

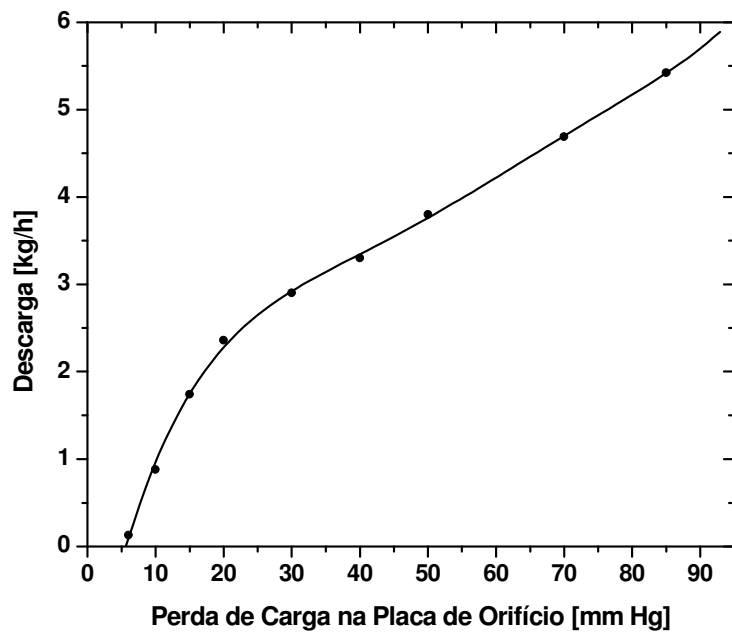


Figura 3.13: Curva de calibração da placa de orifício da caldeira

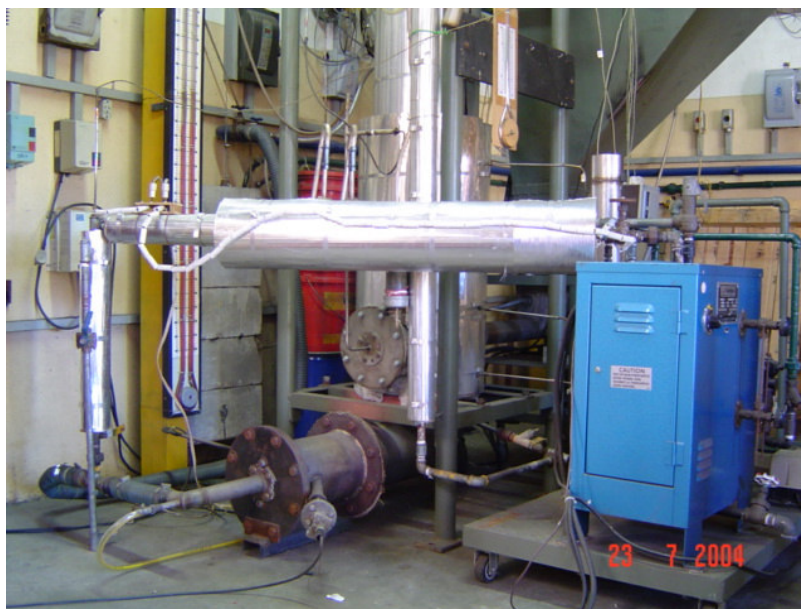


Figura 3.14: Sistema gerador de vapor instalado no gaseificador

3.10.2 Sistema de amostragem do gás

A retirada das amostras de gás para análise foi realizada diretamente na tubulação de saída dos gases do gaseificador. O sistema, composto por uma bomba de vácuo marca DIA-PUMP modelo CL, succiona uma pequena vazão do gás através de uma tubulação de teflon de 10 mm de diâmetro e uma série de filtros automotivos instalados ao longo da linha de amostragem com a finalidade de reter as partículas sólidas presentes no gás. A saída da bomba de vácuo é acoplada à um “tee” que tem a função de desviar o gás succionado pela bomba para a atmosfera ou para os pequenos coletores de plástico (“bags”) no momento da coleta.

As amostras do gás para análise foram coletadas em intervalos de aproximadamente 10 minutos.

3.10.3 Sistema de aquisição de dados

3.10.3.1 Controle da temperatura

Para o acompanhamento das temperaturas nas regiões de interesse do gaseificador, foram acoplados 12 termopares do tipo “K” conectados a um sistema de aquisição de dados WorkBench, marca Strawberry Tree interfaciado a um microcomputador. Os pontos de medição de temperatura no gaseificador estão indicados na figura 3.9.

3.10.3.2 Análise do gás produzido

As análises do gás produzido foram feitas através de cromatografia gasosa (CG), que é uma técnica de separação e identificação de misturas voláteis. A amostra é introduzida em um fluxo de gás adequado, denominado gás de arraste ou fase móvel. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passam por uma coluna cromatográfica contendo a fase estacionária, onde ocorre a separação dos componentes da mistura. Os componentes separados saem da coluna dissolvidos no gás de arraste e passam por um detector, que é um dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional a quantidade de material eluído. O registro deste sinal é feito por um registrador/integrador aonde aparecem os picos com área proporcional a sua concentração.

Neste estudo utilizou-se um cromatógrafo a gás marca CG-90, com detector de condutividade térmica habilitado para utilizar argônio ou hidrogênio como gás de arraste. As

colunas de trabalho utilizadas são: Peneira Molecular 5Å, Porapac N e como coluna de referência utiliza-se a Chromosorb 101.

A tabela 3.3 apresenta as condições operacionais do cromatógrafo.

Para a determinação dos componentes mais leves da mistura (H₂, N₂, CH₄, CO) utilizou-se as colunas Peneira Molecular 5Å e Porapac N, enquanto que para o CO₂ usou-se somente a Porapac N, utilizando argônio como gás de arraste. Para a determinação do H₂S, utilizou-se a coluna Porapac N com hidrogênio como gás de arraste.

Tabela 3.3: Condições operacionais do cromatógrafo

<i>Condições</i>	<i>Hidrogênio</i>	<i>Argônio</i>
Vazão (mL/min)	30	30
Pressão (kPa)	608	608
Temperatura do detetor (°C)	110	100
Temperatura da coluna (°C)	150	35
Corrente no filamento (mA)	200	70
Gás analisado	H ₂ S	H ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂
Tempo de análise (min)	10	20

Para quantificar as concentrações dos gases nas amostras coletadas, utilizou-se um integrador marca CG modelo 220; calibrado para utilizar o método de normalização de área com fator de correção e padronização externa.

A calibração do cromatógrafo foi feita utilizando-se amostras de gás padrão, como mostra tabela 3.4. A figura 3.15 mostra os cromatogramas típicos da análise de uma amostra do gás combustível.


```

START 1
DATA          02/04/28      HORA          18:21:22
METODO        42            FORMATO        0
AREA MIN     4000          JANELA        5
LARGURA     5             SENS          56.16

```



```

CHANNEL      1             FILE          1
SAMPLE NO    0             METHOD         42
REPORT NO    67

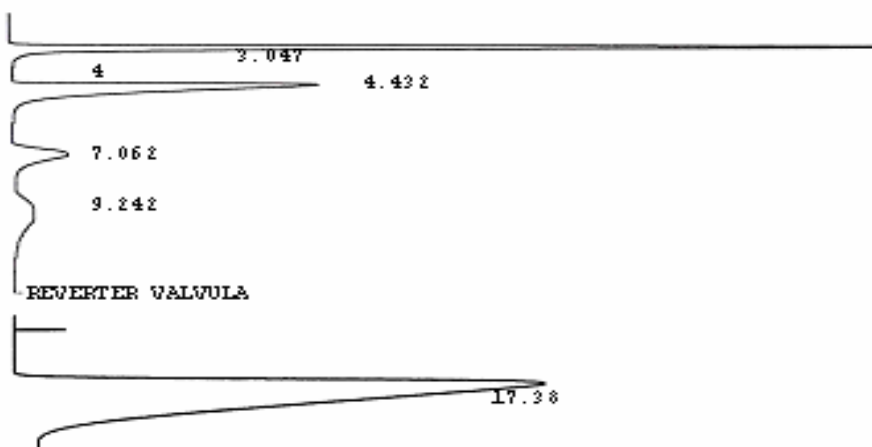
PRNO        TIME        AREA        MR        IDNO        CONC        NAME
1           1.777        8721501    3         1          99.9307    H2
2           4.507         700       1         2          0.0751     H2S
-----
TOTAL              8727560                                100

```

```

START 1
DATA          02/05/21      HORA          14:26:51
METODO        42            FORMATO        0
AREA MIN     500           JANELA        5
LARGURA     5             SENS          47.5201

```



```

CHANNEL      1             FILE          0
SAMPLE NO    0             METHOD         42
REPORT NO    198

PRNO        TIME        AREA        MR        IDNO        CONC        NAME
1           3.047        646681    3         1          7.6582     H2
2           4             700       1         2          0.0751     O2
3           4.432        499595    4         3          67.529     H2
4           7.062        39951     4         4          2.1557     CH4
5           9.242        40612     4         5          6.9126     CO
6           17.38       74653     6         6          15.6695
-----
TOTAL              1302192                                100

```

Figura 3.15: Cromatogramas típicos para detecção do H₂S e dos gases combustíveis.

Tabela 3.4: Composição volumétrica dos gases padrão

	<i>Composição</i>	<i>Composição volumétrica (%)</i>
<i>Gás padrão 1</i>	N ₂ H ₂ S	99,060 0,0940
<i>Gás padrão 2</i>	H ₂ CH ₄ CO CO ₂ N ₂	10,6 10,0 10,0 10,0 59,4
<i>Gás padrão 3</i>	O ₂ N ₂	21 79

A figura 3.16 mostra o equipamento utilizado para análise do gás combustível.



Figura 3.16: Cromatógrafo utilizado para análise do gás

3.11 Procedimento experimental

3.11.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental foi montado levando-se em consideração a experiência e os resultados obtidos por Behainne (1999) que realizou ensaios sobre a eficiência da adição de partículas de dolomita ao processo de gaseificação do carvão mineral proveniente das minas de Candiota – RS, porém, sem a adição de vapor. As características deste combustível eram semelhantes ao utilizado no presente trabalho. Em seu estudo, Behainne (1999) utilizou o equipamento anterior (descrito no item 3.9.1) construído na oficina do DETF.

Tendo em vista o exposto acima, optou-se por não montar um planejamento fatorial completo. Portanto em uma primeira etapa, como mostra a tabela 3.5, programou-se ensaios de gaseificação sem a adição de dolomita e com variação do fator de ar de 0,3 a 0,6 para verificar o desempenho do reator, uma vez que este sofreu modificações como descrito no item 3.9.

Na segunda etapa deste trabalho, estabeleceu-se a concentração de adição de vapor em 10 e 20 % para avaliar a sua influência na composição do gás e na formação de H₂S. Na última etapa, planejou-se introduzir ao processo a dolomita na razão molar de 2 e 4.

Tabela 3.5: Etapas do procedimento experimental

1ª etapa	Variação do fator de ar (0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6)
2ª etapa	Variação da concentração de vapor (10 e 20%)
3ª etapa	Variação da razão molar Ca/S (2 e 4)

3.12 Procedimento operacional

3.12.1 Condições de operação

O primeiro passo antes da realização de cada experimento consiste em estabelecer as condições desejadas de operação de acordo com o planejamento experimental. Os parâmetros definidos nesta etapa são: temperatura do leito, cálculo da vazão de ar, velocidade de fluidização, razão molar cálcio-enxofre, taxa de alimentação de combustível e vazão de vapor.

3.12.2 Preparação do combustível

Para os ensaios da primeira etapa, coloca-se uma quantidade conhecida de carvão no silo. Para os ensaios da terceira etapa, pesa-se o carvão e mistura-se com a dolomita numa quantidade suficiente para se obter a razão molar cálcio-enxofre desejada para cada ensaio.

3.12.3 Preparação dos equipamentos

Inicia-se pela remoção dos resíduos de material do leito provenientes de outros ensaios, silo de combustível e limpeza do coletor de cinzas. Em seguida, adiciona-se no interior do reator o material inerte que compõe o leito numa quantidade suficiente para garantir uma altura de leito fixo igual a 50 cm. Separa-se uma amostra deste material inerte para análise. O silo é abastecido com aproximadamente 40 kg de carvão ou mistura carvão + dolomita.

Após esta etapa, faz-se uma verificação completa em todas as vedações do sistema para evitar vazamentos de gás durante a operação.

O reservatório de água da caldeira elétrica é abastecido com aproximadamente 15 litros de água.

Abre-se totalmente a válvula da linha de resfriamento da rosca alimentadora. Liga-se o medidor de descarga de água e verifica-se o escoamento de água a uma taxa aproximada de 35 L/min.

Carrega-se no microcomputador o programa de aquisição de dados. Pode-se então monitorar em tempo real as temperaturas nos termopares e substituir os que apresentam defeito antes do início do ensaio. Neste momento liga-se também os equipamentos para análise do gás combustível. Abre-se a válvula do cilindro de gás de arraste do cromatógrafo à pressão de 6 bar. As temperaturas das colunas e do detector são ajustadas, e, após um tempo de aproximadamente 30 minutos, faz-se os ajustes das vazões do gás de arraste nas colunas.

3.12.4 Pré-aquecimento do reator

Antes da partida no sistema, é necessário abrir a válvula de fornecimento de ar e também a válvula de GLP. A medição da vazão de ar fornecida pelo compressor é realizada através da leitura no manômetro de água da queda de pressão na placa de orifício instalada na linha de ar.

O controle da vazão volumétrica de GLP é realizado através de um rotâmetro com registro marca OMEL com precisão de 0,2 NL/min na faixa de 0 a 5 NL/min.

A ignição do pré-aquecedor é feita pressionando-se o botão de partida do sistema elétrico responsável pela geração de uma faísca no eletrodo de ignição. Para o aquecimento do reator, injeta-se ar e GLP em proporção estequiométrica mantendo o pré-aquecedor aceso por aproximadamente 2 horas. Para evitar que os gases provenientes da combustão do GLP entrem em contato com o carvão contido no interior do silo é necessário pressurizar o silo de modo a equalizar sua pressão com a pressão interna do reator.

Juntamente com ignição do pré-aquecedor, liga-se a caldeira para que a mesma esteja no seu regime de trabalho no momento do início da gaseificação.

Quando a temperatura do leito se aproxima de 700 °C aciona-se o sistema alimentador de carvão a uma pequena taxa de alimentação para auxiliar na elevação da temperatura do leito. Interrompe-se o fornecimento de GLP quando a temperatura se aproxima de 780 °C. Neste momento, esvazia-se o reservatório de coleta de cinzas provenientes da combustão do carvão durante o período de aquecimento do leito.

3.12.5 Início da gaseificação

Com o leito previamente aquecido, ajusta-se o fornecimento de ar, vapor e combustível com base nas respectivas curvas de calibração para fornecer as quantidades estabelecidas para a gaseificação. O vapor é introduzido no reator fechando-se a válvula do “by pass” na linha de transporte e abrindo-se por completo a válvula localizada na base do pré-aquecedor. O ajuste da vazão de vapor é feito através da válvula localizada na saída da caldeira antes da placa de orifício.

3.12.6 Coleta e análise do gás combustível

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. Aciona-se a bomba de vácuo deixando ocorrer a purga da linha de amostragem por um tempo de pelo menos 1 minuto. Em seguida, faz-se a coleta da amostra em um coletor de plástico (“bag”), cujo ar do seu interior foi previamente retirado, tomando-se o cuidado de anotar o horário e a temperatura do leito no momento da coleta. Repete-se esta operação para cada amostra coletada. Realizaram-se em média de 2 a 5 amostras em cada ensaio, fazendo-se uma coleta a cada 10 minutos aproximadamente.

Em função dos ajustes das condições do cromatógrafo, determina-se primeiramente os teores de H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, e CO₂ de todas as amostras, para, em seguida, alterar as condições do cromatógrafo para determinar a concentração de H₂S.

3.12.7 Término do ensaio

O desligamento do equipamento procede-se após a coleta das amostras de gás de carvão. Desliga-se o alimentador de combustível e fecha-se a válvula de ar a fim de desfluidizar o leito. Desliga-se o compressor, interrompe-se o fornecimento de vapor desviando o vapor para o “by pass”, desliga-se a caldeira e fecham-se os botijões de GLP.

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

Desliga-se também o programa de aquisição de dados.

3.12.8 Remoção e coleta das amostras dos resíduos sólidos

O último passo de cada ensaio consiste na remoção e pesagem dos resíduos sólidos do reator. A remoção do material combustível não utilizado pelo processo é feita através da janela de inspeção localizada na base da válvula dosificadora.

Por segurança, os resíduos do reator devem ser removidos somente quando a temperatura do leito estiver abaixo de 50 °C.

Retira-se a alumina através da janela de inspeção localizada na zona inferior do leito para posterior pesagem. Uma amostra deve ser separada para análise. Em seguida faz-se o peneiramento desta alumina a fim de remover partículas de carvão e cinzas que ficaram retidas no leito.

As cinzas contidas no coletor do ciclone são pesadas e em seguida retira-se uma amostra deste resíduo. O restante é descartado em recipiente apropriado.

As amostras de material inerte e das cinzas coletadas foram encaminhadas ao Laboratório de Combustão da FEM para se determinar o teor de carbono e cinzas.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização físico-química do combustível

Os resultados obtidos de acordo com as metodologias descritas no Capítulo 3 estão apresentados a seguir:

4.1.1 Análise imediata

Tabela 4.1: Análise imediata do carvão mineral

<i>Umidade</i> (% b. s.)	<i>Carbono Fixo</i> (% b. s.)	<i>Voláteis</i> (% b. s.)	<i>Cinzas</i> (% b. s.)
8,24 ± 0,08	23,37 ± 0,72	26,68 ± 0,46	49,94 ± 0,79

4.1.2 Análise elementar

Tabela 4.2: Resultado da análise elementar do carvão mineral de Candiota em base seca

<i>Carbono</i> (%)	<i>Hidrogênio</i> (%)	<i>Nitrogênio</i> (%)	<i>Enxofre</i> (%)	<i>Oxigênio*</i> (%)	<i>Cinzas</i> (%)
26,42 ± 2,74	3,06 ± 0,16	0,53 ± 0,06	1,09 ± 0,33	15,03	53,87 ± 0,79

*calculado por diferença

4.1.3 Poder calorífico do combustível

Para se determinar o poder calorífico do carvão, fez-se uma série de 9 ensaios e obteve-se um valor médio de 12,4 ± 0,5 MJ/kg e 11,9 ± 0,6 MJ/kg para PCS e PCI respectivamente.

4.1.4 Análise granulométrica

O diâmetro médio das partículas obtido nos ensaios granulométricos foi de 0,72 mm.

4.1.5 Densidade a granel e densidade aparente do carvão mineral

O carvão utilizado apresenta uma densidade a granel média de 947 kg/m^3 . Considerando que a maioria dos materiais porosos tem porosidade em torno de 0,45; calcula-se por meio da equação 3.1 a densidade aparente, que neste estudo é de 1722 kg/m^3 .

4.2 Caracterização físico-química do material inerte

As características da alumina utilizada foram fornecidas pela empresa Minasolo – SP, fornecedora do material, e estão apresentadas na tabela 4.3:

Tabela 4.3: Características físico-químicas do material inerte

<i>CARACTERÍSTICA</i>	<i>VALOR</i>
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	367 µm

4.3 Caracterização físico-química do agente adsorvedor

A dolomita utilizada como agente adsorvedor possui as características apresentadas na tabela 4.4 fornecidas pelo seu fornecedor (Empresa Minasolo – SP).

Tabela 4.4: Características físico-químicas do material adsorvedor

<i>CARACTERÍSTICA</i>	<i>VALOR</i>
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	120 µm

Após montagem do equipamento como descrito no capítulo 3, iniciou-se os testes para verificar o funcionamento dos componentes do gaseificador.

4.4 Resultados da gaseificação do carvão

4.4.1 Influência do fator de ar

Para verificar a influência do fator de ar, utilizou-se como combustível somente o carvão mineral sem adição de dolomita. O agente fluidizante utilizado foi o ar.

Os ensaios foram conduzidos usando uma altura de leito fixo de 0,50 m, o que corresponde a uma altura de leito fluidizado de aproximadamente 0,62 m, com uma velocidade média de aproximadamente 0,6 m/s.

A figura 4.1 apresenta um gráfico contendo os valores de PCI do gás em MJ/Nm^3 obtidos em função do fator de ar utilizado. A faixa de temperatura alcançada foi de 750 ± 25 °C. Nesta figura observamos que o valor máximo de PCI ($2,3 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$) foi obtido quando se utiliza o fator de ar em torno de 0,4.

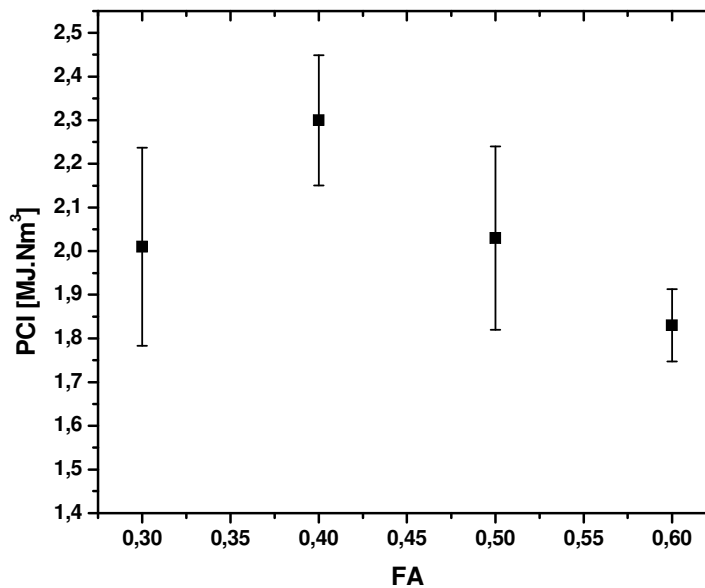


Figura 4.1: Valores de PCI em função do fator de ar. (Agente fluidizante: ar; $\text{Ca}/\text{S} = 0$)

A figura 4.2 apresenta a composição volumétrica do gás obtido nos diferentes valores de fator de ar.

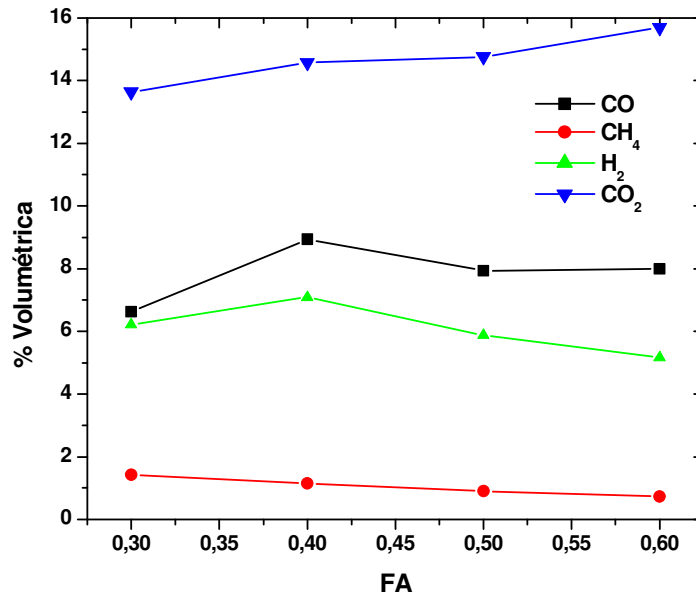


Figura 4.2: Composição volumétrica do gás obtido a partir da gaseificação de carvão mineral em função do fator de ar. (Agente fluidizante: ar; Ca/S = 0)

Quando se utiliza um fator de ar inferior a 0,4, os teores de H₂, CO e CO₂ são menores pois, nesta condição, há pouca energia suficiente para que ocorram as etapas de volatilização e oxidação do carbono conforme as reações 2.1, 2.2, 2.3.

Pode-se observar um ligeiro aumento nos teores de CO e H₂ quando se utiliza um fator de ar em torno de 0,4 e um posterior decréscimo com o aumento do fator de ar acima de 0,4. Isto ocorre porque o aumento de oxigênio disponível no meio reacional favorece o consumo de parte do CO formado, conforme mostra a reação 4.1:



Com relação aos teores de CH₄, a tabela 4.5 mostra que a concentração do CH₄ cai pela metade com o aumento do fator de ar de 0,3 a 0,6. Isto se deve ao fato de que com a presença de oxigênio, ocorre um aumento no teor de CO₂ e uma diminuição no teor de H₂ e conseqüentemente uma diminuição na taxa de formação do metano (equação 2.6).

Tabela 4.5: Teores de CH₄ em função do fator de ar

Fator de ar	0,3	0,4	0,5	0,6
% volumétrica	1,42	1,15	0,9	0,73

Analisando o gráfico da Figura 4.3, observa-se uma diminuição nos teores de H₂S com o aumento do fator de ar. Uma possível explicação está no fato de que a reação de formação do H₂S ocorre em zona redutora, ou seja, com pequena quantidade de oxigênio. Quando elevamos o fator de ar, uma parte do enxofre presente pode se oxidar gerando assim pequenas porções de SO₂. Porém não foi possível sua detecção através das técnicas analíticas empregadas.

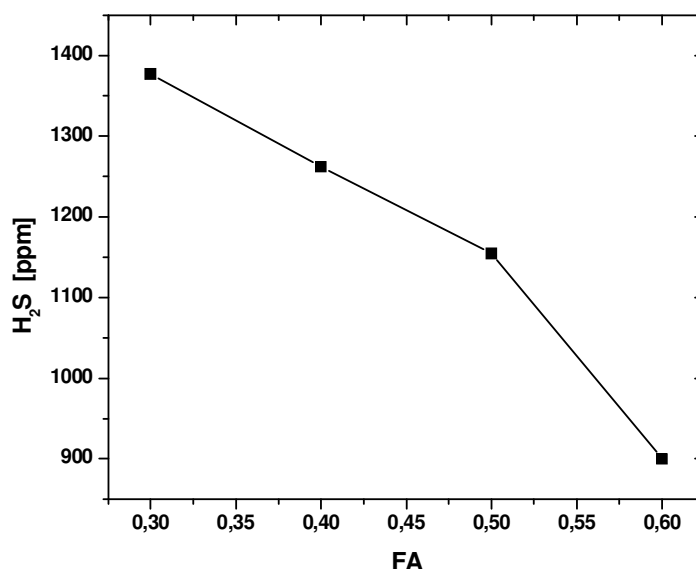


Figura 4.3: Teor de H₂S no gás obtido a partir da gaseificação de carvão mineral em função do fator de ar utilizado. (Agente fluidizante: ar; Ca/S = 0)

Nesta etapa observou-se que o fator de ar exerce grande influência na composição do gás combustível obtido a partir da gaseificação do carvão mineral, e que nas condições avaliadas, o melhor fator de ar está em torno de 0,4.

4.4.2 Influência da adição de vapor

Para verificar a influência da adição de vapor na gaseificação do carvão mineral, realizou-se ensaios variando o fator de ar e porcentagem de vapor, mantendo-se a velocidade de fluidização em torno de $0,60 \pm 0,05$ m/s e altura de leito fluidizado de aproximadamente 0,6 m. A temperatura do leito em todas as condições estabilizou-se em torno 750 ± 25 °C.

A figura 4.4 apresenta os valores de PCI em função do fator de ar com adição de vapor no agente fluidizante (ar).

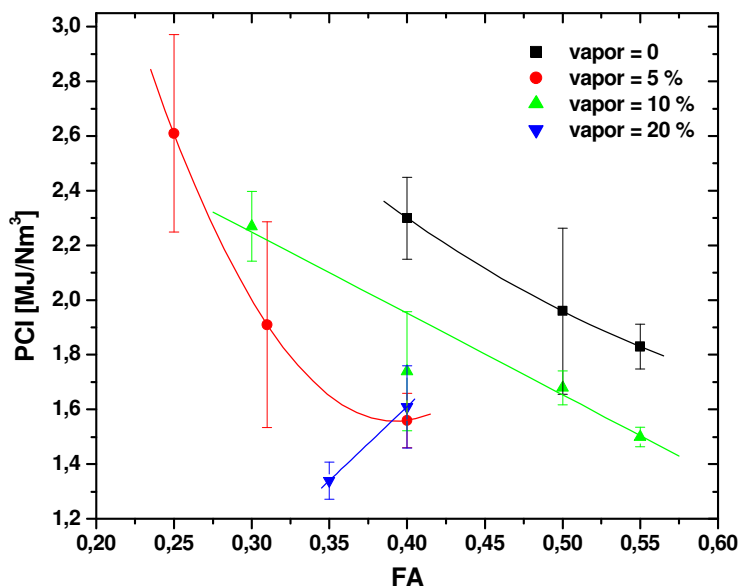


Figura 4.4: Valores de PCI em função do fator de ar utilizado, com adição de vapor. (Agente fluidizante: ar; Ca/S = 0)

Analisando o gráfico da figura 4.4, onde houve a adição de vapor, observamos o mesmo comportamento com relação ao valor de PCI quando se aumenta o fator de ar. Quando se adiciona vapor, ocorre um deslocamento no PCI para valores de FA inferiores a 0,4. Os valores de PCI obtidos nesta faixa foram $2,6$ MJ/Nm³ e $2,3$ MJ/Nm³ para 5 e 10% de vapor respectivamente. Porém não é interessante trabalhar nesta faixa de fator de ar, pois a temperatura do leito não se estabiliza. Isto se explica porque não há energia suficiente para gaseificar o carbono fixo presente no carvão, ou seja, para que ocorram as reações de oxidação do carbono

(equação 2.1). Isto pode ser comprovado se compararmos os perfis de temperatura dos ensaios com fator de ar 0,2 e 0,4 mostrado nas figuras 4.5 e 4.6.

Em temperaturas maiores, ocorre um aumento nos teores de H_2 e CO e um decréscimo no teor de CO_2 proveniente das reações de shift, como comprovado pelo gráfico da constante de equilíbrio versus temperatura apresentado no capítulo 2 (figura 2.1).

Porém, trabalhando na mesma faixa de temperatura, quando se adiciona vapor observa-se que o aumento da quantidade de $H_2O_{(g)}$ no meio reacional provoca um deslocamento na equação de shift (equação 2.9) no sentido de formação de CO_2 e conseqüentemente um decréscimo da quantidade de CO , alterando significativamente os valores de PCI, como se observa na tabela 4.6. Resultado semelhante foi encontrado por Chatterjee et al (1995).

Verificando o decréscimo da relação CO/CO_2 na tabela 4.7, podemos concluir que a taxa de reação da equação 2.4 está decrescendo em relação à equação 2.9, pois a equação 2.9 utiliza o CO gerado na equação 2.4 para produzir CO_2 .

Tabela 4.6: Composição volumétrica do gás obtido a partir da gaseificação do carvão mineral, e valores de PCI em função da quantidade de vapor adicionada, utilizando um fator de ar igual a 0,4. Razão Ca/S = 0. Agente fluidizante = ar

<i>Vapor (%)</i>	<i>PCI (MJ/Nm³)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>H₂ (%)</i>	<i>CH₄ (%)</i>	<i>CO (%)</i>	<i>CO₂ (%)</i>	<i>H₂S (ppm)</i>
0	2,3 ± 0,15	755	7,09	1,15	8,94	14,57	1262
5	1,56 ± 0,1	757	5,52	1,11	4,54	17,12	1332
10	1,74 ± 0,21	757	8,17	1,35	3,65	16,86	1691
20	1,61 ± 0,15	738	6,75	1,16	3,60	17,39	2367

Tabela 4.7: Relação CO/CO₂

<i>Vapor (%)</i>	<i>CO/CO₂</i>
0	0,61
5	0,26
10	0,22
20	0,20

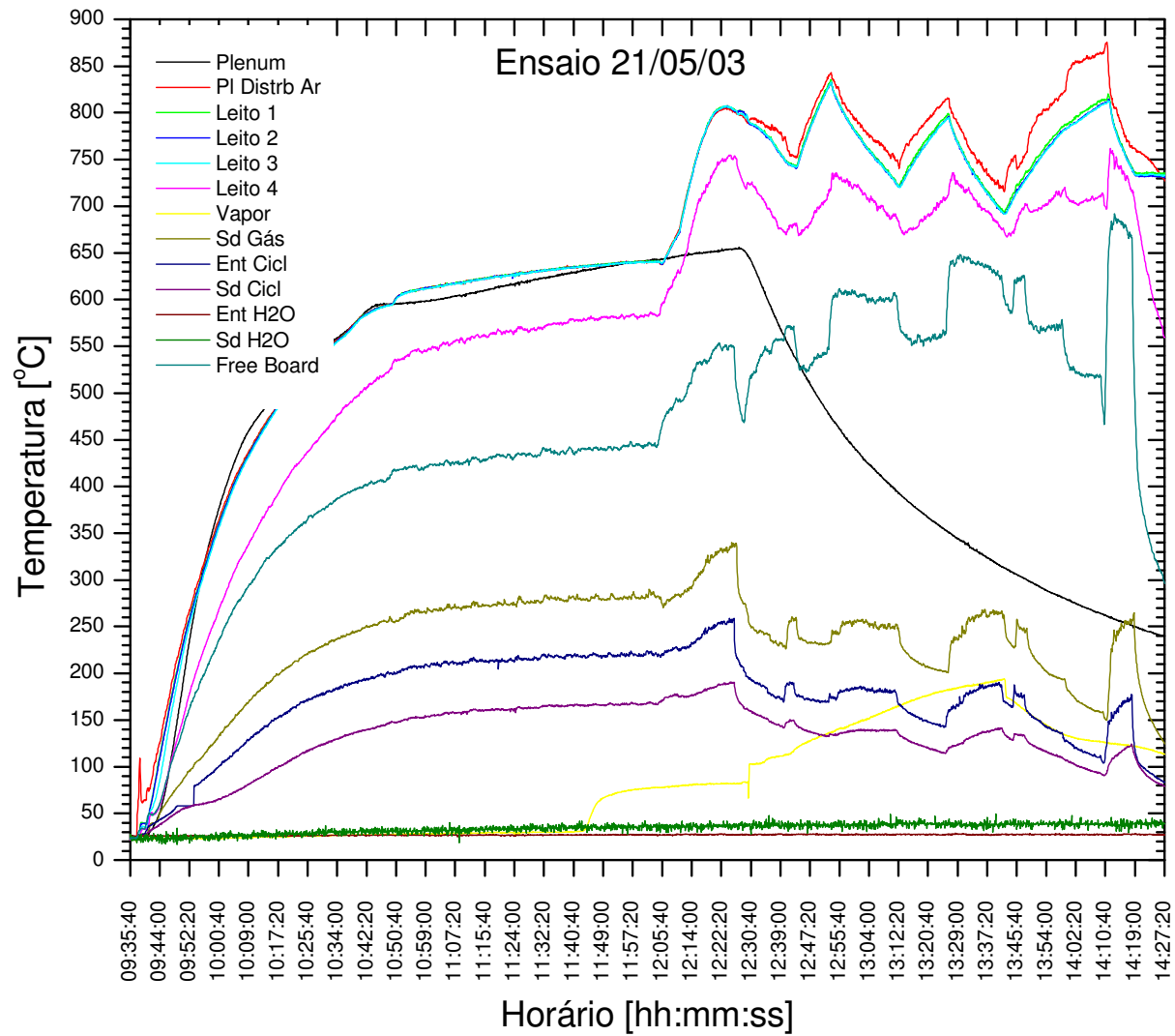


Figura 4.5: Perfil de temperatura de um ensaio de gaseificação de carvão com fator de ar igual a 0,2

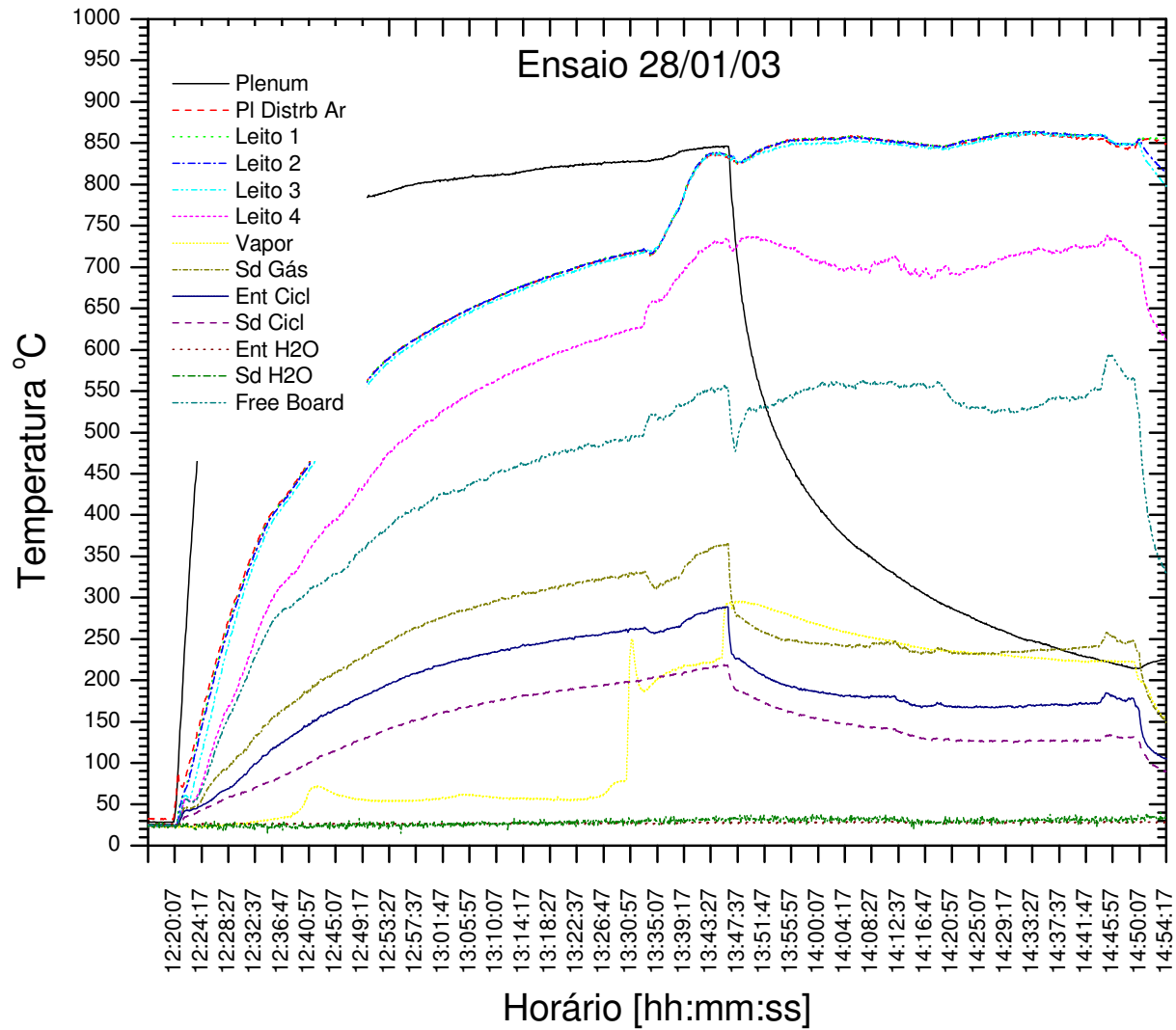


Figura 4.6: Perfil de temperatura de um ensaio de gaseificação de carvão com fator de ar igual a 0,4

O gráfico da figura 4.7 mostra o teor de H₂S obtido em função da adição de vapor e do fator de ar, sem adição de dolomita.

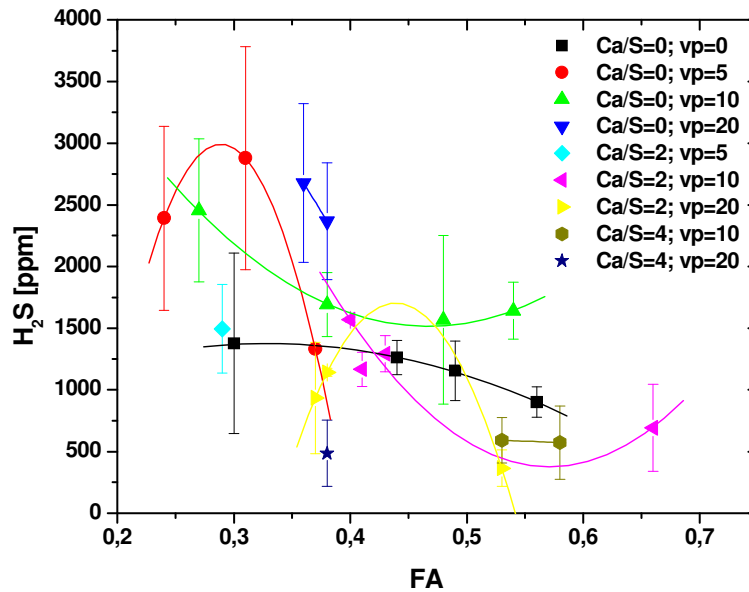


Figura 4.7: Perfil da concentração de H₂S obtido em ensaios de gaseificação de carvão em função do fator e concentração de vapor. (Agente gaseificante: ar, ar e vapor; Ca/S = 0, 2 e 4)

Como descrito anteriormente, a medida que se aumenta o fator de ar, diminui o teor de H₂S, porém o teor de H₂S aumenta indiretamente com o aumento da quantidade de H₂O_(g), pois o aumento do teor de H₂, pelas equações 2.4, 2.5, 2.9, 2.10 favorecem a formação de H₂S de acordo com a equação 4.2:



Com o objetivo de verificar a influência do vapor na remoção de H₂S utilizando dolomita como agente adsorvedor, realizou-se ensaios fixando o fator de ar em 0,4, com adição do agente adsorvedor na razão molar Ca/S=2 variando a quantidade de vapor entre zero e 20%. A Figura 4.8 apresenta a variação da concentração de H₂S obtida nestes ensaios.

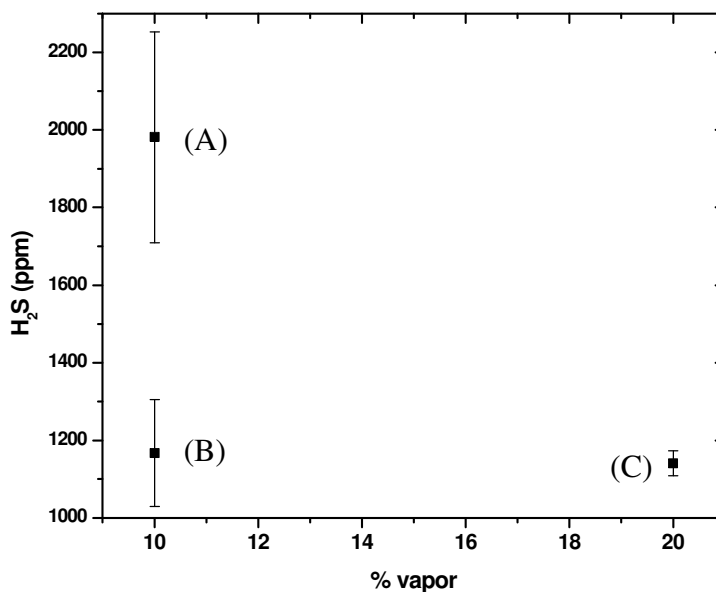


Figura 4.8: Perfil da concentração de H₂S obtido em ensaios de gaseificação de carvão com fator de ar igual a 0,4, Ca/S = 2 em função da quantidade de vapor

Neste gráfico, o ponto (A) representa o teor de H₂S quando se utiliza 10% de vapor sem adição de dolomita, e os pontos (B) e (C), com adição de dolomita na razão molar Ca/S = 2 para 10 e 20% de vapor respectivamente. Observa-se que quando se adiciona dolomita, o teor de H₂S sofre uma queda de aproximadamente 41 %, porém quando se aumenta a quantidade de vapor para 20%, não se observa um aumento na taxa de remoção do H₂S. Este resultado é similar ao obtido por Behainne (1999), para a razão molar Ca/S = 2, porém sem adição de vapor.

Porém, quando se utiliza uma razão molar Ca/S = 4, e vapor igual a 20%, ocorre um aumento considerável na remoção de H₂S, atingindo valores de remoção de até aproximadamente 80%, como mostra a Figura 4.9. Este resultado está bem acima do encontrado *por* Behainne (1999), que atingiu uma porcentagem de remoção em torno de 58,2 %, porém sem adição de vapor.

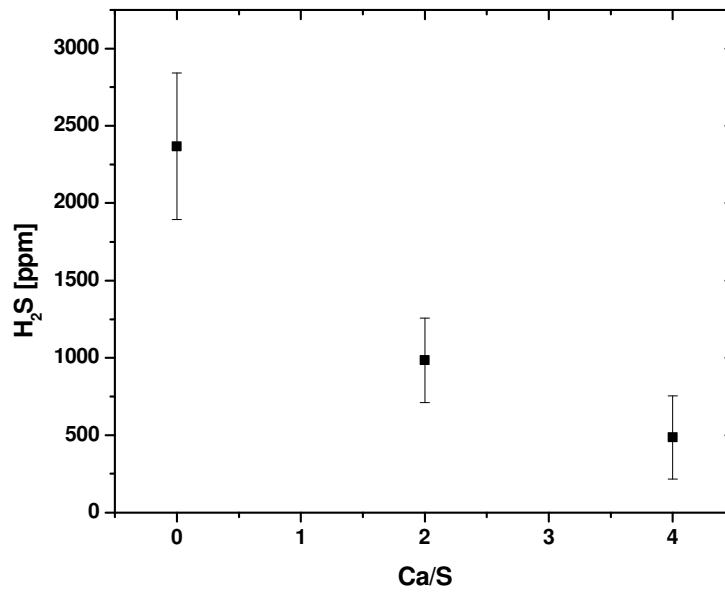


Figura 4.9: Perfil da concentração de H₂S obtido em ensaios de gaseificação de carvão com fator de ar igual a 0,4, em função da razão molar Ca/S. Vapor = 20 %

4.5 Eficiência do reator

Para cada ensaio realizado, determinou-se a eficiência a frio (equação 3.19) e a eficiência a quente (equação 3.22) em função do fator de ar. Os resultados são apresentados nas figuras 4.10 e 4.11.

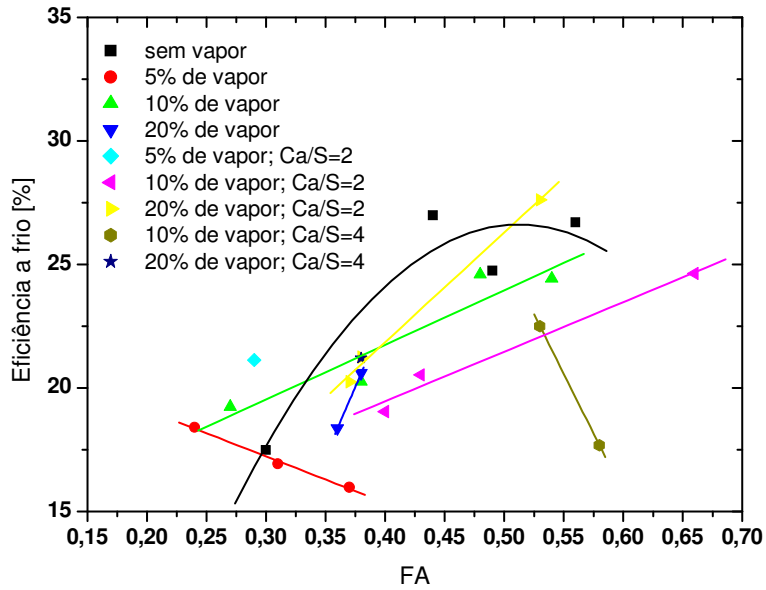


Figura 4.10: Perfil da eficiência a frio obtido em ensaios de gaseificação de carvão em função do fator de ar; razão molar Ca/S e da adição de vapor.

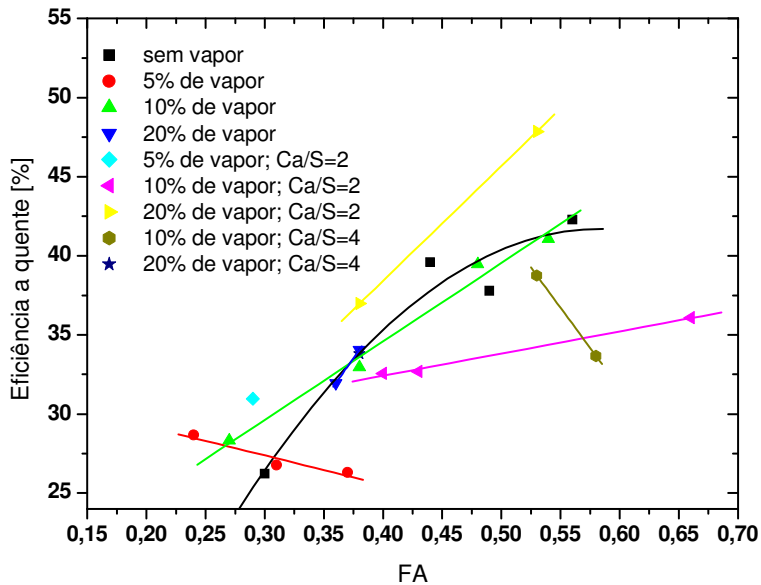


Figura 4.11: Perfil da eficiência a quente obtido em ensaios de gaseificação de carvão em função do fator de ar; razão molar Ca/S e da adição de vapor.

Analisando as figuras 4.10 e 4.11, observa-se que com o aumento do valor de fator de ar ocorre um aumento da eficiência, pois aumentando a quantidade de ar, ocorre o favorecimento das equações 2.1, 2.2 e 2.6, que são fortemente exotérmicas. Quando se adiciona vapor o valor da eficiência tende a diminuir. Este fato está diretamente ligado com o valor da temperatura do leito.

Com a adição de vapor, a temperatura do leito tende a ser mais baixa, pois a reação global do sistema carvão – vapor é endotérmica como mostram as equações 2.3, 2.4, 2.6 e 2.9.

Porém, se mantivermos uma boa relação entre a mistura ar/vapor, conseguimos manter o equilíbrio térmico no gaseificador devido à alta exotermicidade da reação 2.2 que cede ao sistema o calor necessário.

O valor médio da eficiência a frio para os ensaios considerados foi de $21,5 \pm 3,4 \%$ e da eficiência a quente $34,7 \pm 5,4 \%$.

4.6 Balanço de massa e balanço de carbono

Para se calcular o balanço de massa e o balanço do carbono foi necessário determinar a quantidade de carbono fixo do material do leito antes e depois de cada ensaio e nas cinzas coletadas no ciclone do reator. O método de análise empregado está descrito no item 3.1.2.

A tabela 4.8 apresenta os valores utilizados para o cálculo de balanço de massa para um dos ensaios.

Tabela 4.8: Balanço de massa

<i>Entrada</i>		<i>Saída</i>	
Carvão (kg)	7,88	Gases (kg)	$23,68 \pm 0,14 \%$
Ar (kg)	17,63	Resíduos (kg)	3,11
Vapor (kg)	1,75		
Total (kg)	27,27	Total (kg)	26,79
Balanço de massa = $98,28 \pm 0,5 \%$			

O valor médio do balanço de massa e de carbono para todos os ensaios foi de $95,8 \pm 2,0 \%$ e $98,9 \pm 11,16 \%$ respectivamente.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

Baseando-se nas análises dos resultados experimentais obtidos durante os ensaios de gaseificação do carvão mineral à pressão atmosférica, chegou-se às seguintes conclusões:

1- O melhor valor do PCI obtido foi de $2,3 \text{ MJ/Nm}^3$ quando se trabalhou com um FA em torno de 0,4 utilizando somente o ar com agente fluidizante, valor semelhante foi encontrado por Behainne (1999), porém utilizando um fator de ar em torno de 0,5. Tomeczec et al (1987) e Watkinson et al (1983) reportaram valores de PCI médios de 2,9 e $1,7 \text{ MJ/Nm}^3$ respectivamente.

2- Quando se adicionou o vapor d'água ao agente fluidizante, observou-se que houve uma diminuição do PCI para valores de 1,56, 1,74 e $1,61 \text{ MJ/Nm}^3$ para as concentrações de 5, 10 e 20 % de vapor d'água respectivamente. Isto se explica pelo fato de que o aumento do vapor d'água não permitiu que o equilíbrio termodinâmico da reação de shift fosse atingido.

3- Com o aumento da temperatura, houve um aumento das composições percentuais de H_2 e CO, e uma diminuição do CO_2 , devido ao deslocamento da equação de shift.

4- Com relação ao teor de H_2S no gás produzido, observou-se que:

a-) Com a diminuição do fator de ar, diminuimos a quantidade de oxigênio no meio reacional, favorecendo a formação de H_2S , que ocorre em zona redutora atingindo uma concentração de 1377 ppm quando se utilizou um FA igual a 0,3.

b-) Quando se adiciona vapor, o teor de H_2S tende a aumentar consideravelmente atingindo valores de até 2367 ppm; pois a adição de vapor favorece a formação de H_2 de acordo com as equações 2.4, 2.5, 2.9 e 2.10 e conseqüentemente a formação de H_2S como mostra a equação 4.2.

5- Utilizando-se dolomita totalmente calcinada na razão molar $Ca/S = 2$, a porcentagem de remoção de H_2S situou-se em torno de 40% para 10 e 20 % de vapor. Este resultado é semelhante ao obtido por Behainne (1999) que trabalhou utilizando somente o ar como agente gaseificante. Porém, quando se aumenta a razão Ca/S para 4 e vapor a 20%, obtêm-se valores de remoção H_2S de aproximadamente 80%.

6- O valor médio da eficiência foi de $21,5 \pm 3,4$ % (atingindo um valor máximo de 27,6 % e um mínimo de 15,9 %) e $34,7 \pm 5,4$ % (atingindo um valor máximo de 47,8 % e um mínimo de 26,2 %) para a eficiência a frio e a quente respectivamente. Este valor está muito abaixo da média apresentada pelos outros autores. Tanto a eficiência quanto o PCI são baixos devido ao alto teor de cinzas no combustível, que provoca a queda de temperatura no leito e à perda de calor para o ambiente devido à falta de um isolamento térmico adequado do equipamento. A energia perdida na devido a temperatura do gás na saída do reator ficou em $2,45 \pm 0,43$ %. O balanço de energia nos fornece uma avaliação da perda pelas paredes e pelo resfriamento da rosca de alimentação de aproximadamente 74%.

7- O balanço de massa e de carbono obtido foi de $95,8 \pm 2,0$ % e $98,9 \pm 11,16$ % respectivamente; mostrando que a metodologia experimental utilizada está adequada.

5.2 Sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros

As sugestões apresentadas abaixo referem-se principalmente à parte construtiva do gaseificador, uma vez que corrigindo estes problemas, acredita-se que isso resultará em um equipamento mais eficiente produzindo um gás de melhor qualidade.

1- Durante a realização dos ensaios houve dificuldade em se estabilizar a temperatura do leito. Por isso é necessário melhorar o isolamento térmico do reator, ou utilizar maior altura de leito para aumentar a inércia térmica.

2- Para garantir uma melhor reprodutibilidade dos ensaios, é necessário redimensionamento do sistema de alimentação de combustível tornando-o mais adequado ao transporte de carvão granulado, que evite a aglomeração das partículas no seu interior e que mantenha a descarga do combustível constante durante o funcionamento do gaseificador. A inconstância na taxa de alimentação afeta o desempenho do gaseificador, pois altera a temperatura do leito durante a gaseificação, provocando flutuações na qualidade do gás produzido.

3- Para minimizar a presença de partículas sólidas no gás produzido faz-se necessário o redimensionamento do ciclone e da tubulação de saída do gás evitando assim o acúmulo destas partículas ao longo da tubulação que podem ocasionar o seu entupimento.

4- Melhorar a metodologia para determinação do teor de cinzas e carbono no leito para melhorar o balanço de carbono.

5- Utilizar metodologia que possibilite quantificar os teores de SO_2 e H_2O presentes no gás produzido para possibilitar o cálculo do balanço do hidrogênio e do enxofre.

6- Quantificar a energia retirada pelo sistema de resfriamento da rosca.

Referências Bibliográficas

- ABBASIAN, J., REHMAT, A., BANERJEE, D. Sulfidation of Partially sulfided calcium-based Sorbents., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, n. 8, 1991, p.1990-1994.
- ATAKUL, J., WAKKER, J.P., GERRITSEN, A W., Removal of H₂S from fuel gases at high temperatures using MnO/γ-Al₂O₃, *Fuel*, v.74. n.2. 1995. p. 187-191.
- BEHAINNE, J.J.R., Diminuição de H₂S na gaseificação de carvão mineral mediante adição de dolomita em reator de leito fluidizado. Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Unicamp. 1999. 120 p. Tese (Mestrado)
- BEN-SLIMANE, R., HEPWORTH, M.T., Desulfurization of Hot Coal-Derived Fuel Gases with Manganese-Based Regenerable Sorbents. 1. Loading (Sulfidation) Tests. *Energy & Fuels*, 1994, v. 8, p. 1175-1183.
- BEN - Balanço Energético Nacional - Ministério de Minas e Energia.. Departamento Nacional de desenvolvimento. Ano base:2005. Brasília, 2006.
- BENSON, S. A., SONDRAL, E. A., HURLEY, J. P. Status of coal ash behavior research. *Fuel Processing Technology*, v.44, 1995, p.01-12.
- CHAN, E.M., PAPIC, M.M. Gasification of Hat Creek Coal. *The Canadian journal of Chem. Eng.*, v.54, 1976, p.645-646.
- CHATTERJEE, P.K. et al Fluidized bed gasification of coal. *The Canadian journal of Chem. Eng.*, v.73, 1995, p.204-210.

- FENOUIL, L. A., LYNN, S. Study of calcium-Based sorbents for High-temperature H₂S Removal. 1. Kinetics of H₂S Sorption by Uncalcined Limestone, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, 1995, p. 2324-2333.
- FENOUIL, L. A., LYNN, S. Study of calcium-Based Sorbents for High-temperature H₂S Removal. 2. Kinetics of H₂S Sorption by Calcined Limestone, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, 1995, p. 2334-2342.
- FENOUIL, L. A., LYNN, S. Study of Calcium-Based Sorbents for High-temperature H₂S Removal. 3. Comparison of Calcium-Based Sorbents for Coal Gas Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, 1995, p. 2343-2348.
- GELDART, D. *Gas fluidization technology*. Chichester: John Wiley & Sons, 1986, 468 p.
- GOLOVINA, E.S. et al, Macrokinetic laws of gasification of coke by steam. *Thermal Engineering*, v.37, 1990, p.38-42.
- GOULD, R.F., *Advances in Chemistry Series. American Chemical Society*, 1967, p.205-216.
- KOBAL, J.J., SARTORIO, J.L., *Química Analítica Cuantitativa*, Editora Moderna, 1982. 230 p.
- KUNNI, P., LEVENSPIEL, O. A. *Fluidization Engineering*, Macabar: Robert E. Krieger, 1977. 534p.
- KUO, J., Gasification and indirect liquefaction. In: COOPER, B., ELLINGSON, W. *Coal Gasification*. New York: Plenum press, 1984, p.168-230.
- LEPPALAHTI, J., SIMELL, P., KURKELA, E. Catalytic Conversion of nitrogen Compounds in Gasification Gas. *Fuel Processing Technology*, v.29, 1991, p.43-56.
- LIN, S. H., AL-SHAWABKEH, A., MATSUDA, H., HASATANI, M., H₂S reactions with limestone and calcined limestone, *J. Chemical Eng. of Japan*, v.28, n.6, 1995, p.708-714.

- LIN, S. H., AL-SHAWABKEH, A., MATSUDA, H., HASATANI, M., Kinetic study on reactions of H₂S with limestone and half-calcined dolomita, *J. Chemical Eng. of Japan*, v.29, n.3, 1996, p.470-477.
- MOJTAHEDI, W., H₂S Removal from Coal Gas at Elevated Temperature and pressure in Fluidized Bed with Zinc Titanate sorbents. Cyclic Tests, *Energy & Fuels*, 1995, v. 9, p. 429-434.
- NORMAN, J., POURKASHANIAN, M., WILLIAMS, A., Modelling the formation and emission of environmentally unfriendly coal species in some gasification processes, *Fuel*, v. 76.1997. p. 1201-1216.
- SANCHEZ, 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, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36,n. 9, 1997, p.3639-3646.
- SOUZA-SANTOS, M.L. Modeling and simulation in combustion and gasification of solids fuels. Departamento de Energia - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. 1996
- SCHMAL, M. et al Gasification of high ash content coals with steam in semibatch fluidized bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v.22, 1983, p.563-570.
- SCIAZKO, M., ZIELINSKI, H. Circulating fluid-bed reactor for coal pyrolysis. *Chem. Eng. Technol.*, v.18, 1995, p.343-348.
- SHUFEN, LI, RUIZHENG S. Kinetic studies of a lignite char pressurized gasification with CO₂, H₂ and steam, *Fuel*, v. 73, n. 3, 1994, p.413-416.

- SHUFEN,L., RUIZHENG,S., Kinetic studies of lignite char pressurized gasification with CO₂, H₂ and steam. *Fuel*, v.73, 1994, p.413-416.
- SQUIRES, A., GRAFF, R., PELL, M., Dessulfuration of Fuels with Half-calcined Dolomite. I. Introduction and First Kinetic results, *Chemical Eng. Progress Symposium Series*, v. 67, n. 115, 1971, p. 23-24.
- TOMECKZEC,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 Chem. Eng.*, v.65, 1987. p.785-790.
- TURIK, D., FURLANETTO, T. Geração de gás combustível de baixo poder calorífico. Carvão, Informação e Pesquisa-CIENTEC: Porto Alegre –RS. V.4, n.8, 1980. p.103-112
- TSUJI, T.,UEMAKI, O. Coal gasification in jet-spouted bed. *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, v.72, 1994, p.504-510.
- WAKKER, P.J., GERRITSEN, A.W., MOULIJN, J.A., High Temperature H₂S and COS Removal with MnO and FeO on γ - Al₂O₃ Acceptors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n.1, 1993, p. 139-149.
- WATKINSON, A.P. et al Oxigen-steam gasification of coals in spouted bed. *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, v.65, 1987, p.791-798.
- WATKINSON, A.P., CHENG, G., PRAKASH, C. B.,Comparison of coal in fluidized and spoudet beds. *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, v.61, 1983, p.468-474.
- WON PARK, D., et al, Selective removal of H₂S from coke oven gas, *Catalysis Today*, v. 44, 1998, p. 73-79.
- YRJAS, P., IISA, K., HUPA, M., Limestone and dolomite as sulfur absorbents under pressurized gasification conditions, *Fuel*, v. 75, n. 1, 1996, p.89-95.

ZENG, Y., ZHANG, S., GROVES, F.R., HARRISON, D.P., High temperature gas desulfurization with elemental sulfur production, *Chemical Eng. Science*, v. 54, 1999, p. 3007-3017.

Anexos

Anexo I – Dados Experimentais

Dados Experimentais

		2	3	5	6
		29/ago	1/set	22/set	26/set
razão molar Ca/S		0	0	0	0
massa de carvão	kg	-	-	-	-
massa de dolomita	kg	-	-	-	-
massa inicial da mistura	kg	-	-	-	-
massa final da mistura	kg	-	-	-	-
massa inicial de carvão	kg	40,81	44,82	38,16	40,00
massa final de carvão	kg	15,9	22,9	29,54	30,90
massa inicial do leite (alumina)	kg	32,78	32,78	32,78	24,60
massa final do leite (al + cv + cz)	kg	43,88	41,98	33,40	28,34
massa inicial tambor de cinzas	kg	2,64	2,64	2,64	2,64
massa final tambor cinzas	kg	5,96	6,36	3,94	3,76
tempo operação alimentador	min	62	91	52	48
temperatura média do leite	*C	717	770	874	886
desvpad temperatura leite 1		69,1	61,5	9,3	10,6
queda de pressão pl orifício	mmca	25	15	12	12
descarga média de vapor	kg/h				
duração da gaseificação	min	62	91	52	38
C	% b.u.	26,42	26,42	26,42	26,42
H	% b.u.	3,06	3,06	3,06	3,06
N	% b.u.	0,53	0,53	0,53	0,53
S	% b.u.	1,09	1,09	1,09	1,09
O	% b.u.	14,84	14,84	14,84	14,84
Cinzas	% b.u.	54,05	54,05	54,05	54,05
Razão molar Ca/S		0	0	0	0
Qtd gasta da mistura	kg	-	-	-	-
Descarga média da mistura	kg/h	-	-	-	-
Duração da gaseificação	min	62	91	52	38
Qtd gasta de comb	kg	24,91	21,92	8,62	9,1
Descarga média de combustível	kg/h	24,11	14,45	9,95	11,38
Temp média do leite fluid	*C	717	770	874	886
desvpad temperatura leite 1		69,1	61,5	9,3	10,6
Queda de pressão na pl de orif	mmca	25	15	12	12
Velocidade média de fluidização	m/s	0,72	0,58	0,56	0,57
Vazão de Agente Fluidizante	Nm3/h	22,44	17,10	15,19	15,19
Descarga de Agente Fluidizante	kg/h	28,95	22,07	19,60	19,60
Vazão de ar à condição normal	Nm3/h	22,44	17,10	15,19	15,19
Descarga média de ar	kg/h	28,95	22,07	19,60	19,60
Vazão de vapor à CNTP	Nm3/h	0	0	0	0
Descarga média de vapor	kg/h	0	0	0	0
Altura do leite fluidizadc	m	0,62	0,62	0,62	0,44
Descarga de cinzas	kg/h	3,21	2,45	1,50	1,77
Rel. esteq ar/comb	kg/kg				
Vol. de Ar Teórico	Nm3/kg	2,71	2,71	2,71	2,71
Fator de ar real		0,34	0,44	0,56	0,49
Fator de ar		0,3	0,4	0,6	0,5
Poder Calorífico do Gás Prod.	MJ/Nm3	2,01	2,30	1,83	1,96
Poder Cal Gás Prod.(corrigido)	MJ/Nm3	2,01	2,30	1,83	1,96
Vazão gás prod saída	Nm3/h	24,63	19,90	17,10	16,89
Vazão gás prod saída (corrigido)	Nm3/h	24,63	19,90	17,10	16,89
Energia útil do gás produzido	MJ/kg	2,06	3,17	3,14	2,91
Eficiência à frio	%	17,48	26,98	26,71	24,74
Potência de saída	kW	13,77	12,74	8,68	9,19
Volume do leite expandido	m3	0,02	0,02	0,02	0,01
Potência volumétrica de saída	kW/m3	701,99	649,47	442,43	668,94
Potência vol. Específica	kW.h/kg.m3	29,12	44,94	44,48	58,81
Vazão específica de gás	m3/kg	1,02	1,38	1,72	1,49
Vazão de comb por vol de leite	kg/m3.h	1229,12	736,90	507,13	827,91
Tempo de residência	s	0,87	1,08	1,11	0,77
Relação Vapor/Carbono	kg/kg				
Relação Ar/Vapor	kg/kg				
Relação Ar/Carvão	kg/kg				
% de vapor real	%				
% de vapor	%				

Dados Experimentais

			2	3	5	6
			29/ago	1/set	22/set	26/set
H2	média	%	6,21	7,09	5,17	5,88
	desvpad		0,68	0,33	0,28	1,13
O2	média	%	0,13	0,37	0,24	0,22
	desvpad		0,01	0,23	0,09	0,06
N2	média	%	71,98	67,90	70,18	71,04
	desvpad		1,42	0,77	0,48	3,17
CH4	média	%	1,42	1,15	0,73	0,90
	desvpad		0,06	0,10	0,07	0,06
CO	média	%	6,62	8,94	8,00	7,94
	desvpad		1,39	1,18	0,46	1,38
CO2	média	%	13,64	14,57	15,70	14,76
	desvpad		0,64	0,58	0,48	0,76
H2S	média	%	1377	1262	901	1155
	desvpad		733,99	140,84	124,00	240,34

Dados Experimentais

		22	17	24	25	26	18	16
		21/mai	19/mar	29/jun	6/jul	9/jul	28/mar	4/mar
razão molar Ca/S		0	0	0	0	0	0	0
massa de carvão	kg	-	-	30,00	30,00	29,38	-	-
massa de dolomita	kg	-	-	0,00	0,00	0,00	-	-
massa inicial da mistura	kg	-	-	30,00	30,00	29,38	-	-
massa final da mistura	kg	-	-	18,62	18,80	19,92	-	-
massa inicial de carvão	kg	25,00	25,00	30,00	30,00	29,38	25,00	19,08
massa final de carvão	kg	3,50	13,22	18,62	18,80	19,92	12,54	5,30
massa inicial do leito (alumina)	kg	32,78	32,78	32,78	32,78	32,78	32,78	32,78
massa final do leito (al + cv +cz)	kg	39,42	35,90	35,24	36,06	35,00	-	36,98
massa inicial tambor de cinzas	kg	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64
massa final tambor cinzas	kg	6,44	3,24	3,70	3,84	3,54	3,42	3,22
tempo operação alimentador	min	60	53	64	35	60	62	70
temperatura média do leito	*C	763	757	799	795	815	738	693
desvpad temperatura leito 1		32,2	24,5	13,9	23,1	5,6	14,9	18,6
queda de pressão pl orifício	mmca	10	10	10	10	10	8	7
descarga média de vapor	kg/h	0,90	2,00	2,10	2,10	2,10	3,30	5,20
duração da gaseificação	min	55	48	59	30	50	46	55
C	% b.u.	26,42	26,42	26,42	26,42	26,42	26,42	26,42
H	% b.u.	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06
N	% b.u.	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
S	% b.u.	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
O	% b.u.	14,84	14,84	14,84	14,84	14,84	14,84	14,84
Cinzas	% b.u.	54,05	54,05	54,05	54,05	54,05	54,05	54,05
Razão molar Ca/S		0	0	0	0	0	0	0
Qtd gasta da mistura	kg	-	-	11,38	11,20	9,46	-	-
Descarga média da mistura	kg/h	-	-	10,67	19,20	9,46	-	-
Duração da gaseificação	min	55	48	59	30	50	46	55
Qtd gasta de comb	kg	21,5	11,78	11,38	11,20	9,46	12,46	13,78
Descarga média de combustível	kg/h	21,50	13,34	10,67	19,20	9,46	12,06	11,81
Temp média do leito fluid	*C	763	757	799	795	815	738	693
desvpad temperatura leito 1		32,2	24,5	13,9	23,1	5,6	14,9	18,6
Queda de pressão na pl de orif	mmca	10	10	10	10	10	8	7
Velocidade média de fluidização	m/s	0,50	0,54	0,57	0,57	0,58	0,54	0,56
Vazão de Agente Fluidizante	Nm3/h	14,91	16,28	16,40	16,40	16,40	16,35	17,87
Descarga de Agente Fluidizante	kg/h	19,23	21,00	21,16	21,16	21,16	21,09	23,06
Vazão de ar à condição normal	Nm3/h	13,79	13,79	13,79	13,79	13,79	12,25	11,41
Descarga média de ar	kg/h	17,79	17,79	17,79	17,79	17,79	15,80	14,71
Vazão de vapor à CNTP	Nm3/h	1,12	2,49	2,61	2,61	2,61	4,10	6,47
Descarga média de vapor	kg/h	0,90	2,00	2,10	2,10	2,10	3,30	5,20
Altura do leito fluidizadc	m	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
Descarga de cinzas	kg/h	4,15	0,75	1,08	2,40	1,08	1,02	0,63
Vol. de Ar Teórico	Nm3/kg	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71
Fator de ar real		0,24	0,38	0,48	0,27	0,54	0,38	0,36
Fator de ar		0,2	0,4	0,5	0,3	0,5	0,4	0,4
Poder Calorífico do Gás Prod.	MJ/Nm3	2,61	1,74	1,60	2,27	1,50	1,61	1,29
Poder Cal Gás Prod.(corrigido)	MJ/Nm3	2,61	1,74	1,68	2,27	1,50	1,61	1,34
Vazão gás prod saída	Nm3/h	17,89	18,22	18,27	19,13	18,16	18,24	18,99
Vazão gás prod saída (corrigido)	Nm3/h	17,80	18,22	18,42	19,13	18,16	18,20	19,07
Energia útil do gás produzido	MJ/kg	2,16	2,38	2,89	2,26	2,87	2,42	2,16
Eficiência à frio	%	18,40	20,26	24,59	19,24	24,42	20,60	18,36
Potência de saída	kW	12,92	8,82	8,57	12,07	7,54	8,12	7,08
Volume do leito expandido	m3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Potência volumétrica de saída	kW/m3	659,01	449,93	437,02	615,33	384,68	413,77	361,19
Potência vol. Específica	kW.h/kg.m3	30,65	33,74	40,96	32,05	40,66	34,31	30,58
Vazão específica de gás	m3/kg	0,83	1,37	1,73	1,00	1,92	1,51	1,61
Vazão de comb por vol de leito	kg/m3.h	1096,22	679,96	543,97	978,95	482,34	614,81	602,23
Tempo de residência	s	1,25	1,15	1,10	1,10	1,08	1,17	1,12
Relação Vapor/Carbono	kg/kg	0,16	0,57	0,75	0,41	0,84	1,04	1,67
Relação Ar/Vapor	kg/kg	19,76	8,89	8,47	8,47	8,47	4,79	2,83
Relação Ar/Carvão	kg/kg	0,83	1,33	1,67	0,93	1,88	1,31	1,25
% de vapor real	%	4,68	9,53	9,93	9,93	9,93	15,65	22,55
% de vapor	%	5	10	10	10	10	16	23

Dados Experimentais

			22	17	24	25	26	18	16
			21/mai	19/mar	29/jun	6/jul	9/jul	28/mar	4/mar
H2	média	%	8,83	7,48	6,06	8,17	5,57	6,78	4,29
	desvpad		1,32	1,10		0,87	0,09	0,38	0,28
O2	média	%	0,20	0,14	0,14	0,09	0,12	0,20	0,49
	desvpad		0,07	0,04		0,08	0,02	0,07	0,07
N2	média	%	66,16	70,58	70,33	67,71	71,36	70,98	74,03
	desvpad		2,03	1,63		1,03	0,28	0,81	0,22
CH4	média	%	2,15	1,35	1,07	1,97	0,82	1,16	1,22
	desvpad		0,28	0,37		0,04	0,05	0,17	0,13
CO	média	%	7,05	3,60	5,06	5,43	4,78	3,65	3,46
	desvpad		1,15	0,42		0,32	0,11	0,48	0,49
CO2	média	%	15,95	16,86	17,34	16,64	17,35	17,39	16,50
	desvpad		0,38	0,58		0,29	0,10	0,15	0,48
H2S	média	%	2391	1691	1568	2454	1641	2367	2676
	desvpad		745,65	259,84	683,87	579,87	231,12	472,96	644,5

Dados Experimentais

		23	29	30	31	36
		8/jun	27/jul	3/ago	6/ago	21/set
razão molar Ca/S		2	2	2	2	2
massa de carvão	kg	30,00	25,84	27,75	28,84	27,97
massa de dolomita	kg	3,70	3,19	3,43	3,56	3,45
massa inicial da mistura	kg	33,70	29,03	31,18	32,40	31,42
massa final da mistura	kg	17,50	17,70	22,22	21,46	24,90
massa inicial de carvão	kg	30,00	25,84	27,75	28,84	27,97
massa final de carvão	kg	15,58	15,75	19,78	19,10	22,16
massa inicial do leito (alumina)	kg	32,78	32,78	32,78	32,78	32,78
massa final do leito (al + cv + cz)	kg	38,30	34,90	34,42	36,90	
massa inicial tambor de cinzas	kg	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64
massa final tambor de cinzas	kg	4,34	3,58	3,30	3,70	3,08
tempo operação alimentador	min	50	52	40	52	48
temperatura média do leito	*C	793	760	762	777	781
desvpad temperatura leito 1		31,8	10,3	19,3	16,3	5,9
queda de pressão pl orifício	mmca	10	9	9	9	9
descarga média de vapor	kg/h	1,00	2,10	2,10	2,10	2,10
duração da gaseificação	min	45	47	26	47	35
C	% b.u.	26,42	26,42	26,42	26,42	26,42
H	% b.u.	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06
N	% b.u.	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
S	% b.u.	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
O	% b.u.	14,84	14,84	14,84	14,84	14,84
Cinzas	% b.u.	54,05	54,05	54,05	54,05	54,05
Razão molar Ca/S		2	2	2	2	2
Qtd gasta da mistura	kg	16,20	11,33	8,96	10,94	6,52
Descarga média da mistura	kg/h	19,44	13,07	13,43	12,62	8,15
Duração da gaseificação	min	45	47	26	47	35
Qtd gasta de comb	kg	14,42	10,09	7,97	9,74	5,81
Descarga média de combustível	kg/h	17,31	11,64	11,96	11,24	7,26
Temp média do leito fluid	*C	793	760	762	777	781
desvpad temperatura leito 1		31,8	10,3	19,3	16,3	5,9
Queda de pressão na pl de orif	mmca	10	9	9	9	9
Velocidade média de fluidização	m/s	0,52	0,52	0,52	0,53	0,53
Vazão de Agente Fluidizante	Nm3/h	15,03	15,65	15,65	15,65	15,65
Descarga de Agente Fluidizante	kg/h	19,39	20,19	20,19	20,19	20,19
Vazão de ar à condição normal	Nm3/h	13,79	13,04	13,04	13,04	13,04
Descarga média de ar	kg/h	17,79	16,82	16,82	16,82	16,82
Vazão de vapor à CNTP	Nm3/h	1,24	2,61	2,61	2,61	2,61
Descarga média de vapor	kg/h	1,00	2,10	2,10	2,10	2,10
Altura do leito fluidizadç	m	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
Descarga de cinzas	kg/h	2,27	1,20	1,52	1,35	0,75
Vol. de Ar Teórico	Nm3/kg	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71
Fator de ar real		0,29	0,41	0,40	0,43	0,66
Fator de ar		0,3	0,4	0,4	0,4	0,7
Poder Calorífico do Gás Prod.	MJ/Nm3	2,53	1,88	1,55	1,56	1,21
Poder Cal Gás Prod.(corrigido)	MJ/Nm3	2,41	1,92	1,55	1,56	1,25
Vazão gás prod saída	Nm3/h	18,11	17,81	17,30	17,37	16,78
Vazão gás prod saída (corrigido)	Nm3/h	17,82	17,89	17,30	17,37	16,88
Energia útil do gás produzido	MJ/kg	2,48	2,96	2,24	2,41	2,90
Eficiência à frio	%	21,13	25,15	19,04	20,52	24,63
Potência de saída	kW	11,94	9,56	7,44	7,53	5,84
Volume do leito expandido	m3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Potência volumétrica de saída	kW/m3	609,01	487,41	379,17	384,10	297,74
Potência vol. Específica	kW.h/kg.m3	35,19	41,89	31,71	34,18	41,02
Vazão específica de gás	m3/kg	1,03	1,54	1,45	1,55	2,33
Vazão de comb por vol de leito	kg/m3.h	882,47	593,32	609,69	572,92	370,06
Tempo de residência	s	1,20	1,19	1,19	1,17	1,17
Relação Vapor/Carbono	kg/kg	0,22	0,68	0,66	0,71	1,10
Relação Ar/Vapor	kg/kg	17,79	8,01	8,01	8,01	8,01
Relação Ar/Carvão	kg/kg	1,03	1,45	1,41	1,50	2,32
% de vapor real	%	5,16	10,40	10,40	10,40	10,40
% de vapor	%	5	10	10	10	10

Dados Experimentais

			23	29	30	31	36
			8/jun	27/jul	3/ago	6/ago	21/set
H2	média	%	9,12	7,04	5,20	5,61	4,17
	desvpad		0,44	0,98	0,33	0,47	0,61
O2	média	%	0,17	0,36	0,14	0,38	0,23
	desvpad		0,07	0,24	0,02	0,18	0,07
N2	média	%	66,63	69,11	71,47	71,19	73,24
	desvpad		0,81	1,23	0,34	0,95	0,28
CH4	média	%	1,88	1,46	1,25	1,12	0,91
	desvpad		0,04	0,15	0,06	0,12	0,24
CO	média	%	5,98	5,09	4,26	4,40	3,72
	desvpad		0,47	0,15	0,13	0,23	0,36
CO2	média	%	16,21	16,94	17,67	17,34	17,72
	desvpad		0,21	0,14	0,10	0,70	0,36
H2S	média	%	1495	1167	1569	1293	692
	desvpad		358,29	138,55	19,97	147,35	353,59

Dados Experimentais

		34	37	33
		7/set	12/out	27/ago
razão molar Ca/S		4	4	4
massa de carvão	kg	13,79	21,67	28,94
massa de dolomita	kg	3,41	5,35	7,15
massa inicial da mistura	kg	17,20	27,02	36,09
massa final da mistura	kg	7,08	14,38	23,22
massa inicial de carvão	kg	13,79	21,67	28,94
massa final de carvão	kg	5,68	11,53	18,62
massa inicial do leito (alumina)	kg	32,78	32,78	32,78
massa final do leito (al + cv +cz)	kg	38,12		33,94
massa inicial tambor de cinzas	kg	2,64	2,64	2,64
massa final tambor cinzas	kg	6,72	3,70	3,34
tempo operação alimentador	min	59	67	49
temperatura média do leito	*C	756	755	757
desvpad temperatura leito 1		23,0	13,5	
queda de pressão pl orifício	mmca	9	9	9
descarga média de vapor	kg/h	2,10	2,10	4,08
duração da gaseificação	min	59	55	39
C	% b.u.	26,42	26,42	26,42
H	% b.u.	3,06	3,06	3,06
N	% b.u.	0,53	0,53	0,53
S	% b.u.	1,09	1,09	1,09
O	% b.u.	14,84	14,84	14,84
Cinzas	% b.u.	54,05	54,05	54,05
Razão molar Ca/S		4	4	4
Qtd gasta da mistura	kg	10,12	12,64	12,87
Descarga média da mistura	kg/h	10,29	11,32	15,75
Duração da gaseificação	min	59	55	39
Qtd gasta de comb	kg	8,11	10,14	10,32
Descarga média de combustível	kg/h	8,25	9,08	12,63
Temp média do leito fluid	*C	756	755	757
desvpad temperatura leito 1		23	13,5	0
Queda de pressão na pl de orif	mmca	9	9	9
Velocidade média de fluidização	m/s	0,52	0,52	0,60
Vazão de Agente Fluidizante	Nm3/h	15,65	15,65	18,11
Descarga de Agente Fluidizante	kg/h	20,19	20,19	23,36
Vazão de ar à condição normal	Nm3/h	13,04	13,04	13,04
Descarga média de ar	kg/h	16,82	16,82	16,82
Vazão de vapor à CNTP	Nm3/h	2,61	2,61	5,07
Descarga média de vapor	kg/h	2,10	2,10	4,08
Altura do leito fluidiza	m	0,62	0,62	0,62
Descarga de cinzas	kg/h	4,15	1,16	1,08
Vol. de Ar Teórico	Nm3/kg	2,71	2,71	2,71
Fator de ar real		0,58	0,53	0,38
Fator de ar		0,6	0,5	0,4
Poder Calorífico do Gás Prod.	MJ/Nm3	1,04	1,36	1,61
Poder Cal Gás Prod.(corrigido)	MJ/Nm3	1,04	1,40	1,61
Vazão gás prod saída	Nm3/h	16,56	17,10	19,60
Vazão gás prod saída (corrigido)	Nm3/h	16,56	17,20	19,60
Energia útil do gás produzido	MJ/kg	2,08	2,65	2,49
Eficiência à frio	%	17,68	22,50	21,21
Potência de saída	kW	4,76	6,67	8,75
Volume do leito expandido	m3	0,02	0,02	0,02
Potência volumétrica de saída	kW/m3	242,88	340,25	446,25
Potência vol. Específica	kW.h/kg.m3	29,44	37,48	35,32
Vazão específica de gás	m3/kg	2,01	1,90	1,55
Vazão de comb por vol de leito	kg/m3.h	420,62	462,89	644,20
Tempo de residência	s	1,20	1,20	1,03
Relação Vapor/Carbono	kg/kg	0,96	0,88	1,22
Relação Ar/Vapor	kg/kg	8,01	8,01	4,12
Relação Ar/Carvão	kg/kg	2,04	1,85	1,33
% de vapor real	%	10,40	10,40	17,46
% de vapor	%	10	10	17

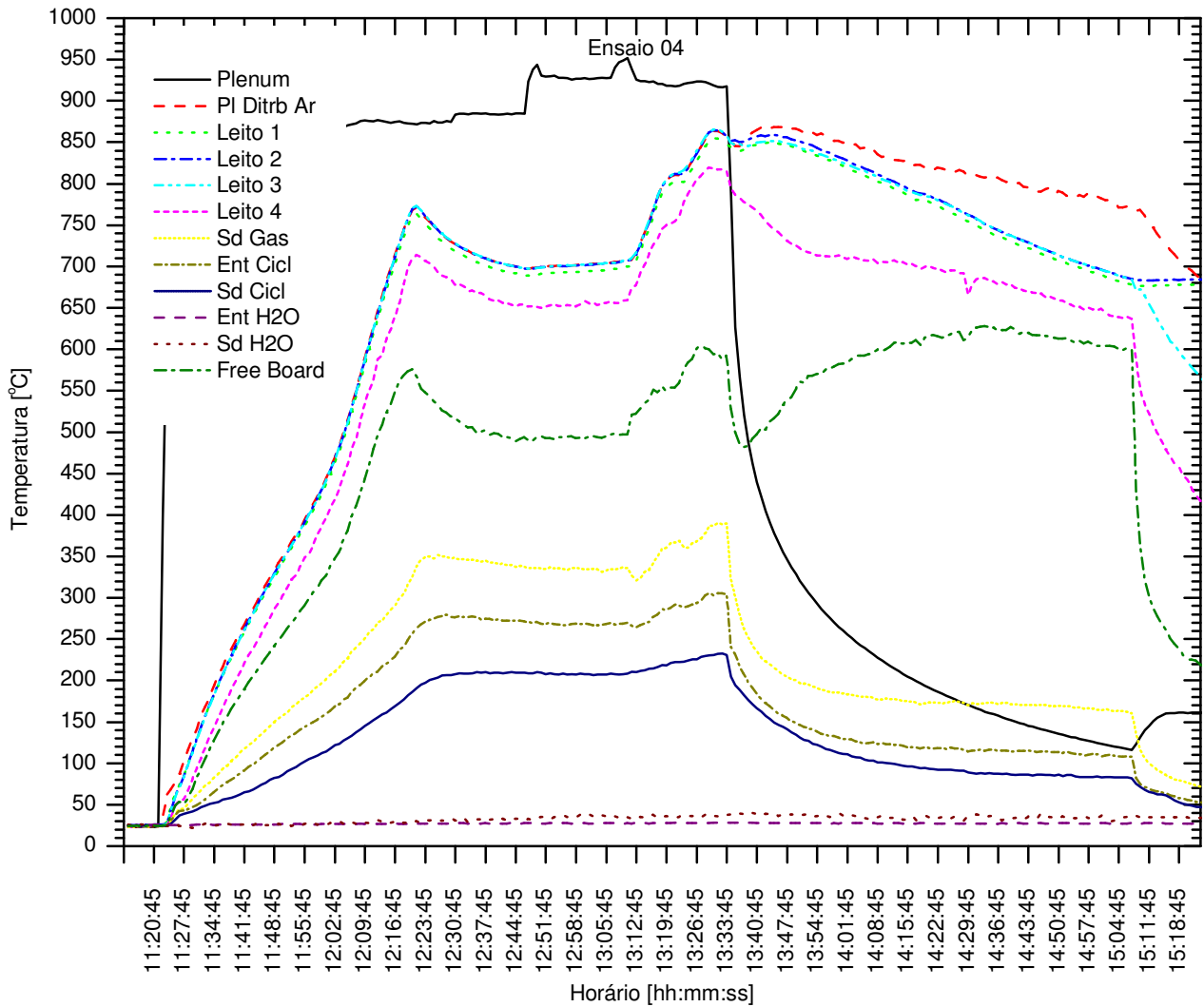
Dados Experimentais

			34	37	33
			7/set	12/out	27/ago
H2	média	%	2,93	4,72	5,69
	desvpad		0,47	0,69	0,71
O2	média	%	0,30	0,17	0,14
	desvpad		0,08	0,02	0,03
N2	média	%	74,66	71,85	73,00
	desvpad		0,76	1,03	1,46
CH4	média	%	0,76	1,03	1,13
	desvpad		0,09	0,14	0,09
CO	média	%	3,55	4,11	4,67
	desvpad		0,39	0,39	1,31
CO2	média	%	17,80	18,12	15,37
	desvpad		0,33	0,02	0,56
H2S	média	%	572	592	486
	desvpad		295,81	183,25	269,39

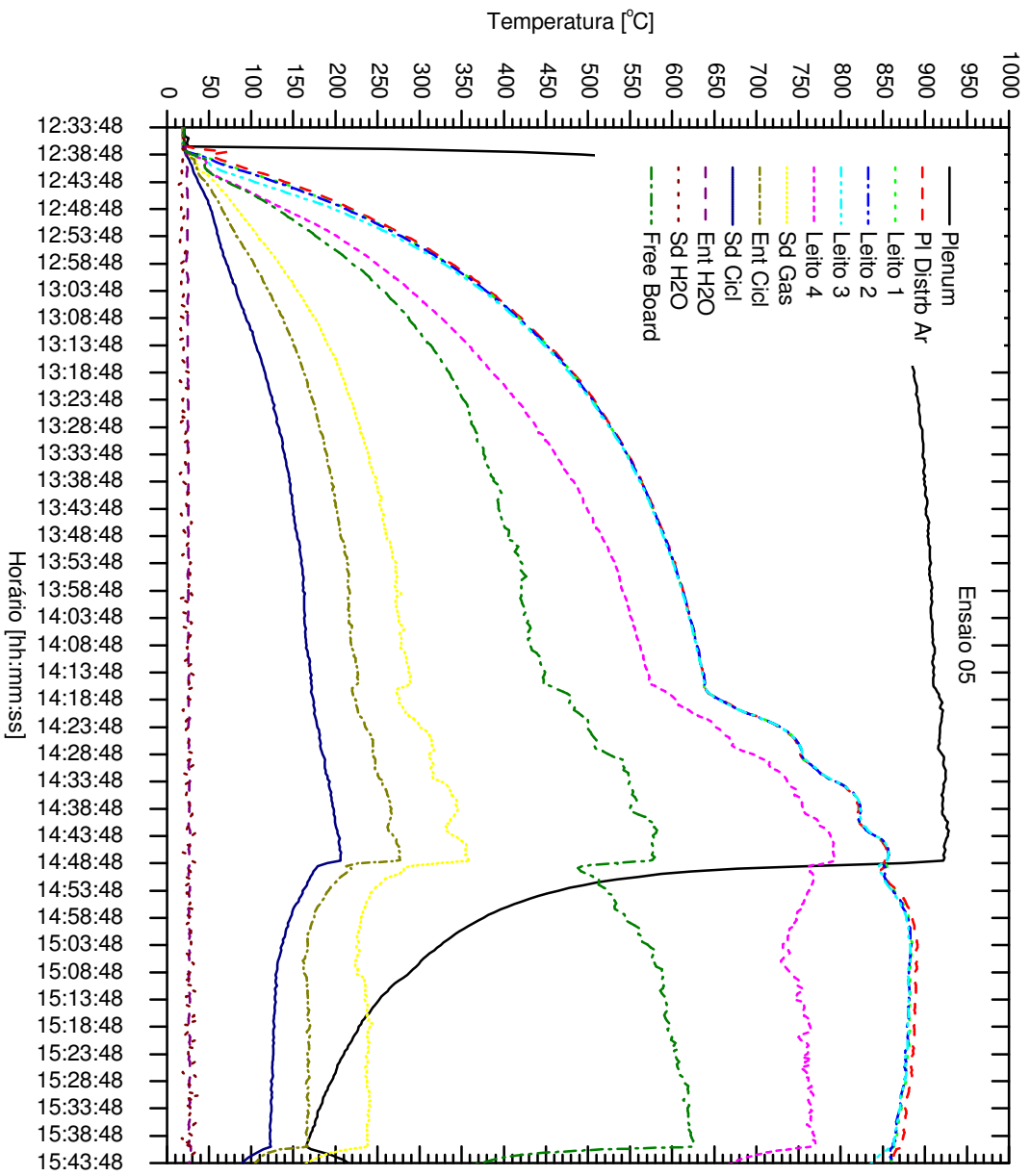
Anexo II – Eficiência do Reator

Ensaio	Eficiência a frio (%)	Eficiência a quente (%)
2	17,48	26,23
3	26,98	39,60
5	26,71	42,29
6	24,74	37,78
19	15,97	26,32
20	16,93	26,78
22	18,40	28,68
23	21,13	30,97
17	20,26	32,96
24	24,59	39,47
25	19,24	28,32
26	24,42	41,07
29	24,42	38,41
30	19,04	32,57
31	20,52	32,68
36	24,63	36,08
34	17,68	33,68
37	24,50	38,76
18	20,62	34,06
16	18,36	31,95
32	20,24	34,74
35	21,24	36,97
38	27,61	47,85
33	21,21	33,80
média	21,50	34,70
desvio	3,4	5,4

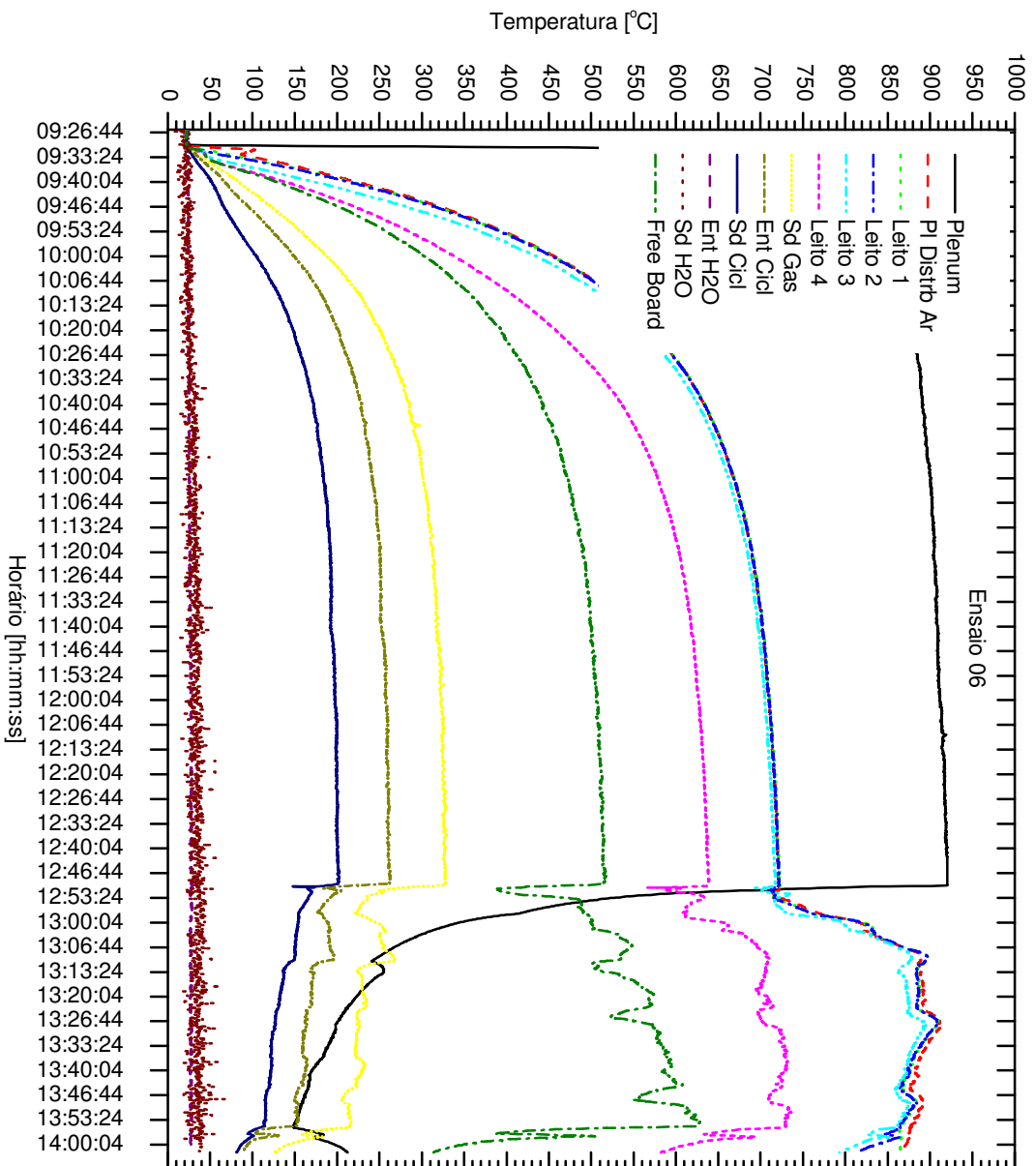
Anexo III – Registros de Temperaturas



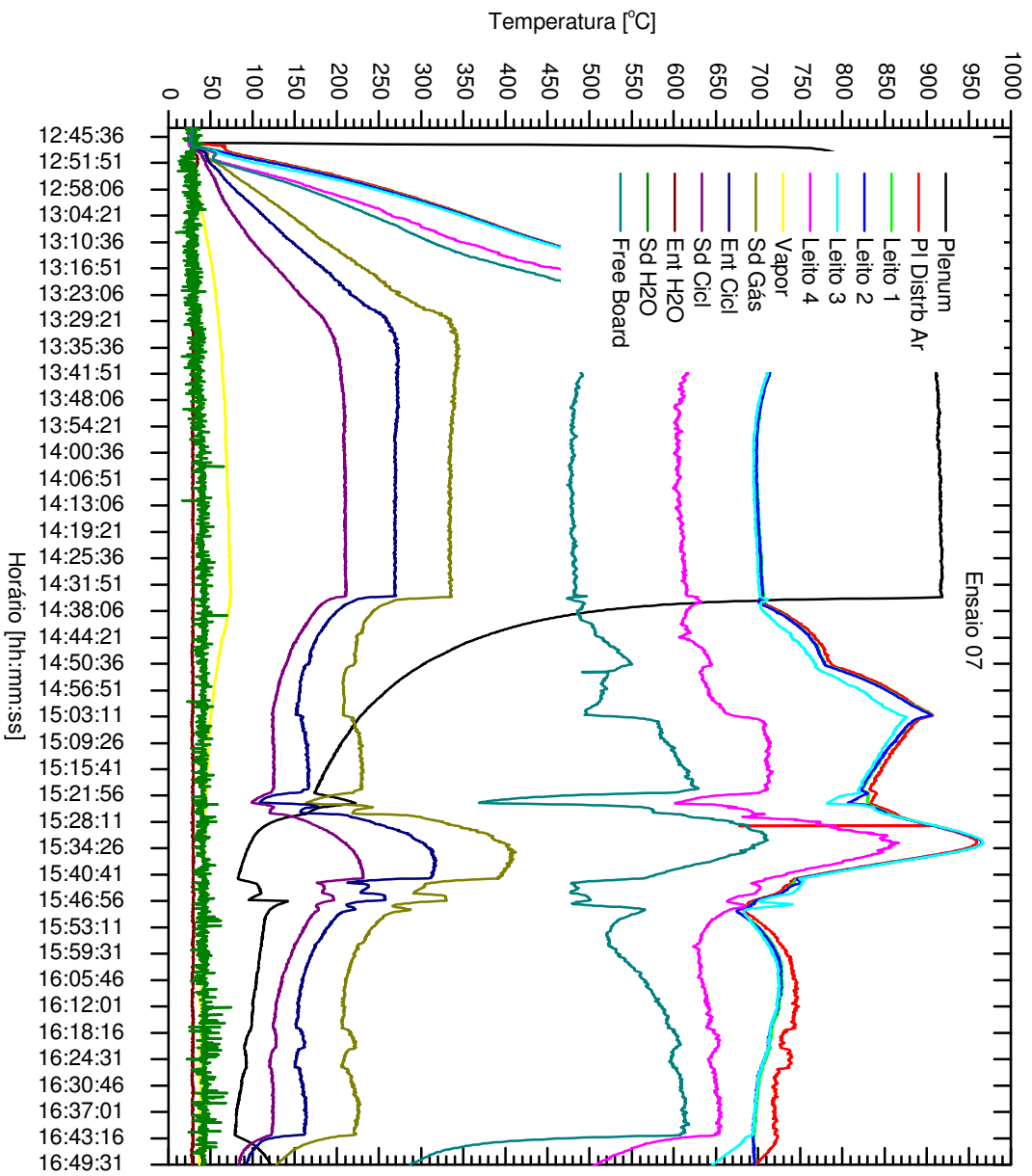
Registro de temperaturas – Ensaio 04: Fator de ar = 0,6; Vapor = 0 %; Ca/S = 0



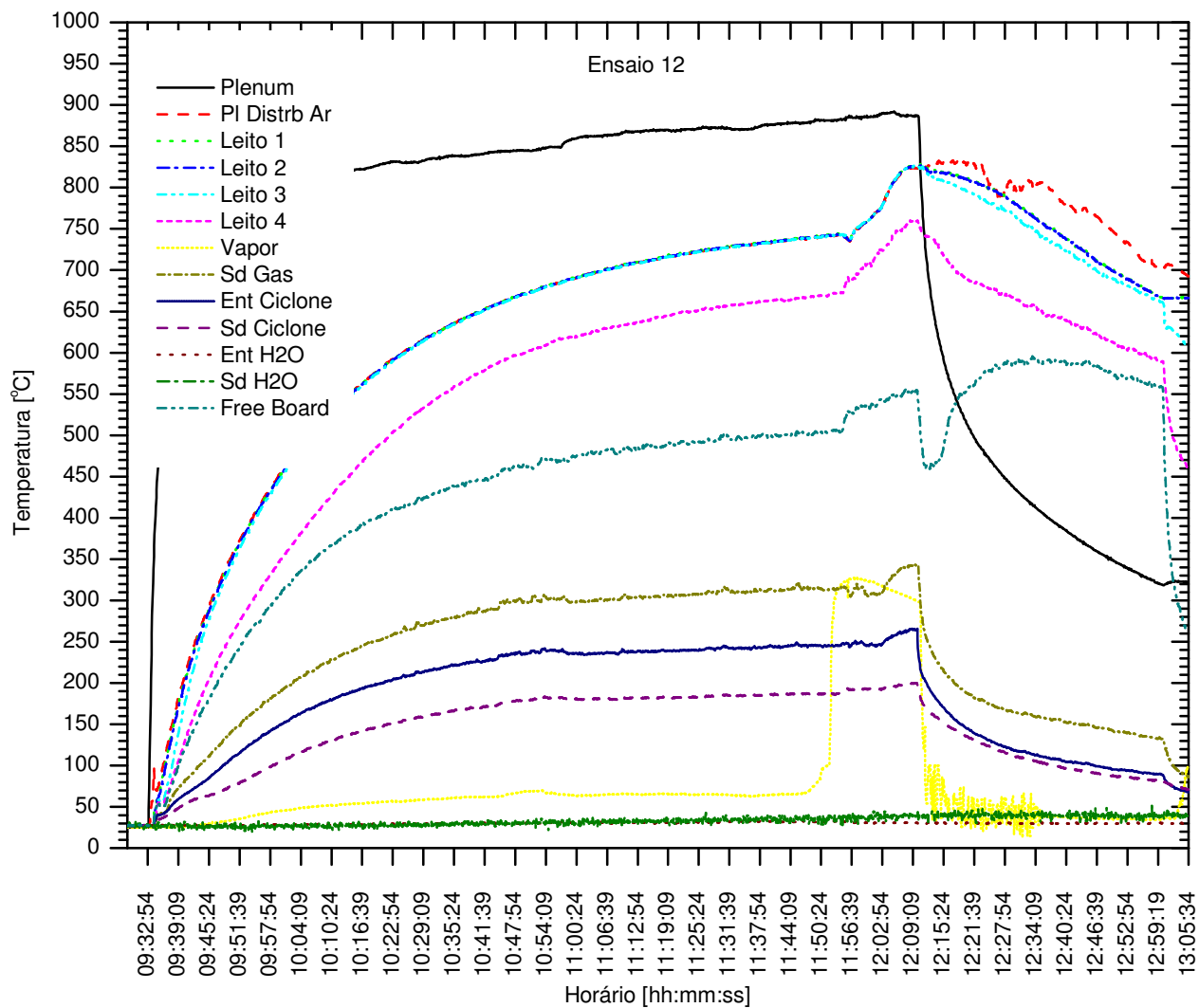
Registro de temperaturas – Ensaio 05: Fator de ar = 0,6; Vapor = 0 %; Ca/S = 0



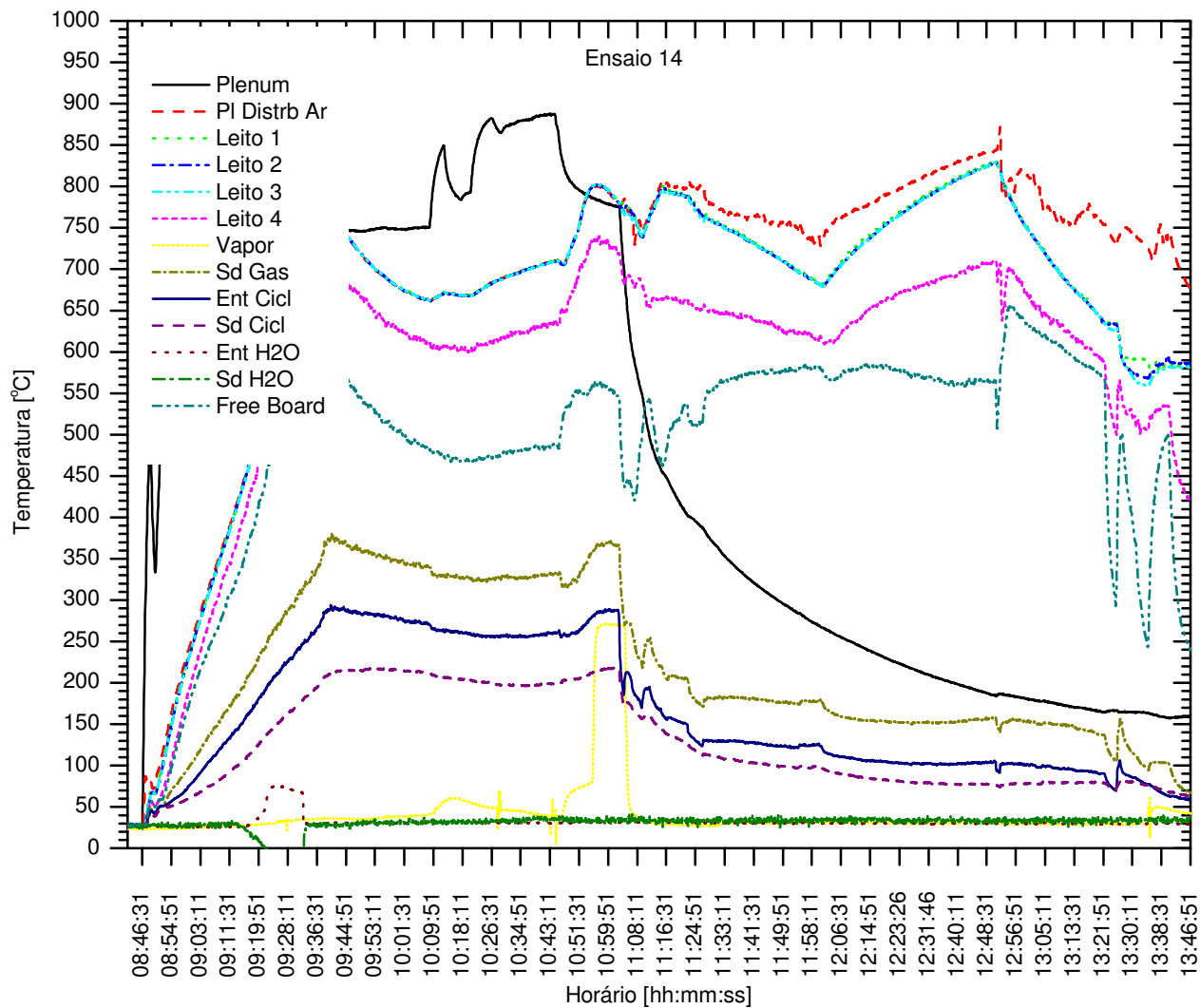
Registro de temperaturas – Ensaio 06: Fator de ar = 0,5; Vapor = 0 %; Ca/S = 0



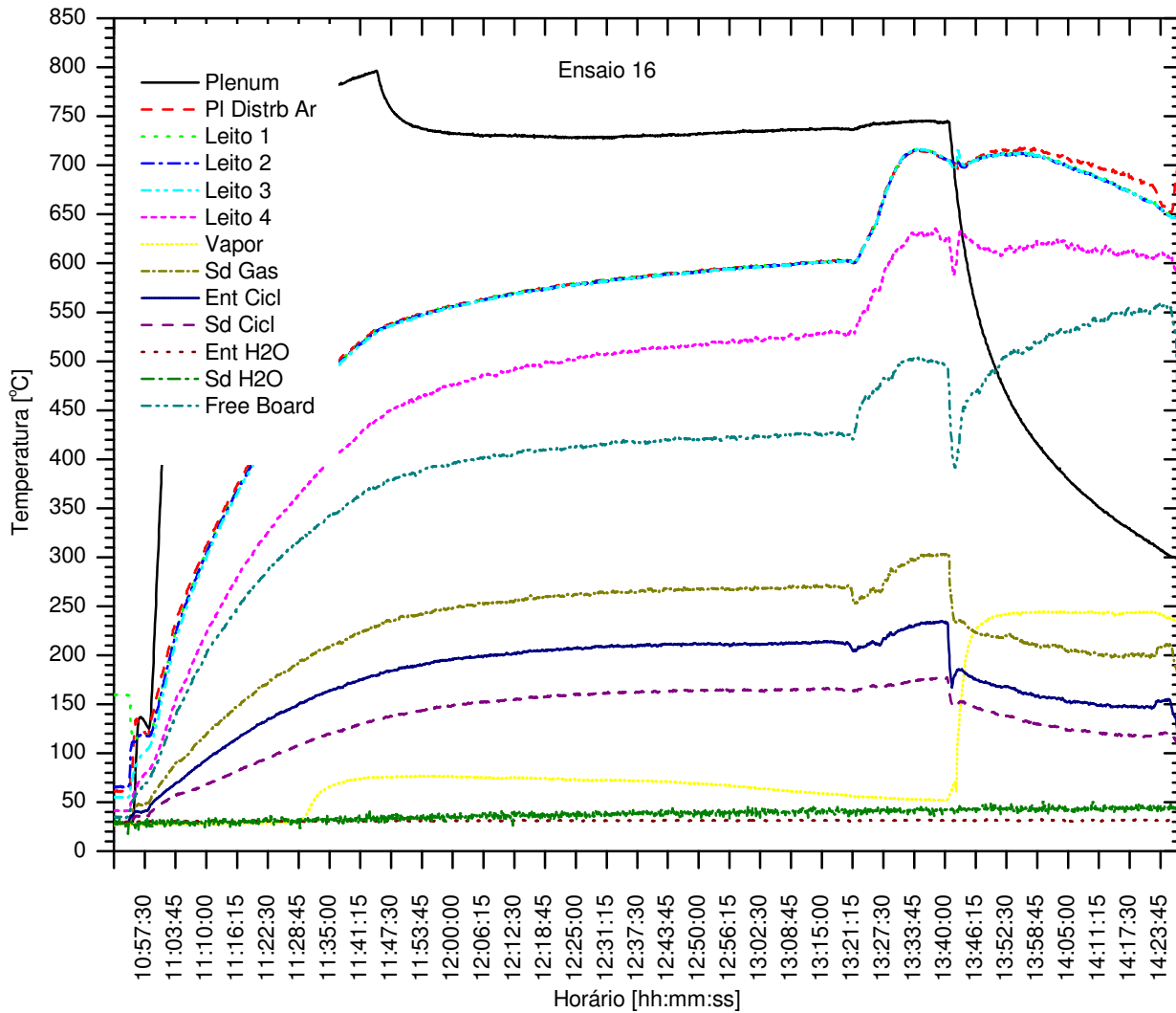
Registro de temperaturas – Ensaio 07: Fator de ar = 0,4; Vapor = 0 %; Ca/S = 0



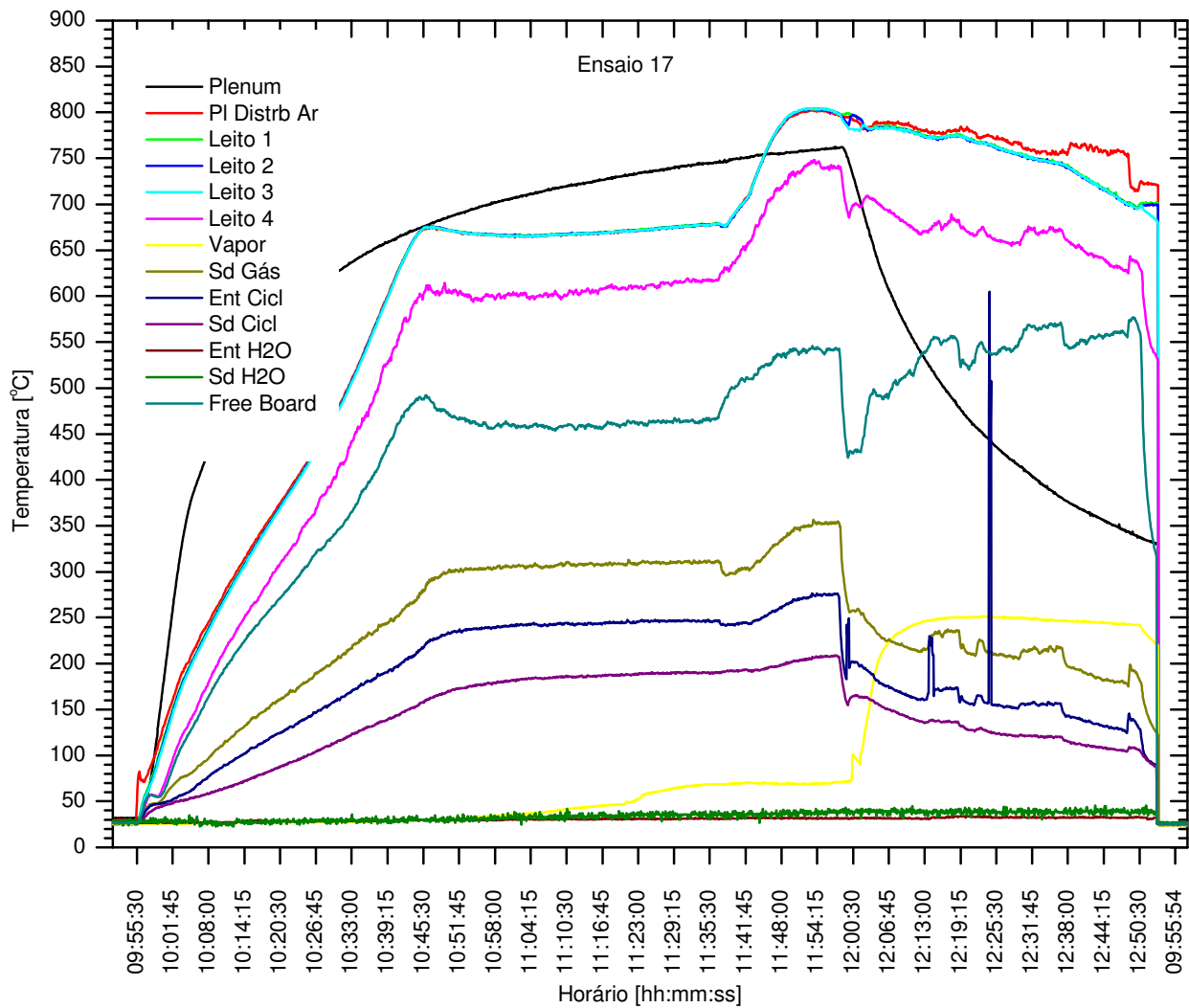
Registro de temperaturas – Ensaio 12: Fator de ar = 0,4; Vapor = 20 %; Ca/S = 0



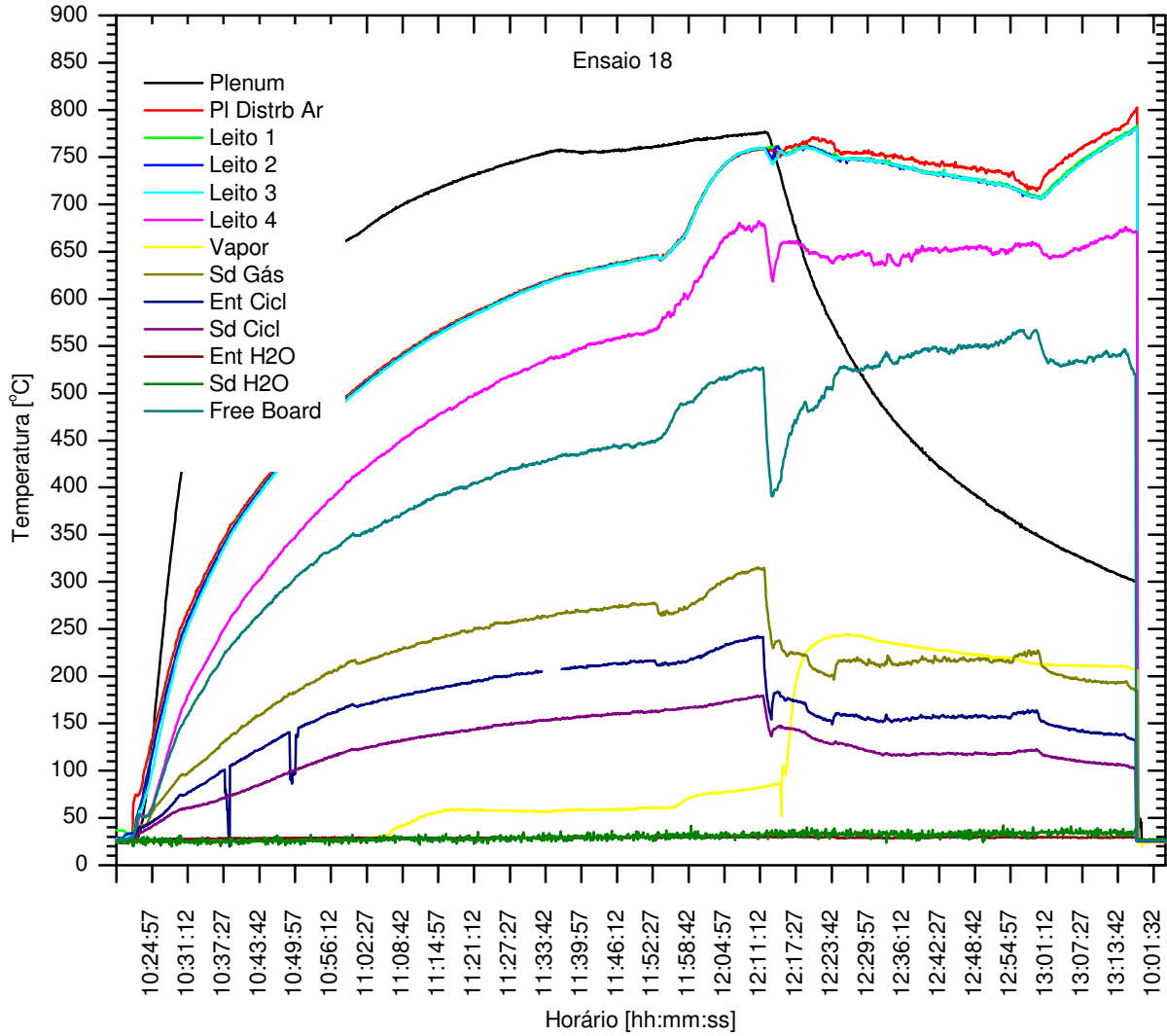
Registro de temperaturas – Ensaio 14: Fator de ar = 0,4; Vapor = 10 %; Ca/S = 0



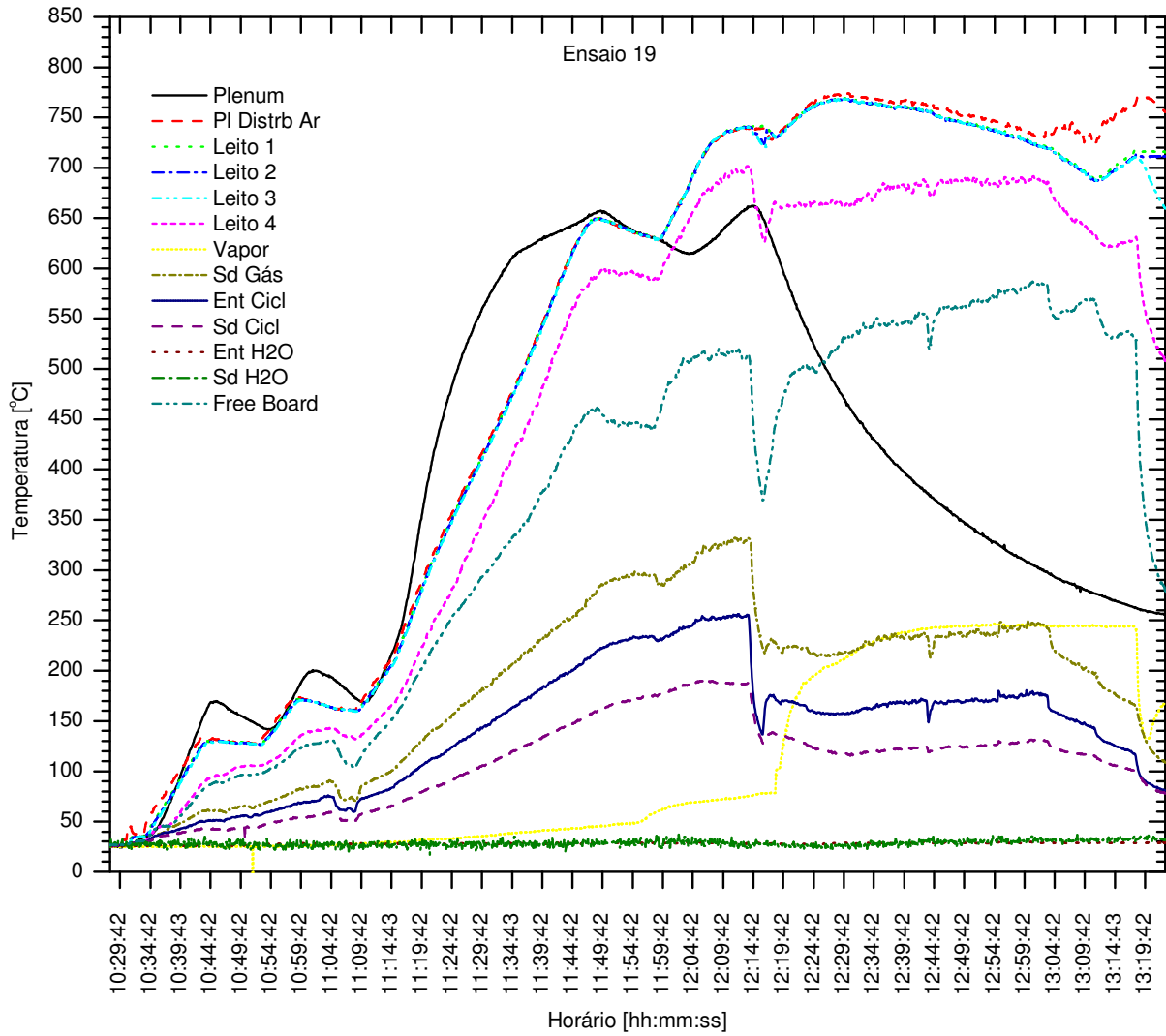
Registro de temperaturas – Ensaio 16: Fator de ar = 0,4; Vapor = 20 %; Ca/S = 0



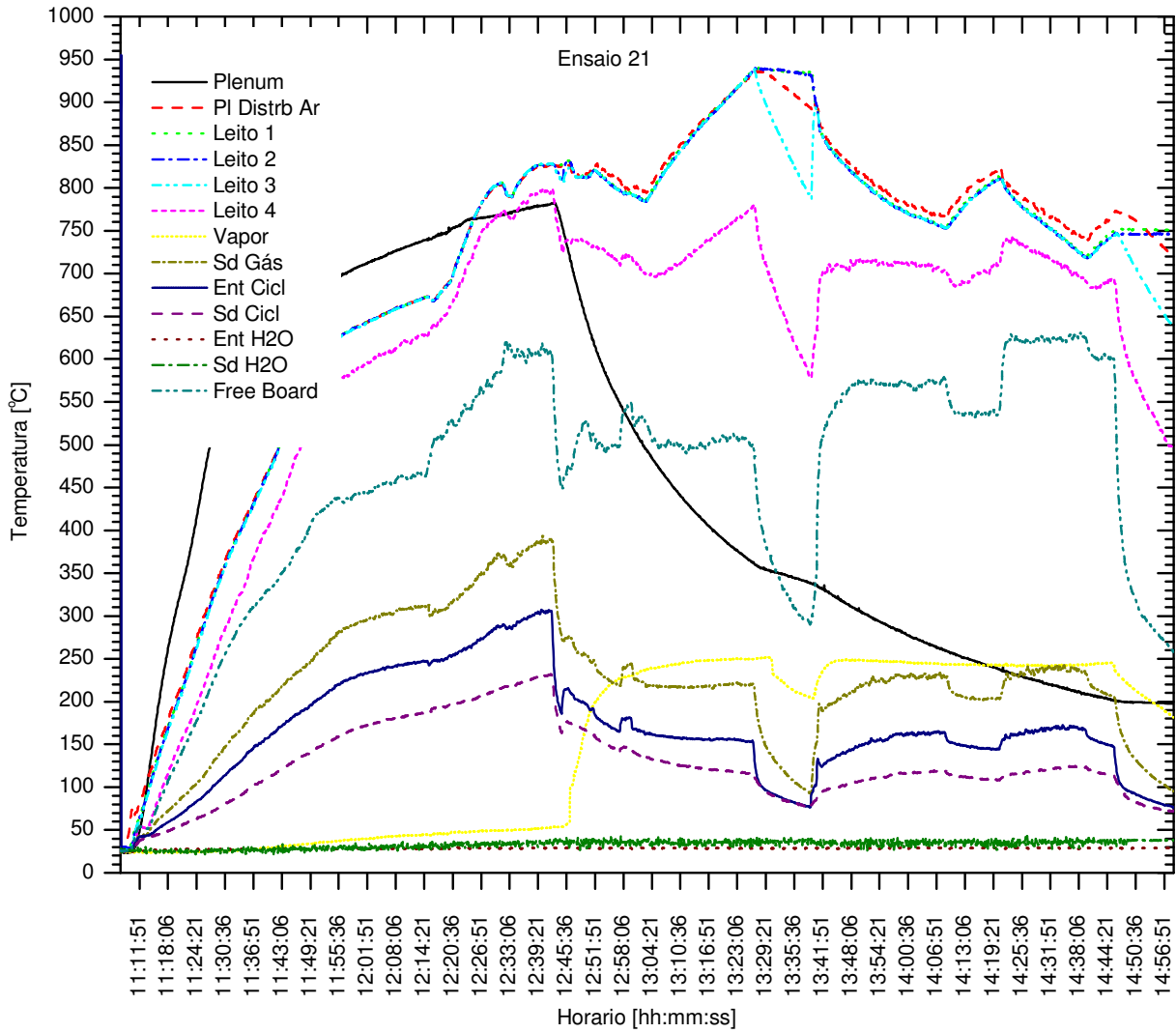
Registro de temperaturas – Ensaio 17: Fator de ar = 0,4; Vapor = 10 %; Ca/S = 0



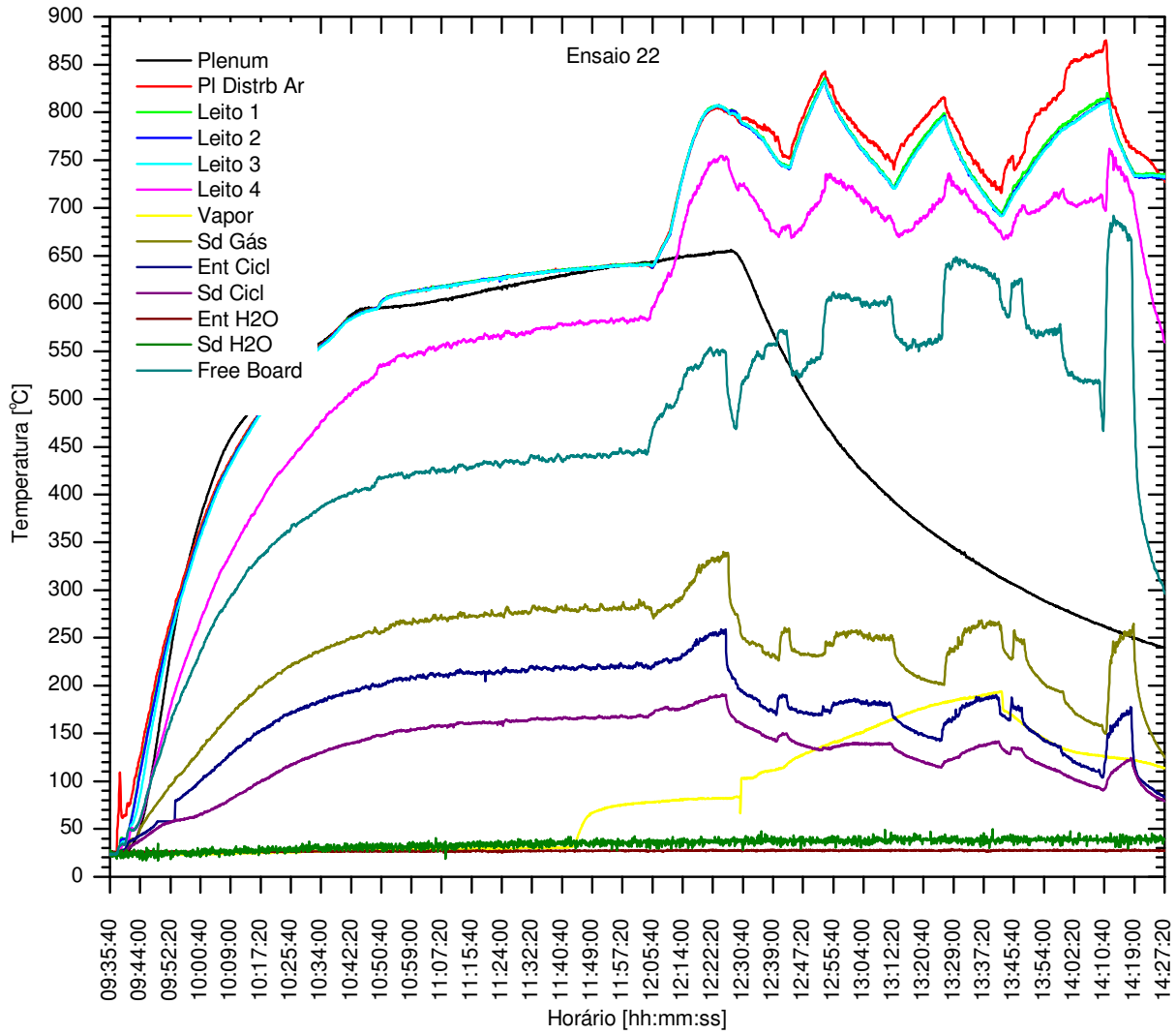
Registro de temperaturas – Ensaio 18: Fator de ar = 0,4; Vapor = 20 %; Ca/S = 0



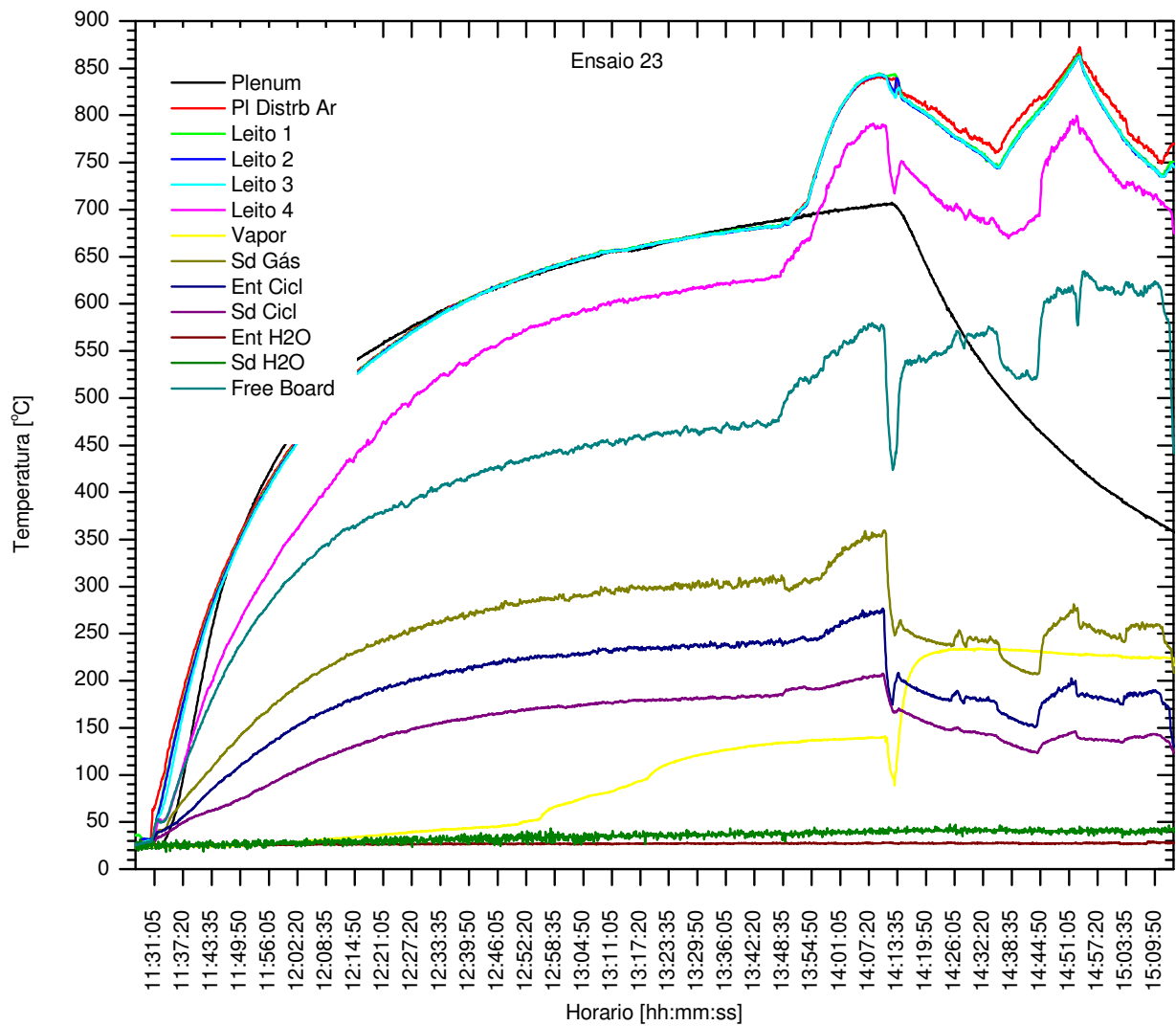
Registro de temperaturas – Ensaio 19: Fator de ar = 0,4; Vapor = 5 %; Ca/S = 0



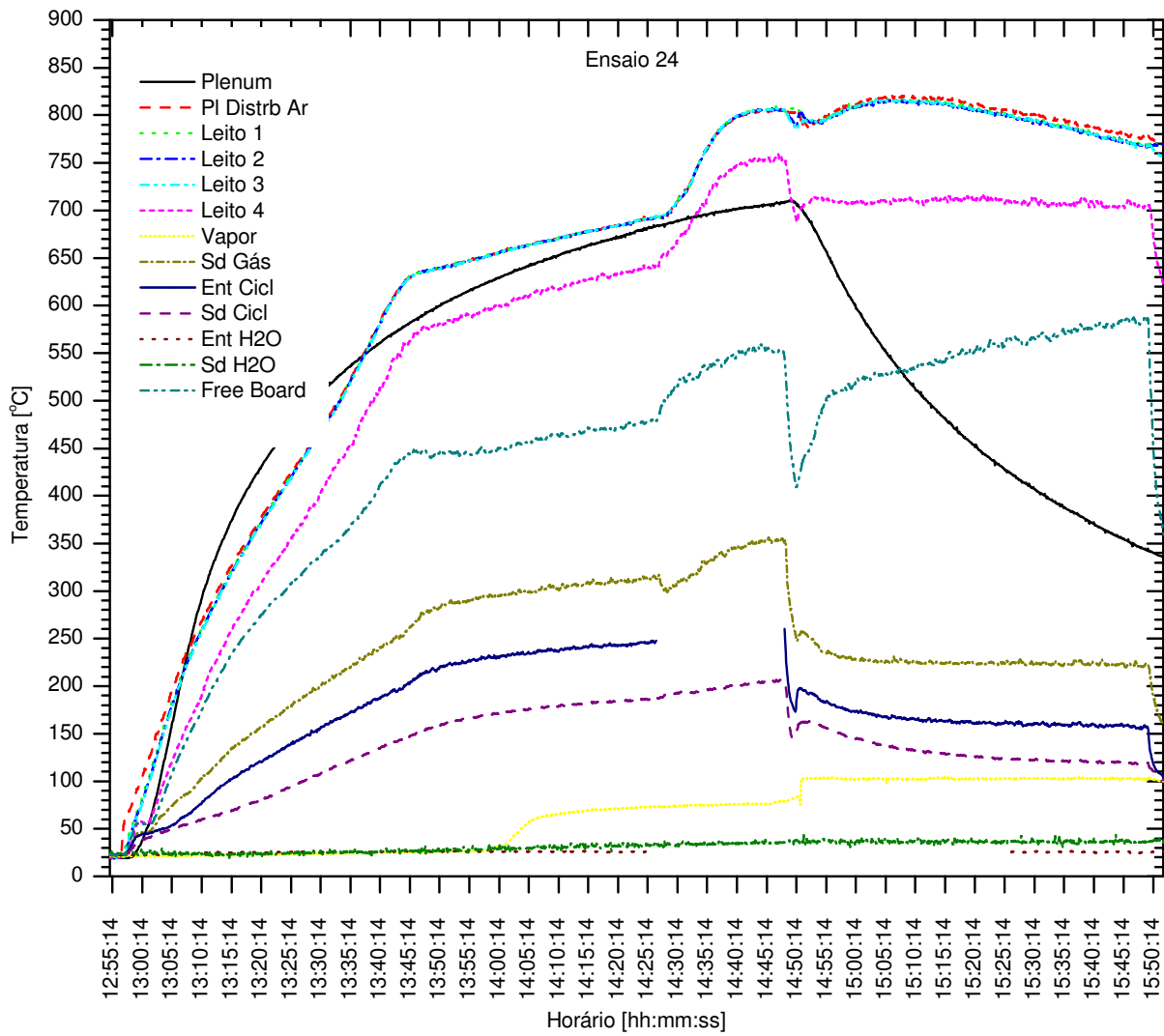
Registro de temperaturas – Ensaio 21: Fator de ar = 0,3; Vapor = 5 %; Ca/S = 0



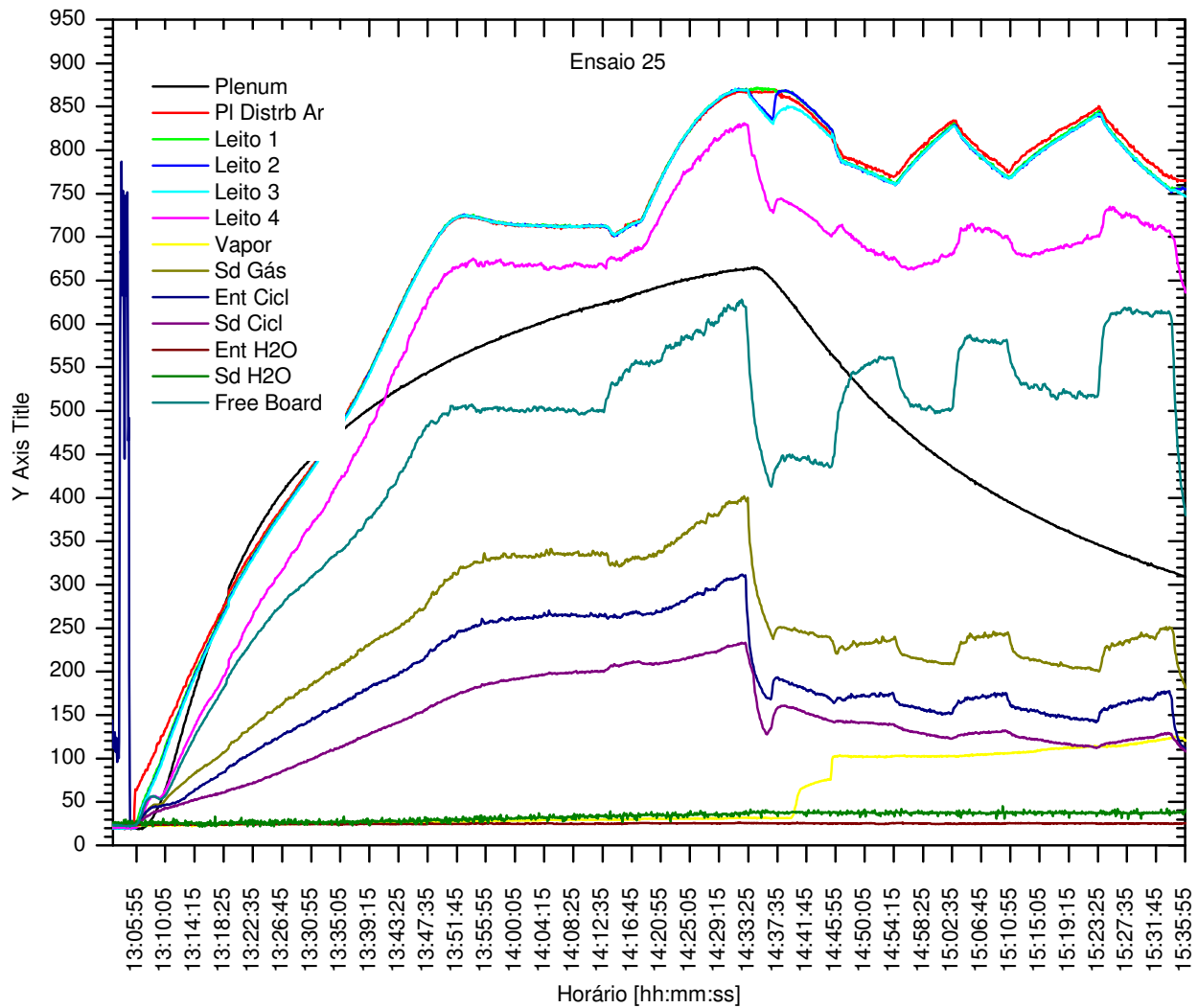
Registro de temperaturas – Ensaio 22: Fator de ar = 0,25; Vapor = 5 %; Ca/S = 0



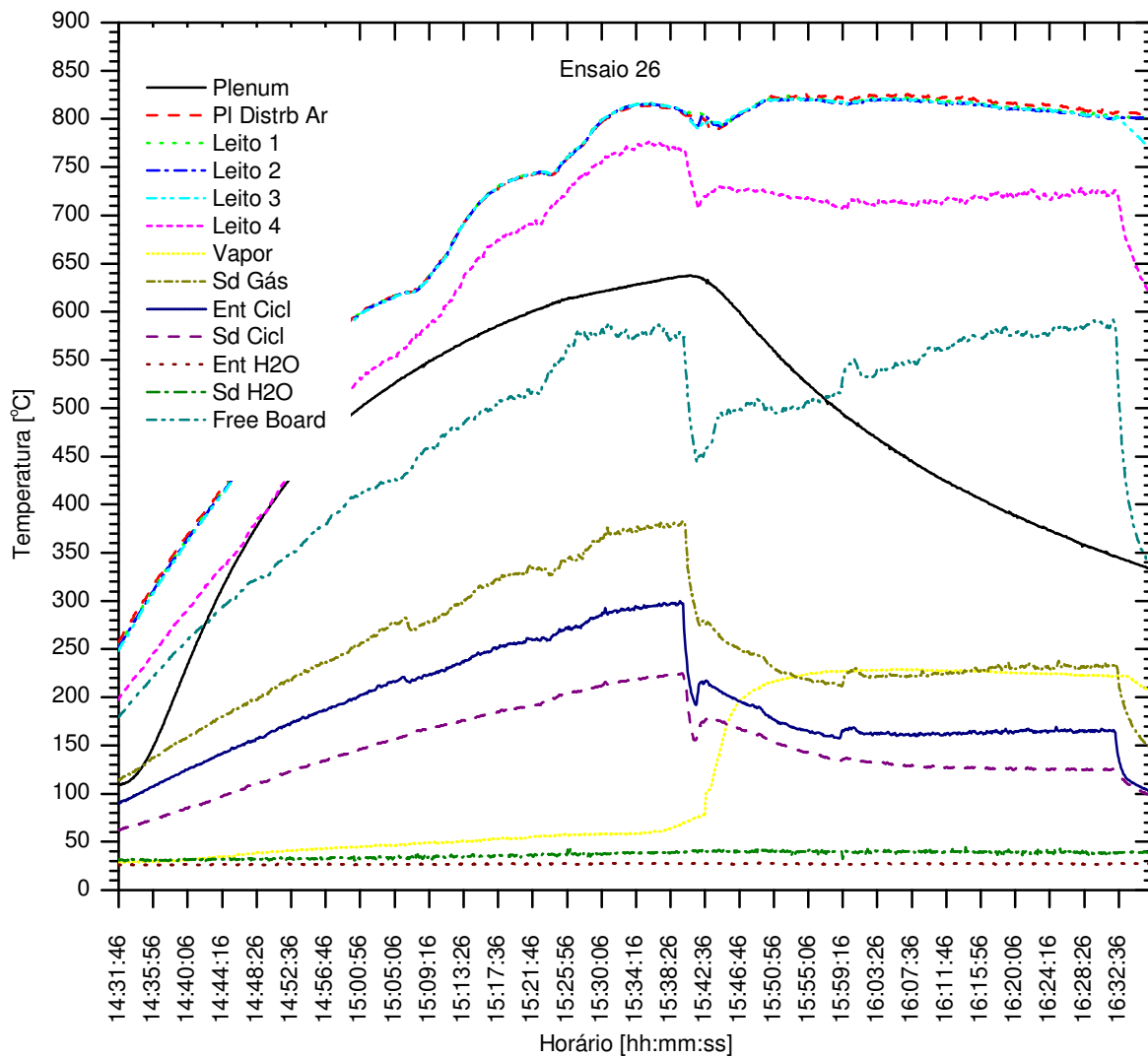
Registro de temperaturas – Ensaio 23: Fator de ar = 0,3; Vapor = 5 %; Ca/S = 2



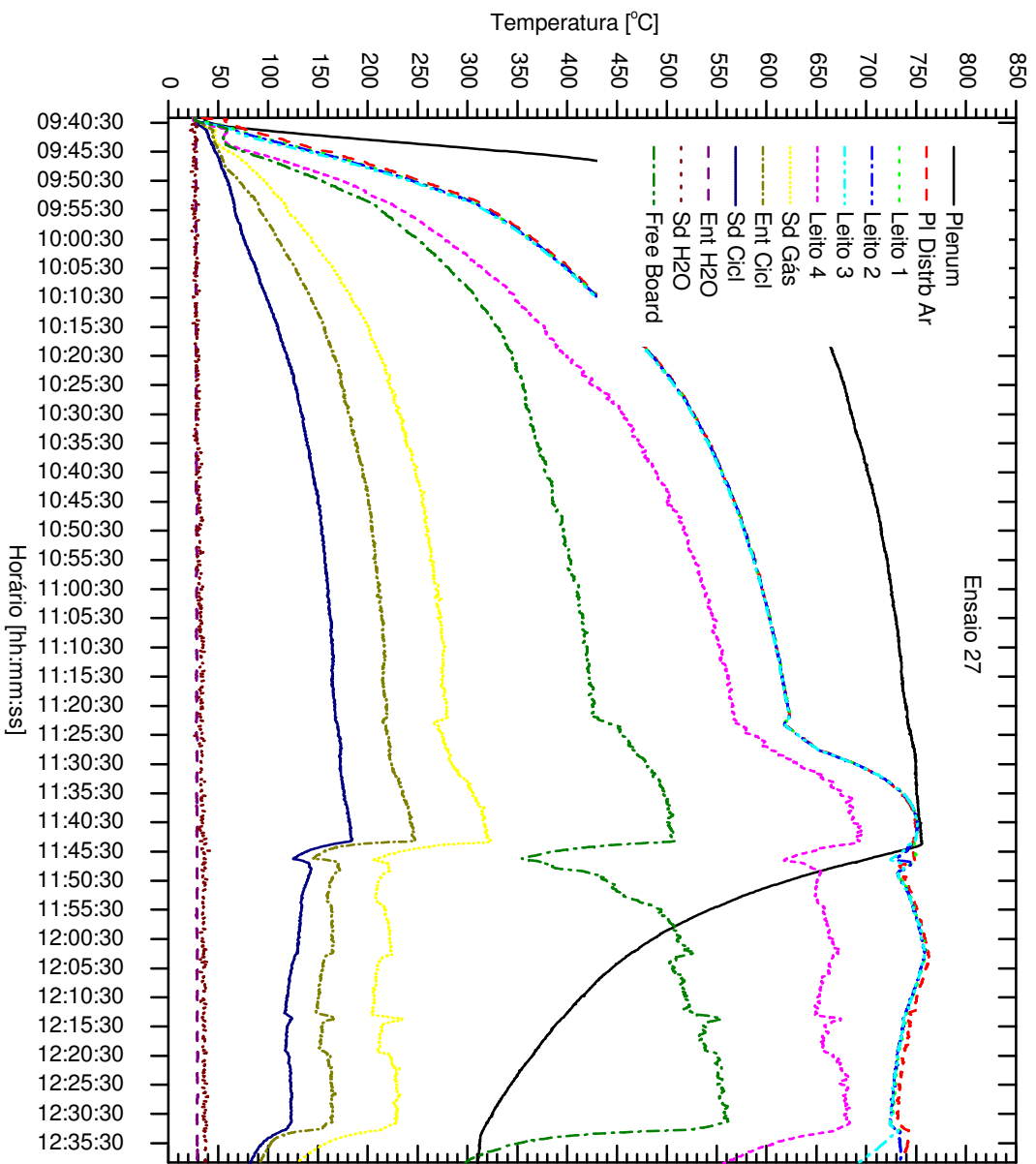
Registro de temperaturas – Ensaio 24: Fator de ar = 0,5; Vapor = 10 %; Ca/S = 0



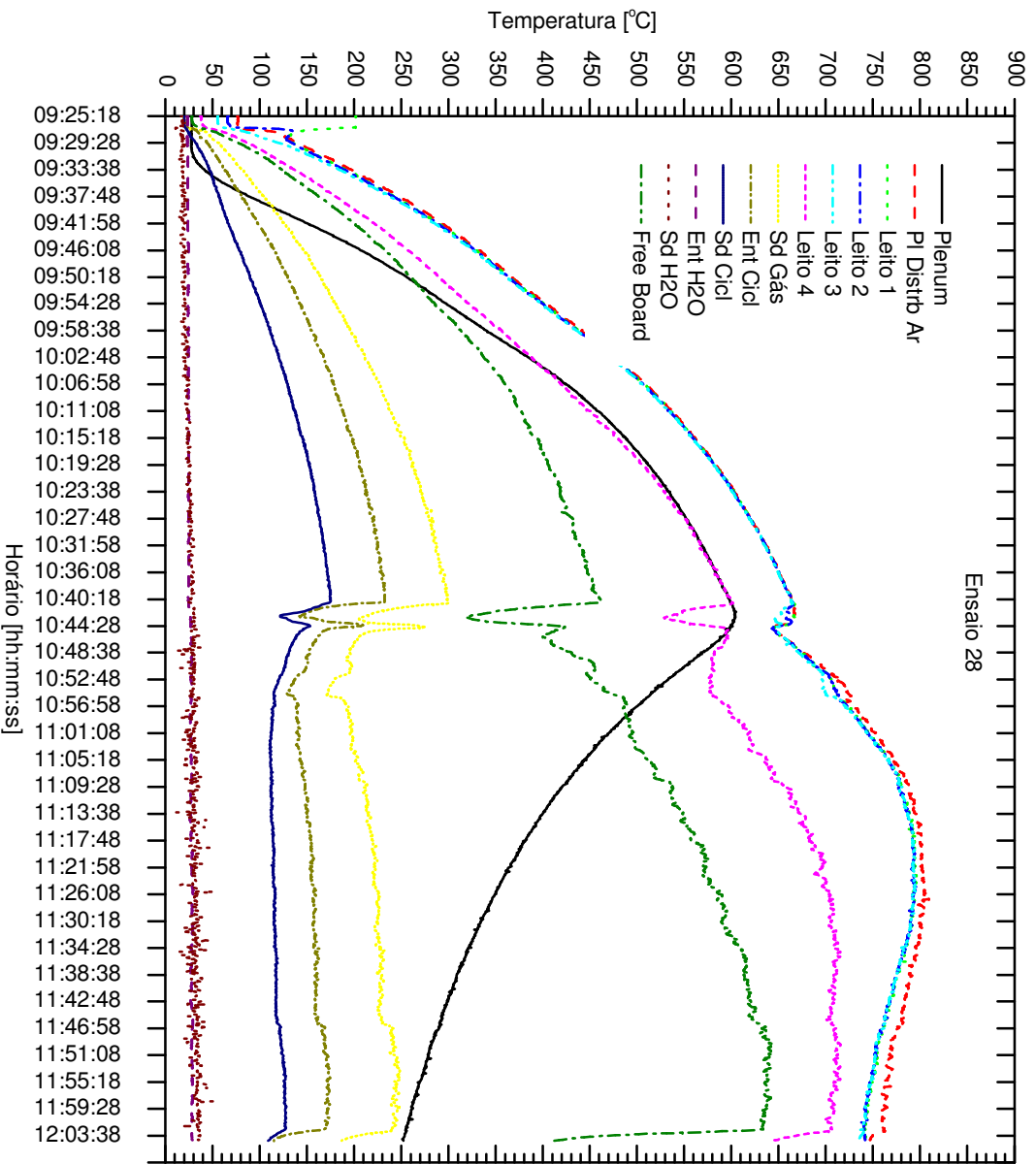
Registro de temperaturas – Ensaio 25: Fator de ar = 0,3; Vapor = 10 %; Ca/S = 0



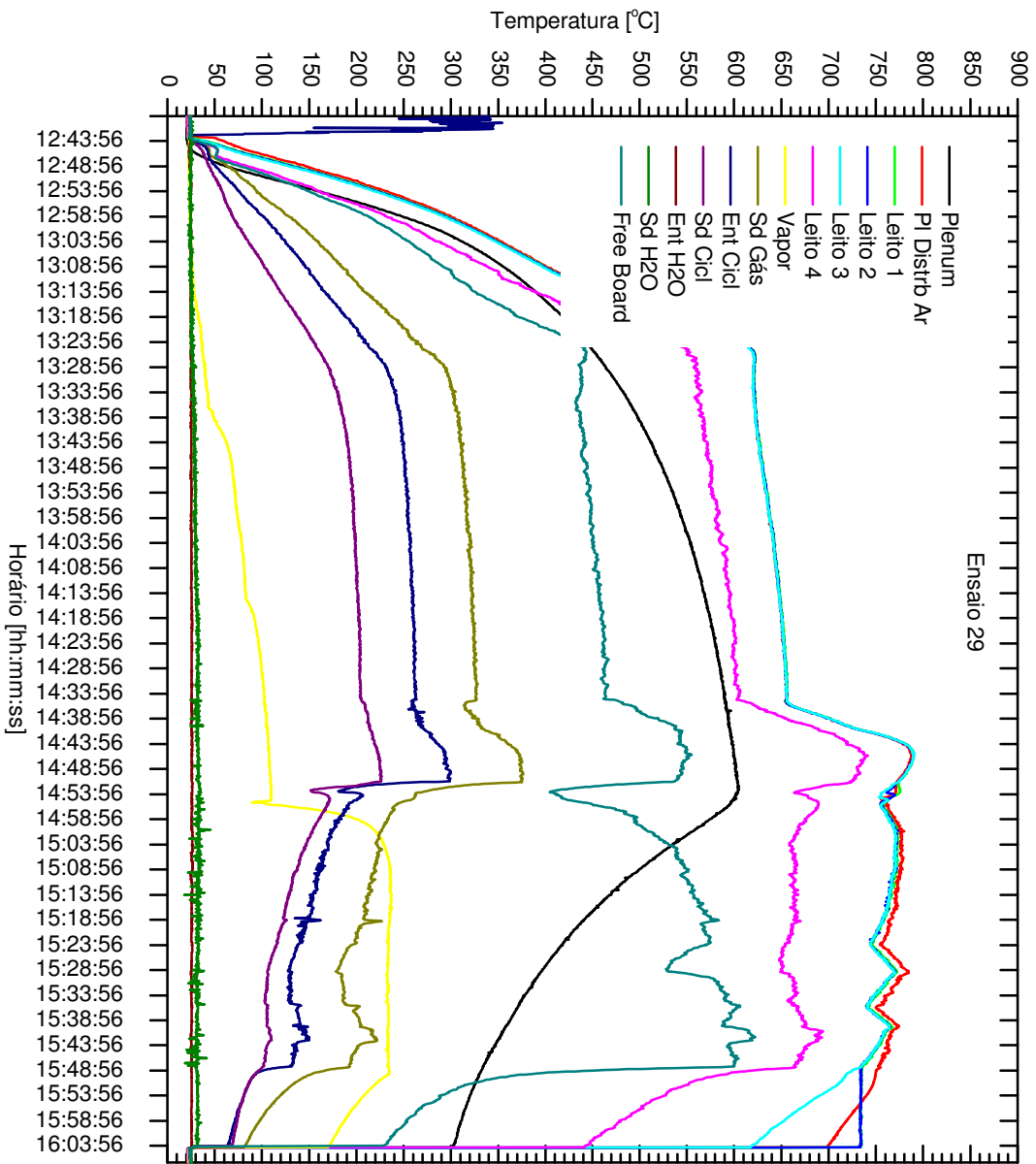
Registro de temperaturas – Ensaio 26: Fator de ar = 0,5; Vapor = 10 %; Ca/S = 0



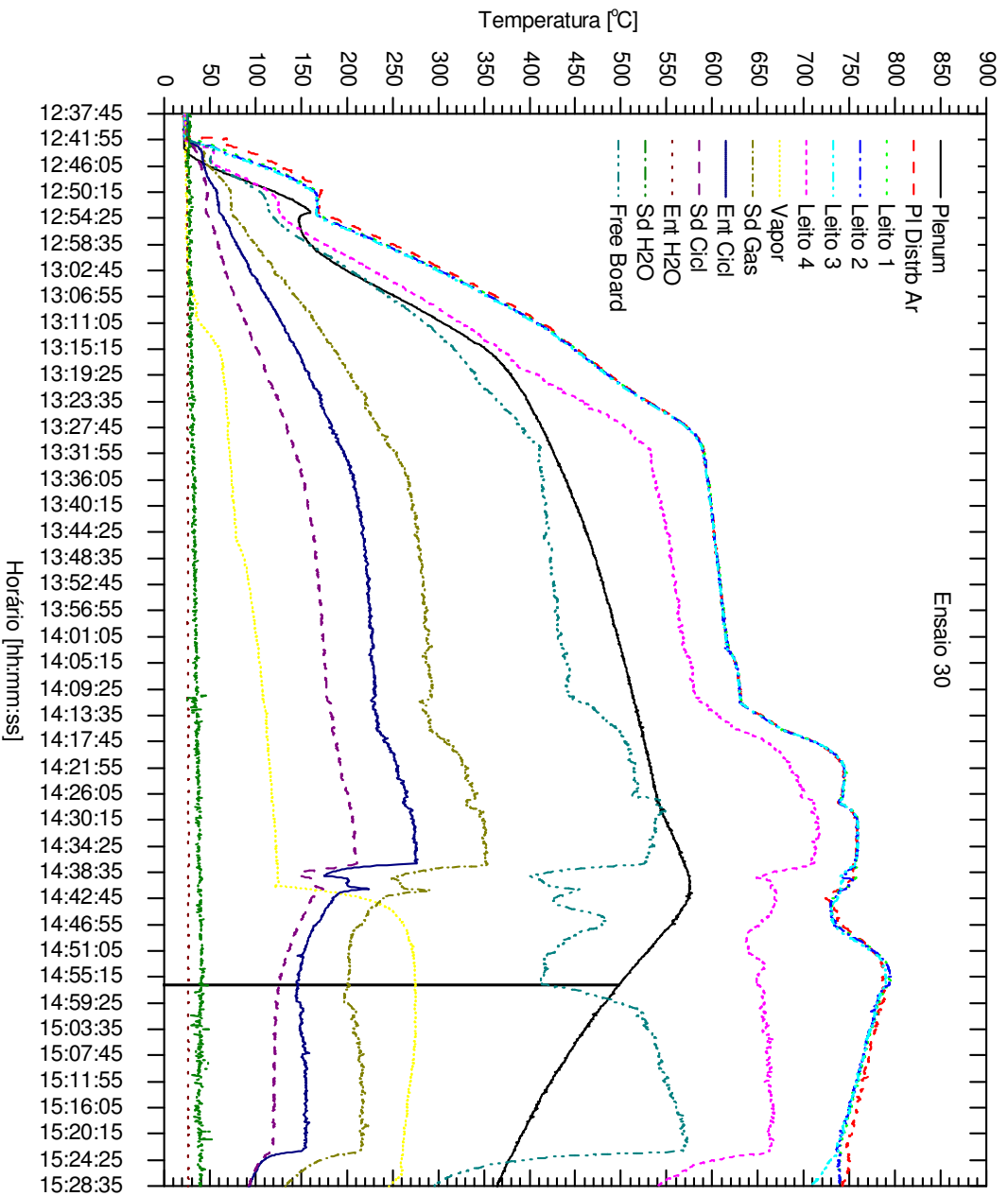
Registro de temperaturas – Ensaio 27: Fator de ar = 0,6; Vapor = 0 %; Ca/S = 0



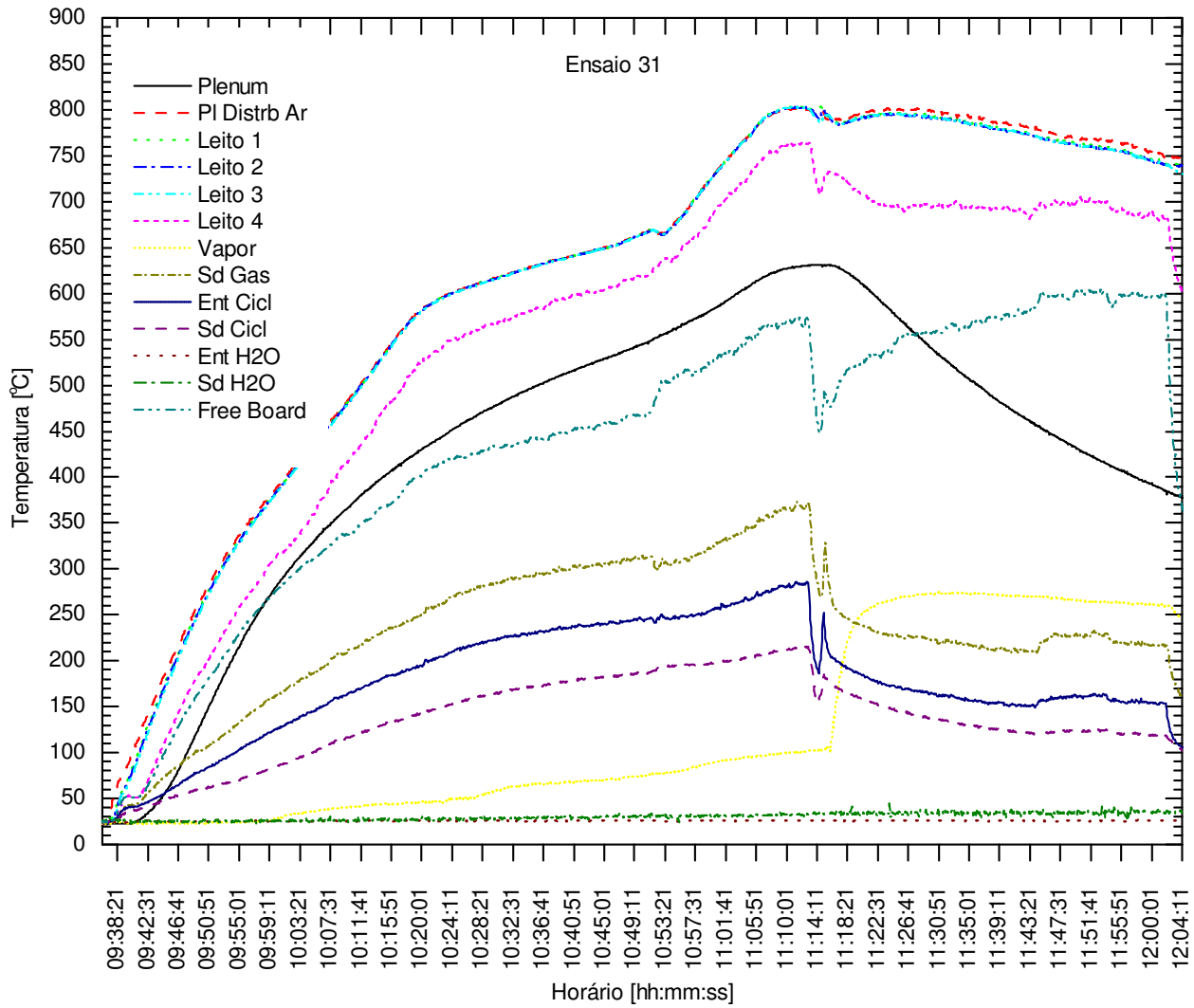
Registro de temperaturas – Ensaio 28: Fator de ar = 0,5; Vapor = 0 %; Ca/S = 0



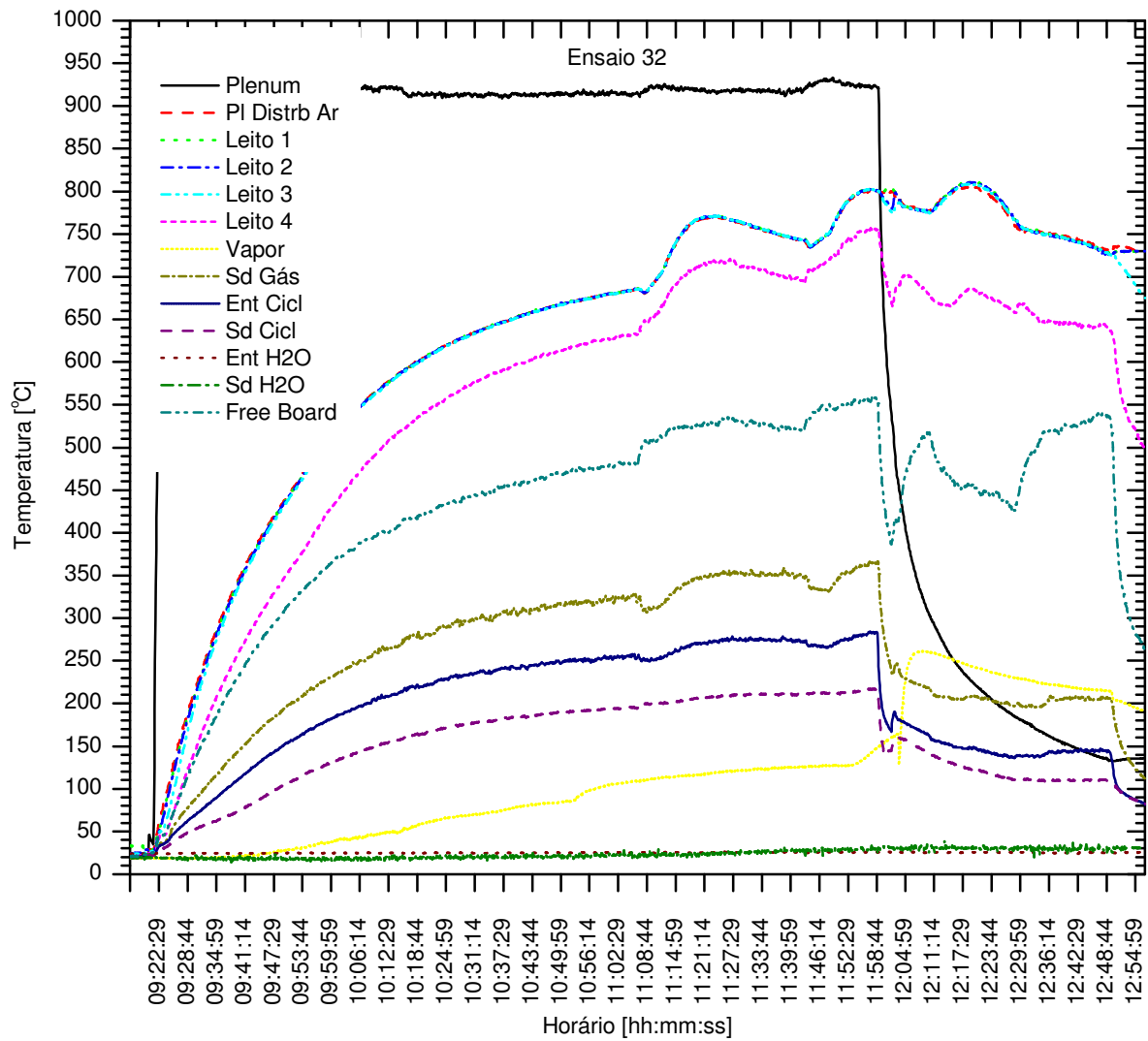
Registro de temperaturas – Ensaio 29: Fator de ar = 0,4; Vapor = 10 %; Ca/S = 2



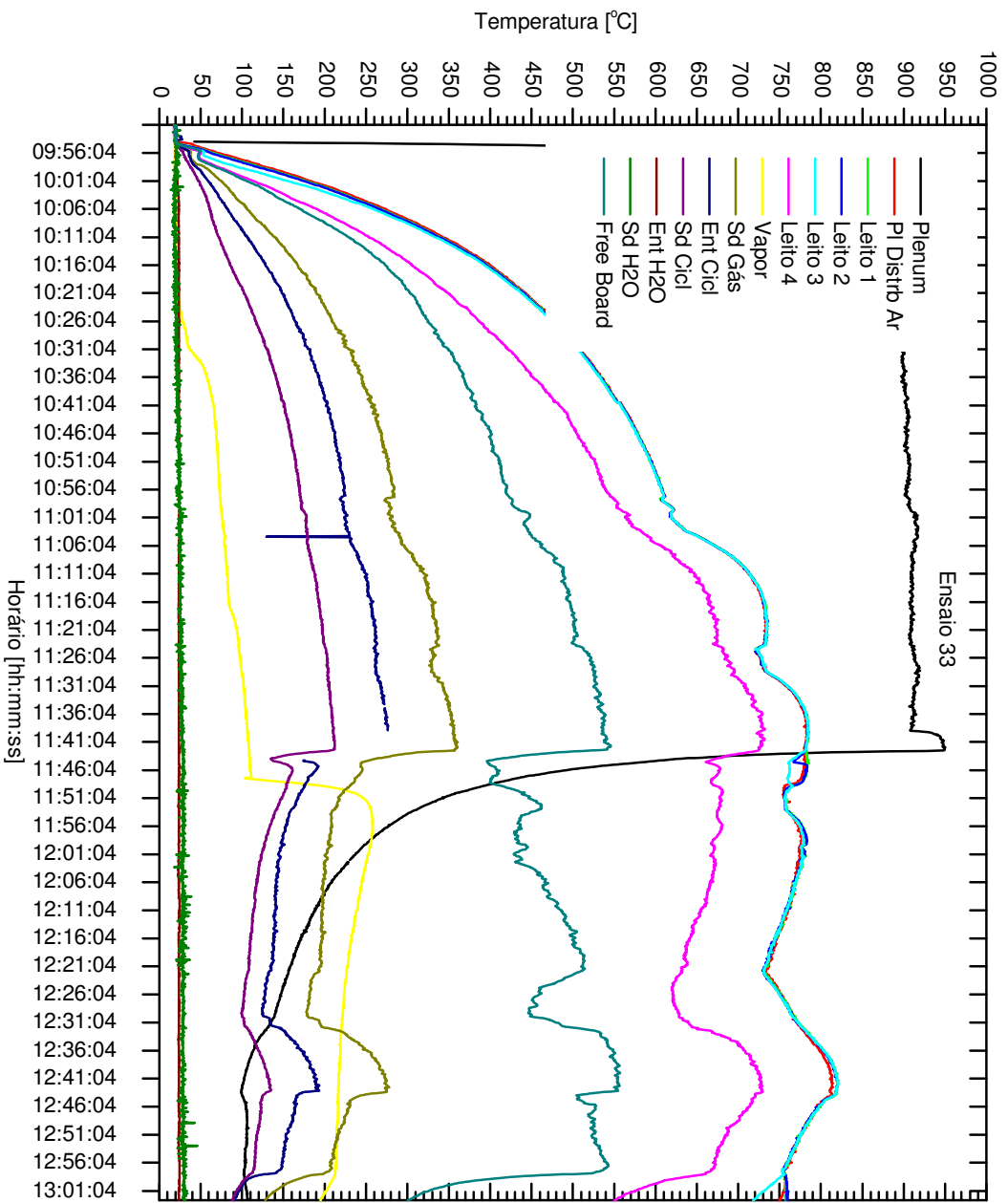
Registro de temperaturas – Ensaio 30: Fator de ar = 0,4; Vapor = 10 %; Ca/S = 2



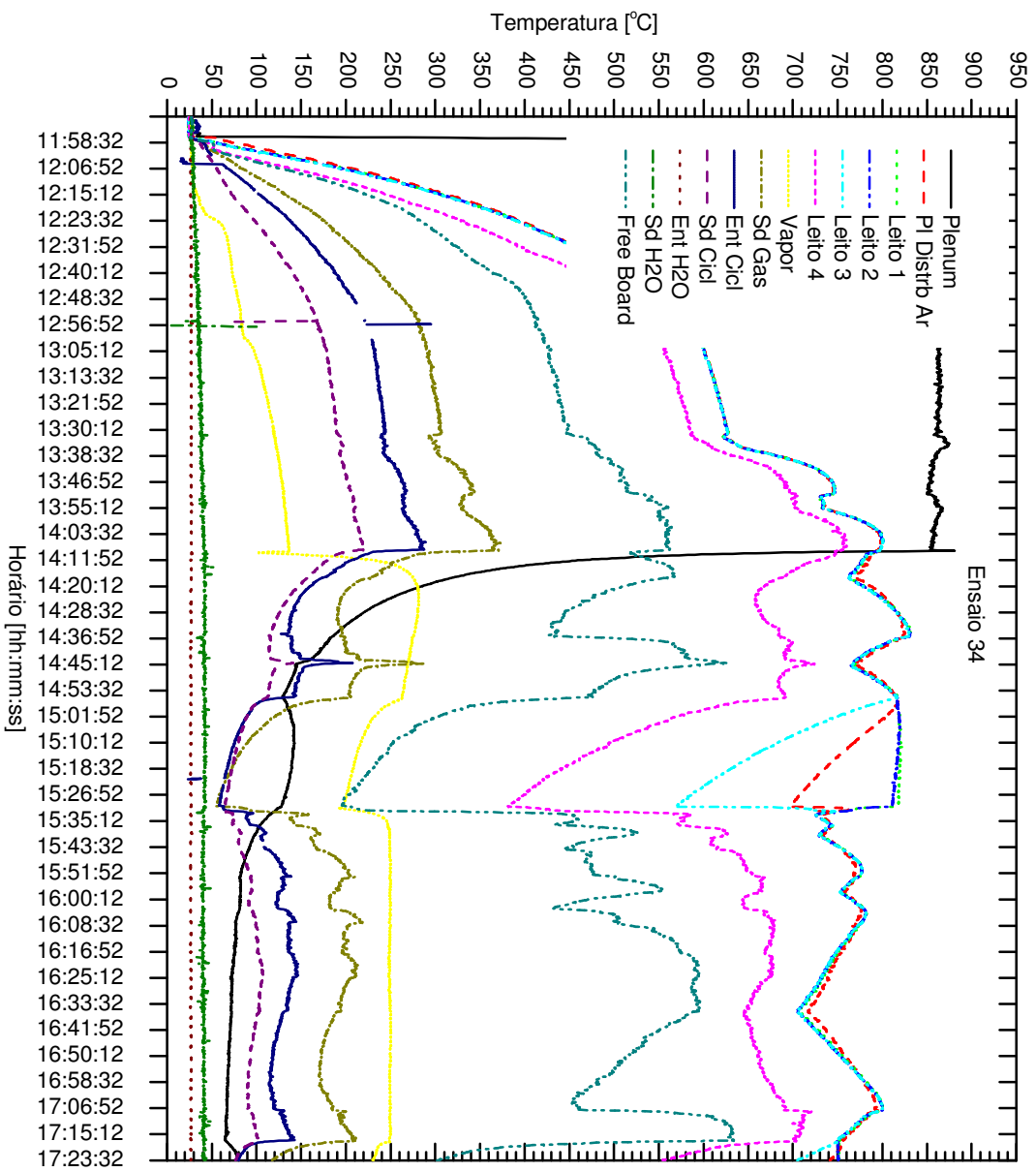
Registro de temperaturas – Ensaio 31: Fator de ar = 0,4; Vapor = 10 %; Ca/S = 2



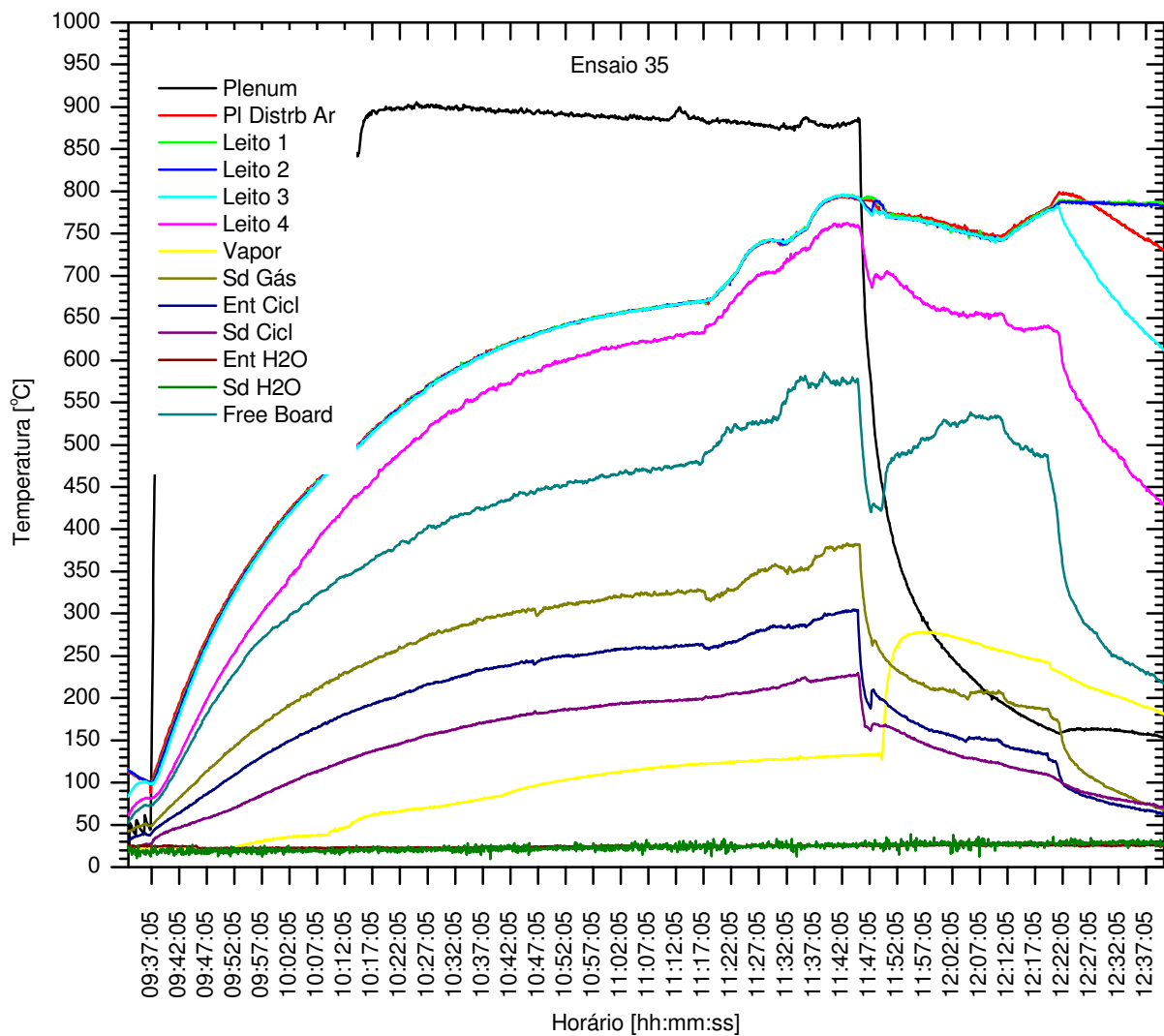
Registro de temperaturas – Ensaio 32: Fator de ar = 0,4; Vapor = 20 %; Ca/S = 2



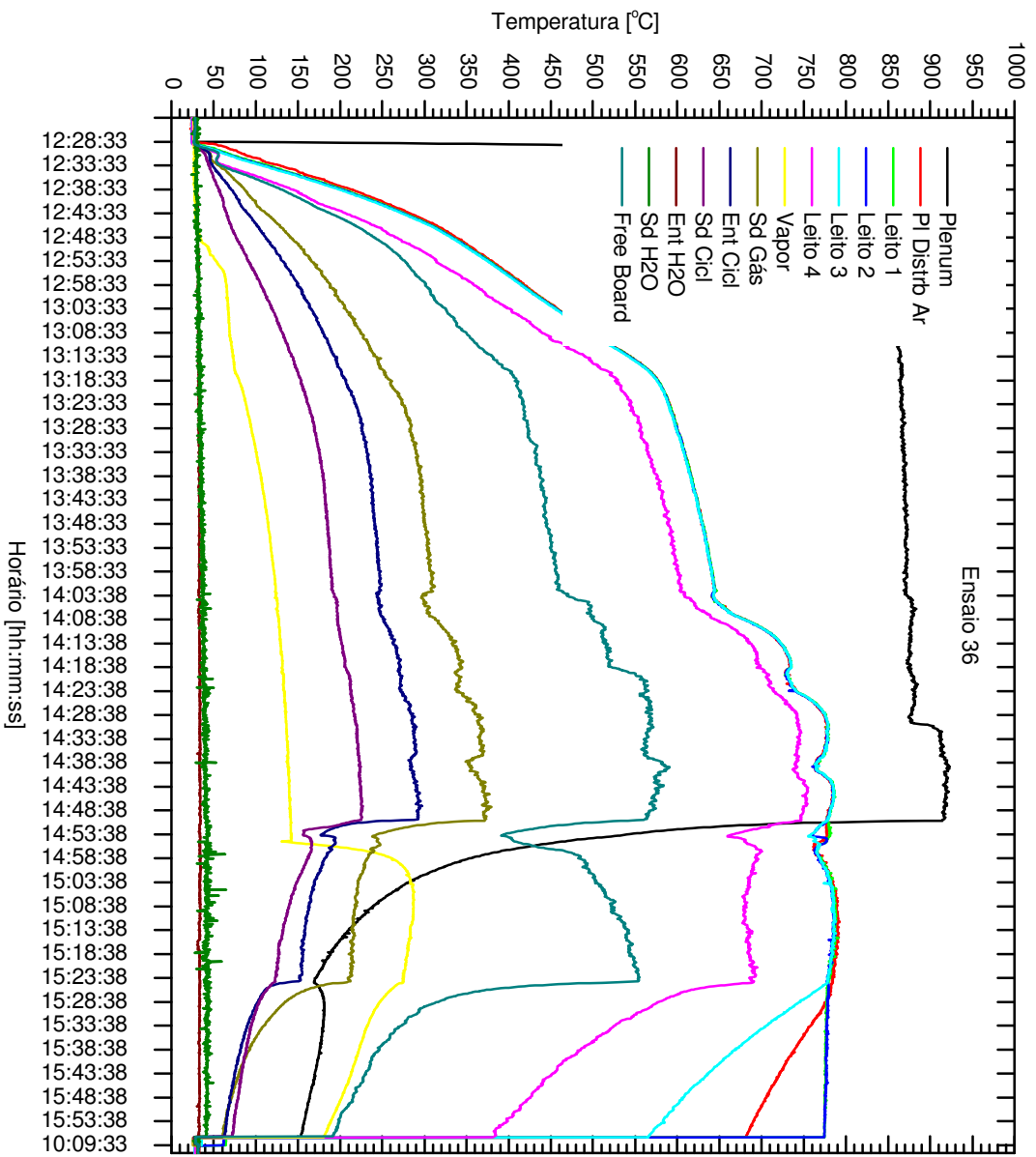
Registro de temperaturas – Ensaio 33: Fator de ar = 0,4; Vapor = 20 %; Ca/S = 4



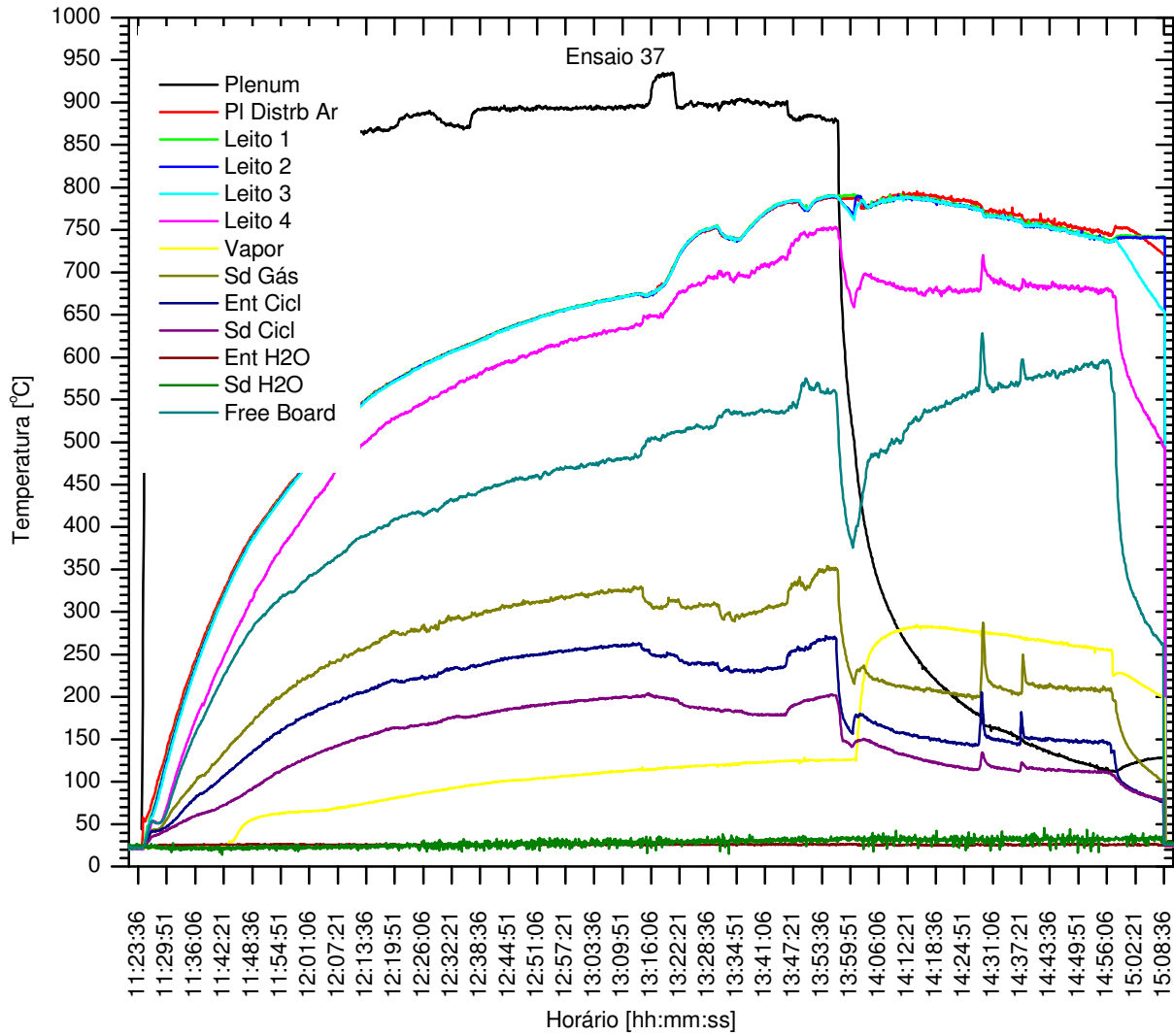
Registro de temperaturas – Ensaio 34: Fator de ar = 0,6; Vapor = 10 %; Ca/S = 4



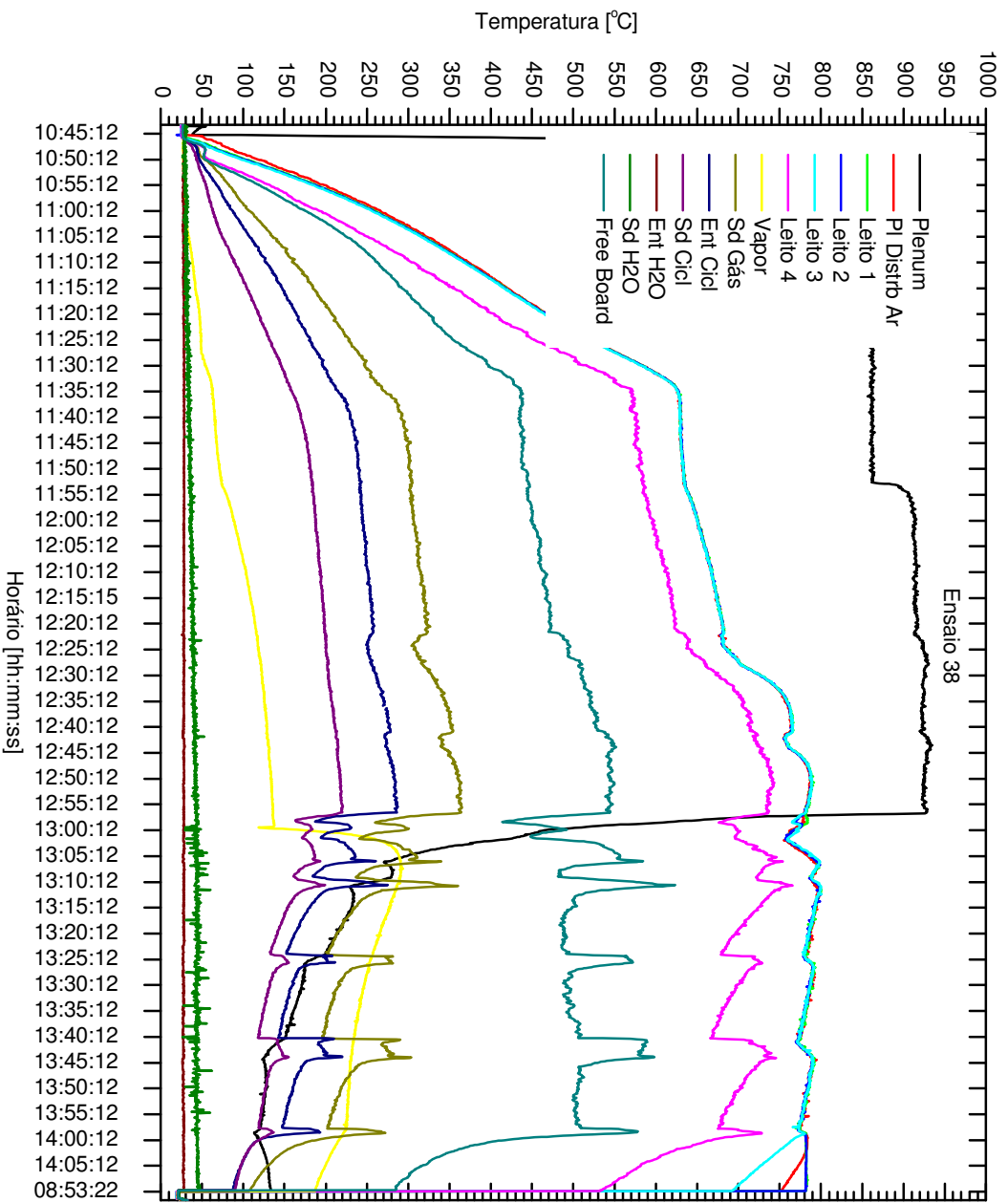
Registro de temperaturas – Ensaio 35: Fator de ar = 0,4; Vapor = 20 %; Ca/S = 2



Registro de temperaturas – Ensaio 36: Fator de ar = 0,7; Vapor = 10 %; Ca/S = 2

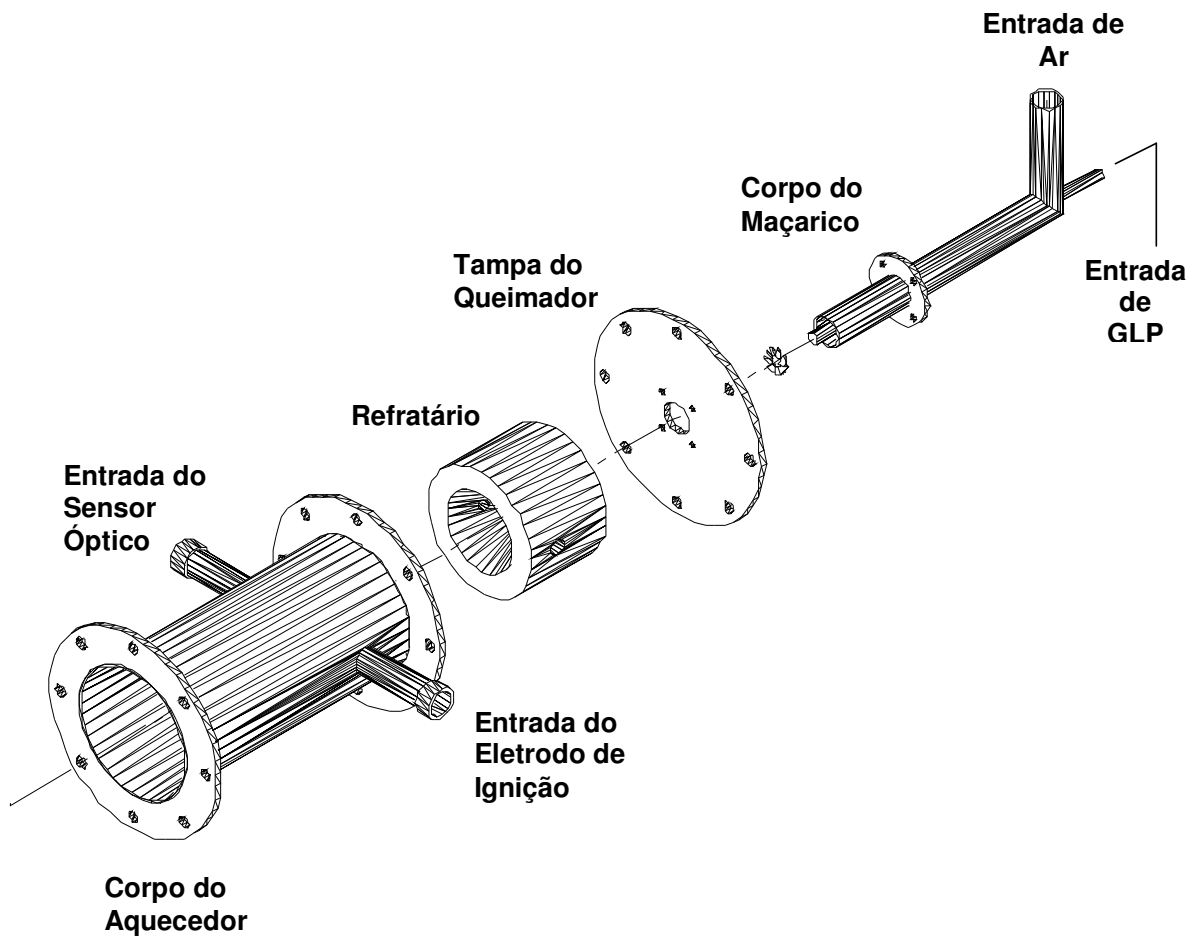


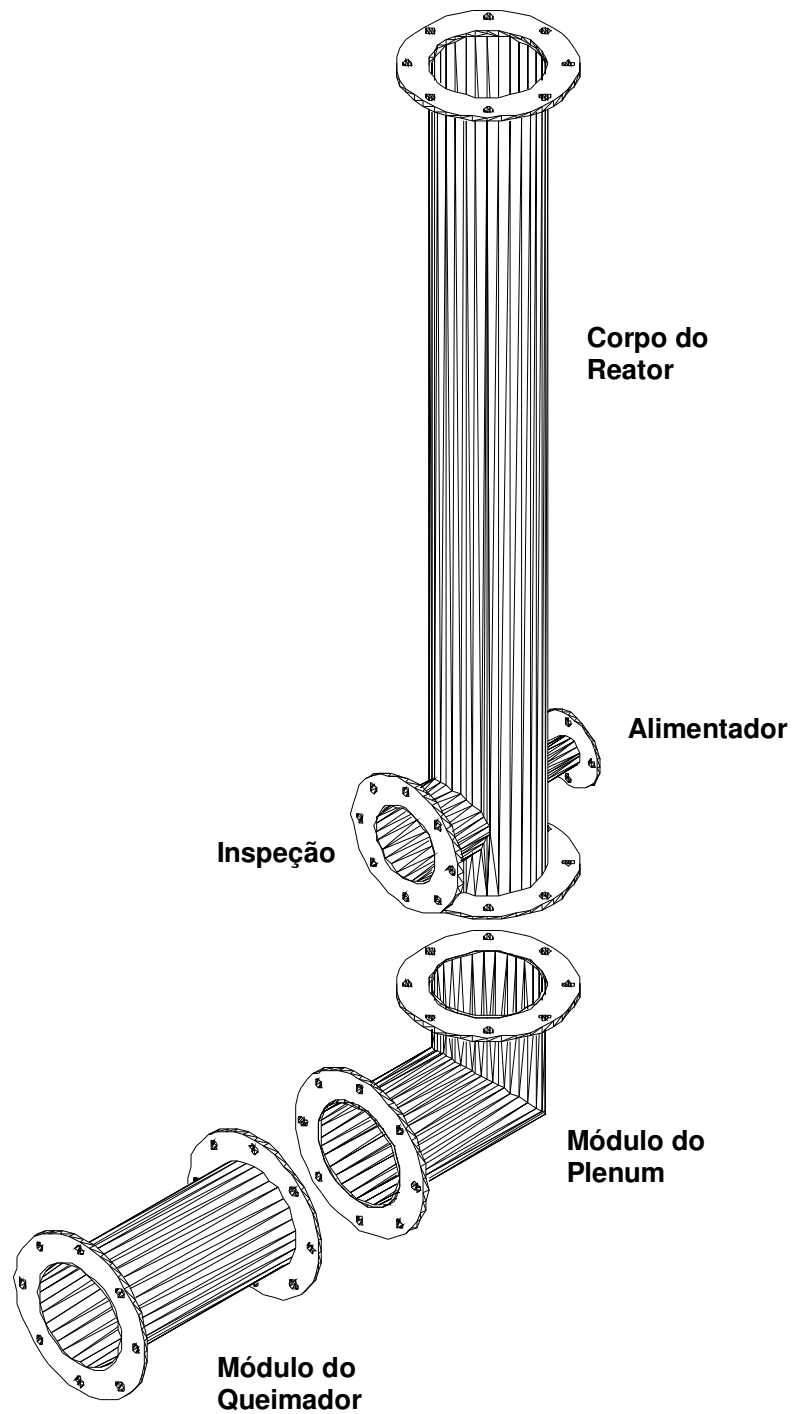
Registro de temperaturas – Ensaio 37: Fator de ar = 0,5; Vapor = 10 %; Ca/S = 4



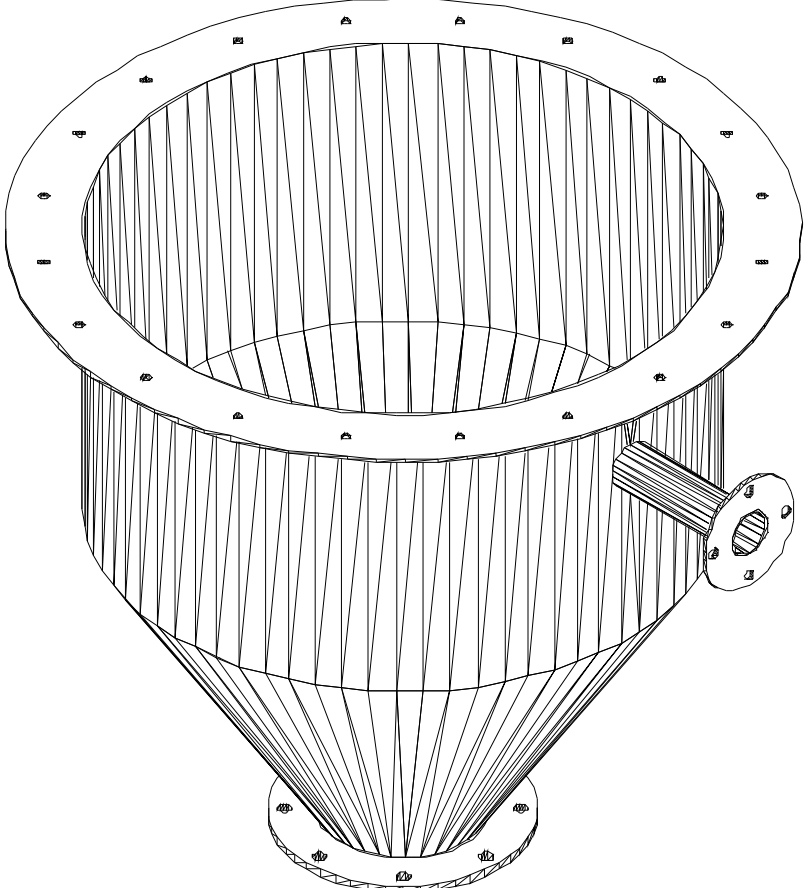
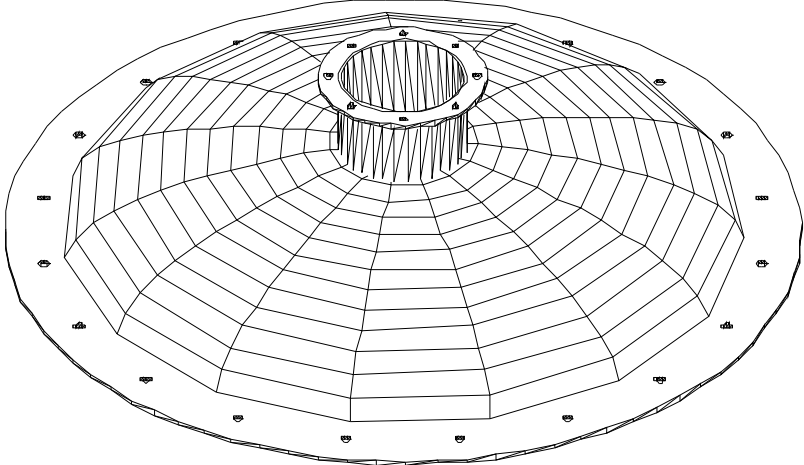
Registro de temperaturas – Ensaio 38: Fator de ar = 0,5; Vapor = 10 %; Ca/S = 2

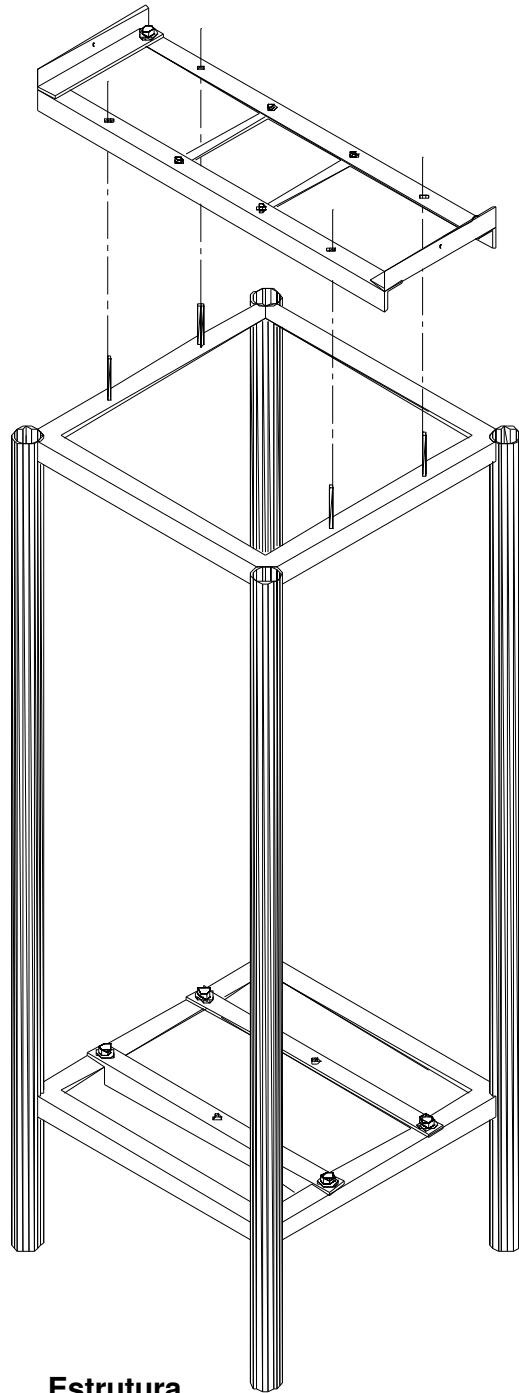
Anexo IV – Desenhos





Free Board





Estrutura