

ESTUDO DA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE CINZAS VOLANTES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE DO GÁS OBTIDO NA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA-RS

Yan RESING DIAS¹; Rodolfo RODRIGUES²; Ana Rosa COSTA MUNIZ³.

¹Unipampa, yan.resing@gmail.com; ²Unipampa, rodolfo@unipampa.edu.br; ³Unipampa, ana.muniz@unipampa.edu.br.

RESUMO

A gaseificação é um processo de conversão química de combustíveis, ricos em matéria carbonífera, em uma mistura gasosa, que pode ser utilizada para geração de energia elétrica e síntese de produtos químicos, como amônia e metanol. Esta tecnologia é uma alternativa mais limpa, com emissões reduzidas de poluentes, em relação à combustão, para a geração de energia elétrica a partir do carvão. No entanto, compostos como H₂S, SO_x e NO_x podem ser emitidos, sendo dependente da composição base do combustível e condições de processo; os compostos de enxofre afetam nas aplicações dos gases, sendo necessário mitigar sua presença. Dessa forma, este trabalho objetiva realizar a dessulfurização do gás de síntese produzido a partir de carvão mineral do município de Candiota-RS. O gaseificador opera em leito fluidizado borbulhante, utilizando ar como agente gaseificante e areia de quartzo como agente fluidizante. Uma vez que apenas o teor de SO₂ foi quantificado, a remoção foi realizada por adsorção em leito fixo de cinzas volantes, sendo realizadas análises de composição do gás antes e após o tratamento, bem como caracterizações do material adsorvente. A caracterização das cinzas mostrou que estas possuem volume, tamanho de poro e massa específica real próximos ao esperado, enquanto a área específica e o volume de poros foram elevados em relação ao obtido na literatura, devido a uma grande presença de *char*. A adsorção não se mostrou eficiente, estando em 47,43%, evidenciado por um comprimento de leito não utilizado de 2,63 cm, provavelmente devido à adsorção de outros compostos presentes no *syngas*.

Palavras-chave: Gaseificação. Carvão Mineral. Enxofre. Cinzas Volantes. Adsorção.

ABSTRACT

Gasification is a chemical conversion process of carbon-rich fuels into a gaseous mixture, which can be used for electrical energy generation and synthesis of chemicals such as ammonia and methanol. This technology is a cleaner alternative to combustion, with reduced pollutants emissions for electricity generation from coal. However, compounds such as H₂S, SO_x and NO_x can be released that, depend on key fuel composition and process conditions; the sulfur compounds affect the gas applications and their presence should be mitigate. Thus, this work aims to the desulphurization of the syngas produced from Candiota coal. The gasifier operates in a bubbling fluidized bed, using air as gasification agent and quartz sand as fluidizing agent. The sulfur removal was performed by fixed bed adsorption on fly ash and only SO₂ content was quantified. Gas composition was measured before and after treatment as well as adsorbent material (fly ash) characterization was done. The ash characterization showed volume, pore size and true density near to the expected one, while specific surface area and pore volume were higher than one obtained in the literature, due to a larger char content. The adsorption was not efficient, 47,43%, evidenced by a length of unused bed of 2,63 cm, probably due to the adsorption of other compounds present in the syngas.

Key-Words: Gasification. Coal. Sulphur. Fly ashes. Adsorption.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é a fonte energética mais abundante na natureza, com cerca 891 bilhões de toneladas, sendo que 72,4% das reservas concentram-se em apenas cinco países, EUA,

Rússia, China, Austrália e Índia, que também estão entre os cinco maiores produtores, à exceção da Rússia. O Brasil possui a 15ª maior reserva, com cerca de 6 bilhões de toneladas, correspondente a

0,7% do total, porém é apenas o 26º maior produtor, com apenas 0,1% de participação (BP, 2016).

Segundo a ANEEL (2008), 82% das reservas mundiais são de carvão betuminoso e sub betuminoso, cujo principal uso é na geração de energia elétrica, sendo responsável por 29,2% da energia gerada a nível mundial, embora no Brasil corresponda a apenas 6,6% da matriz energética nacional.

A geração de energia elétrica a partir do carvão ocorre majoritariamente por meio da queima do combustível em termelétricas no processo de combustão, que por sua vez leva à produção e emissão de elevadas quantidades de gases poluentes e material particulado, levando a um grande impacto socioambiental, uma vez que pode causar a poluição do ar, solo e cursos d'água, bem como danos à saúde humana, o que reduz a aceitabilidade da energia de carvão (ANEEL, 2008).

Porém, as extensas reservas e o baixo custo da matéria-prima, aliadas a necessidade cada vez maior de energia no cenário atual, faz com que a energia de carvão seja uma alternativa viável, embora o desenvolvimento de novas tecnologias, mais eficientes e limpas, seja altamente necessário, tanto na geração de energia quanto no desenvolvimento da carboquímica. Entre essas tecnologias, chamadas de *clean coal technologies* (CCT), está a gaseificação, geralmente em sistemas IGCC (Gaseificação Integrada em Ciclo Combinado), quando com foco na geração energética (ANEEL, 2008).

A gaseificação consiste na conversão química do carvão, ou quaisquer outros combustíveis ricos em carbono, em uma mistura de gases, majoritariamente composta por monóxido de carbono (CO), gás hidrogênio (H₂), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), chamada de gás de síntese (*syngas*), que podem ser utilizados tanto para queima e geração de energia quanto para síntese de produtos químicos, tal como metanol e amônia, entre outros. Embora as emissões sejam reduzidas drasticamente, compostos como sulfeto de hidrogênio (H₂S) e óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x) podem estar presentes, sendo dependentes das condições de processo e combustível utilizado, entre outros fatores (ANDRADE, 2007).

Entre tais gases, a presença de compostos de enxofre influencia diretamente nas aplicações do

syngas, sendo necessário reduzir a valores mínimos a concentração de tais compostos. Um dos processos mais simples e estudados é a adsorção, no qual separam-se compostos presentes em um fluido mediante interações físicas ou químicas entre compostos e fase sólida (BASU, 2006; GEANKOPLIS, 1993).

O objetivo principal desse trabalho foi estudar a dessulfurização do *syngas* de carvão mineral, produzido em gaseificador de leito fluidizado borbulhante, por meio da adsorção em leito fixo, utilizando como material adsorvente cinzas volantes (*fly ashes*), coproduto do próprio processo de gaseificação, de modo a verificar a aplicabilidade e eficiência de tal método, determinando buscou a eficiência de utilização do leito e comprimento de leito não utilizado. Objetivou-se realizar ensaios de caracterização do adsorvente quanto à granulometria, área específica, volume e tamanho de poros, massa específica e porosidade de leito.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível fóssil formado pelo acúmulo de matéria vegetal no subsolo, sujeita a alterações bioquímicas, devido à decomposição por microrganismos, e geoquímicas, por ação de temperaturas e pressões elevadas, durante milhares de anos, resultando em uma rocha sedimentar escura e quebradiça (ABCM, 2016).

Embora as composições dos carvões variem significativamente ao redor do planeta, devido às diferentes condições geológicas e vegetação precedente à formação destes, são compostos majoritariamente de carbono, hidrogênio e oxigênio, além pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre, que formam sua fração orgânica. Também são compostos de uma fração inorgânica, contendo umidade, cinzas, minerais e elementos rochosos associados (ANEEL, 2008; BRAGANÇA, 1996).

O enxofre pode estar presente tanto como enxofre orgânico, quanto na fase inorgânico, nas formas pirítica ou sulfática. Nos carvões nacionais, os teores de enxofre variam de 0,5 a 8% de sua composição, estando principalmente na forma pirítica. O enxofre pirítico é derivado da presença de pirita, ou dissulfeto de ferro (FeS₂), além de outros minerais, como a galena (PbS) e a esfalerita (ZnS). Em menores concentrações, há o enxofre sulfático,

este derivado da oxidação do enxofre pirítico, resultando na presença de sulfatos, tal como o sulfato ferroso (FeSO_4), entre outros (BRAGANÇA, 1996; FEIL & KLIEMANN NETO, 2008).

Os diferentes tipos de carvão são classificados conforme seu *rank*, no qual são divididos conforme sua composição, podendo ser dos tipos turfa, linhito, hulha (betuminosos e sub betuminosos) e antracito. As diferentes composições advêm do processo de carbonificação, no qual ocorre a concentração do carbono, pela expulsão gradativa da matéria volátil e umidade, na forma de água, dióxido de carbono e metano (BROWN, 2011). Segundo, a norma ASTM D388-15 (2015), uma das classificações mais comumente utilizadas, os carvões podem ser subdivididos em classes, sendo, por exemplo, o carvão da jazida de Candiota-RS, classificado como sub betuminoso classe C, por seu elevado teor de cinzas.

No Brasil, 89,23% das reservas localizam-se no estado do Rio Grande do Sul, onde também se localiza a maior jazida do país, no município de Candiota-RS, que possui 38,04% do total, sendo este destinado à geração de energia em termelétrica. As demais reservas estão nos estados de Santa Catarina (10,42%), Paraná (0,32%) e São Paulo (0,03%).

2.2 GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO

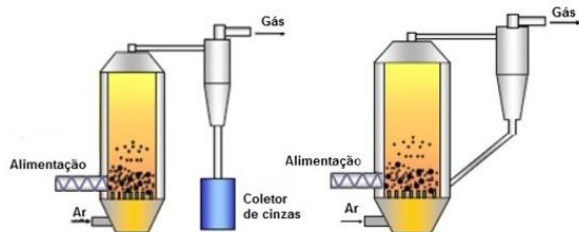
A gaseificação é o processo no qual ocorre a conversão de combustíveis ricos em carbono em gases combustíveis, através de reações químicas heterogêneas e/ou homogêneas a altas temperaturas, promovidas por agentes gaseificantes, tais como ar/oxigênio e vapor de água. Estas reações ocorrem em condições de oxidação parcial, ou seja, utilizando-se oxigênio sub estequiométrico, a fim de se obter maiores concentrações de CO e H_2 . Outros gases também estão presentes, como CO_2 , CH_4 , H_2O (vapor de água), em menores quantidades (ANDRADE, 2007).

Podem haver também compostos de nitrogênio, como óxidos (NO_x), quando ar é o agente gaseificante utilizado, e compostos de enxofre, como sulfeto de hidrogênio (H_2S), conforme o combustível utilizado. Ainda, como coprodutos do processo, estão hidrocarbonetos pesados (alcatrão) e leves, cinzas e material particulado (PELLEGRINO, 2006).

Os gaseificadores de leito fluidizado (*fluidized-bed gasifier*) possuem um leito de partículas inertes, chamado de agente fluidizante (areia, cinzas, óxidos) que é fluidizado, promovendo homogeneidade e ótimo contato entre combustível e gás, temperaturas uniformes, elevadas taxas de transferências de calor e massa, e elevada eficiência, além de baixas emissões de particulados e poluentes. Nesse tipo de gaseificador, as etapas de gaseificação – secagem, pirólise, combustão e redução – são indistinguíveis, ocorrendo ao mesmo tempo no interior do leito. A temperatura de saída dos gases é de 800-1000°C, o que permite o uso de carvões de baixo *rank*, especialmente carvões com elevados níveis de cinzas, pois não causam a sinterização, embora ocorram perdas de partículas de carvão não convertido arrastadas pelos gases gerados, chamadas *char* (ANDRADE, 2007, GRÄBNER, 2014).

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser divididos em dois tipos, borbulhantes ou circulantes, podendo ser atmosféricos ou pressurizados. Nos gaseificadores de leito fluidizado, o leito sofre fluidização por meio da passagem do agente gaseificante, que é alimentado pela parte inferior do reator e segue em sentido ascendente. Este é pré-aquecido por uma fonte de calor externa, porém posteriormente a temperatura é mantida por meio das reações de combustão. O combustível pode ser alimentado por meio de rosca sem fim, de modo contínuo, entrando diretamente no leito e homogeneizando-se. Enquanto nos gaseificadores de leito fluidizado borbulhante as partículas de *char* são coletadas juntamente às cinzas leves, no tipo circulante estas são retornadas ao leito, o que garante maior conversão de carbono devido a um maior tempo de residência, embora sejam necessárias maiores vazões de oxidante. Em ambos tipos, as cinzas pesadas são coletadas no fundo do reator (ANDRADE, 2007; HOFFMANN, 2010). A Figura 1 mostra os tipos de gaseificador de leito fluidizado.

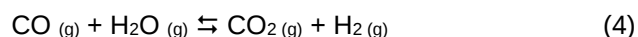
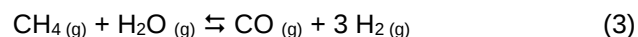
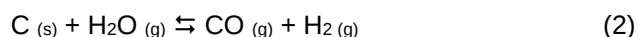
Figura 1 – Tipos de gaseificadores de leito fluidizado.



Fonte: Adaptado de Romão (2011).

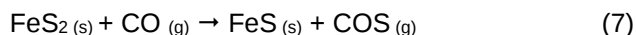
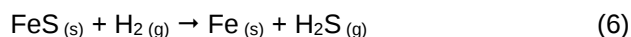
2.2.1 GASES GERADOS E EFEITOS DO ENXOFRE

As reações de Boudouard (1), carbono-água (2) e metano-água (3), que são endotérmicas, e a reação de deslocamento gás-água (4), que é exotérmica ocorrem durante a etapa de redução, são algumas das principais reações que ocorrem no processo de gaseificação. Estas reações são normalmente reversíveis, podendo ser priorizada a formação de CO, H₂, CH₄ e CO₂ por meio das características do combustível ou condições de processo como, por exemplo, a alteração da razão entre oxidante e vapor de água, onde um aumento da concentração de oxigênio eleva o teor de CO₂ e reduz o teor de CH₄, enquanto o aumento da quantidade de vapor eleva o teor de H₂ e reduz o teor de CO. Temperaturas altas favorecem a formação de CO e H₂, e pressões elevadas levam ao aumento do teor de CH₄ (HOFFMANN, 2010).



O calor necessário para que ocorram as reações endotérmicas provém da etapa de combustão, na qual ocorrem oxidações parciais e totais do combustível.

Entre os compostos de enxofre presentes no *syngas*, cerca de 93-98% é H₂S, sendo o restante COS, embora possam haver outros compostos minoritários, sendo provenientes principalmente da decomposição da pirita, conforme as reações (5), (6) e (7).



Os gases podem ser utilizados para geração de energia elétrica, em sistemas como IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*), além de matéria-prima para a síntese de produtos como etanol, metanol, amônia e combustíveis sintéticos – gasolina e óleo diesel. O poder calorífico influencia significativamente no uso do *syngas*; gás de alto poder calorífico é normalmente destinado na síntese de produtos químicos, enquanto gás de baixo poder calorífico é indicado para geração de energia elétrica. A gaseificação com ar produz gás de baixo poder calorífico, devido ao elevado teor de N₂, que promove a diluição do *syngas* (BRIDGEWATER, 2003).

A presença de enxofre representa um problema para as aplicações do gás de síntese. Na síntese de produtos químicos, como metanol, amônia e nos processos Fischer-Tropsch, causam o envenenamento de catalisadores. Na geração de energia elétrica, podem ser emitidos na forma de óxidos, SO₂ e SO₃, que causam grande poluição atmosférica e, ao entrarem em contato com água, formam os ácidos sulfúrico (H₂SO₄) e sulfuroso (H₂SO₃), originando a chuva ácida (BASU, 2006). A Tabela 1 lista limites de compostos de enxofre no *syngas* para algumas aplicações.

Tabela 1 – Concentrações limite de enxofre para aplicações de *syngas*

Aplicação	Concentração limite (ppmv)
Amônia	<0,1 ¹
Fischer-Tropsch	<1 ¹
Geração de eletricidade (IGCC)	<48 ¹
Gás natural sintético (GNS)	0,1 – 0,02 ¹
Hidrogênio	<0,1 ¹
Metanol e derivados	<0,1 ²

Fonte: Elaborado com base em Gräbner (2014), onde: ¹enxofre total e ²H₂S

2.2.2 CINZAS VOLANTES

As cinzas são os resíduos sólidos da combustão ou gaseificação de carvão, biomassa, coque de petróleo, etc., derivadas da matéria mineral (argilas, areia, pirita, entre outros) assimilada durante o processo de formação do carvão ou por fixação à biomassa, por exemplo DEPOI, 2007; IZIDORO, 2008).

Dividem-se em cinzas de fundo ou pesadas (*bottom ash*) e cinzas volantes ou leves (*fly ash*), sendo assim classificadas conforme a granulometria. As cinzas leves variam entre 0,01 e 100 μm , enquanto as cinzas pesadas estão acima de 100 μm . As cinzas leves são arrastadas pelos gases formados no processo, sendo então coletadas em filtros de manga, precipitadores eletrostáticos ou ciclones; já as cinzas pesadas são retiradas no fundo do equipamento (FERRET, 2004; IZIDORO, 2008; LACERDA, 2015).

De modo geral, as cinzas de carvão são constituídas heterogeneamente de silicatos ou aluminossilicatos ferrosos, pela presença de óxidos de silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3) e cálcio (CaO), bem como óxidos de titânio (TiO_2), magnésio (MgO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O), fósforo (P_2O_5), sulfatos (SO_4) e carbonatos (CO_3). Podem, ainda, estar presentes elementos traços como As, B, Ba, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Se e diversos outros metais, enriquecidos em relação ao carvão de origem (DEPOI, 2007; FERRET, 2004; VARGAS, 2006).

As cinzas também possuem uma fração orgânica, composta por matéria volátil e *char*, estando em torno de 1-2%, conforme Umaña (2002). Segundo Cacuro e Waldman (2015), as propriedades adsorventes das cinzas volantes são diretamente dependentes de seu conteúdo de *char*, já que estas partículas têm elevada porosidade, possuindo características semelhantes às do carvão ativado. Logo, maiores níveis de *char* aumentam a capacidade de adsorção das cinzas.

As principais aplicações das cinzas volantes estão na construção civil, como aditivos em cimentos, na fabricação de cerâmicas, tijolos e refratários, embora as cinzas pesadas também possam ser utilizadas como alternativa às cinzas leves (LACERDA, 2015). Ainda, na remoção de fosfato e fluoretos de águas residuárias, adsorção

de corantes, fenol, metais pesados (Cu, Pb, Zn, etc.), SO_x e NO_x (gasosos), entre outros (IZIDORO, 2008). Segundo Ferret (2004), também podem ser extraídos metais de interesse, como Al, Si, Fe, etc., e *char*.

2.3 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A adsorção é processo de transferência de massa, no qual ocorre a separação de compostos de um líquido ou gás, por meio de interações com a superfície e os poros de um material sólido. Os compostos a serem adsorvidos e a superfície sólida denominam-se adsorbatos ou adsorvatos, e adsorbente ou adsorvente, respectivamente. A adsorção pode ser realizada tanto em batelada, onde as quantidades de sólido e fluido são fixas, utilizando-se de agitação para promover maior interação entre as fases, quanto contínua, com alimentação constante do fluido, que permeia por um leito fixo de sólido (GEANKOPLIS, 1993; NASCIMENTO et al., 2014).

Conforme a natureza das interações entre sólido e fluido, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção. Na fisissorção, as interações ocorrem por forças de atração de van der Waals, sendo relativamente fraca e reversível. A quimissorção, que é frequentemente irreversível, consiste na interação química entre as fases, podendo ser considerada como uma reação química, visto que o calor liberado no processo é da ordem do calor de reação química (TREYBAL).

Entre as aplicações mais usuais da adsorção, estão a remoção de compostos orgânicos da água e produtos de fermentação de efluentes, nas interações líquido-sólido; e remoção de gás sulfídrico de *syngas* por *pellets* de óxido de zinco (ZnO) e compostos de enxofre de gás natural, para sistemas gás-sólido (GEANKOPLIS, 1993; MCCABE, SMITH & HARRIOTT, 1993).

Na adsorção em leito fixo, um fluido é permeado através de um leito fixo de partículas adsorventes, presente em uma coluna, a partir do topo ou da base. A concentração de soluto no efluente altera-se com a passagem do tempo e com a posição no leito, em relação à solução afluente. Inicialmente, ao entrar em contato com a primeira porção do leito, o soluto passa a ser rapidamente adsorvido, com o efluente estando livre de soluto.

Posteriormente, o soluto passa a atingir as zonas mais próximas à saída da coluna, conforme ocorre a saturação das camadas iniciais do leito, até que a concentração final esteja suficientemente próxima à inicial, indicando a total saturação do leito (GEANKOPLIS, 1993; TREYBAL, 1981).

A transferência de massa do soluto presente no fluido para a fase sólida possui uma determinada resistência, tanto em função da convecção externa quanto da difusão interna nos poros. Esta resistência faz com que ocorra a formação de uma zona de transferência de massa (MTZ), ou zona de adsorção, a qual, tal como a concentração do soluto no fluido, varia conforme a posição no leito e o tempo. Esta zona, que ocorre em concentrações relativas efluente/afluente de 5 a 95%, acompanha a saturação do leito, movendo-se no sentido da saída da coluna, até atingir o final do leito, momento no qual a concentração mínima de soluto no efluente pode ser detectada (DUTTA, 2007; MCCABE, SMITH & HARRIOTT, 1993).

Tal ponto, que ocorre usualmente a concentrações relativas entre 1 e 5%, corresponde ao tempo de ruptura (*breakthrough time*), t_b . Esta zona de transferência de massa gera a curva de ruptura (*breakthrough*), de comportamento sigmoidal, a qual relaciona a variação da concentração do efluente em relação ao afluente conforme o tempo ou volume de fluido processado, sendo útil na determinação dos parâmetros dinâmicos e eficiência de remoção do leito fixo (GEANKOPLIS, 1993; NASCIMENTO et al., 2014).

O ponto de exaustão é atingido ao final o processo de adsorção, quando o material adsorvente já está saturado e não mais adsorve, ou seja, a relação entre as concentrações de afluente (C_0) e efluente (C_x) é igual a 1. O tempo necessário para atingir tal condição é o tempo de equilíbrio ou total (t_t), que corresponde à área total sobre a curva de ruptura, e pode ser estimado por meio da Equação 1 (GEANKOPLIS, 1993).

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_x}{C_0}\right) dt \quad [\text{Eq. 1}]$$

O tempo útil (t_u), que é o tempo equivalente à capacidade utilizável do leito, ocorre desde o início do processo de adsorção até o ponto de ruptura ser atingido. Dessa forma, corresponde à área acima da curva de ruptura, anterior ao tempo de ruptura, sendo determinado através da Equação 2.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_x}{C_0}\right) dt \quad [\text{Eq. 2}]$$

A eficiência de utilização do leito ou eficiência de remoção do soluto (ϕ_{leito}) expressa o quanto de soluto presente no afluente foi retido na coluna. Essa relação é obtida a partir da Equação 3.

$$\phi_{leito}(\%) = \left(\frac{t_u}{t_t}\right) \times 100 \quad [\text{Eq. 3}]$$

O comprimento de leito não utilizado (CLNU) é um importante parâmetro no aumento de escala, representando a fração do leito que não está saturada ao ser atingido o tempo de ruptura. Para tal, assume-se que tal comprimento não se altera com o comprimento total do leito, dessa forma tornando possível, a partir de uma determinada eficiência de adsorção requerida, dimensionar o comprimento total do leito, bem como a velocidade do fluido, uma vez que o CLNU é dependente apenas desse parâmetro. O CLNU representa, assim, a zona de transferência de massa, uma vez que seu perfil se desenvolve a partir do tempo de ruptura (GEANKOPLIS, 1993; MCCABE, SMITH & HARRIOTT, 1993). Este pode ser obtido por meio da Equação 4.

$$CLNU = L \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) \quad [\text{Eq. 4}]$$

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

O carvão mineral utilizado como combustível para a operação do gaseificador é proveniente da Companhia Riograndense de Mineração (CRM), cedido por meio de convênio de colaboração com a universidade, moído à granulometria aproximada de 8 mm. O gás a ser tratado e as cinzas volantes são coprodutos do processo de gaseificação.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS VOLANTES

Foi realizado ensaio de granulometria, para obtenção do diâmetro médio e distribuição de diâmetros das cinzas volantes, utilizou-se analisador granulométrico por difração a laser (*Particle Size Analyser*) Cilas 1190L, modo líquido (faixa de tamanhos de 0,04-2500 μm), utilizando água destilada como solvente, com uma série de 5 análises.

Para análise de área específica (método BET *multi-point*), volume total de poros (método BJH) e tamanho de poro, empregou-se analisador superficial (BET, *Surface Area & Pore Size Analyser*), modelo NOVA 1000®e, Quantachrome Corporation, em atmosfera inerte de gás nitrogênio (N_2) à temperatura de ebulição (77,35 K), com um tempo total de análise de 279,3 min. Como tratamento prévio, foi realizada a secagem da amostra em estufa, a 100°C por 24h, para retirada de umidade, bem como degasagem no próprio equipamento a 200°C por 3h, sob vácuo, para eliminação de voláteis (LACERDA, 2015).

Para a determinação da área específica, é realizado o ajuste linear da Equação de BET (Equação 5) aos pontos experimentais, de forma a obter a quantidade de gás adsorvido correspondente à formação da monocamada, W_m , calculado a partir dos coeficientes angular e linear (DUTTA, 2007).

$$\frac{1}{W\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} = \frac{1}{W_m C'} + \frac{C'-1}{W_m C'} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad [\text{Eq. 5}]$$

sendo p/p_0 a pressão parcial do adsorbato, W a quantidade de gás adsorvido por grama de adsorvente e C' uma constante dependente da temperatura, que é particular à cada sistema gás-sólido.

A partir das Equações 6 e 7, determinou-se a área específica do adsorvente.

$$\alpha = 1.09 \left(\frac{M}{N_{Av} \rho} \right)^{2/3} \quad [\text{Eq. 6}]$$

$$S_{BET} = W_m N_{Av} \alpha \quad [\text{Eq. 7}]$$

onde α é a área projetada por uma molécula adsorvida, M é a massa molecular do adsorvente, N_{Av} é o número de Avogadro e ρ é a massa específica do adsorbato na fase líquida.

Realizou-se a determinação da massa específica real (ρ_{real}) das partículas de cinzas volantes, por meio de picnômetro a hélio, modelo Ultrapyc™ 1200e V4.02, Quantachrome Corporation, à uma pressão de gás hélio (He) de 17,5 psig e temperatura de 12,5 °C. O resultado obtido foi também utilizado como parâmetro de entrada na análise BET.

A massa específica aparente (ρ_{bulk}) foi obtida baseando-se na norma ASTM D2854-09 (2009), pesando-se a massa de partículas presentes em proveta graduada de 100 mL. A porosidade do leito de partículas foi estimada através da Equação 8.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{real}} \quad [\text{Eq. 8}]$$

3.2.2 GASEIFICAÇÃO

O gaseificador utilizado é do tipo leito fluidizado borbulhante, modelo SDC-04A, com capacidade nominal de 4 kg/h, fabricado pela empresa Bioware, sendo utilizados areia de quartzo (40/50 MESH) como agente fluidizante e ar como agente gaseificante. As frequências de alimentação do silo e centrífuga, acionamento dos sopradores de ar (*plenum* e *freeboard*), de válvulas rotativas e resistência elétrica são controlados por meio de painel elétrico; os dados de temperatura e pressão, medidos por meio de transmissões de temperatura e pressão, são registrados em computador, através de painel de aquisição de dados.

O carvão presente no silo é alimentado de modo contínuo, por meio do sistema de alimentação, composto de uma rosca de alimentação e uma válvula rotativa, no leito pré-aquecido por resistência elétrica, responsável pela partida do processo. As cinzas pesadas são coletadas no fundo do reator, enquanto os gases gerados passam em ciclone, o qual coleta as cinzas leves, auxiliado por uma válvula rotativa, sendo armazenadas em tambores separados. Os hidrocarbonetos pesados são liquefeitos em dois condensadores a água e separados dos gases não condensáveis por meio de uma centrífuga. O gás restante passa em um tanque pulmão para coleta de amostras, com o excedente encaminhando-se para o *flare*.

Para operação do gaseificador, adicionou-se o leito, composto de 6 L de areia (passante de 32

Tyler de cinzas pesadas) e 2 L de carvão (proveniente do silo de alimentação). A resistência de partida foi então ligada, com vazões de *plenum* e *freeboard* de 9 e 2,5 Nm³/h, respectivamente, e centrífuga acionada a 45 Hz. Após a temperatura do leito atingir 480 °C, a resistência de partida foi desligada, iniciando-se a alimentação de carvão com a frequência do silo a 10 Hz, correspondente a uma vazão de 3,5 kg/h, e sendo iniciada a alimentação da água de resfriamento nos condensadores. Ao ser atingido o estado estacionário, com o leito a 720 °C, elevou-se a vazão do *plenum* para 10 Nm³/h, até atingir novo estado estacionário, a 800 °C, onde iniciam-se as reações de gaseificação. Não foi realizada a adição de vapor de água, sendo a água disponível para o processo proveniente do próprio carvão. A Figura 2 apresenta o gaseificador em escala piloto.

Figura 2 – Gaseificador de leito fluidizado borbulhante.



Fonte: Autor (2017).

3.2.3 COLUNA DE ADSORÇÃO

A coluna de adsorção empregada é feita de vidro temperado, com volume de 500 ml, diâmetro de 5 cm e altura de 33 cm, com conexões e tubos de polipropileno. Esta foi conectada à uma válvula de amostragem anterior ao tanque pulmão, com o gás, proveniente da centrífuga, sendo alimentado de modo contínuo, na condição de operação permanente do gaseificador (de forma a garantir composição mais uniforme). O *syngas* é analisado através do analisador de gases (*Environmental Combustion Analyzer*) ECA 450, da empresa Bacharach, conectando-se a sonda do equipamento antes e após a coluna de adsorção. Os dados de composição e tempo são registrados em

computador. Embora o H₂S provavelmente seja o principal composto de enxofre gerado na gaseificação, o equipamento analisa apenas SO₂, sendo assim realizou-se a análise da adsorção apenas desse composto, tendo em vista que este era o método disponível para análise.

O adsorvente utilizado são as cinzas volantes coletadas no ciclone e armazenadas em tambor específico, sendo utilizados cerca de 45 g, com uma altura de leito de aproximadamente 5 cm. Foram realizados testes com ar a fim de definir a melhor altura de leito, de modo que o gás permeasse o leito sem fluidizá-lo e/ou elutriá-lo, uma vez que a vazão à entrada da coluna não foi controlada, sendo dependente das vazões do *plenum* e *freeboard*. O leito foi suportado por uma tela e uma camada de esferas de vidro, devido às cinzas serem muito finas.

A Figura 3 mostra a coluna de adsorção utilizada nas análises.

Figura 3 – Coluna de adsorção



Fonte: Autor (2017).

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS VOLANTES

O diâmetro médio das cinzas volantes foi de 24,76 µm, enquanto os diâmetros a 10%, 50% e 90% foram de 47,81µm, 21,67 µm e 5,91 µm, respectivamente, sendo que os percentuais apontam a quantidade de partículas que possuem diâmetros superiores aos respectivamente

indicados. Os valores obtidos encontram-se dentro da faixa indicada na literatura, entre 0,01 e 100 μm (IZIDORO, 2008). Tergolina (2013) obteve diâmetro médio de 16,73 μm , enquanto Lacerda (2015) obteve 54,22 μm , ambos para cinzas volantes provenientes da combustão do carvão de Candiota. Estes valores estão condizentes com a granulometria encontrada, podendo tais diferenças serem atribuídas à tecnologia aplicada (gaseificação ou combustão), às condições operacionais (granulometria e composição do carvão, temperatura, etc.) e metodologias de análise.

A área específica, obtida através do método BET *multi-point*, foi de 28,383 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, bastante superior aos resultados obtidos em outros trabalhos, realizados com cinzas também provenientes do carvão de Candiota, embora advindos do processo de combustão; obteve-se um volume total de poros de 0,0541 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ que, assim como a área específica das cinzas, foi superior ao indicado na literatura. Os resultados podem ser atribuídos à grande presença de *char* nas cinzas, pois tais partículas possuem elevada porosidade, o que influencia diretamente na área específica e volume de poros (IZIDORO et al., 2012; LACERDA, 2015). Segundo Cacuro e Waldman (2015), uma elevada concentração de *char* nas cinzas indica uma baixa eficiência do processo. O tamanho de poro obtido foi de 38,13 Å, valor próximo ao obtido por Maroto-Valer et al. (2005), 30 Å. Conforme a classificação da IUPAC (2001), estes classificam-se como mesoporos (20-500 Å).

A massa específica real obtida por meio da picnometria a gás hélio foi de 2,2182 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, estando próxima do obtido por Izidoro et al. (2012), de 2,31 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Sabedot et al. (2011), 2,17 – 2,18 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, e Vargas (2006), 2,08 – 2,20 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A massa específica aparente foi de 0,526 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, obtendo-se uma porosidade de 0,763 para o leito de cinzas utilizado na adsorção. Segundo Nascimento et al. (2014), valores elevados de porosidade indicam um menor número de sítios adsorventes, uma vez que há maior volume de vazios entre as partículas.

4.2 ADSORÇÃO DE SO_2 EM LEITO FIXO

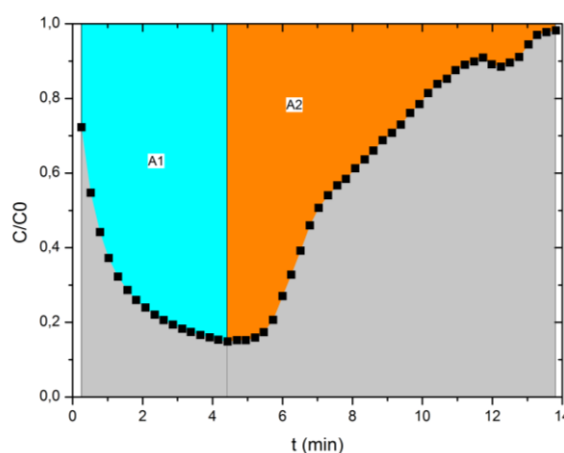
A corrida ocorreu durante 14 min, ao ser atingido um estado próximo ao estacionário, embora a temperatura do leito do gaseificador tenha se

alterado durante o experimento. Embora a concentração de SO_2 varie constantemente, devido às diferentes reações, o experimento foi iniciado ao constatar-se uma concentração aproximadamente constante.

O comportamento inicial da curva se distanciou do esperado, uma vez que a concentração inicial é maior que zero, diminuindo gradativamente até estabilizar-se e, então, assumir comportamento sigmoidal mais próximo ao esperado. Isto pode-se dever à um erro de leitura do analisador de gases, uma vez que ao início da adsorção foi reposicionado da entrada para a saída da coluna.

Embora a concentração relativa inicial tenha se distanciado de zero, selecionou-se o ponto de ruptura como o de menor concentração antes de aumentar até a saturação. Este ponto ocorreu a uma concentração de 14,9%, o que corresponde a um tempo de ruptura de 4,43 min. A partir do ponto de ruptura, foram realizadas as integrações gráficas das áreas correspondentes ao tempo útil e ao tempo total, por meio do *software* Origin® 8.5. A Figura 4 apresenta a curva de ruptura, com as áreas integradas.

Figura 4 – Curva de ruptura com áreas de integração.



Fonte: Autor (2017).

O tempo útil obtido, que corresponde à área A_1 (em azul), foi de 2,83 min, enquanto o tempo total, que é a soma das áreas A_1 e A_2 (em laranja), foi de 6,03 min. Uma vez que o tempo útil geralmente é próximo ao tempo de ruptura, nota-se que houve grande influência do comportamento

inicial da curva na redução do tempo útil em relação ao tempo de ruptura (GEANKOPLIS, 1993).

A eficiência de utilização do leito obtida foi de 47,43%, o que evidencia uma eficiência relativamente baixa, também devido ao comportamento da curva. Outros fatores que podem ter levado à uma menor eficiência são a elevada porosidade do leito e a adsorção de outros compostos, como NO_x , CO, CO_2 e H_2S , embora não tenha sido possível quantificá-los.

O CLNU, que depende diretamente da eficiência de utilização do leito, foi de 2,63 cm, o que indica que uma maior altura de leito poderia aumentar a eficiência da coluna, uma vez que este parâmetro não depende do comprimento total do leito.

5 CONCLUSÕES

A análise granulométrica das cinzas volantes mostrou que estas possuem diâmetros médios dentro do esperado para este tipo de cinzas, estando também próximos aos diâmetros indicados na literatura para cinzas de carvão de Candiota-RS, embora leve-se em consideração que estas são produzidas a partir da combustão do carvão mineral.

A análise específica das cinzas quanto à sua área específica e volume de poros mostrou-se positiva, uma vez que foram obtidos resultados bastante superiores ao indicado na literatura. Este fator deve-se à uma elevada concentração de *char* residual nas cinzas, já que estas partículas possuem elevada porosidade, possibilitando uma maior quantidade de sítios ativos. A elevada presença de *char* é um indicativo de que o processo de gaseificação teve uma baixa eficiência de conversão do carvão.

A massa específica real das cinzas esteve de acordo com a literatura, enquanto a massa específica aparente do leito foi baixa, o que levou à uma porosidade elevada. Isto faz com que uma determinada massa de partículas ocupe um volume elevado dentro do leito, reduzindo a área de contato da superfície sólida com um soluto. Já o tamanho dos poros das cinzas mostrou que estas são mesoporosas (20-500 Å).

A adsorção do dióxido de enxofre (SO_2) às cinzas volantes mostrou uma baixa eficiência, uma vez que em nenhum momento a concentração de

SO_2 esteve próxima a zero, mesmo ao início do procedimento, o que não condiz com o normalmente esperado. A concentração à saída da coluna do início mostrou-se elevada, até estabilizar-se para, então seguir o comportamento sigmoidal das curvas de ruptura.

Um fator que pode ter levado a tais resultados é um erro de leitura do analisador, uma vez que este foi rapidamente realocado ao iniciar-se a adsorção, podendo haver uma concentração “remanescente” no sensor do aparelho. A provável adsorção de outros gases, como NO_x e H_2S , que não pôde ser medido, pode também ter influenciado na eficiência de utilização do leito, uma vez que tais compostos saturariam a superfície do adsorvente mais rapidamente, reduzindo o número de sítios de adsorção.

O comprimento de leito não utilizado teve um valor elevado, o que indicia a baixa eficiência da adsorção, sendo necessário, dessa forma, utilizar-se um maior comprimento de leito.

6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3 ed. 236 p.: il. Brasília: ANEEL, 2008. ISBN 978-85-87491-10-7.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D388-15: Standard classification of coals by rank**. Philadelphia, PA, EUA: 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2854-09: Standard test method for apparent density of activatec carbon**. Reapproved 2014. Philadelphia, PA, EUA: 2009.

ANDRADE, R. V. **Gaseificação de biomassa: uma análise teórica e experimental**. 2007. 205 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO CARVÃO MINERAL. **Sobre o carvão**. [200-?]. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=6&i_area=4>. Acesso em: 28 set. 2016.

BASU, P. **Combustion and gasification in fluidized beds**. Boca Raton, USA: CRC Press, 2006. ISBN 978-0-8493-3396-5.

BRITISH PETROLEUM. **BP statistical review of world energy**. 65 ed. [S.l.: s.n.], 2016.

BRAGANÇA, S. R. **Dessulfuração do gás de combustão do carvão Candiota em leito fluidizado**: influência da razão molar Ca/S, granulometria e composição química do sorbente. 1996. 140 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia/Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BRIDGEWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, mar. 2003.

BROWN, M. T. **Caracterização petrológica e química dos carvões utilizados em usinas termelétricas brasileiras e as cinzas geradas no processo de combustão**. 2011. 100 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da queima de biomassa: aplicações e potencialidades, **Rev. Virtual de Química**, Sorocaba, SP, v. 7, n. 6, p. 2154-2165, jul. 2015.

COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA – ELETROBRAS CGTEE. **Candiota**. [201-?]. Disponível em: <<http://cgtee.gov.br/UNIDADES/CANDIOTA/>>. Acesso em: 11 jun. 2016.

DEPOI, F. S. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização dos carvões brasileiros e suas cinzas**. 2007. 71 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

DUTTA, B. K. **Principles of mass transfer and separation processes**. New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd., 2007. ISBN 978-8-1203-2990-4.

FEIL, N. F.; KLIEMANN NETO, F. J. Produção conjunta no processo de beneficiamento de carvão mineral: custos conjuntos, **Produto & Produção**, v. 9, n. 2, p. 136-152, fev. 2008.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão**: síntese e uso. 2004. 77 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. [S.l.]: Prentice-Hall, 1993. ISBN 0-13-045253-X.

GRÄBNER, M. **Industrial Coal Gasification Technologies Covering Baseline and High-Ash Coal**. 384 p. Weinheim: Wiley-VCH, 2014. ISBN 978-3-5273-3691-3.

HOFFMANN, B. S. **O ciclo combinado com gaseificação integrada e a captura de CO₂**: uma solução para mitigar as emissões de CO₂ em termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo? 2010. 128 p.: il. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites, **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38-44, may. 2012.

LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termelétrica de Candiota-RS**. 2015. 66 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MAROTO-VALER, M. M.; ZHANG, Y.; GRANITE, E. J.; TANG, Z.; PENNLIN, H. W. Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample, **Fuel**, v. 84, n. 1, p. 105-108, jan. 2005.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5 ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1993. ISBN 0-07-112738-0.

PELLEGRINO, R. **Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H₂S, em leito fluidizado**. 2006. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ROMÃO, E. L. **Tratamentos para redução de metais alcalinos, enxofre e cloreto em celulignina destinada à obtenção de gás de síntese como substituto do gás natural para geração de energia termelétrica em turbinas a gás**. 2011. 153 p.: il. Tese (Doutorado em

Engenharia de Materiais – Materiais Aplicados ao Meio Ambiente) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

SABEDOT, S.; SUNDSTRON, M. G.; BÖER, S. C.; SAMPAIO, C. H.; DIAS, R. G. O.; RAMOS, C. G. Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 2011, Gramado. **Anais do III CBCM**. 2011.

TERGOLINA, H. M. **Síntese de zeólitas e extração de sílica amorfa a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia –Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3 ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1981. ISBN 0-07-066615-6.

UMAÑA, J. C. P. **Síntesis de zeólitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. 2002. Tese (Doutorado) – Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 2002.

VARGAS, A. S. **Cinzas volantes álcali-ativadas para a obtenção de aglomerantes especiais**. 2006. 204 p. Tese (Doutorado em Engenharia – Minas, Metalúrgica e Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.