

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECANICA

**DESSULFURAÇÃO DE GAS DE CARVÃO**  
Captura de H<sub>2</sub>S via Calcário, em Gaseificador Leito Fluidizado

por

LIZETE SENANDES FERRET

Dissertação para obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre  
1990

# DESSULFURAÇÃO DE GAS DE CARVÃO

Captura de H<sub>2</sub>S via Calcário, em Gaseificador Leito Fluidizado

por

LIZETE SENANDES FERRET  
Engenheiro Químico

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Area de Concentração: Energia

Aprovada por:

Prof. Dr. Anildo Bristoti (orientador)

Ms. Jorge Luiz Castellan (coorientador)

Dr. Nilson Romeu Marcilio

Prof. Dr. Antonio Vilella

Porto Alegre, 20 de dezembro de 1990

à JOANA,  
anjinho barroco

**AGRADEÇO:**

ao professor ANILDO BRISTOTI

ao mestre JORGE LUIZ CASTELLAN

ao MARCO AURELIO SCHARCOW

à CARLA ANDARA e à KATIA BARREIRO

à CIENTEC

## ÍNDICE

	Pág.
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 - Formas de Enxofre no Carvão	8
2.2 - Composição da Matéria Mineral	10
2.3 - Reações do Enxofre na Conversão do Carvão	11
2.4 - Reações das espécies Sulfurosas Formadas	15
2.5 - Captura do H <sub>2</sub> S pelo Calcário	16
2.6 - Gaseificação com Captura do H <sub>2</sub> S pela Adição do Calcário	19
3 - PLANTA BANCADA DE GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO	21
3.1 - Sistema de Alimentação	21
3.2 - Sistema de Suprimento de Agentes Gaseificantes e Agentes Fluidizantes	25
3.3 - Sistema de Vaporização de Água e Aquecimento dos Agentes Gaseificantes e Agentes Fluidizantes	26
3.4 - Sistema de Reação	27
3.5 - Sistema de Limpeza dos Gases	28
3.6 - Sistema de Descarte do Resíduo de Fundo	29
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 - Carvão	30
4.2 - Calcário	30
4.3 - Mistura Carvão/Calcário	33
4.4 - Método de Operação da Planta Bancada de Gaseificação	

em Leito Fluidizado	35
4.5 - Análises Químicas	38
4.5.1 - Bureta de Tutwiler	41
4.6 - Calibração de Rotâmetros	43
4.7 - Medida de Densidades	47
5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	49
5.1 - 1 <sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário	50
5.2 - 2 <sup>a</sup> Etapa: 10% de Calcário	53
5.3 - 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário	58
6 - ANÁLISE DOS RESULTADOS	63
6.1 - 1 <sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário	63
6.2 - 2 <sup>a</sup> Etapa: 10% de Calcário	71
6.3 - 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário	82
7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	102
7.1 - Conclusões	102
7.2 - Sugestões	103
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
- APÊNDICE A	115
- APÊNDICE B	123
- APÊNDICE C	163

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Carvão Leão R. O. M. Microscópio Petrográfico. Pirita preenchendo as cavidades da Fusinita.	9
Figura 2.2 - Carvão Leão R. O. M. Microscópio Petrográfico. Pirita disperso na Inertinita.	9
Figura 3.1a - Gaseificador Bancada - CIVOQUINHO - - vista direita	22
Figura 3.1b - Gaseificador Bancada - CIVOQUINHO - - vista esquerda	23
Figura 3.2 - Fluxograma do Gaseificador Bancada	24
Figura 4.1 - Sistema de Preparação de Carvão	31
Figura 4.2 - Bureta de Tutwiller	42
Figura 4.3a - Determinação da Densidade de Carregamento	44
Figura 4.3b - Determinação da Densidade de Carregamento	45
Figura 4.3c - Determinação da Densidade de Carregamento	46
Figura 4.4 - Medidor Totalizador de Volume (MG-P 2) e Bolhómetro	48
Figura 6.1 - Dependência de Temperatura da Evolução % de Enxofre como H <sub>2</sub> S. 1 <sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário	64
Figura 6.2 - Conversão do Enxofre em H <sub>2</sub> S na Gaseificação de Diversos Carvões.	66
Figura 6.3 - Dependência da Temperatura da Retenção % de Enxofre no Resíduo de Fundo. 1 <sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário.	68
Figura 6.4 - Dependência da Temperatura do % de H <sub>2</sub> S nos Gases Evoluídos. 1 <sup>a</sup> Etapa: 0% Calcário.	69
Figura 6.5 - Retenção do % de Enxofre nos Resíduos de Fun-	

	do e Topo X Retenção % de Enxofre no Leito.	
	1 <sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário.	70
Figura 6.6	- Retenção % de Enxofre nos Resíduos de Fundo e Topo x Retenção % de Enxofre no Leito.	
	2 <sup>a</sup> Etapa: 10% de Calcário.	73
Figura 6.7	- Dependência da Temperatura da Evolução % de Enxofre como H <sub>2</sub> S. 2 <sup>a</sup> Etapa: 10 % de Calcário.	74
Figura 6.8	- Dependência da Temperatura da Retenção % de Enxofre no Leito. 2 <sup>a</sup> Etapa: 10% de Calcário.	76
Figura 6.9	- Comparação da Evolução de H <sub>2</sub> S nas Gaseificações com e sem Adição de Calcário. 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> Etapas.	77
Figura 6.10	- Dependência da Temperatura do % de H <sub>2</sub> S nos Gases Evoluídos. 2 <sup>a</sup> Etapa: 10% de Calcário.	79
Figura 6.11	- Espectros Mössbauer das Amostras Mistura e Finos do Teste 2.15. 2 <sup>a</sup> Etapa: 10% de Calcário.	83
Figura 6.12	- Dependência da Adição de Calcário do % de H <sub>2</sub> S nos Gases da Gaseificação. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	86
Figura 6.13	- Dependência da Adição de Calcário da Evolução % de Enxofre como H <sub>2</sub> S. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	87
Figura 6.14	- Dependência da Adição de Calcário da Retenção % de Enxofre nos Finos. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	88
Figura 6.15	- Dependência da Relação Ca/S inicial do % de H <sub>2</sub> S nos Gases da Gaseificação. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	89
Figura 6.16	- Dependência da Relação Ca/S inicial da Evolução % de Enxofre como H <sub>2</sub> S. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de	

Calcário.	90
Figura 6.17 - Dependência da Relação Ca/S inicial da Retenção % de Enxofre nos Finos. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	91
Figura 6.18 - Comparação entre as Retenções % de Enxofre no Leito Final e no Resíduo de Topo. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	93
Figura 6.19 - Termobalança Bergbau-Forschung	95
Figura 6.20 - Testes em Termobalança com Gás Inerte. Calcário, Carvão e Mistura 9:1. $\lambda' \times$ Temperatura.	96
Figura 6.21a - Testes em Termobalança com Gás Reativo Carvão e Mistura 9:1. $\lambda' \times$ Temperatura.	97
Figura 6.21b - Testes em Termobalança com Gás Reativo Carvão e Mistura 9:1. $\lambda' \times$ Tempo.	98
Figura 6.21c - Testes em Termobalança com Gás Reativo Carvão e Mistura 9:1. $\lambda' \times$ Conversão.	99

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 - Evolução do Consumo Total de Fontes de Energia Primárias. 1973 - 1988.	2
Tabela 1.2 - Evolução do Consumo de Carvão Mineral. 1973 - 1988.	4
Tabela 2.1 - Variação dos Óxidos na Matéria Mineral do Carvão.	12
Tabela 2.2 - Constituintes Inorgânicos da Matéria Mineral do Carvão.	12
Tabela 4.1 - Análise Característica do Carvão Leão, CE 4700, -0,84 + 0,21 mm.	32
Tabela 4.2 - Análise Granulométrica do Carvão Leão, CE 4700, -0,84 + 0,21 mm.	32
Tabela 4.3 - Análise Granulométrica do Calcário RB20, -1,68mm.	34
Tabela 4.4 - Análise Característica do Calcário RB16, na Granulometria -0,5 + 0,12mm.	34
Tabela 4.5 - Análise Característica do Calcário RB20, na Granulometria -0,5 + 0,21 mm.	34
Tabela 5.1 - Condições Experimentais. 1 <sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário.	51
Tabela 5.2 - Evolução de Enxofre como H <sub>2</sub> S. 1 <sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário.	52
Tabela 5.3 - Retenção de Enxofre nos Sólidos. 1 <sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário.	54
Tabela 5.4 - Condições Experimentais. 2 <sup>a</sup> Etapa: 10% de Calcário.	55
Tabela 5.5 - Evolução de Enxofre como H <sub>2</sub> S. 2 <sup>a</sup> Etapa: 10 % de Calcário.	56
Tabela 5.6 - Retenção de Enxofre nos Sólidos. 2 <sup>a</sup> Etapa: 10% de	

Calcário.	57
Tabela 5.7 - Condições Experimentais. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	59
Tabela 5.8 - Evolução de Enxofre como H <sub>2</sub> S. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	60
Tabela 5.9 - Retenção de Enxofre nos Sólidos. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	61
Tabela 6.1 - Análise dos Carvões Leão, New México (NMD), Linhito do Texas (TX) e Resíduo Kentucky (KY).	65
Tabela 6.2 - Relação Molar Ca/S. 2 <sup>a</sup> Etapa: 10 % de Calcário.	72
Tabela 6.3 - Formas de Enxofre.	80
Tabela 6.4 - Relação Molar Ca/S e Balanço de Cálcio. 3 <sup>a</sup> Etapa: % variável de Calcário.	84

## RESUMO

O comportamento do enxofre do Carvão Leão frente à gaseificação foi estudado em planta bancada, leito fluidizado, utilizando-se ar e vapor d'água como agentes gaseificantes e processando-se somente Carvão Leão ou Misturas Carvão Leão/Calcário Rincão Bonito, misturas estas com relação molar Calcário/Carvão (Ca/S) de 0 a 5, e em temperaturas de 850 a 950°C (1120 a 1220K).

Para uma relação molar Ca/S de 3, uma redução de 70 a 90% na evolução de H<sub>2</sub>S foi observada, isto em relação a evolução de H<sub>2</sub>S na gaseificação do Carvão Leão sem adição de calcário (Ca/S = 0). O teor de H<sub>2</sub>S nos gases da gaseificação de Mistura com Ca/S = 3 ficou em 150 a 300 ppm.

Quando a relação molar Ca/S foi aumentada de 0 a 5, e a temperatura mantida constante em 900°C, a evolução de H<sub>2</sub>S diminuiu exponencialmente, tendendo a uma estabilização na evolução de H<sub>2</sub>S no valor de Ca/S = 3.

## ABSTRACT

The behavior of sulfur present in Leão Coal was studied at bench-scale fluidized bed reactor, using air and steam like gasification agents. Leão Coal or Mixtures of Leão Coal with Rincão Bonito Limestone was processed, at 850-950°C temperature range, to obtain Ca/S (molar) between 0 and 5.

For the molar ratio Ca/S = 3, the reduction of 70-90% in the evolution of H<sub>2</sub>S was obtained, this in relation to the evolution of H<sub>2</sub>S at gasification of Leão Coal without addition of limestone, i. e., Ca/S = 0. The H<sub>2</sub>S content in the gasification gases when Ca/S = 3 was between 150 and 300 ppm.

When the molar ratio Ca/S increased from 0 to 5, and the temperature was maintained constant in 900°C, the evolution of H<sub>2</sub>S exponentially decreased, and stabilization was verified at a value of Ca/S around 3.

## CAPITULO 1

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna é altamente dependente do uso de energia, nas suas mais variadas formas, a fim de satisfazer as necessidades inerentes ao padrão de vida que ela desenvolveu ao longo dos tempos. Devido a importância que o suprimento energético representa para as nações, grandes esforços tem sido feitos para minimizar a dependência externa de energia (principalmente petróleo que a cada dia fica mais escasso), pelos países desenvolvidos. Também estes países tem buscado fontes alternativas de energia, e até mesmo processos alternativos de aquisição e conversão de energia, com vistas a minimizarem seus gastos nesta área.

Analisando-se a evolução do consumo de energia primária do Balanço Energético Nacional, ed. 1989, aqui reproduzida na tabela 1.1, vê-se primeiramente que o petróleo ainda é a principal fonte de energia primária do Brasil; em segundo lugar pode ser observado nesta mesma tabela 1.1 que a partir da "crise do petróleo" em 1973, e já passados mais de 16 anos, que o Brasil conseguiu baixar em somente 7,9 pontos percentuais a participação do petróleo no seu consumo global de energia, ou seja, diminuir o consumo relativo deste energético em apenas 20%, energético este do qual depende em mais de 80% do exterior, e que segundo especialistas da área de energia as reservas mundiais de petróleo não durarão mais que 20 anos mantendo-se a tendência atual de evolução de consumo. Cabe ao Brasil buscar formas alternativas para o suprimento de energia, para assim poder fugir da escassez e dependência externa.

TABELA 1.1 – Evolução do Consumo Total de Fontes de Energia Primária. Unidade: %.

	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
Petroleo	40,4	40,3	41,7	42,0	40,8	42,5	41,5	39,2
Gas Natural	0,3	0,5	0,5	0,6	0,9	0,7	0,7	0,8
Carvao Vapor	0,7	0,6	0,6	0,5	0,6	0,9	0,8	0,9
Carvao Metalurgico	1,9	1,8	2,1	2,5	2,8	2,7	2,9	2,9
Hidraulica	17,9	19,3	19,9	21,6	23,1	23,7	25,2	26,9
Lenha + Carvao Vegetal	33,6	32,6	31,0	28,2	25,9	23,4	22,2	22,1
Cana-de-Açucar	4,9	4,6	3,9	4,2	5,5	5,7	6,0	6,5
Outras	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,6	0,7
	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Petroleo	38,1	36,1	34,1	33,1	31,9	33,2	32,6	32,5
Gas Natural	0,8	1,0	1,3	1,5	1,8	2,0	2,2	2,1
Carvao Vapor	1,3	1,5	1,4	1,3	1,4	1,7	1,5	1,2
Carvao Metalurgico	2,6	2,6	3	3,7	4,0	4,0	4,0	4,2
Hidraulica	27,5	28,5	29,4	29,5	30,3	30,3	29,5	31,5
Lenha + Carvao Vegetal	21,6	20,3	19,9	20,0	18,8	18,2	17,6	17,4
Cana-de-Açucar	7,2	8,3	10,1	10,0	10,9	9,6	11,1	10,1
Outras	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0

Fonte: B.E.N. 1989

As diversas formas de energia alternativas ao petróleo não são necessariamente competidoras entre si, já que é inegável a complementariedade existente entre elas. Analisando-se uma a uma chega-se a conclusão, a exemplo de todo o mundo, que o carvão é uma alternativa não só válida, como também viável, capaz de contribuir significativamente no programa de redução da dependência externa brasileira deste energético, bem como na economia de divisas para o país. A versatilidade do carvão é incontestável, haja visto que ele pode ser usado "in natura" (R.O.M) ou beneficiado, ainda como sólido em processos da combustão, ou ainda convertido em combustível líquido (via pirólise) e gasoso (via gaseificação) em instalações móveis (automóveis), turbinas a gás (geração elétrica em ciclo combinado), queimadores (fornos de mono queima em indústria cerâmica), etc. Apesar disto observa-se, pela evolução do consumo de carvão no Brasil pós 1973 (tabela 1.2), que não houve modificação significativa neste consumo, sendo até mesmo inexpressiva a contribuição deste energético no consumo global de energia do Brasil, mesmo diante do esforço que representa para o país a importação de petróleo.

Já em 1978 antevendo os problemas energéticos que se iria enfrentar no futuro, começou a CIENTEC a desenvolver processos de conversão de carvão adequados aos carvões brasileiros, de características bem diferenciadas daqueles encontrados nos países que possuem hoje tecnologia de conversão de carvão. Assim foi desenvolvido um processo de combustão fluidizada cuja tecnologia foi repassada ao mercado na forma de fornalhas e caldeiras (tecnologia CICOM), e processos de gaseificação fluidizada foram

TABELA 1.2 – Evolução do Consumo de Carvão Mineral.  
Unidade: 1000 T.

	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
<b>TOTAL CARVAO VAPOR</b>	1514	2139	1913	2389	2810	3265	3590	3697
Geração Eletrica	1458	1378	1334	1286	1540	2594	2167	1881
Energetico	119	215	226	205	390	479	712	1153
Transporte Ferroviario	4	16	20	26	32	39	38	44
Industrial	115	181	192	179	292	340	671	1109
Cimento	0	0	0	12	102	126	320	555
Ferro Liga, Gusa e Aço	20	45	61	74	61	87	106	136
Quimica	0	0	0	0	0	2	12	4
Alimentos e Bebidas	0	0	0	0	2	5	25	153
Papel e Celulose	95	136	131	92	113	102	109	109
Ceramica	0	0	0	1	12	13	69	134
Outros	0	0	0	0	2	5	30	18
Nao Identificado	0	18	54	0	66	100	3	0
<b>TOTAL CARVAO METALURGICO</b>	2605	2882	3662	3966	5023	4864	5691	6060
Produção	825	1137	869	1002	1199	1317	1438	1545
Importação	1780	1745	2793	2964	3824	3547	4253	4515
	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
<b>TOTAL CARVAO VAPOR</b>	4557	5207	5566	6216	6305	6061	5893	6102
Geração Eletrica	2519	2515	1982	2198	2660	3341	2742	2207
Energetico	1884	2746	3236	3163	3427	3726	3911	3380
Transporte Ferroviario	41	40	50	48	26	14	13	15
Industrial	1843	2706	3186	3115	3401	3712	3898	3365
Cimento	1087	1918	1912	1865	2203	2441	2258	1987
Ferro Liga, Gusa e Aço	109	83	71	67	74	79	132	66
Quimica	22	119	413	442	477	481	553	504
Alimentos e Bebidas	336	326	379	316	231	234	311	228
Papel e Celulose	145	150	251	261	272	262	329	298
Ceramica	57	35	50	20	35	64	154	117
Outros	0	0	0	0	0	0	0	0
Nao Identificado	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>TOTAL CARVAO METALURGICO</b>	5396	5239	6630	8879	9456	9772	10651	10511
Produção	1132	1139	1171	1303	1407	1330	991	1229
Importação	4264	4100	5459	7576	8049	8442	9660	9282

Fonte: B.E.N. 1989

ou estão sendo desenvolvidos. Para a geração de gás de baixo poder calorífico (GBPC) foi desenvolvido o Processo CIVOGÁS e para a obtenção de gás de médio poder calorífico (GMPC) está sendo desenvolvido o Processo CIGÁS. Quando da colocação no mercado dos gaseificadores com tecnologia CIVOGÁS, ficou evidenciado pelos altos custos dos processos para dessulfuração de gases a frio existentes (basicamente processos líquidos MEA, DEA, etc., economicamente viáveis em plantas de grande porte ou para gás de alta pureza para sínteses), a necessidade de se desenvolver processos de dessulfuração de gases adequados aos processos de gaseificação da CIENTEC (CIVOGÁS e CIGÁS).

Neste contexto, surgiu a motivação deste trabalho, que teve por objetivo o estudo da dessulfuração interna ("in situ") à gaseificação do carvão, pela adição de dessulfurante sólido ao leito de reação, ou seja no próprio gaseificador (processo de gaseificação/dessulfuração).

Para os testes experimentais foi utilizado o carvão Leão CE 4700, da Mina do Leão de Butiá, RS, que é o carvão até agora mais testado nos gaseificadores da CIENTEC. Como dessulfurante sólido foi escolhido calcário Rincão Bonito, Caçapava do Sul, RS, por sua proximidade com a mina do Leão.

## CAPITULO 2

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A gaseificação de carvão constitui-se numa atividade de pesquisa mundial, visando substituir em parte o petróleo e o gás natural. Entre as possibilidades de emprego do gás produzido a partir do carvão, incluem-se, entre outras, a geração de energia elétrica, a redução direta e os processos de síntese <sup>(40, 71)</sup>.

Dependendo do tipo de carvão, do agente gaseificante e das condições experimentais, durante a gaseificação de carvão que contenha enxofre, este pode evoluir como H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> ou mesmo outros compostos <sup>(14,40,56,57)</sup>. Levando-se em conta os níveis de proteção ambiental e as exigências tecnológicas dos processos de uso do gás, torna-se necessário a remoção do enxofre numa etapa de dessulfuração acoplado ao, ou no próprio gaseificador. Os níveis de remoção, levam a índices tais como abaixo de 1ppm para síntese de metano <sup>(40)</sup>, menor que 50 ppm para gás redutor <sup>(14,40)</sup>, e de 100 a 300 ppm para geração elétrica num ciclo combinado <sup>(1,57)</sup>.

No caso da geração elétrica, a inclusão de um estágio de gaseificação na cadeia de combustão representaria uma solução muito promissora quanto a remoção do enxofre, já que o volume do gás a ser dessulfurado é bem menor do que o produzido na combustão convencional do carvão e além do mais o enxofre do gás combustível derivado do carvão está presente, principalmente, como H<sub>2</sub>S, e este pode ser mais facilmente removido do que o SO<sub>2</sub> gerado na combustão <sup>(29,50)</sup>.

Em algumas utilizações, é vantajoso realizar-se a dessulfuração em temperaturas acima de  $375^{\circ}\text{C}$ . O gás produzido a altas temperaturas, poderia ser então, utilizado com seu calor sensível, aumentando a eficiência térmica do processo e reduzindo os gastos com equipamentos. Para a dessulfuração em temperaturas acima de  $375^{\circ}\text{C}$ , estão disponíveis quase que exclusivamente os processos de reação com metais e óxidos metálicos. Até o momento, já foram pesquisadas as eficácias do ferro e níquel, assim como dos óxidos de cálcio, magnésio, ferro, alumínio, sódio, bário, manganês, zinco, cobre, molibdênio e outros, e inclusive misturas deles, para utilização sob o ponto de vista teórico ou em escala de laboratório (3,14,40,56,62,69,72,74). Além disso já se tem em grande escala a dessulfuração de gases a quente com o óxido de ferro (31,32,35,51,52,64-67,80) e com óxido de cálcio, calcário calcítico e dolomítico (40,53). Ainda nesta mesma linha tem-se a dessulfuração "in situ" (25,34,45,46,55) (interna), que é potencialmente o mais econômico processo de dessulfuração a quente na conversão de todos os tipos de carvão nacionais em eletricidade dentro dos padrões requeridos pelo meio ambiente, quer seja através da combustão - captura do  $\text{SO}_2$ , quer seja através da gaseificação - captura do  $\text{H}_2\text{S}$ . Na dessulfuração "in situ" ou interna, calcário é adicionado juntamente com o carvão no gaseificador, formam-se o  $\text{CaO}$  (pela ação do calor sobre o calcário e também sobre a matéria mineral do carvão), o  $\text{H}_2\text{S}$  e outros gases sulfurados (pela decomposição térmica da pirita e também pelas reações do carvão); os quais reagem no leito fluidizado formando  $\text{CaS}$ , que é removido com as cinzas (25).

## 2.1 Formas de Enxofre no Carvão

Pela classificação clássica-tradicional, o enxofre do carvão pode ser <sup>(14)</sup>:

- S inorgânico: sulfatos e dissulfatos;
- S orgânico: vinculado a matriz orgânica;

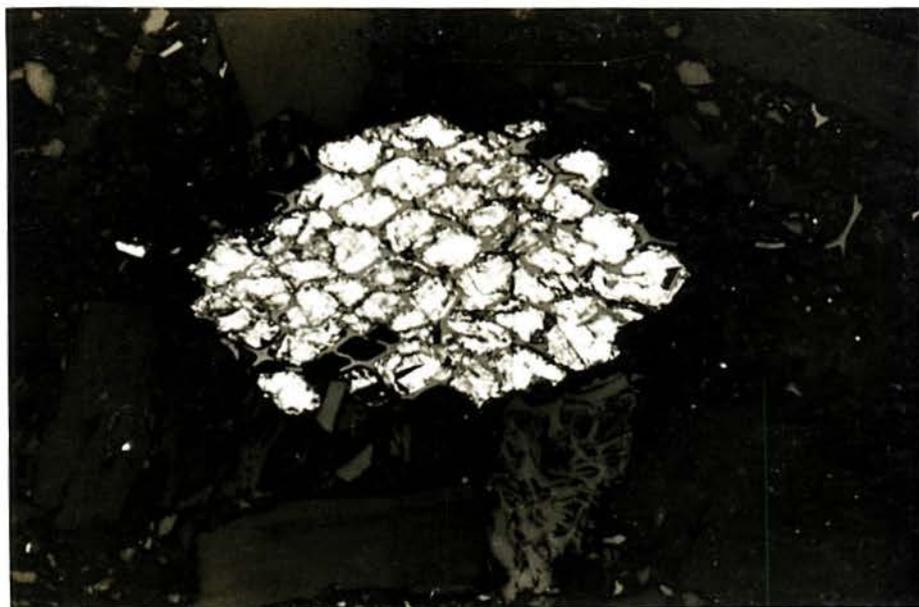
Os diferentes tipos de enxofre presentes no carvão, podem ser classificados pela Norma ASTM <sup>(4)</sup> em:

- S sulfático: aquele que é dissolvido em HCL 2:3 em 30 min;
- S pirítico: aquele que é dissolvido por fervura em HNO<sub>3</sub> 2N em 30 min;
- S orgânico: é obtido por diferença entre o S total e a soma do S pirítico com o S sulfático.

O enxofre total é normalmente determinado pela quantidade de SO<sub>2</sub> evoluído na queima de uma amostra de carvão, e varia normalmente de 0,2 a 11%, ficando na maioria dos carvões entre 1 e 3% <sup>(5,13)</sup>. Nos carvões do Rio Grande do Sul o enxofre total varia de 0,4% no Carvão Charqueadas Camada I:F a 2,6% no Carvão Recreio Camada Superior, sendo que nestes carvões o enxofre pirítico representa 0,2 e 1,4%, o enxofre orgânico 0,2 e 0,6% e o enxofre sulfático 0 e 0,4%, respectivamente <sup>(10)</sup>. Assim sendo a maior parte do enxofre do carvão é o enxofre pirítico, o qual está na forma de FeS<sub>2</sub>, e apresenta-se em duas formas cristalinas <sup>(68)</sup>:

- Forma Cúbica-Pirita: em forma de cristais está em maior quantidade, densidade = 5 (figura 2.1).
- Forma Rombica-Marcasita: embebida na matriz orgânica, densidade= 4,87 (figura 2.2).

FIGURA 2.1 – Carvão Leao R.O.M. Microscopio Petrografico.  
Pirita preenchendo as cavidades da Fusinita.



240 x

Foto cedida pelo Laboratorio de Petrografia Organica da CIENTEC.

FIGURA 2.2 – Carvão Leao R.O.M. Microscopio Petrografico.  
Pirita dispersa na Inertinita.



240 x

Foto cedida pelo Laboratorio de Petrografia Organica da CIENTEC.

A reatividade de ambas é similar<sup>(5)</sup>, embora sejam de origem geológica diferente. Daí considerá-las em conjunto sob o nome de S piritico.

O S sulfático normalmente apresenta-se na forma de  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$  e está disperso na matriz orgânica. Sua quantidade pode ser aumentada em vista da oxidação sofrida pela pirita quando o carvão é exposto ao ar<sup>(68)</sup>.

O S orgânico está difundido na matriz orgânica<sup>(68)</sup> em muito pequena quantidade, incorporado na estrutura carbonosa na forma de compostos heterocíclicos.

A exceção do S orgânico, o enxofre do carvão pode ser separado em parte do material orgânico por técnicas de beneficiamento tipo meios densos, jigues, centrifugação e flotação, já que a matriz carbonosa tem massa específica de 1.200 a 1.500  $\text{Kg/m}^3$  e a maior parte do enxofre (piritico principalmente) tem massa específica em torno 5.000  $\text{Kg/m}^3$  (5).

## 2.2 Composição da Matéria Mineral do Carvão

Examinando-se uma grande quantidade de análises de cinzas de carvão, vê-se que com muito poucas exceções, mais de 95% das cinzas dos carvões são compostas de alumina, sílica, óxido de ferro, óxido de cálcio e magnésio, sendo este último muitas vezes negligenciável. Esta variação percentual de óxidos nos carvões estrangeiros<sup>(69)</sup> pode ser vista na tabela 2.1.

Trabalhando com os resultados das análises das cinzas de carvões, pesquisadores calcularam e reconstituíram o tipo e a quantidade dos minerais presentes nos carvões originais<sup>(60)</sup>. Uma das possíveis composições da matéria mineral é dada na Tabela 2.2.

A matéria mineral do carvão pode ser dividida em três grupos quanto a sua atividade como dessulfurante<sup>(5)</sup>:

- Inertes: quartzo ( $\text{SiO}_2$ );
- Catalisadores: caolinita ( $\text{Al}_2(\text{SiO}_5)(\text{OH})_4$ ), e  
montmorilonita ( $(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ );
- Ativos: pirita ( $\text{FeS}_2$ ),  
pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{FeS}_{1-y}$ ),  
troilita ( $\text{FeS}$ ),  
calcita ( $\text{CaCO}_3$ ),  
dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), e  
siderita ( $\text{FeCO}_3$ ).

No caso da calcita, dolomita e siderita as formas calcinadas (óxidos), também são ativos.

### 2.3 Reações do Enxofre na Conversão do Carvão

Na conversão do carvão o enxofre nele presente pode:

- permanecer no resíduo sólido (não reagir)<sup>(5)</sup>;
- ser retido no resíduo sólido pela ação dessulfurante de certos minerais presentes nos carvões<sup>(6)</sup>;
- evoluir com os voláteis na desvolatilização<sup>(5,17,21,47,77-9)</sup>; ou  
com os produtos gasosos da gaseificação<sup>(5,27,54,56)</sup>, ou da  
combustão<sup>(5,71)</sup>.

TABELA 2.1 – Variação dos Oxidos na Materia Mineral de Carvoes

Oxidos	% Minimo	% Maximo
SiO <sub>2</sub>	15	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	60
CaO	0	55

TABELA 2.2 – Constituintes Inorganicos da Materia Mineral de Carvoes.

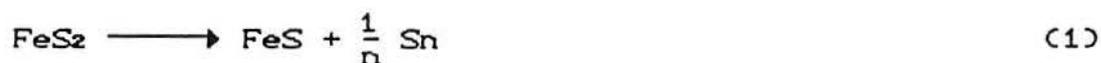
Constituinte	Forma no Carvao
Silicio	Silicatos e areia
Aluminio	Alumina em combinações com areia
Ferro	Sulfetos: pirita e marcasita Oxidos: ferrico e ferroso Carbonatos Silicatos Sulfatos: ferrico e ferroso
Calcio	Oxidos Carbonatos Sulfatos Silicatos
Magnesio	Carbonatos Silicatos
Sodio e Potasio	Carbonatos Silicatos Cloretos
Manganes	Carbonatos Silicatos
Fosforo	Fosfatos
Enxofre (inorganico)	Sulfetos: pirita e marcasita
Outros	Oxidos

Assim as reações do enxofre que podem ocorrer são reações do tipo (70):

- decomposição térmica;
- sólido/sólido, com o carbono;
- gás/sólido, com hidrocarbonetos, H<sub>2</sub> e espécies que contenham oxigênio (O<sub>2</sub>, CO);

como segue:

o FeS<sub>2</sub> se decompõe termicamente de acordo com:



onde n = 2, 6 e 8

e a taxa de reação é grande a 540-600°C. E acima de 1000°C FeS e FeS<sub>2</sub> reagem com o carbono:



e



No ambiente gasoso ao redor dos cristais de FeS<sub>2</sub> ocorrem:

↳ a reação do FeS<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>:



e



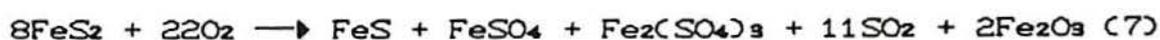
a reação (4) é importante a 500°C e a reação (5) permanece lenta a 800°C.

ii) a reação do CO com o FeS<sub>2</sub>:



a reação (6) é muito lenta abaixo de 800°C.

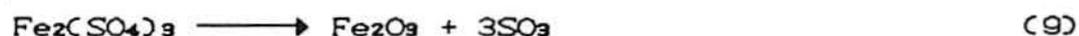
iii) oxidação de FeS<sub>2</sub> e FeS pelo O<sub>2</sub>, onde então é formado:



e



as reações (7) e (8) ocorrem em temperaturas tão baixas quanto 340-400°C, e o Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> formado se decompõe:



a reação (9) já é rápida a 620°C e acima 710°C é muito mais rápida, sendo acelerada na presença de vapor d'água.

Em presença de compostos orgânicos ocorre:



a reação (10) ocorre em temperatura tão baixas quanto 250-300°C.

A reação do  $C_2H_2$  com o  $FeS_2$  a  $300-500^\circ C$  é usada comercialmente para produção de tiofeno. Com  $C_4H_6$  produz-se tiofeno de  $CS_2$ . A baixas temperaturas o S tende a se polimerizar na forma de  $S_2n$ , e os hidrocarbonetos reagem muito pouco com este S polimerizado. Contudo, o S nascente na superfície do  $FeS_2$  reage com os hidrocarbonetos, visto que nunca foi relatado a presença de enxofre elementar como produto volátil na pirólise.

Abaixo de  $700^\circ C$  algum  $FeS_2$  poderia ser reduzido a Fe.

#### 2.4 Reações das Espécies Sulfurosas Formadas

Estas reações são de dois tipos <sup>(70)</sup>:

- reações gás/gás, com  $CO_2$ , com outra espécie sulfurosa;
- reações gás/sólido com carbono, com a matéria mineral.

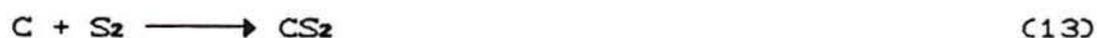
Uma reação importante que ocorre na fase gasosa é com o  $CO_2$  <sup>(5)</sup>;



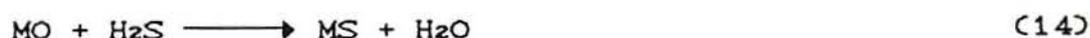
e também a de formação do  $CS_2$ ;



Outra rota para a produção do  $CS_2$  seria a reação com o carbono:



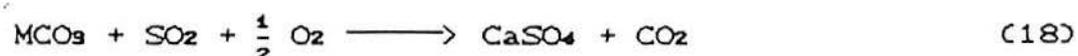
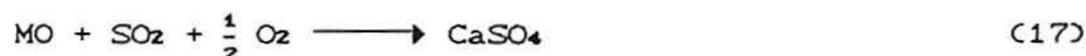
Com os minerais básicos do carvão ( $M = Ca^{+2}$  ou  $Mg^{+2}$  ou  $Fe^{+2}$ ) em atmosfera redutora (gaseificação), as reações mais importantes que ocorrem são:



Apesar de no equilíbrio, pela reação (11), se ter uma relação  $H_2S/COS$  muito grande (em torno de 20), pode existir algum  $COS$  que venha a reagir com os óxidos presentes, pela reação:



Já em atmosfera oxidante (combustão), onde a espécie sulfurosa dominante é o  $SO_2$ , a reação com os minerais básicos leva a produção de sulfatos através das reações<sup>(8,14,18,47,74)</sup>.



## 2.5 Captura do $H_2S$ pelo Calcário

Já em 1962 pesquisadores<sup>(25)</sup> relatavam que o  $H_2S$  reagia com a matéria mineral do carvão. Na década de 70 outros pesquisadores<sup>(48,53)</sup> conceberam processos de dessulfuração baseados na reação entre o  $H_2S$  e dolomita, dolomita semi-calcinada e dolomita calcinada. Também foram feitos estudos para se

estabelecer o quanto de S pode ser fixado no resíduo sólido na conversão do carvão por carbonatos e óxidos de alcalinos e alcalinos terrosos<sup>(5,49,62,68,72,73)</sup>.

A mais favorável reação para fixação do H<sub>2</sub>S pela dolomita é<sup>(24)</sup>:



Porém a formação do CaO para a reação (19) que é obtido pela reação (20):



que somente é promovida a T= 700°C.

A reação entre o H<sub>2</sub>S e o CaCO<sub>3</sub> é possível, portanto, a alta temperatura (≈ 800°C). Contudo, apesar da descarbonatação do MgCO<sub>3</sub> pela reação:



ser completa a 430°C, a reação:



não é promovida nestas mesmas temperaturas (T= 800°C), somente a T ≈ 600°C.

Também pela ação do calor e a mais alta temperatura, pode ocorrer sinterização dos óxidos alcalinos<sup>(6)</sup> ( $M = Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ ):



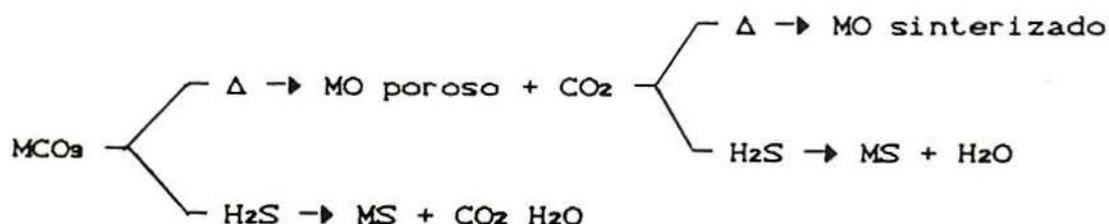
A  $600^{\circ}C$  a reação direta dos carbonatos com o  $H_2S$  ocorre<sup>(5)</sup> ( $M = Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ ):



Porém depois de uma conversão de 5% a 25%, cessa a reação (24) porque a camada de  $CaS$  produzida não é permeável ao  $CO_2$ . Com o aumento da temperatura, a pressão do  $CO_2$  própria da decomposição do carbonato torna-se tão grande, que o grão é quebrado e as reações (19), (22) e (24) recomeçam, e a  $650-800^{\circ}C$  a conversão é completa.

A  $570^{\circ}C$  a taxa de reação dos  $MO$  com  $H_2S$  é quase 5 vezes maior que a dos  $MCO_3$ .

Então as reações (20), (21) e (24) ocorrem em paralelo, bem como as reações (19), (22) e (23), e as reações (19), (22) e (23) são em série com a reação (24). Num esquema simplificado tem-se<sup>(5)</sup> ( $M = Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ ):



## 2.6 Gaseificação com Captura do $H_2S$ pela Adição de Calcário

Poucos trabalhos neste sentido já foram realizados<sup>(25,34,45,46,55)</sup>, porém numa análise a cerca do tipo de leito que permitiria a dessulfuração interna, descarta-se o leito fixo devido a não existência de uma zona em que se tenha  $H_2S$  e MO ou MCOs e também a temperatura adequada, e o leito de arraste pelo pouco tempo de contato e mais alta temperatura<sup>(55)</sup>.

Assim sendo, resta como melhor opção o leito fluidizado que na gaseificação opera em temperaturas homogêneas e adequadas à captura do  $H_2S$  via  $CaO$  ( $T \approx 850^\circ C$ ), que é sem dúvida a reação mais favorável<sup>(5,21,25,70)</sup>.

Justifica-se o uso da dolomita ao invés da calcita, já que a espécie dessulfurante em última análise seria o  $CaO$ , pelo fato de que o  $MgO$ , estando substituindo o  $CaO$  na malha cristalina e não reagindo, deixaria o grão mais poroso o que permitiria a difusão do  $H_2S$  até o  $CaO$  não reagido no interior do grão<sup>(47,53)</sup>. Outra justificativa para o fato da dolomita ser melhor dessulfurante vem do fato de que sendo o  $MgO$  refratário, ele aumentaria a resistência a sinterização, vide reação (23), já que ele é diluente do  $CaO$  que causa esta sinterização<sup>(18)</sup>.

É esperado que com uma relação molar  $Ca/S$  de 0,5 a 2 a dessulfuração seja superior a 85%, já que para relações  $Ca/S$  de 1 a 2 foram obtidos ótimos resultados na combustão fluidizada com adição de calcário<sup>(20)</sup>. Uma melhor performance na gaseificação, prende-se ao fato de que na combustão  $CaSO_4$  é o produto formado

(vide reações 17 e 18), molécula bem maior que a inicial de  $\text{CaCO}_3$ , o que dificultaria a difusão da espécie sulfurosa pela obstrução dos poros do material dessulfurante, o que acarretaria numa menor saturação do mesmo<sup>(27)</sup>. O mesmo ocorre na gaseificação pois aqui é o  $\text{CaS}$  o produto da reação de dessulfuração, molécula bem menor que a de  $\text{CaCO}_3$  e pouco maior que o  $\text{CaO}$ . Outro fato a ser levado em conta é que na combustão sem adição de calcário ~ 90% do enxofre do carvão evolui com os gases e na gaseificação sem adição de calcário apenas 50% do enxofre do carvão é liberado na forma gasosa<sup>(9)</sup>, provavelmente devido ao poder dessulfurante da matéria mineral e das formas de enxofre presentes no carvão, e das espécies sulfuradas formadas nos dois casos.

## CAPITULO 3

### 3 PLANTA BANCADA DE GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO

O equipamento utilizado neste trabalho foi o gaseificador bancada do Processo CIVO GÁS (leito fluidizado), localizado no Campus da Fundação de Ciência e Tecnologia (CIEN TEC) em Cachoeirinha, RS (ver figuras 3.1 a e b). Este gaseificador bancada pode também ser operado com vistas a dessulfuração interna ("in situ") pela simples troca do material a ser processado, ou seja, ao invés do carvão, processa-se carvão com calcário (mistura).

Pelo fluxograma da figura 3.2 vê-se que a planta bancada de gaseificação, em leito fluidizado, é constituído de seis sistemas, quais sejam:

- i) alimentação;
- ii) suprimento de agentes gaseificantes e agentes fluidizantes;
- iii) vaporização de água e aquecimento dos agentes gaseificantes e agentes fluidizantes;
- iv) reação;
- v) limpeza dos gases;
- vi) descarte.

#### 3.1 Sistema de Alimentação

Carvão ou carvão com calcário (mistura) do silo de alimentação é alimentado ao reator no sistema 4, através de transportador de sólidos tipo helicóide sem fim, a uma taxa que é controlada por motor-reductor. Ainda antes de ser admitido no reator, o carvão ou a mistura passa por uma válvula esfera, a qual

FIGURA 3.1.a – Gaseificador Bancada – Civoguinho.  
Vista Direita.



FIGURA 3.1.b – Gaseificador Bancada – Civoguinho.  
Vista Esquerda.



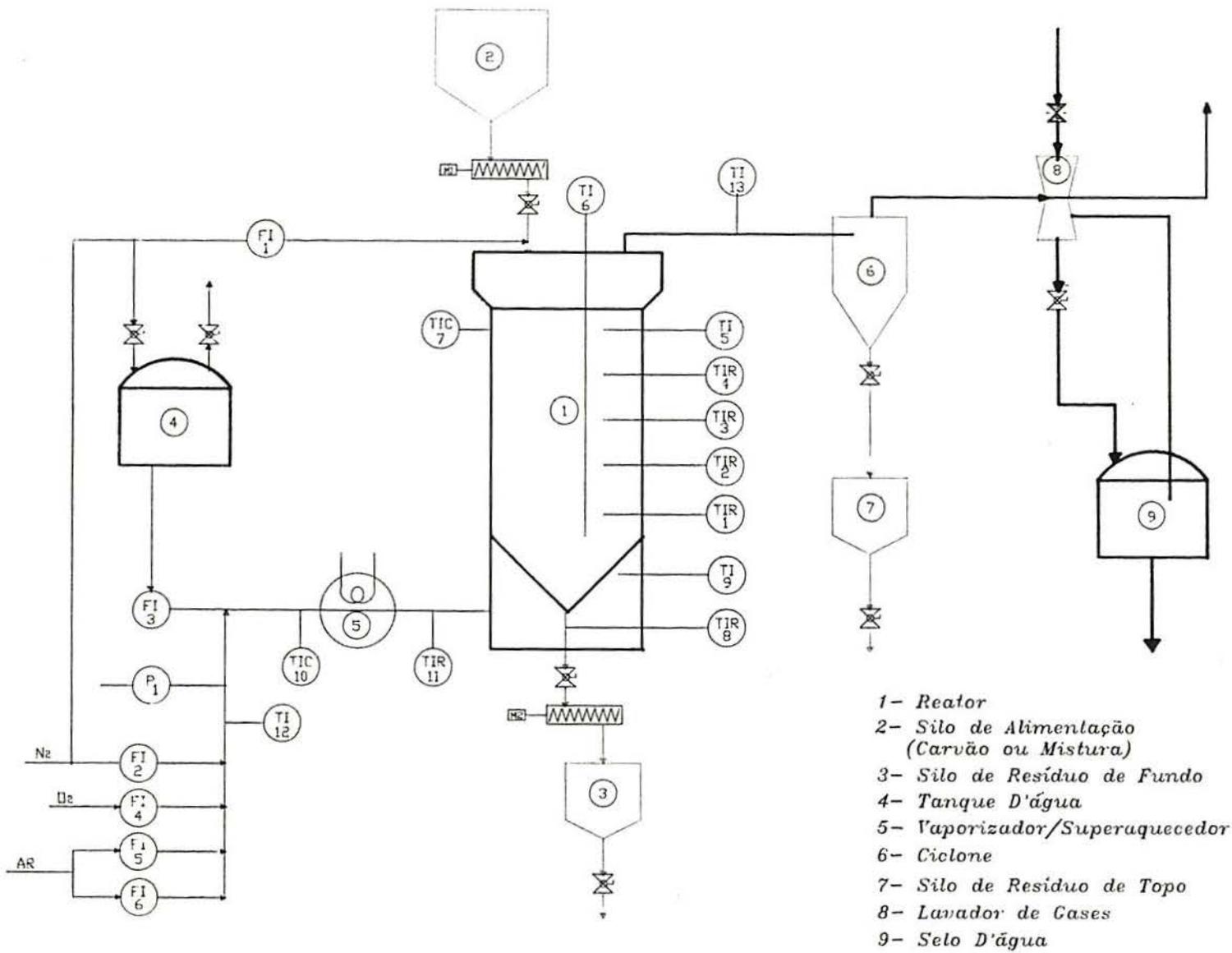


FIGURA 3.2 – Fluxograma Gaseificador Bancada.

permite quando fechada, o enchimento do silo de alimentação, durante a operação da planta, caso isto seja necessário.

### 3.2 Sistema de Suprimento de Agentes Gaseificantes e Agentes Fluidizantes

O nitrogênio para pressurização do tanque de água, proveniente de cilindro ( $N_2$  comercial) entra no sistema por uma linha, a qual é dividida em mais duas linhas. A primeira é a que permite a injeção de nitrogênio no sistema de alimentação, após a válvula esfera para auxiliar a alimentação de carvão ou mistura e cuja vazão é medida por medidor de vazão tipo rotâmetro; a segunda é a que leva para o sistema 3 (de vaporização e superaquecimento) o nitrogênio de fluidização e/ou resfriamento do leito, o qual tem sua vazão medida por medidor de vazão tipo rotâmetro. A água para o tanque de água tem sua vazão medida por medidor de vazão tipo rotâmetro e é, então admitida no sistema 3.

Para a pressurização do tanque de água (durante a operação) é fechada a sua válvula esfera que não possui conexão com o restante da planta e aberta sua outra válvula esfera a qual é conectada a planta. Para despressurização ou para enchimento deste tanque (após a operação), inverte-se a posição de suas válvulas esferas.

O ar necessário à gaseificação que visa a obtenção de gás de baixo poder calorífico (GBPC), é proveniente de compressor, e pode seguir por duas linhas, passando por medidores de vazão tipo rotâmetro, onde tem suas vazões medidas.

Os fluxos dos gases (ar e N<sub>2</sub>) são então unidos num só antes de deixarem este sistema.

A temperatura dos gases é medida por termopar tipo K (cromel-alumel) a qual é indicada no painel de controle. A pressão na linha dos gases é lida em manômetro em "U" em mmHg.

### 3.3 Sistema de Vaporização de Água e Aquecimento dos Agentes Gaseificantes e dos Agentes Fluidizantes

O vaporizador de água é constituído por um tubo de aço inoxidável 304 de dimensões 1,5m de comprimento e diâmetro nominal de 1/2", que é seguido pelo superaquecedor constituído de um tubo em "U" de dimensões 1,5 m de comprimento em cada ramo e diâmetro nominal de 3/4", também em aço inoxidável 304, formando um "S", aqui denominado permutador de calor. A água vinda do sistema 2 (suprimento de agentes gaseificantes e agentes fluidizantes) é injetada dentro do vaporizador por um tubo de 0,01m de diâmetro, o qual atravessa a linha que traz os outros agentes gaseificantes e agentes fluidizantes do sistema 2, num joelho, o que faz com que a água entre no vaporizador no mesmo sentido do fluxo dos gases. Na saída do permutador de calor também chamado vaporizador/superaquecedor, tem-se a linha que conecta o sistema ao reator no sistema 4 (de reação).

O calor fornecido ao sistema é proveniente de resistores elétricos feitos em fio Kanthal A-1, cujo controle é feito automaticamente por controlador de temperatura tipo Pirotec com

auxílio de termopar tipo K, a temperatura é indicada no painel de controle. Para auxílio no controle da vaporização usa-se medir a temperatura dos gases na saída do vaporizador, por termopar tipo K, a qual é indicada no painel e registrada em papel.

### 3.4 Sistema de Reação

É constituído pelo reator, o qual recebe o carvão ou mistura do sistema 1 (de alimentação) pelo topo, os agentes gaseificantes e agentes fluidizantes do sistema 3 (de vaporização e superaquecimento), pela base; os gases e gerados são evoluídos pelo topo, passando ao sistema 5 (de limpeza dos gases) juntamente com os finos; e o resíduo de fundo vai para o sistema 6 (de descarte). O reator é um cilindro de aço inoxidável 304 de 0,15m de diâmetro e 0,5m de comprimento, o qual tem próximo a base um distribuidor constituído por um setor cônico perfurado, por onde entram os gases vindos do sistema 3; e no topo existe uma expansão de 0,25m de diâmetro. A união da expansão ao reator se dá por um setor cônico. A zona de reação (de leito) vai da base do distribuidor até uma altura de aproximadamente 0,4m.

O reator possui um resistor elétrico externo para suprir as perdas que ocorrem acentuadamente em equipamento de pequeno porte como este em questão. Este resistor é controlado automaticamente por um potenciômetro de 3 kW e um termopar tipo K. A monitoração da temperatura é feita por um conjunto de 6 termopares tipo K. Um deles é longitudinal entrando pelo topo (1m de comprimento e espessura = 3mm) os outros 5 (0,3m de comprimento e espessura = 1mm) são axiais e estão colocados de 0,10 em 0,10m a

partir da base do distribuidor , sendo que o localizado a 0,10m da base é tomado como indicador da temperatura de operação.

Tem-se ainda no reator mais dois termopares tipo K; um que indica a temperatura dos gases na entrada do reator e outro que indica a temperatura do resíduo de fundo que deixa o reator, esta ultima temperatura também é registrada.

### 3.5 Sistema de Limpeza dos Gases

Os gases sujos provenientes do reator entram no sistema passando primeiro por um ciclone onde são abatidos os finos . O gás despoeirado na saída do ciclone entra no lavador de gases do tipo "Scrubber", saindo deste, já limpo, para a atmosfera. No ciclone a temperatura dos gases é medida por um termopar tipo K.

Os finos abatidos no ciclone vão ter no silo de finos. Para a remoção dos finos do silo de finos, fecha-se a válvula esfera acima do silo e abre-se a válvula esfera localizada abaixo do silo.

A água limpa (da rede) entra no lavador de gases abrindo-se sua válvula registro, e a água suja deixa o lavador de gases por transborde para o selo d'água, saindo do tanque do selo d'água vai ter no esgoto. A válvula esfera do lavador de gases serve para remoção dos ultra finos de carvão.

### 3.6 Sistema de Descarte do Resíduo de Fundo

A linha que sai da parte inferior do distribuidor central ao reator, traz o resíduo de fundo, o qual é movimentado por transportador de sólidos tipo helicóide sem fim indo ter no silo de resíduo de fundo. Durante a operação a válvula esfera, acima do silo de resíduo de fundo, fica aberta e a válvula esfera abaixo deste silo permanece fechada, pois a retirada de resíduo de fundo é constante. Para a remoção do resíduo de fundo do silo, inverte-se as posições destas duas válvulas.

## CAPITULO 4

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Carvão

Em todos os testes de gaseificação fluidizada de carvão com vistas ao estudo da dessulfuração interna, foi utilizado Carvão da Mina do Leão (Butiá, RS) identificado como CE 4700, fornecido pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM), que o obtém por beneficiamento do Carvão da Mina do Leão R.O.M., em lavador tipo Jigue. A especificação do Carvão Leão CE 4700 é:

- Teor de cinzas: 35% b.s.;
- Poder Calorífico: 4700 kCal/kg;
- Granulometria: < 2".

A amostra do Carvão Leão CE 4700 recebida da CRM foi preparada no Sistema de Preparação de Materias-Primas do Departamento de Engenharia de Processos da Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), situado no Campus de Cachoeirinha (ver figura 4.1), na faixa granulométrica  $-0,841 +0,210\text{mm}$ . A análise característica do Carvão Leão assim obtido, encontra-se na tabela 4.1 e na tabela 4.2 sua análise granulométrica.

A medida experimental à frio da velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ) do resíduo de fundo do gaseificador, peneirado na faixa granulométrica  $-0,841 +0,210\text{mm}$ , levou ao valor de  $0,098\text{m/s}$ .

### 4.2 Calcário

O calcário utilizado na maioria dos testes de

FIGURA 4.1 – Sistema de Preparação de Carvão.

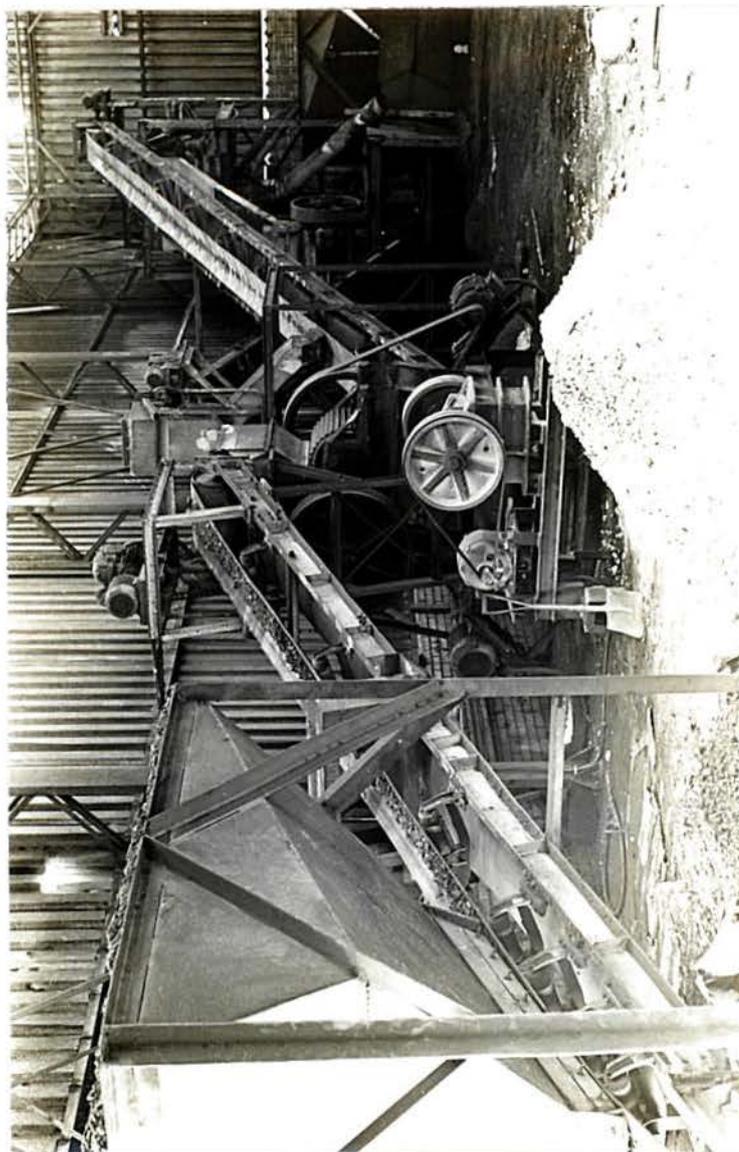


TABELA 4.1 – Analise Caracteristica do Carvao Leao CE 4700,  
Granulometria -0,84 +0,21mm.

Imediata		Elementar	
Umidade Higroscopica, %	9,5	Carbono, % b.s.	54,2
Materias Volateis, % b.s.	28,6	Hidrogenio,, % b.s.	2,7
Cinzas, % b.s.	33,0	Nitrogenio, % b.s.	0,9
Carbono Fixo, % b.s.	38,4	Enxofre, % b.s.	0,6
		Oxigenio+Outros, % b.s.	8,6
Poder Calorifico Superior, b.s., J/g		20.760	
Densidade "Bulk", Kg/m3		0,60	
Densidade Real, Kg/m3		1,85	

TABELA 4.2 – Analise Granulometrica do Carvao Leao CE 4700,  
Granulometria -0,84 +0,21mm.

Malha, mm	# Tyler	Retido, %
0,84	20	-
0,595	28	32,3
0,42	35	34,9
0,354	48	16,0
0,21	65	16,8

gaseificação/dessulfuração, foi o Calcário RB 20 (Rincão Bonito - Amostra 20), fornecido pela Empresa Inducal (Caçapava do Sul, RS), na faixa granulométrica  $<1,68\text{mm}$  (análise granulométrica na tabela 4.3). Nos últimos três testes da 2.<sup>a</sup> etapa foi utilizado Calcário RB 16 (Rincão Bonito - Amostra 16), também fornecido pela Inducal. Análises características destas duas amostras de calcário RB podem ser encontradas nas tabelas 4.4 e 4.5.

A fim de se ter compatibilidade entre o carvão e o calcário em termos de fluidodinâmica à quente, escolheu-se a faixa granulométrica  $-0,5 +0,177\text{mm}$ , para os dois calcários (ver no apêndice A detalhes do estudo para determinação do diâmetro médio das partículas ( $\bar{d}_p$ ) do calcário a fim de que este fosse compatível fluidodinamicamente com o carvão utilizado).

Para obtenção da fração desejada, os calcários RB 16 e RB 20 como recebidos foram peneirados em equipamento de laboratório (peneiras quadradas de  $0,5 \times 0,5\text{m}$ ), descartando-se as frações  $>0,5\text{mm}$  e  $< 0,177 \text{ mm}$ . Análises características dos calcários RB 20 e RB 16 assim constituídos podem ser vistas nas tabelas 4.4 e 4.5 respectivamente.

A medida experimental à frio da velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ) do calcário calcinado, peneirado na faixa granulométrica  $-0,5 +0,177\text{mm}$ , ficou em  $0,099 \text{ m/s}$

#### 4.3 Mistura Carvão/Calcário

Por serem os valores da  $U_{mf}$  praticamente iguais para os dois

TABELA 4.3 – Analise Granulometrica do Calcario RB, -1,68mm.

Malha, mm	# Tyler	Retido, %
0,84	20	30,0
0,5	32	17,0
0,354	48	11,8
0,21	65	7,0
0,177	80	5,0
0,149	100	2,1
< 0,149	fundo	27,1

TABELA 4.4 – Analise Caracteristica do Calcario RB 16,  
Granulometria -0,5 +0,177mm.

CaO, % b.s.	29,6	Perda ao Fogo, %	40,5
MgO, % b.s.	19,3	Densidade "Bulk", Kg/m3	0,9
R2O3, % b.s.	1,2	Densidade Real, Kg/m3	2,8
Insolueis, % b.s.	14,6		

TABELA 4.5 – Analise Caracteristica do Calcario RB 20,  
Granulometria -0,5 +0,177mm.

CaO, % b.s.	35,3	Perda ao Fogo, %	33,0
MgO, % b.s.	6,9	Densidade "Bulk", Kg/m3	0,9
R2O3, % b.s.	4,7	Densidade Real, Kg/m3	2,8
Insolueis, % b.s.	22,2		

materiais quando dentro do gaseificador, ou seja, a do carvão Leão desgaseificado e a do calcário RB calcinado (ver figuras 4.4 e 4.6), fica garantida uma menor segregação do material dessulfurante no leito de reação.

Como as densidades reais e os  $\bar{d}_p$  os dois materiais são bastante diferentes foi necessário muito cuidado na composição das misturas para assegurar a homogeneidade das mesmas e evitar ao máximo a segregação também no silo de alimentação. Para composição das misturas a 5, 10 e 15% (em peso) de calcário, os materiais foram pesados previamente e colocados em camadas dentro de cilindros com tampa (0,25 m<sup>3</sup> de capacidade), que após fechados foram rolados a fim de promover-se a homogeneização. Outra preocupação no sentido de evitar segregação no silo de alimentação foi quanto as quantidades preparadas de cada vez, as quais eram suficientes apenas para um único teste.

#### 4.4 Método de Operação da Planta bancada de Gaseificação em Leito Fluidizado

As operações da planta bancada de gaseificação foram feitas na sua grande maioria (2 exceções - testes mais longos) durante o horário de expediente do Campus da CIENTEC, ou seja, entre 8h30min e 16h30min.

Para a partida do gaseificador é necessário primeiro que se proceda o aquecimento do reator e do vaporizador/superaquecedor, o que é feito por meio de resistores externos, os quais são usados durante a operação para suprir as perdas térmicas do reator e

para vaporização da água e superaquecimento dos gases. Também é usado combustão parcial do leito para que a temperatura de reação desejada seja atingida e então se inicia a gaseificação.

A seguir descreve-se o procedimento adotado em cada operação.

9h - Colocar entre 880 e 920°C como temperatura de controle do resistor do reator para que se obtenha depois da estabilização das temperaturas entre 850 e 950°C dentro do reator. Em seguida ligar o resistor do reator, ajustando a corrente para obter-se 2,2 kW no indicador de potência do reator no painel de controle da Planta. Colocar carvão ou mistura no silo de alimentação, pesando-o antes.

11h - Colocar 350°C como temperatura de controle do resistor do vaporizador/superaquecedor, ligando em seguida o resistor com potência de 9 kW.

13h - Aumentar em 20 a 50°C a temperatura de controle do resistor do reator e para 450°C a temperatura de controle do resistor do vaporizador/superaquecedor. Ligar a vazão do N<sub>2</sub> da alimentação em 3-5 l/min e a vazão do ar de processo a 50 l/min. Abrir a tampa de alimentação no topo do reator e colocar o material do leito (2-3 kg de resíduo de fundo). Fechar a tampa de alimentação e aumentar a vazão de ar de processo para 100 l/min. Quando a temperatura do termopar, que indica a temperatura de operação (TIR-2), for igual a temperatura anterior a colocação das vazões e leito, ligar a taxa de alimentação no valor desejado (3 a 5 kg/h de carvão ou mistura) e a taxa de descarte de resíduo sólido no valor calculado (levando-se em conta a temperatura, as vazões e em

conseqüência destas a conversão do combustível e o arraste de finos pelos gases que deixam o reator). Depois deve-se esperar a estabilização da temperatura do termopar TIR-2 no valor requerido. Caso haja algum descontrole na temperatura proceder pequenos ajustes na temperatura de controle do reator, na vazão de ar (procurando manter a mesma velocidade pela adição de nitrogênio de resfriamento), nas taxas de alimentação e descarte.

- Começar a preencher a Planilha de Operação.

14h - Aumentar a temperatura de controle do vaporizador/super-aquecedor para  $550^{\circ}\text{C}$ . Ligar a vazão de água no valor requerido pela taxa de alimentação (0,35 kg de vapor/kg de carvão). Controlar a vazão de ar do processo, taxas de alimentação e descarte, corrente nos resistores afim de ser mantida a temperatura de operação o mais constante possível. Nesta hora tomar o primeiro perfil de temperatura. Os perfis seguintes serão tomados a cada 15 min., até o final da operação. Sempre que se fizer alguma correção ou ocorrer algum problema anotar nas folhas que acompanham a Planilha de Operação. Cuidar durante o restante da operação a temperatura do termopar TIR-11, caso ela seja inferior a  $250^{\circ}\text{C}$  usar potência de 12 kW no vaporizador/super-aquecedor para evitar acúmulo de água no vaporizador.

15h - Nesta hora o equipamento deve estar em regime, portanto é hora de esvaziar os silos de resíduo de fundo e de resíduo de topo, pesando-os. Começar a coletar amostras de gases para análise de  $\text{H}_2\text{S}$  (Bureta de Tutwiller) de 15 em 15 min (mínimo 4) e outros gases (cromatografia em fase gasosa) de 30 em 30 min (mínimo 2).

16h - Desligar a alimentação e os resistores. Trocar os agentes gaseificantes (ar de processo e vapor) por N<sub>2</sub> de resfriamento (vazão = 70 l/min). Desligar N<sub>2</sub> da alimentação. Aumentar taxa de descarte para o máximo (4000 rpm no tacômetro do painel de controle). Quando a temperatura do termopar TIR-2 estiver abaixo de 750°C, diminuir a vazão do N<sub>2</sub> de resfriamento para 30 l/min e quando terminar a retirada do leito, desligá-lo. Antes da retirada do leito esvaziar o silo de resíduo de fundo, pesando os sólidos. Esvaziar também o silo de resíduo de topo, pesando os sólidos. Pesar os sólidos do leito final e do silo de alimentação. Coletar uma amostra representativa do resíduo de fundo ou do leito final e do resíduo de topo. No dia seguinte:

- Verificar se realmente todo o leito foi removido, se não houve entupimento na saída dos gases, acúmulo de água no vaporizador e retorno de água do vaporizador pela linha de entrada dos gases no vaporizador/superaquecedor;
- Esvaziar o silo de alimentação, pesando os sólidos e tomando uma amostra representativa.
- Medir a densidade "bulk" do leito final;
- Analisar Umidade, Cinzas,  $S_{total}$  e  $Ca_{total}$  nas três amostras sólidas coletadas;
- Limpar o equipamento e preparar nova operação;

#### 4.5 Análises Químicas

As matérias-primas foram analisadas para caracterização química como segue: a análise imediata do carvão foi feita de acordo com o Boletim n.º52 do ITERS, a análise elementar do carvão (menos enxofre) pela norma NBR 8631, o poder calorífico do

carvão pela norma NBR 8628 e o enxofre total do carvão pelo método Eschka (norma NBR 8294) e as formas de enxofre pela norma ISO 157/75; e o calcário foi analisado pelo método CIENTEC, o qual é baseado na norma ASTM 025/72. Todas estas análises são rotineiras na CIENTEC.

A cada dia, no carvão ou na mistura e nos resíduos da gaseificação de um dos dois primeiros, foram feitas as seguintes análises: - umidade e cinzas; - enxofre total e cálcio total (com exceção dos carvões da 1.<sup>a</sup> etapa). A umidade e cinzas, enxofre total como descrito acima, cálcio total pelo método de espectrofotometria de absorção atômica (CIENTEC) ou de espectrometria de raio-X fluorescente (UFRGS). Como análises de enxofre total e cálcio total em mistura carvão/calcário nunca tinham sido feitas na CIENTEC foi necessário o preparo de misturas de carvão e calcário previamente analisados para se ter certeza de que os métodos empregados (Eschka para enxofre total e absorção atômica para cálcio total) seriam corretos também para as misturas. A diferença entre o valor calculado e o valor da análise não ultrapassou em nenhum caso 10%, o que é considerado bom quando se comparam resultados analíticos diferentes levando-se em conta as concentrações e métodos em questão. A partir destes bons resultados passou-se a utilizar os métodos também para os resíduos da gaseificação.

Formas de enxofre foram analisadas em amostras de carvão e numa mistura carvão/calcário, como é previsto na norma ISO 157/75, aqui utilizada e nas similares (ABNT, ASTM, Britânica, etc.). Nos resíduos de gaseificação de carvão existe a

possibilidade de ocorrência entre outros compostos de sulfeto de ferro FeS e nos resíduos da gaseificação de mistura carvão/calcário além deste sulfeto, tem-se a certeza da existência de outro, que é o CaS, objeto desta técnica de dessulfuração. Estas formas de enxofre (FeS, CaS) só podem ser analisados por outras técnicas<sup>(11,24,28-30,37,42,50)</sup>. Para verificação da existência do FeS usou-se o método do Efeito Mossbauer que analisa formas de ferro (método seletivo para ferro) e para quantificar o CaS usou-se um método indireto baseado na decomposição do CaS em água com evolução de H<sub>2</sub>S, ou seja: analisou-se enxofre total em amostras de mistura e em seus dois resíduos, antes e depois das mesmas serem tratadas com água quente, e por diferença do antes e o depois tem-se o CaS (levou-se em conta que as outras formas de enxofre que poderiam ocorrer são muito pouco solúveis em água).

Para a análise dos gases que evoluem pelo topo do gaseificador (com exceção de H<sub>2</sub>S) foi utilizado cromatógrafo em fase gasosa equipado com detector condutividade térmica e colunas recheadas com Porapak-N (usada para analisar H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) e peneira molecular (usada para analisar H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO), ambas de 3mm x 4,5m e granulometria de -0,175mm + 0,125mm. Condições:

- Temperatura do detector: 210°C
- Temperatura da coluna : 70°C
- Temperatura do injetor: 50°C
- Vazão do gás de arraste (H<sub>2</sub>): 40 ml/min.

Como o gás de arraste é o H<sub>2</sub>, o mesmo é determinado por diferença e comprovado pela troca do gás de arraste para N<sub>2</sub> na coluna de peneira molecular.

A análise mais importante num estudo de dessulfuração de gás de carvão é a análise do  $H_2S$ , e como ela nunca tinha sido feita na CIENTEC, foi necessário que se fizesse uma pesquisa bibliográfica (7,12,16,33,36,41,44,59, 60, 75) sobre o assunto, e com base neste levantamento bibliográfico, selecionou-se os seguintes métodos para estudo:

- via úmida (analisa sulfeto): - potenciometria e calorimetria;
- via gasosa (como  $H_2S$ ): - cromatografia e bureta de Tutwiller.

Os métodos via úmida são usados principalmente para análise de efluentes líquidos de lavador de gases.

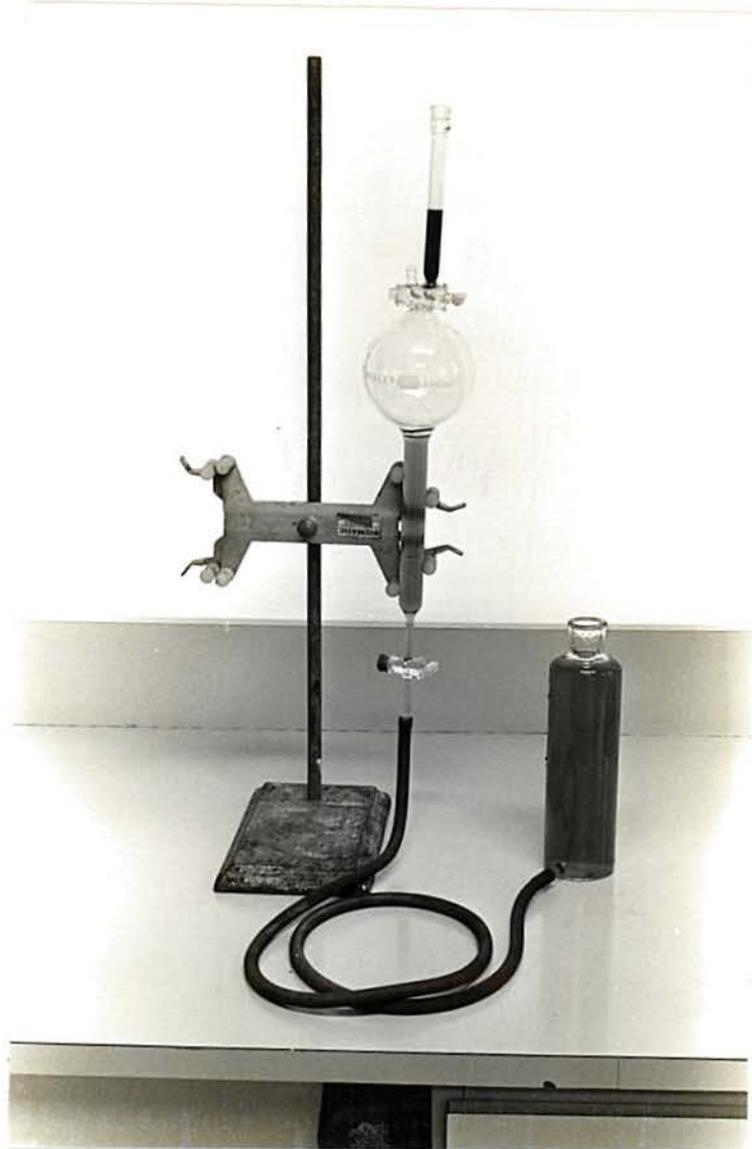
Pela bibliografia o método cromatográfico é o de maior precisão e exatidão, porém exige equipamento específico para enxofre (colunas seletivas, temperaturas criogênicas e detector de condutividade térmica, ou colunas seletivas e detector fotométrico de chama), não disponível na região (UFRGS, CIENTEC).

O método para análise do  $H_2S$ , aqui utilizado, foi o da Bureta de Tutwiller (ver na figura 4.2 fotografia da bureta), abaixo descrito:

#### 4.5.1 Bureta de Tutwiler (75)

Consiste na titulação de uma amostra gasosa de volume fixo (bureta de 100 ou 500 ml) diretamente com solução de iodo e usando-se amido como indicador.

FIGURA 4.2 – Bureta de Tutwiler.



Por este método foram analisadas amostras de gases de gaseificação com concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  na faixa de 100 a 2000 ppm, também foi analisada amostra de mistura gasosa de nitrogênio e  $\text{H}_2\text{S}$  a 4.000 e 20.000 ppm. Quando analisou-se padrão certificado de  $\text{H}_2\text{S}$  a 0,43% em nitrogênio obteve-se por este método 0,43%.

Cabe ainda salientar que os métodos desenvolvidos para análise de  $\text{H}_2\text{S}$  em corrente gasosas são em sua maioria para concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ , acima de 20.000 ppm (2%) que são as normalmente encontradas em processos químicos (petroquímica).

#### 4.6 Determinação da Densidade de Carga ("bulk") e Densidade Real

Devido a serem pequenas (baixa granulometria) as partículas dos materiais e também serem pequenas as quantidades utilizadas (2 a 10 kg) não foi possível determinarem-se as densidades de carga ("bulk") pela norma NBR 8630 ou similares (ASTM, ISO) que tratam deste assunto. Para solucionar o problema usou-se o equipamento mostrado na figura 4.3 a, b e c, o qual foi construído na CIENTEC para esta finalidade já a algum tempo. Este equipamento é constituído de um silo, onde é colocado o material sólido que se quer determinar a densidade de carga ("bulk"), e que possui uma válvula esfera na parte inferior, por onde é descarregado o material, o qual vai ter num recipiente de volume conhecido, cujo formato e volume são compatíveis com o reator onde o material vai ser ou foi processado. Quando o recipiente fica cheio, fecha-se a válvula do silo, passa-se uma régua para retirar o material que ficou acima da boca do recipiente, tomando cuidado para não compactar o material, e depois pesa-se o conjunto e calcula-se a

FIGURA 4.3.a – Determinação da Densidade de Carregamento.

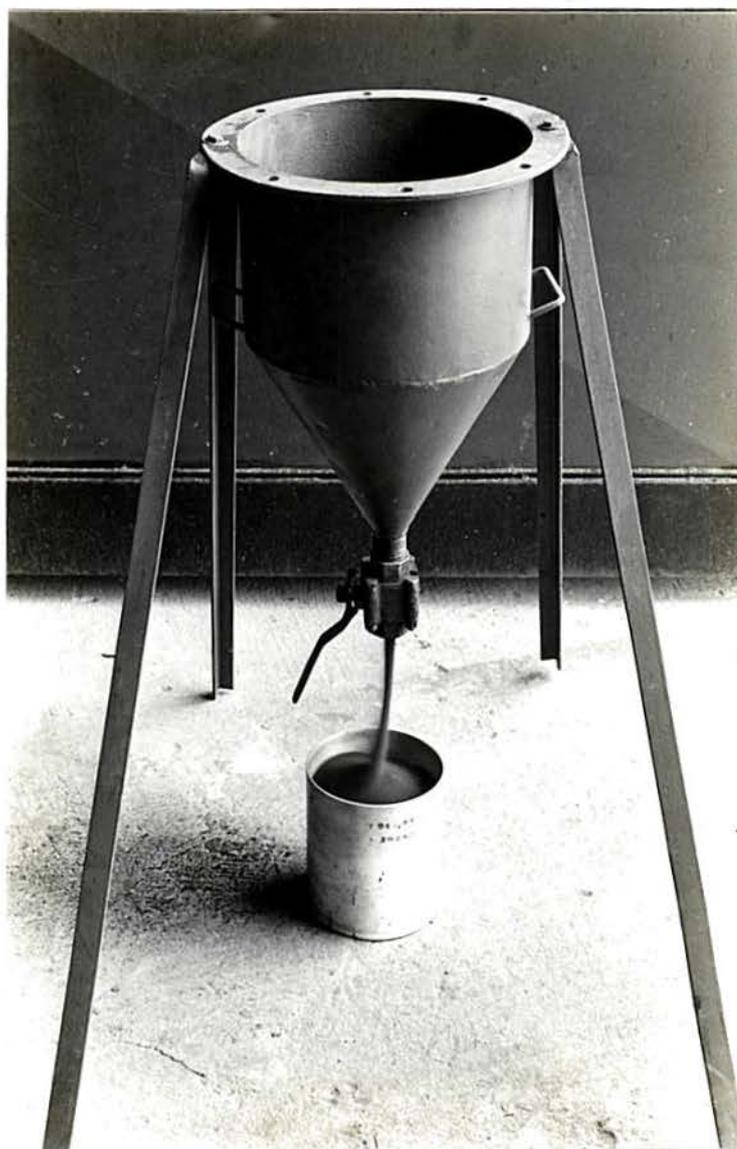


FIGURA 4.3.b – Determinação da Densidade de Carregamento.

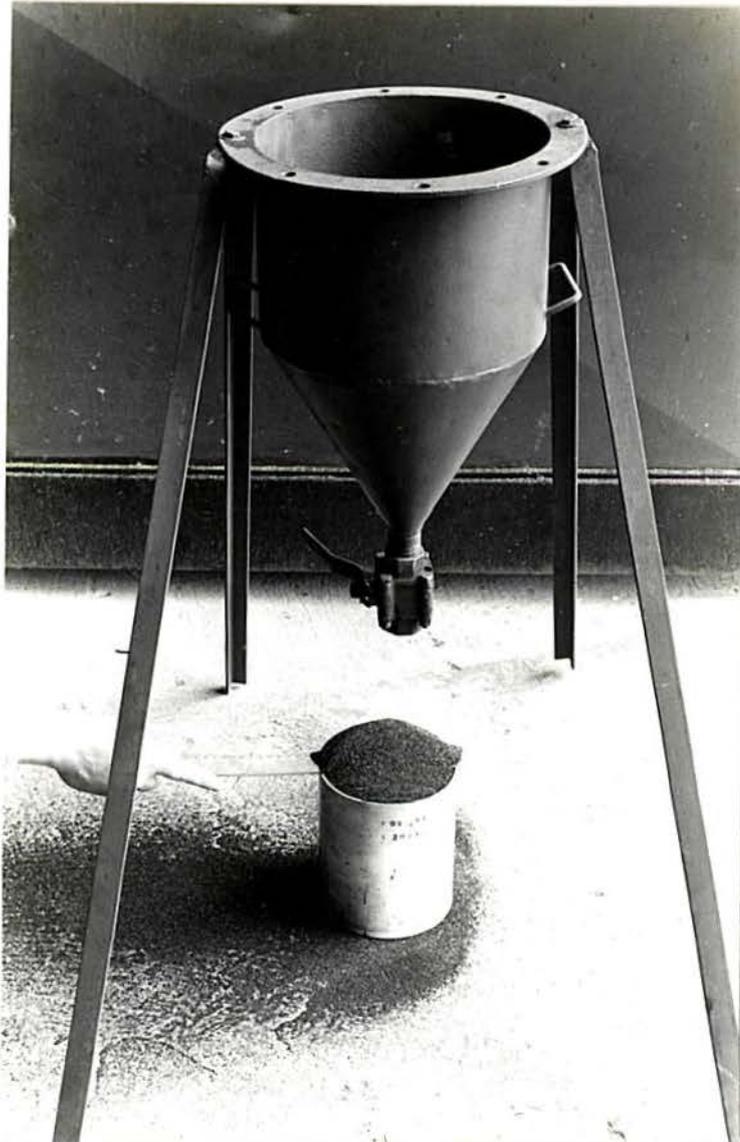


FIGURA 4.3.c – Determinação da Densidade de Carregamento.



densidade "bulk" pela expressão abaixo:

$$d_{\text{bulk}} = \frac{m(\text{recipiente} + \text{material}) - m(\text{recipiente})}{v(\text{recipiente})}$$

onde: m = massa;

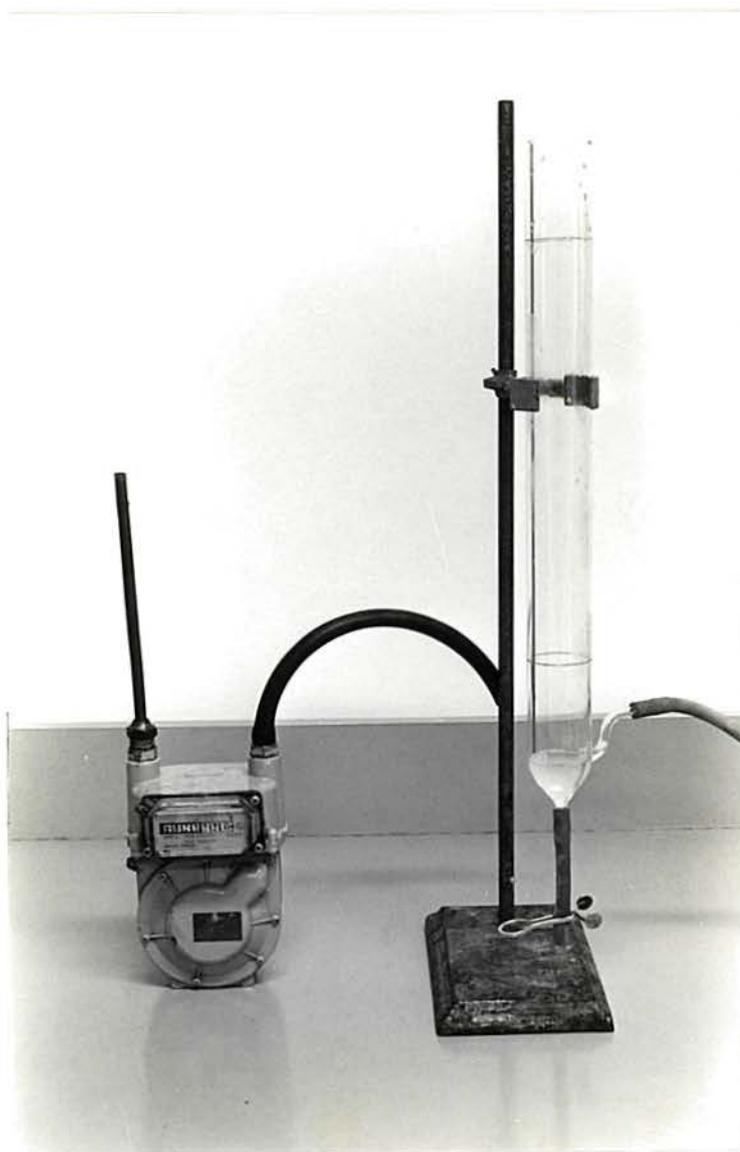
v = volume.

Já as densidades reais foram determinadas pelo método CIENTEC L-025, que é baseado na ABNT (MB-28) e concordante com a norma ASTM D167.

#### 4.7 Calibração de Medidor de Vazão Tipo Rotâmetro

Foram consultadas as normas da ASTM e da ABNT. A norma do ASTM D3195-73 é de difícil aplicação já que requer um gasômetro ou um medidor de gás tipo "wet test meter". Na norma da ABNT nada foi encontrado. Assim foi dado como solução a calibração com uso de medidor totalizador de volume de gás tipo LAO MGP-2 que por não terem perda de carga significativa e não necessitarem de fator de correção para os gases aqui utilizado (o LAO MGP-2 é usado para medir o consumo de GLP de apartamentos em prédios residenciais com sistema de gás central), foi considerado excelente. Quando comparadas as calibração feitas com o medidor LAO MGP-2 e com o bolhometro (que é considerado medidor ideal e é utilizado em cromatógrafos) as diferenças foram inferiores a 2% que é o erro permitido, pelos fabricantes, para medidor de vazão tipo rotâmetro (ver figura 4.4).

FIGURA 4.4 – Medidor Totalizador de Volume (MG-P 2) e Bolhometro.



**CAPITULO 5**

## 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O plano experimental deste trabalho teve por objetivo maior o estudo do comportamento do enxofre presente no carvão, durante sua gaseificação, sem e com adição de dessulfurante sólido - no caso o calcário. Para que este objetivo fosse atingido, utilizou-se a planta bancada do Processo CIVO GÁS da CIEN TEC, que foi operada com ar/vapor d'água em 3 etapas de testes, quais sejam:

i) sem adição de calcário, para coleta de dados de evolução de enxofre como  $H_2S$  e retenção de enxofre no resíduo de fundo, e em alguns testes também no resíduo de topo (finos), variando-se a temperatura de operação de 850 a 950°C (1125 a 1225K). (18 testes)

ii) com adição de calcário para obter-se uma relação molar Ca calcário/S carvão (Ca/S) igual a 3 (10% (p/p) calcário e 90% (p/p) carvão = mistura 9:1) para coleta de dados de evolução de enxofre como  $H_2S$  e retenção de enxofre no resíduo de fundo e finos (resíduo de topo), variando-se a temperatura de 850 a 950°C. (16 testes)

iii) na temperatura de 900°C (1175K), sem retirada de fundo, para coleta de dados de evolução de enxofre como  $H_2S$  e retenção de enxofre no leito final e nos finos, variando-se o percentual de calcário na mistura (0, 5, 10 e 15% (p/p)), para se ter uma relação molar Ca/S de 0 a 4,5, e assim obter-se a relação molar Ca/S ótima. (20 testes)

A fim de poderem ser comparados os resultados, foi necessário

que os mesmos estivessem numa mesma base. Para isto foram calculadas as evoluções % de enxofre como  $H_2S$  e as retenções % de enxofre nos resíduos sólidos da seguinte maneira:

$$\text{Evolução \% S como } H_2S = 100 \frac{S_e}{S_a}$$

onde:  $S_a$  = enxofre alimentado com o carvão ou com a mistura, g/h

$S_e$  = enxofre evoluído com os gases, g/h

$$\text{Retenção \% S nos Resíduos} = 100 \frac{(\text{CZ alimentada} * S \text{ retirado})}{(\text{CZ retirada} * S \text{ alimentado})}$$

onde: CZ = cinzas do carvão ou da mistura, % b.s.

S = enxofre do carvão ou da mistura, % b.s.

### 5.1 ETAPA 1: 0 % de Calcário

Nesta etapa foram realizados 18 testes, sendo que um deles foi mais longo e nele foram coletados 3 pontos/teste ao invés de 1 (como nos demais). Nos 14 primeiros testes não foi coletada amostra de finos (resíduo de topo), sendo assim para eles não foi possível se fazer balanço global do enxofre nos sólidos.

As condições experimentais, em que foram realizados os 18 testes desta etapa podem ser encontradas na tabela 5.1.

O percentual volumétrico de  $H_2S$  nos gases que evoluem pelo topo do reator, teste sem adição de calcário, situou-se em torno de 1100 ppm (ver tabela 5.2). A evolução de enxofre como  $H_2S$ , como pode ser visto também na tabela 5.2, variou de 30 a 60 %.

TABELA 5.1 – Condições Experimentais.  
1a. Etapa: 0% Calcário.

	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10
Temperatura °C	860	855	870	865	905	875	910	920	885	885
Carvão Kg/h	4,889	5,142	5,287	5,106	5,197	5,287	5,106	5,197	5,197	5,197
Vapor Kg/h	1,736	1,736	1,736	1,736	1,736	1,640	1,736	1,832	1,544	1,736
Ar Kg/h	6,391	6,475	6,306	6,983	6,983	6,475	6,983	6,729	6,983	6,729
O2 % vol.	15,1	15,1	15,2	15,7	15,7	15,4	15,6	15,5	16,1	15,8
Vapor /Carvão	0,36	0,34	0,33	0,34	0,33	0,31	0,34	0,35	0,30	0,33
Vapor % vol.	30,2	29,9	29,8	27,5	27,5	28,5	27,6	28,4	25,4	27,1
H/D (*)	-	2,0	2,2	-	1,4	1,8	1,1	1,3	1,8	2,2
	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15	1.16	1.17	1.18a	1.18b	1.18c
Temperatura °C	940	895	920	920	945	900	890	895	895	900
Carvão Kg/h	5,577	5,468	5,468	5,468	5,468	5,468	5,468	5,468	5,468	5,468
Vapor Kg/h	1,832	1,736	1,736	1,736	1,736	1,736	1,736	1,736	1,784	1,832
Ar Kg/h	5,968	6,983	6,983	6,983	6,672	6,983	6,983	6,983	6,983	6,983
O2 % vol.	14,8	15,6	15,7	15,8	15,6	15,6	15,4	15,4	15,5	15,5
Vapor /Carvão	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,33	0,33
Vapor % vol.	31,4	27,9	27,4	26,8	27,7	27,6	28,5	28,6	28,4	28,3
H/D (*)	-	1,9	1,9	1,8	-	2,1	2,0	-	-	1,8

(\*): Altura do Leito Fixo/Diâmetro do Reator.

TABELA 5.2 – Evolução de Enxofre como H<sub>2</sub>S.  
1a. Etapa: 0% Calcario.

	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10
Temperatura °C	860	855	870	865	905	875	910	920	885	885
N <sub>2</sub> saída % vol.	–	54,9	54,0	53,5	54,4	55,3	–	50,8	53,2	50,8
H <sub>2</sub> S % vol.	0,19	0,11	0,16	0,13	0,14	0,12	0,10	0,08	0,09	0,09
N <sub>2</sub> l/min	73,5	74,2	74,5	82,6	83,4	75,1	84,8	81,7	84,9	87,0
Vazão total l/min	–	135,2	138,0	154,3	153,3	135,7	–	160,9	159,5	171,3
Gas gerado l/min	–	61,0	63,5	71,8	69,9	60,7	–	79,1	74,6	84,3
H <sub>2</sub> S ml/min	–	149	221	201	215	163	–	129	144	154
S entrada % b.s.	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
S alimentado g/h	36,7	29,8	30,7	31,7	30,1	33,3	31,7	30,1	30,1	30,1
S evoluído g/h	–	12,0	17,8	16,2	17,3	13,1	–	10,4	11,6	12,4
Evolução % S	–	40,2	58,1	51,1	57,4	39,5	–	34,5	38,4	41,3
	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15	1.16	1.17	1.18a	1.18b	1.18c
Temperatura °C	940	895	920	920	945	900	890	895	895	900
N <sub>2</sub> saída % vol.	50,9	–	51,3	54,0	50,5	–	–	53,4	51,2	50,8
H <sub>2</sub> S % vol.	0,11	–	0,08	0,09	0,08	0,10	0,06	0,07	0,09	0,05
N <sub>2</sub> l/min	75,2	82,9	85,7	88,3	82,8	86,4	83,5	82,8	83,4	83,6
Vazão total l/min	147,8	–	167,1	163,4	163,9	–	–	155,0	162,8	164,6
Gas gerado l/min	72,6	–	81,4	75,1	81,1	–	–	72,3	79,5	81,0
H <sub>2</sub> S ml/min	163	–	134	147	131	–	–	109	147	82
S entrada % b.s.	0,6	0,6	0,6	0,7	0,5	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5
S alimentado g/h	32,3	31,7	32,8	39,9	26,2	37,2	33,4	29,0	29,0	29,0
S evoluído g/h	13,1	–	10,8	11,9	10,6	–	–	8,8	11,8	6,6
Evolução % S	40,5	–	32,9	29,7	40,3	–	–	30,2	40,8	22,9

Pela tabela 5.3 vê-se que a retenção de enxofre no resíduo de fundo (cinzas de fundo) variou de 40 a 60%, e a retenção de enxofre nos finos (cinzas de topo ou volantes) variou de 35 a 45%, sendo que nos finos só pode ser calculada para os últimos quatro testes. Assim sendo só nestes últimos testes é que se tem a retenção de enxofre nos sólidos, a qual variou de 40 a 50%.

## 5.2 ETAPA 2: 10 % de Calcário

Para esta etapa foram feitos 16 testes, e foram coletadas amostras de resíduo de fundo e de resíduo de topo, e portanto, foi possível realizar-se balanço global de enxofre nos sólidos, em todos os testes desta etapa.

A tabela 5.4 apresenta as condições experimentais em que foram realizados os 16 testes desta etapa.

A tabela 5.5 mostra que o percentual volumétrico de  $H_2S$  nos gases evoluídos pelo topo do reator nestes testes com 10% (p/p) de calcário na mistura processada ( $Ca/S = 3$ ), situou-se entre 150 e 300 ppm, a exceção de dois testes que ficaram em 430 e 600 ppm. Esta mesma tabela mostra que a evolução de enxofre como  $H_2S$  estão compreendidas entre 7 e 13%, ficando em 18 e 24% no caso das duas exceções, respectivamente.

A retenção de enxofre nos sólidos, nesta etapa, ficou entre 60 e 90% (ver tabela 5.6). Para esta etapa tornou-se imperativo o balanço de enxofre nos sólidos que deixam o gaseificador, haja visto que pela segregação do calcário entre resíduo de fundo,

TABELA 5.3 – Retenção de Enxofre nos Sólidos.

1a. Etapa: 0% Calcário.

	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10
Temperatura °C	860	855	870	865	905	875	910	920	885	885
S entrada % b.s.	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
S fundo % b.s.	0,7	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7
S finos % b.s.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CZ entrada % b.s.	42,2	40,7	41,7	36,8	40,9	32,3	32,8	34,5	30,8	34,7
CZ fundo % b.s.	69,3	73,6	73,4	64,5	77,1	69,2	74,0	70,4	68,8	74,2
CZ finos % b.s.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fundo Kg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Finos Kg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Retenção % S fundo	55,2	58,2	54,9	47,9	56,7	49,6	47,9	53,2	54,8	57,2
Retenção % S finos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Retenção % S total	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15	1.16	1.17	1.18a	1.18b	1.18c
Temperatura °C	940	895	920	920	945	900	890	895	895	900
S entrada % b.s.	0,6	0,6	0,6	0,7	0,5	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5
S fundo % b.s.	0,6	0,7	0,6	0,7	0,5	0,7	0,7	0,7	0,5	0,5
S finos % b.s.	-	-	-	-	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
CZ entrada % b.s.	31,1	31,7	32	37,6	30,5	34,2	33,1	30,3	30,3	30,3
CZ fundo % b.s.	71,4	78,2	78,4	78,2	75,3	76,2	78,1	74,2	70,8	69,5
CZ finos % b.s.	-	-	-	-	62,9	63,4	60,6	55,2	57,8	50,9
Fundo Kg	-	-	-	-	1,69	0,56	1,56	1,41	1,37	1,22
Finos Kg	-	-	-	-	1,00	0,26	1,57	1,15	1,04	0,68
Retenção % S fundo	42,8	41,2	42,9	48,1	40,5	44,9	51,4	55,5	43,6	41,1
Retenção % S finos	-	-	-	-	36,4	37,3	37,6	44,5	40,6	44,9
Retenção % S total	-	-	-	-	39,0	42,5	44,5	50,6	42,3	42,5

TABELA 5.4 – Condições Experimentais.  
2a. Etapa: 10% Calcário.

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Temperatura °C	920	885	855	855	870	865	885	910
Mistura 9:1 Kg/h	5,738	5,691	5,387	5,152	5,641	5,738	5,738	5,738
Vapor Kg/h	1,736	1,812	1,449	1,736	1,736	1,745	1,698	1,717
Ar Kg/h	5,852	6,259	6,408	6,983	6,306	6,963	5,778	6,137
O2 % vol.	15,0	15,5	15,6	15,4	15,1	15,6	15,5	15,7
Vapor / Carvão	0,30	0,32	0,27	0,34	0,31	0,30	0,30	0,30
Vapor % vol.	30,5	28,4	27,6	28,6	30,1	28,0	28,4	27,4
H/D (*)	1,5	2,4	2,1	1,7	-	1,6	1,9	1,4
	2.9	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16
Temperatura °C	875	875	945	850	870	860	880	895
Mistura 9:1 Kg/h	5,543	5,738	5,738	5,738	5,856	5,738	5,347	5,347
Vapor Kg/h	1,736	1,736	1,736	1,736	1,736	1,736	1,736	1,640
Ar Kg/h	6,983	6,983	6,870	6,983	6,821	6,821	6,956	6,983
O2 % vol.	15,3	15,4	16,0	15,3	15,4	15,3	15,4	15,6
Vapor / Carvão	0,31	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,32	0,31
Vapor % vol.	29,2	28,6	25,9	29,0	28,7	29,0	28,6	28,0
H/D (*)	2,0	-	1,5	1,7	2,4	2,3	2,0	2,4

(\*) : Altura do Leito Fixo / Diâmetro do Reator

TABELA 5.5 – Evolução de Enxofre como H<sub>2</sub>S.  
2a. Etapa: 10% Calcário.

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Temperatura °C	920	885	855	855	870	865	885	910
N <sub>2</sub> % vol.	52,41	55,98	57,13	56,08	-	55,90	54,80	56,21
H <sub>2</sub> S % vol.	0,020	0,026	0,028	0,019	-	0,030	0,029	0,060
Vazao N <sub>2</sub> l/min	75,0	79,7	86,1	81,0	75,8	86,2	77,0	84,9
Vazao total l/min	143,0	142,3	150,7	144,5	-	154,3	140,4	151,0
Gas gerado l/min	68,1	62,6	64,6	63,5	-	68,0	63,5	66,1
H <sub>2</sub> S ml/min	29	37	42	27	-	46	41	91
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5
S alimentado g/h	29,8	29,6	26,4	24,2	33,8	32,1	33,3	30,4
S evoluído g/h	2,3	3,0	3,4	2,2	-	3,7	3,3	7,3
Evolução % S	7,7	10,1	12,9	9,1	-	11,6	9,9	24,0
	2.9	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16
Temperatura °C	875	875	945	850	870	860	880	895
N <sub>2</sub> % vol.	58,30	-	-	58,1	51,73	52,82	52,2	52,6
H <sub>2</sub> S % vol.	0,020	-	-	0,018	0,023	0,025	0,043	0,015
Vazao N <sub>2</sub> l/min	82,3	81,2	87,2	81,2	80,9	80,6	80,8	82,0
Vazao total l/min	141,1	-	-	139,7	156,3	152,5	154,7	155,9
Gas gerado l/min	58,9	-	-	58,5	75,5	72,0	73,9	73,9
H <sub>2</sub> S ml/min	28	-	-	25	36	38	67	23
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5
S alimentado g/h	29,4	31,0	25,8	29,8	32,2	28,7	29,4	27,8
S evoluído g/h	2,3	-	-	2,0	2,9	3,1	5,4	1,9
Evolução % S	7,8	-	-	6,8	9,0	10,7	18,2	6,8

TABELA 5.6 – Retenção de Enxofre nos Sólidos.  
2a. Etapa: 10% Calcário.

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Temperatura °C	920	885	855	855	870	865	885	910
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5
S fundo % b.s.	0,8	0,7	0,8	1,1	1,1	1,3	1,0	1,2
S finos % b.s.	0,5	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,7
CZ entrada % b.s.	38,9	36,0	37,9	38,4	36,0	39,7	39,6	36,0
CZ fundo % b.s.	87,4	80,5	72,6	87,4	78,6	75,2	69,5	86,0
CZ finos % b.s.	66,1	62,2	61,3	66,5	55,1	67,3	71,2	70,4
Fundo Kg	2,05	1,93	1,70	0,60	-	2,65	1,10	1,80
Finos Kg	1,25	2,45	1,50	0,95	-	3,69	2,64	3,15
Retenção % S fundo	64,2	62,8	89,5	106,6	83,9	120,7	97,2	93,8
Retenção % S finos	52,1	72,3	75,7	72,5	61,0	67,4	71,9	68,4
Retenção % S total	59,6	68,1	83,0	85,7	-	89,7	79,3	77,7
	2.9	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16
Temperatura °C	875	875	945	850	870	860	880	895
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5
S fundo % b.s.	1,2	0,7	0,7	0,4	1,1	1,1	0,8	0,7
S finos % b.s.	0,8	0,7	0,6	-	0,6	0,5	0,5	0,5
CZ entrada % b.s.	38,3	34,7	33,7	35,4	32,6	35,8	33,3	34,4
CZ fundo % b.s.	75,6	72,9	85,8	77,0	78,9	75,7	67,2	61,8
CZ finos % b.s.	73,1	66,0	65,2	-	69,0	58,9	61,0	58,0
Fundo Kg	2,10	-	0,69	0,70	1,00	1,14	0,96	0,50
Finos Kg	5,46	-	1,12	-	1,00	1,82	1,40	0,84
Retenção % S fundo	116,5	61,8	60,3	36,2	78,9	100,3	72,1	72,8
Retenção % S finos	79,0	67,2	69,0	-	49,9	63,3	51,6	55,9
Retenção % S total	89,4	-	65,7	-	64,4	77,6	59,9	62,2

leito e resíduo de topo, fez com que a retenção de enxofre no resíduo de fundo fosse superior a 100% em alguns testes, como mostrado na tabela 5.6.

### 5.3 ETAPA 3: % Variável de Calcário

Na última etapa de testes objeto deste trabalho, foram realizados 20 testes, sendo que em um deles foram coletados 2 pontos/teste diferentemente dos outros todos desta etapa nos quais foi coletado apenas 1 ponto/teste.

Para esta etapa era pretendido a variação de apenas uma variável, ou seja o percentual de calcário na mistura a ser processada, porém, por problemas operacionais algumas (pequenas) variações de outras variáveis foram introduzidas como pode ser visto na tabela 5.7. As variáveis de processo que ficaram constante foram justamente as de mais fácil controle na planta quais sejam: taxa de alimentação de mistura em 3,780 kg/h, vazão de vapor em 1,720 kg/h e conseqüentemente a relação em peso vapor/mistura ficou em 0,46, e também a temperatura se manteve praticamente constante em  $900 \pm 5^{\circ}\text{C}$  (1175K).

A tabela 5.8 apresenta dados de percentual volumétrico de  $\text{H}_2\text{S}$  nos gases que deixam o reator variando de 180 ppm para 15% de adição de calcário até 800 ppm para 0% de adição de calcário. Ainda nesta tabela está mostrada a evolução de enxofre como  $\text{H}_2\text{S}$  variando de 47% no caso sem adição de calcário ao carvão, para 10% no caso de 15% de calcário na mistura.

TABELA 5.7 – Condições Experimentais.  
3a. Etapa: % variavel de Calcario.

	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9
Calcario %	10	0	0	0	0	5	5	5	5	5
Ar Kg/h	5,968	3,937	5,968	5,697	5,453	5,815	4,573	4,275	5,176	4,302
O2 % vol.	12,4	8,4	12,7	11,9	11,3	12,1	8,8	10,9	11,9	10,7
Vapor % vol.	28,8	23,6	27,1	26,8	26,0	27,0	25,7	23,0	24,7	24,1
Velocidade cm/s	53,3	64,9	53,5	54,8	55,7	54,3	58,8	60,5	60,8	63,0
Leito Final Kg	3,700	2,000	2,820	2,740	2,600	2,757	2,645	2,700	2,600	2,726
H/D (*)	2,7	1,4	2,1	2,2	2,0	2,1	2,0	2,0	1,9	1,9
	3.10	3.11	3.12	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17	3.18	3.19
Calcario %	5	10	10	10	15	15	10	15	15	10
Ar Kg/h	4,681	4,546	5,006	5,358	5,196	3,219	5,521	4,884	4,966	5,020
O2 % vol.	9,3	8,8	9,8	10,6	10,3	10,2	10,9	9,7	9,9	10,3
Vapor % vol.	23,9	22,2	25,1	25,3	25,2	22,0	24,9	23,8	23,2	22,5
Velocidade cm/s	61,6	66,3	58,6	58,2	58,5	66,9	59,1	61,9	63,6	65,6
Leito Final Kg	2,600	2,236	2,900	2,643	2,710	2,250	2,717	2,500	2,680	2,754
H/D (*)	1,9	1,7	2,1	2,0	2,0	1,7	2,1	1,8	2,2	2,1

(\*) : Altura do Leito Fixo / Diametro do Reator.

TABELA 5.8 – Evolução de Enxofre como H<sub>2</sub>S.  
3a. Etapa: % variavel de Calcario.

	3.0	3.2	3.3	3.4	3.5	3.7	3.8	3.9	3.10a
Calcario %	10	0	0	0	5	5	5	5	5
N <sub>2</sub> % vol.	52,4	59,6	61,4	62,5	62,1	62,3	68,4	63,2	55,7
H <sub>2</sub> S % vol.	0,016	0,078	0,075	0,080	0,026	0,025	0,031	0,031	0,035
Vazao N <sub>2</sub> l/min	85,1	87,3	91,0	94,4	89,2	107,4	103,6	110,2	108,9
Vazao total l/min	162,3	146,7	148,2	151,1	143,6	172,4	151,5	174,4	195,5
Gas gerado l/min	77,3	59,3	57,2	56,7	54,4	65,0	47,9	64,2	86,6
Vazao H <sub>2</sub> S ml/min	26	114	111	121	37	43	47	54	68
S entrada % b.s.	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5
S alimentado g/h	20,4	22,3	20,1	20,8	18,5	15,9	18,2	20,1	17,4
S evoluído g/h	2,1	9,2	9,0	9,8	3,0	3,5	3,8	4,4	5,5
Evolução % S	10,3	41,3	44,7	46,9	16,2	21,9	20,9	21,7	31,7
	3.10b	3.11	3.12	3.13	3.14	3.15	3.17	3.18	3.19
Calcario %	5	10	10	10	15	15	15	15	10
N <sub>2</sub> % vol.	64,8	64,8	64,5	61,9	63,5	63,7	63,0	61,7	63,1
H <sub>2</sub> S % vol.	0,031	0,026	0,023	0,024	0,018	0,020	0,018	0,022	0,027
Vazao N <sub>2</sub> l/min	110,1	121,8	102,6	100,4	101,6	121,0	110,4	113,7	117,7
Vazao total l/min	169,9	188,0	159,0	162,2	160,1	190,0	175,2	184,3	186,5
Gas gerado l/min	59,8	66,2	56,5	61,8	58,5	69,0	64,8	70,6	68,8
Vazao H <sub>2</sub> S ml/min	53	49	37	39	29	38	32	41	50
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
S alimentado g/h	17,4	20,4	20,1	17,0	15,5	18,5	20,1	20,4	20,4
S evoluído g/h	4,2	3,9	3,0	3,1	2,3	3,1	2,5	3,3	4,1
Evolução % S	24,4	19,3	14,7	18,4	15,0	16,5	12,7	16,0	19,9

TABELA 5.9 – Retenção de Enxofre nos Sólidos.  
3a. Etapa: % variável de Calcário.

	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.9	3.10a
Calcário %	10	0	0	0	0	5	5	5	5	5
S entrada % b.s.	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5
S leito % b.s.	1,0	0,8	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,7	0,6	–
S finos % b.s.	0,9	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,6	0,6
CZ entrada % b.s.	36,1	37,9	35,5	35,8	36,1	38,8	38,2	36,1	37,9	35,3
CZ leito % b.s.	79,4	80,2	80,7	84,2	86,9	88,0	81,6	83,8	79,8	–
CZ finos % b.s.	79,0	65,3	67,2	70,3	67,5	67,7	67,9	69,7	70,1	70,5
Retenção % S leito	77,1	59,0	69,2	73,0	57,4	81,8	72,4	71,7	55,6	–
Retenção % S finos	74,5	39,6	41,1	41,3	39,8	63,1	51,8	50,5	58,2	59,8
	3.10b	3.11	3.12	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17	3.18	3.19
Calcário %	5	10	10	10	15	15	10	15	15	10
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5
S leito % b.s.	0,8	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,9	0,4	0,9
S finos % b.s.	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6	0,7
CZ entrada % b.s.	35,3	40,4	39,6	37,4	38,3	38,5	36,4	40,7	37,6	36,0
CZ leito % b.s.	88,5	83,9	87,0	87,5	84,5	90,7	76,5	84,5	65,4	75,1
CZ finos % b.s.	71,2	68,8	76,9	67,0	73,2	73,0	69,3	72,7	65,9	72,9
Retenção % S leito	66,8	45,5	55,0	47,5	64,1	51,1	45,9	80,9	38,3	78,1
Retenção % S finos	52,8	58,7	56,3	63,3	61,2	38,7	49,9	63,4	67,6	64,0

No caso desta etapa (etapa 3- % variável de calcário) foram coletados dados de retenção de enxofre no leito final e nos finos, portanto não se tem uma retenção total de enxofre nos sólidos (ver na tabela 5.9). A retenção de enxofre variou de 45 a 84% no leito final e foi de aproximadamente 75% nos finos.

## CAPITULO 6

## 6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

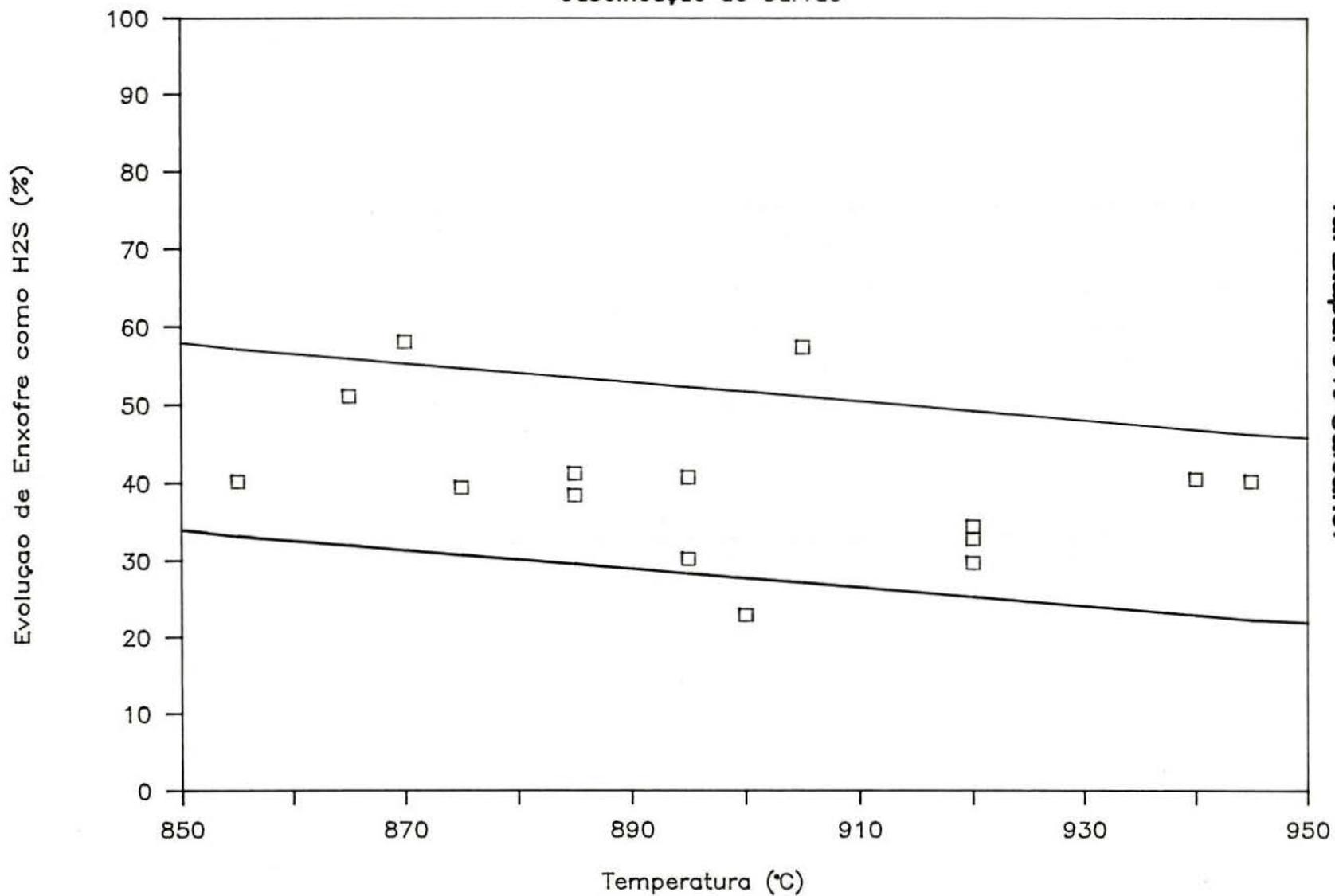
Como os dados de teor de  $H_2S$  nos gases evoluídos não estavam numa mesma base (variou a alimentação de carvão ou mistura e o teor de  $N_2$  na saída do gaseificador também variou de teste para teste), foi necessário transformarem-se os dados de teor de  $H_2S$  nos gases evoluídos, em valores de evolução % de enxofre na forma de  $H_2S$  (conversão do enxofre em  $H_2S$ ). Assim foi possível compararem-se os dados das diversas corridas. Da mesma forma, afim de se estudar o comportamento do enxofre durante a gaseificação, e pelos mesmos motivos, foram calculadas as retenção % de enxofre nos sólidos. No principio do plano experimental (1.<sup>a</sup> etapa) admitiu-se (erroneamente) que retenção % de enxofre no resíduo de fundo correspondia a retenção % de enxofre global, porém ao ser iniciada a 2.<sup>a</sup> etapa e obtendo-se retenção % de enxofre nos resíduos de fundo superiores a 100%, devido a segregação do cálcio no leito fluidizado, optou-se por analisar-se também o resíduo de topo. Assim obteve-se uma retenção % de enxofre nos sólidos, ponderando-se os valores das retenção % de enxofre dos dois resíduos sólidos que deixam o reator (de fundo e de topo).

### 6.1 1.<sup>a</sup> Etapa: 0% de Calcário

A evolução % de enxofre como  $H_2S$  na gaseificação do carvão Leão em função da temperatura pode ser vista na figura 6.1. Nesta figura vê-se pela evolução de enxofre observada que a temperatura não é uma variável importante, na faixa estudada, apenas que com o aumento da temperatura, houve uma tendência a diminuição do  $H_2S$

# Evolução de H<sub>2</sub>S

Gaseificação de Carvão



**FIGURA 6.1 – Dependência da Temperatura da Evolução % de Enxofre como H<sub>2</sub>S. 1a. Etapa: 0% Calcário.**

evoluído com os gases da gaseificação.

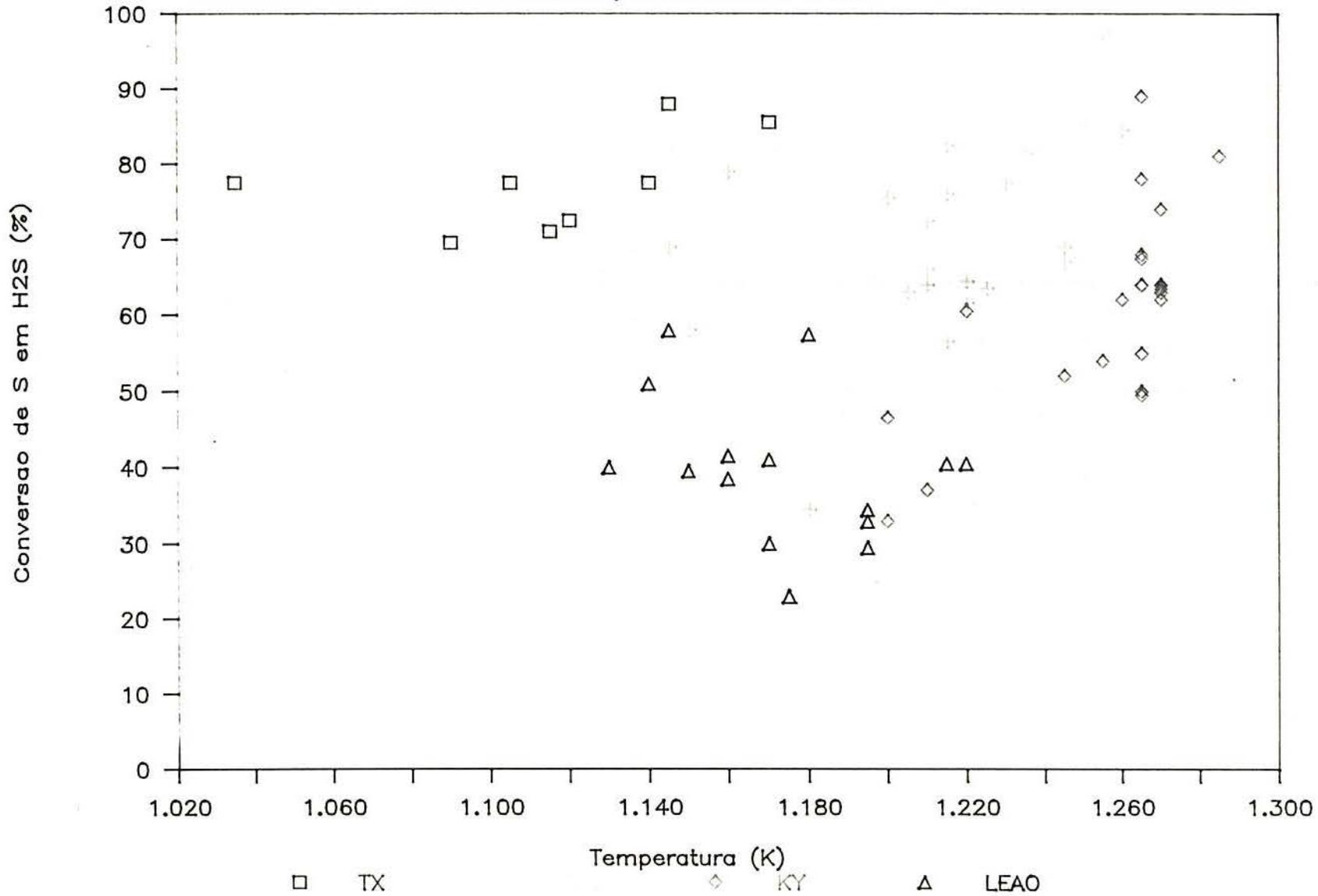
Comparando-se estes dados com os únicos, no mesmo estilo, encontrados na literatura<sup>(29)</sup> (figura 6.2), vê-se que para estes carvões estrangeiros a evolução de enxofre como  $H_2S$  também não mostrou coerente influência com o aumento da temperatura, porém nestes casos (carvões estrangeiros), a tendência foi para um aumento na evolução do  $H_2S$  com o aumento da temperatura. Na tabela 6.1 são mostradas análises características destes carvões. Daí desprende-se o fato do carvão Leão emitir menor quantidade de  $H_2S$  que o carvão New México (NM), por exemplo, que é subetuminoso e possui teor de enxofre na mesma ordem de grandeza do carvão Leão, ou seja, o carvão NM tendo menor quantidade de cinzas, teve menor ajuda na captura do enxofre pelos dessulfurantes aí contidos (Ca, principalmente), o que permitiu que o enxofre evoluiu-se então, mais facilmente, como  $H_2S$ . Mais adiante voltar-se-á a falar a respeito da inversão ocorrida na tendência da curva da evolução % de enxofre X temperatura do carvão Leão.

TABELA 6.1 - Análise dos Carvoes Leao, New Mexico(NM), Linhito do Texas(TX) e Residuo Kentucky(KY).

	LEAO	KY	NM	TX
Umidade Higroscopica %	9,5	0,5	10,5	24,3
Materias Volateis % b.s.	28,6	2,4	35,4	38,4
Cinzas % b.s.	33,0	10,8	25,3	31,0
Carbono Fixo % b.s.	38,4	86,8	39,3	30,6
Enxofre % b.s.	0,6	2,6	0,9	0,7

# Evolução de H<sub>2</sub>S

Gaseificação Diversos Carvoes



**FIGURA 6.2 - Conversão do Enxofre em H<sub>2</sub>S na Gaseificação de Diversos Carvoes.**

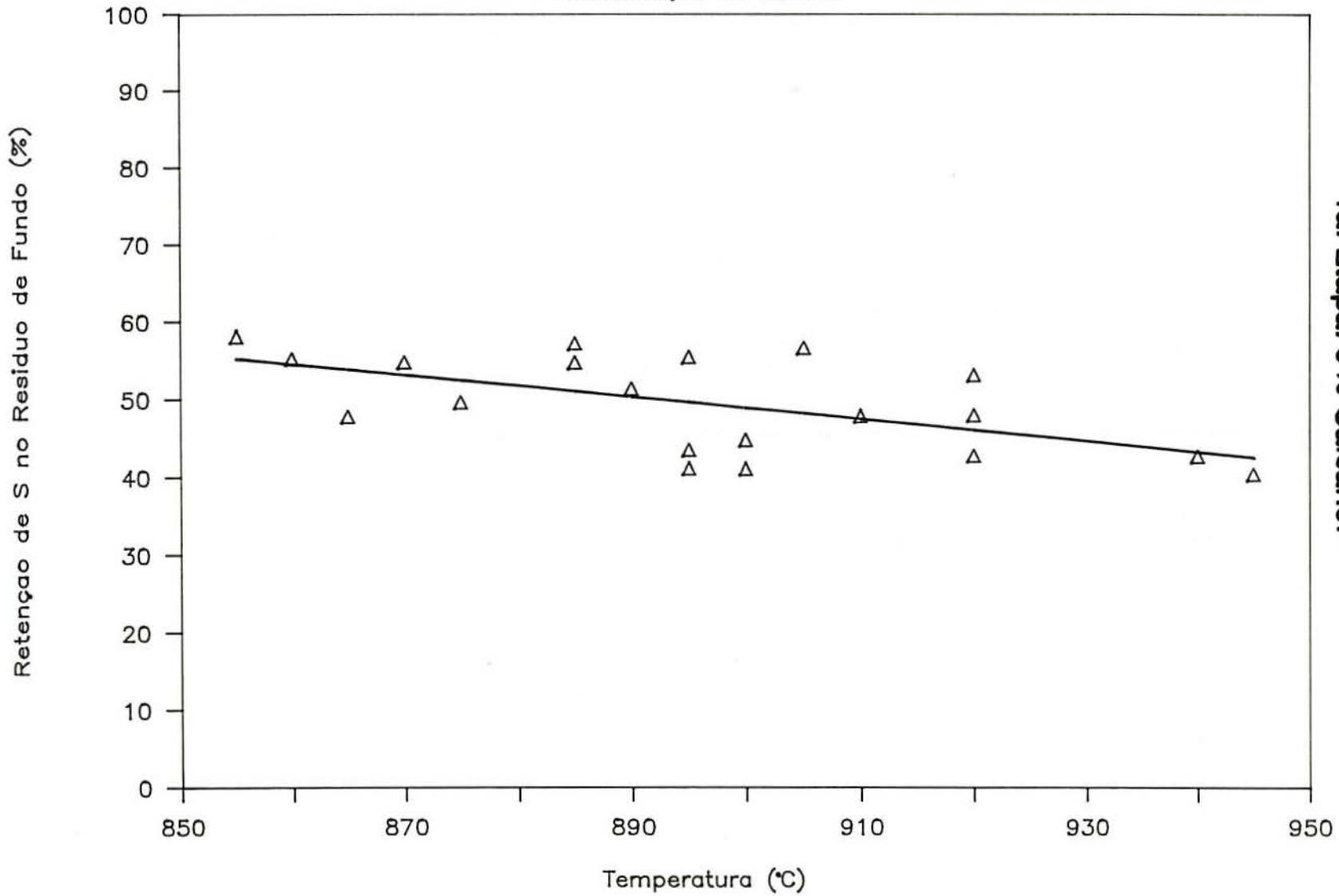
No gráfico da figura 6.3, que mostra a dependência da retenção % de enxofre do resíduo de fundo com a temperatura, observa-se um comportamento semelhante ao da evolução % de enxofre como  $\text{H}_2\text{S}$ , ou seja, uma tendência ao decréscimo com a elevação da temperatura. Como a soma da evolução % de enxofre com a retenção % de enxofre, em nenhum caso, foi maior que 100%, o fato de ambas terem a mesma tendência não está discordante, mesmo porque a retenção % de enxofre não é global, visto que na maioria dos testes desta etapa não foram analisados os finos (retenção % de enxofre no resíduo de topo), e nem as outras formas sulfuradas gasosas (evolução % de enxofre global). Também não foram levados em conta o enxofre perdido pelos ultrafinos que não foram abatidos no ciclone, nem tampouco no lavador de gases.

A figura 6.4 mostra a variação do teor de  $\text{H}_2\text{S}$  nos gases que deixam o gaseificador em função da temperatura, para o presente caso (gaseificação do carvão Leão). Como no caso da evolução % e da retenção %, o teor de  $\text{H}_2\text{S}$  nos gases mostrou uma tendência ao decréscimo com o aumento da temperatura.

Como dito anteriormente, somente após iniciar-se a 2.<sup>a</sup> etapa é que foi sentida a necessidade de se analisar a retenção % de enxofre nos resíduos de topo. Assim é que foram realizados mais quatro testes de gaseificação de carvão Leão sem adição de calcário, a fim de serem feitos balanços globais de enxofre nos sólidos. A figura 6.5 mostra claramente o efeito da segregação do material sólido no leito fluidizado. A retenção % de enxofre no sólido, é a média ponderada das retenção % de enxofre no resíduo

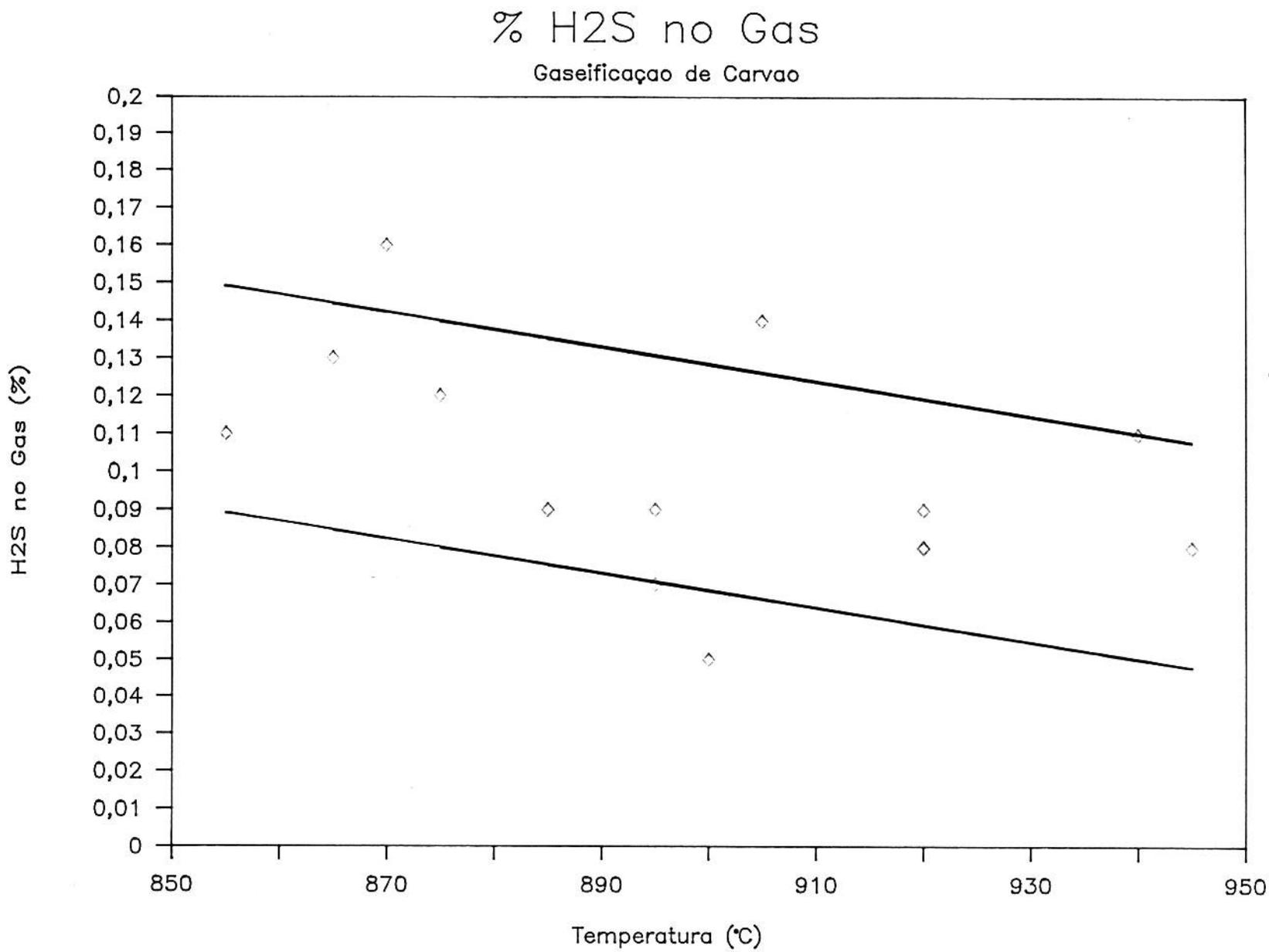
# Enxofre Retido no Residuo de Fundo

Gaseificação de Carvão



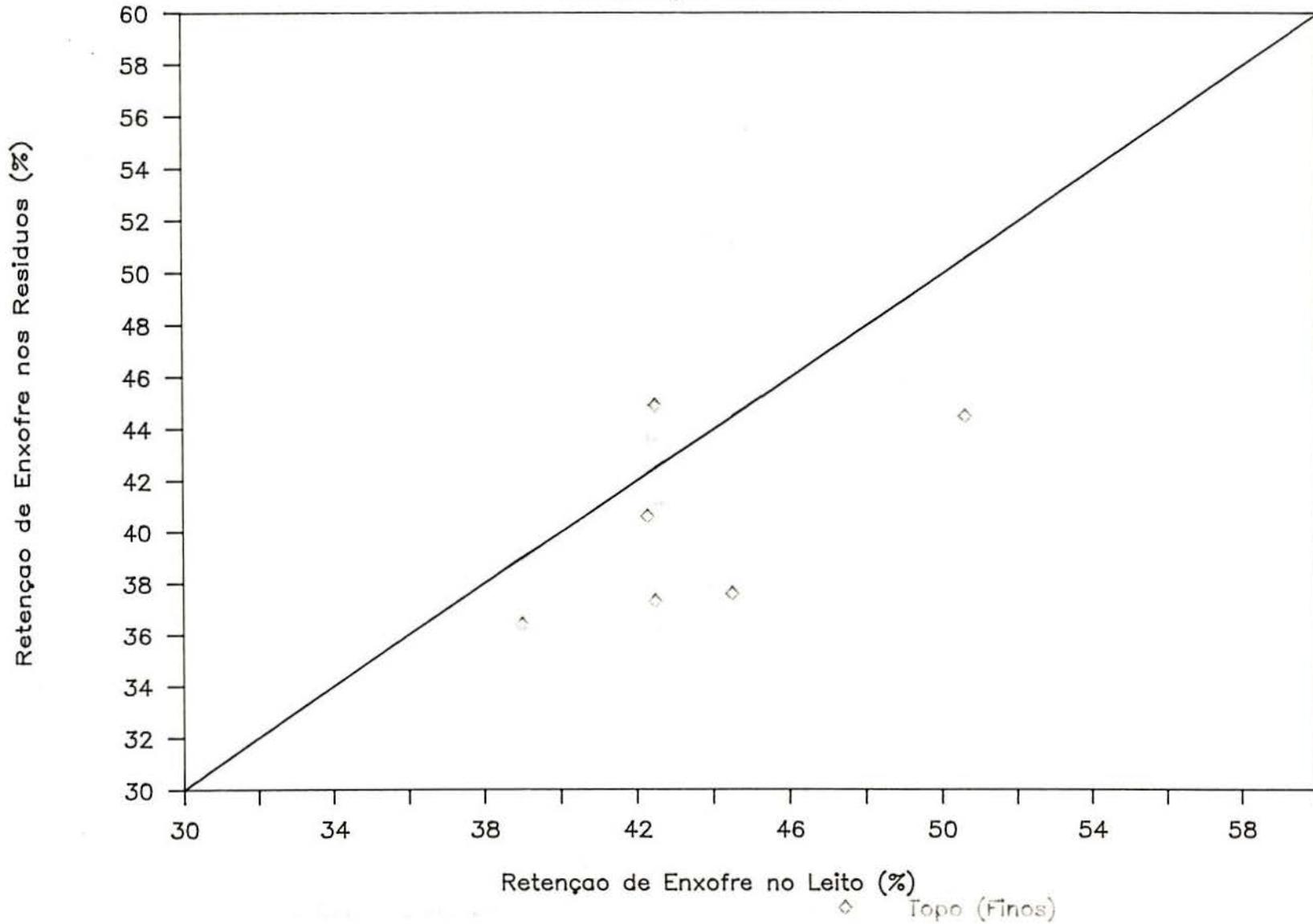
**FIGURA 6.3 - Dependencia da Temperatura da Retencao % de Enxofre no Residuo de Fundo. 1a. Etapa: 0% Calcario.**

**FIGURA 6.4 – Dependência da Temperatura do % de H<sub>2</sub>S nos Gases Evoluídos. 1a. Etapa: 0% Calcario.**



# Enxofre Retido nos Solidos

Gaseificação de Carvão



**FIGURA 6.5 – Retenção % Enxofre nos Resíduos de Fundo e Topo X Retenção % Enxofre no Leito. 1a. Etapa: 0% Calcário.**

de topo e retenção % no resíduo de fundo. A retenção % de enxofre nos finos (resíduo de topo) foi na maioria das vezes, inferior a retenção % de enxofre nos grãos (resíduo de fundo).

## 6.2 2.<sup>a</sup> Etapa: 10% de Calcário

Para esta etapa foram feitos balanços globais de enxofre nos sólidos, já que foram coletadas amostras dos dois resíduos que deixam o reator (topo e fundo). Como visto na tabela 5.6 do capítulo anterior, em alguns testes desta etapa 2, a retenção % de enxofre no resíduo de fundo foi superior aos 100%, isto devido a segregação do cálcio (principalmente) no gaseificador, que aqui por estar em maior quantidade, devido a adição do calcário, pode ser melhor observada. Assim, pelo acima exposto, foi analisado cálcio total nas amostras sólidas das misturas utilizadas nesta etapa e em seus resíduos de gaseificação. Na tabela 6.2 encontram-se as análises de cálcio total bem como as relações molares  $Ca_1/S_1$  (Ca total/S carvão), para esta etapa. Para melhor ser visto o efeito da segregação foi construído o gráfico da figura 6.6. Aqui, como na etapa 1, a retenção % de enxofre no resíduo de topo raramente foi maior que a do resíduo de fundo.

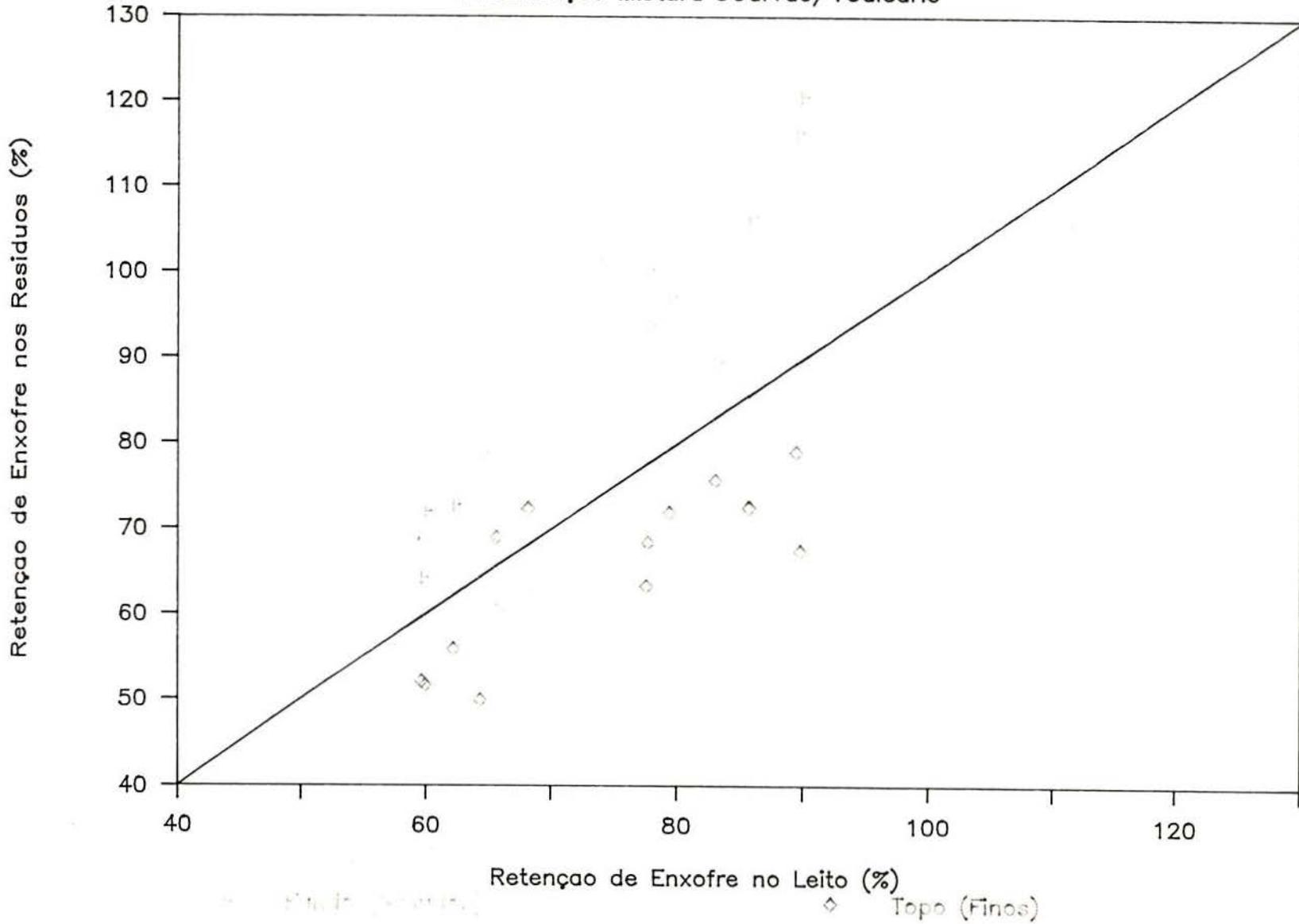
Na figura 6.7 vê-se que a evolução % de enxofre como  $H_2S$ , nestes testes com adição de calcário, é pouco influenciada pela variável temperatura, sendo que neste caso praticamente ficou constante com a elevação da temperatura. Os pontos marcados com os números 8 e 15 por terem apresentado um desvio muito grande em relação aos outros pontos, foram considerados exceções e não

TABELA 6.2 – Relação Molar Ca1/S1.  
2a. Etapa: 10% Calcário.

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.6	2.7	2.8
Mistura Kg/h	5,74	5,69	5,39	5,15	5,74	5,74	5,74
Fundo Kg/h	2,05	1,93	1,70	0,60	2,65	1,10	1,80
Finos Kg/h	1,25	2,45	1,50	0,95	3,69	2,64	3,15
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5
S fundo % b.s.	0,8	0,7	0,8	1,1	1,3	1,0	1,2
S finos % b.s.	0,5	0,7	0,6	0,6	0,6	0,8	0,7
Ca entrada % b.s.	3,0	2,5	2,8	2,5	2,7	2,7	2,4
Ca fundo % b.s.	7,2	5,8	6,7	9,7	9,0	7,2	9,6
Ca finos % b.s.	3,8	4,8	5,8	5,0	5,4	7,0	5,2
Ca1/S1 entrada	4,57	3,88	4,51	4,25	3,89	3,75	3,60
Ca1/S1 fundo	7,66	6,36	6,37	6,79	5,60	5,82	6,49
Ca1/S1 finos	6,65	5,85	7,71	6,83	6,79	7,44	5,89
	2.9	2.11	2.13	2.14	2.15	2.16	
Mistura Kg/h	5,54	5,74	5,86	5,74	5,35	5,35	
Fundo Kg/h	2,10	0,69	1,00	1,14	0,96	0,50	
Finos Kg/h	5,46	1,12	1,00	1,82	1,40	0,84	
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	
S fundo % b.s.	1,2	0,7	1,1	1,1	0,8	0,7	
S finos % b.s.	0,8	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	
Ca entrada % b.s.	2,9	1,9	2,4	1,4	1,3	1,3	
Ca fundo % b.s.	9,3	6,6	7,6	7,4	5,2	4,9	
Ca finos % b.s.	6,5	5,0	4,8	3,3	3,1	3,7	
Ca1/S1 entrada	4,37	3,34	3,52	2,29	1,90	2,04	
Ca1/S1 fundo	6,09	7,60	5,80	5,59	5,18	5,71	
Ca1/S1 finos	6,47	6,71	6,59	5,11	4,83	6,02	

# Enxofre Retido nos Solidos

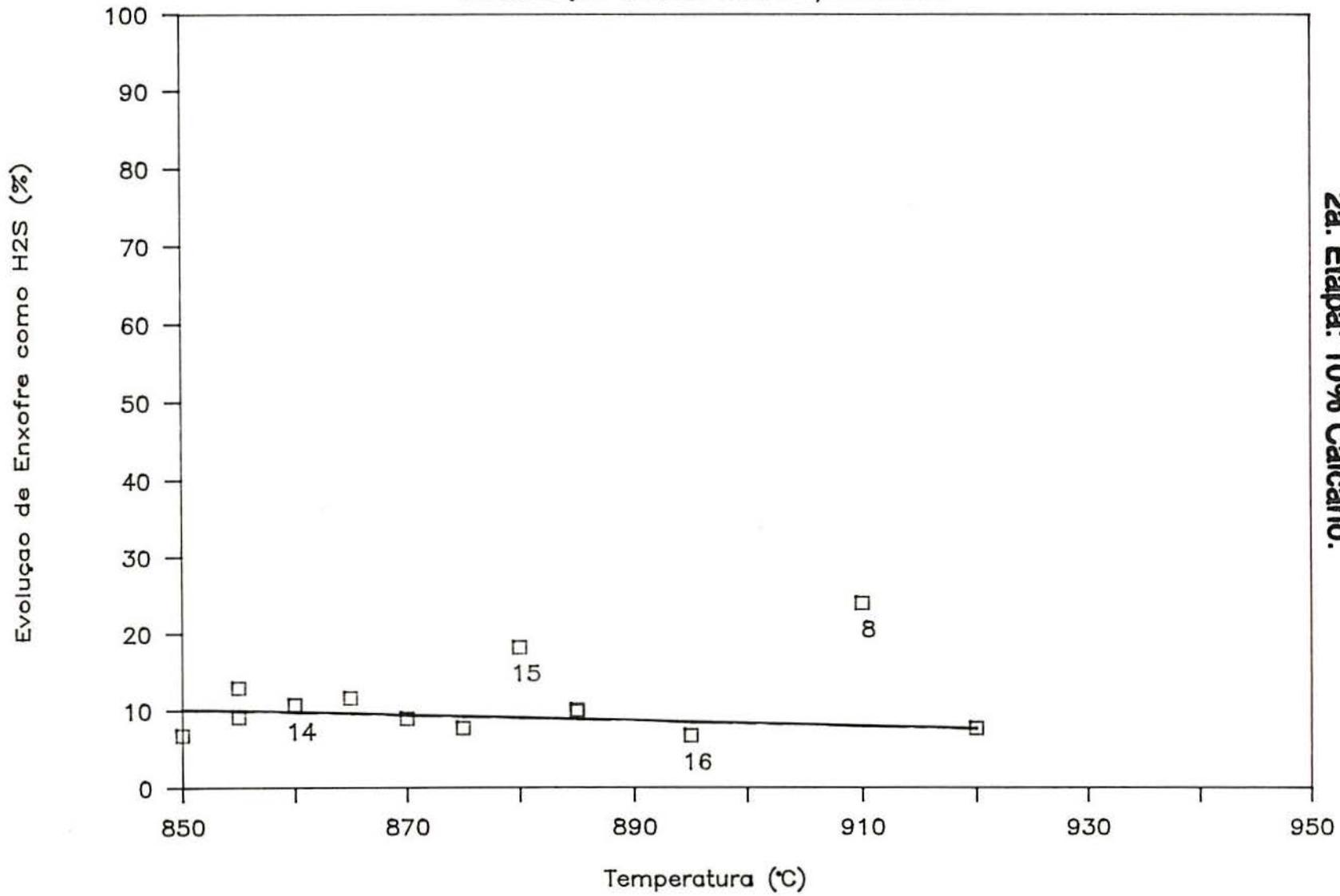
Gaseificação Mistura 9Carvão/1Calcario



**FIGURA 6.6 - Retenção % Enxofre nos Resíduos de Fundo e Topo X Retenção % Enxofre no Leito. 2a. Etapa: 10% Calcario.**

# Evolução de H<sub>2</sub>S

Gaseificação Mistura 9Carvão/1Calcário



**FIGURA 6.7 – Dependência da Temperatura da Evolução % de Enxofre como H<sub>2</sub>S. 2a. Etapa: 10% Calcário.**

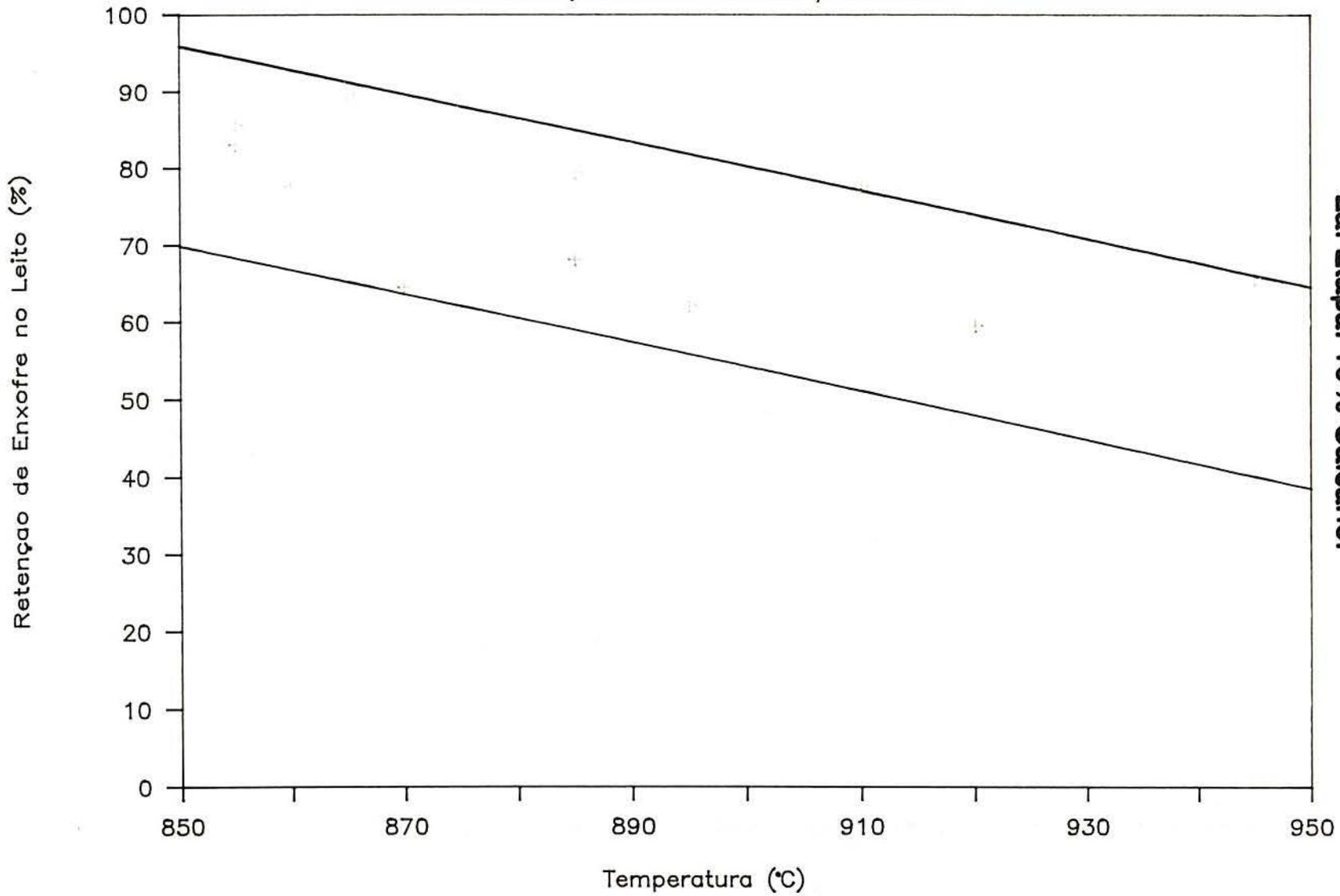
entraram no cálculo dos parâmetros da reta que traduz o comportamento da evolução % de S com a temperatura. Os pontos marcados com os números 14 e 16 bem como o de exceção marcado com o número 15, são os dos 3 testes que foram feitos com o calcário RB 16. Pode ser visto que a troca do calcário magnésiano (RB 20) por um calcário dolomítico (RB 16), não afetou os índices de dessulfuração registrados.

Como pode ser visto na figura 6.8, a retenção % de enxofre nos sólidos mostra uma tendência a diminuição com o aumento da temperatura, porém aqui, não se pode construir uma curva que realmente traduzisse o comportamento observado.

Na literatura estudada não foi encontrado dados de dessulfuração interna à gaseificação de carvão nos moldes aqui apresentados (evolução e retenção), apenas foi encontrado que na dessulfuração interna em gaseificadores leito fluidizado a eficiência de dessulfuração era de 80% para uma relação molar Ca/S de 3<sup>(25,95)</sup>. Aqui comparam-se as etapas 1 e 2 com o objetivo de se ter uma eficiência global deste processo de dessulfuração. Saliente-se o fato de que nas relações molares aqui apresentadas, não foi descontado o cálcio presente na matéria mineral do carvão Leão aqui estudado, o que elevou as mesmas em ~30% para o intervalo de adições estudados ( $\text{Ca carvão}/\text{S carvão} = \text{Ca}_0/\text{S}_0$  é aproximadamente igual a 1 para este carvão Leão), fazendo com que as relações  $\text{Ca}_1/\text{S}_1 = 4$  deste trabalho, sejam equivalentes as relações  $\text{Ca}/\text{S} = 3$  encontradas na literatura, já que  $\text{Ca}_1/\text{S}_1 = \text{Ca}_0/\text{S}_0 + \text{Ca}/\text{S}$ . Na figura 6.9 comparam-se as evolução % de enxofre das etapas 1 e 2. Calculando-se as eficiências de dessulfuração

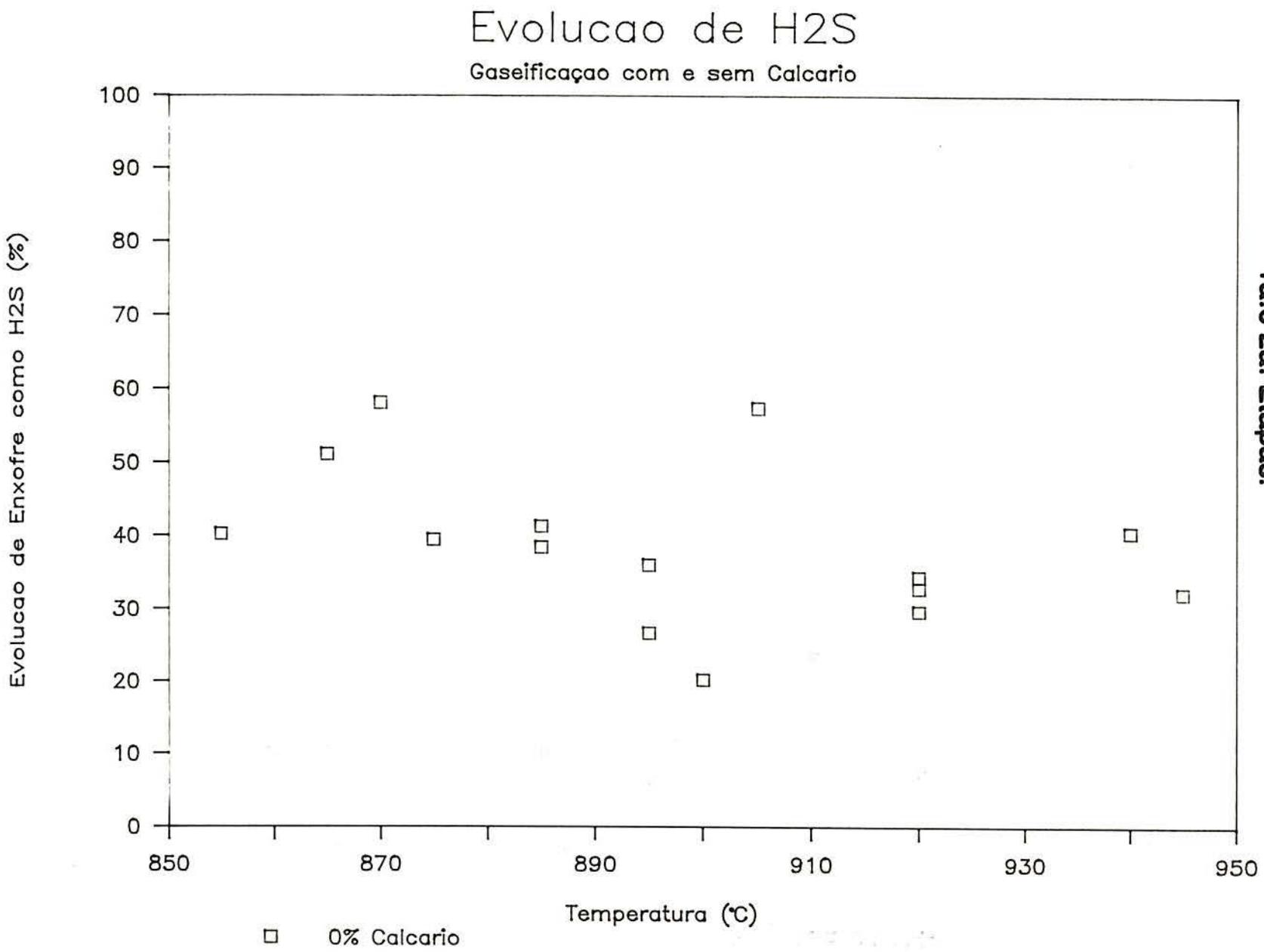
# Enxofre Retido no Leito

Gaseificação Mistura 9Carvão/1Calcario



**FIGURA 6.8 - Dependência da Temperatura da Retenção % de Enxofre no Leito. 2a. Etapa: 10% Calcario.**

**FIGURA 6.9 - Comparação da Evolução de H<sub>2</sub>S na Gaseificação com e sem Adição de Calcário. 1a. e 2a. Etapas.**



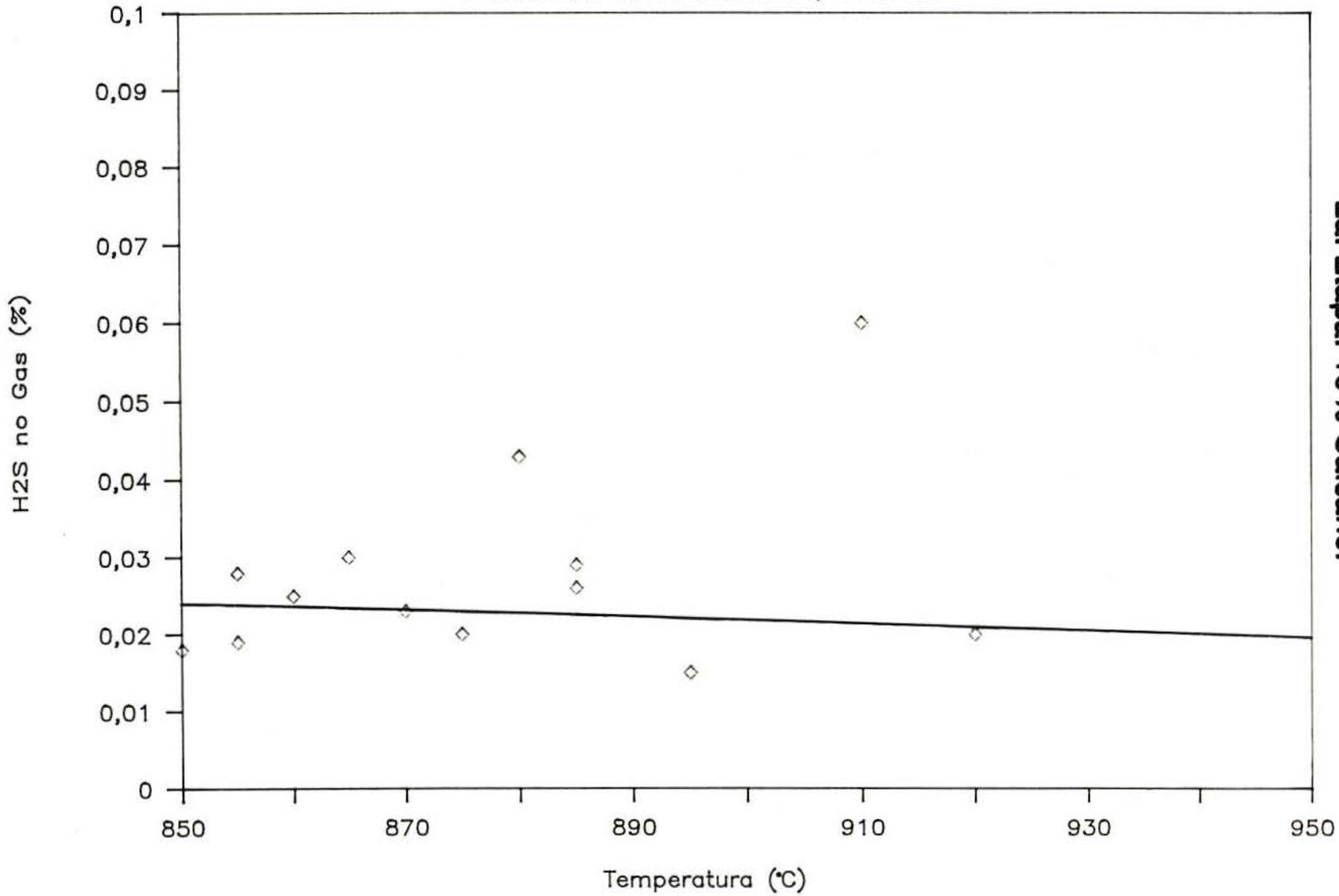
para os casos extremos chega-se a valores compreendidos entre 70 e 90%.

Como na 1.<sup>a</sup> etapa, aqui também o teor de  $H_2S$  nos gases que deixam o reator, não mostrou maior dependência da temperatura (ver figura 6.10).

Para melhor compreensão dos mecanismos da dessulfuração interna, nas amostras de mistura e finos do teste 2.15 foram feitas análises complementares. Uma delas foi a análise do espectro Mossbauer que é um método seletivo para formas de ferro (esta análise foi uma cortesia do Instituto de Física da UFRGS). Por estar em pequena quantidade na amostra (anteriormente foi analisado ferro total nas duas amostras por absorção atômica, ficando em 0,6%, não foi possível quantificarem-se as diversas formas de ferro das duas amostras. Somente foi possível identificar que o ferro na amostra de mistura encontrava-se sob duas formas:  $FeCO_3$  e  $FeS_2$ . Também foi possível verificar-se na amostra de finos do teste 2.15 a ocorrência de  $FeS$  e  $Fe$ , as quais eram desprezíveis, além da existência de numerosas outras formas de ferro, também em quantidades ínfimas. O  $FeS$ , sendo uma forma intermediária entre o  $FeS_2$  (pirita do carvão) e o  $Fe$  (aqui também presente), confirmou o esperado, pois os finos sendo o resíduo de menor tempo de residência seria o único resíduo no qual esta forma de enxofre poderia ocorrer<sup>(15)</sup>. Com este resultado analítico foi possível confirmar-se a não existência de  $FeSO_4$  no carvão Leão lavado, o que era esperado devido a alta solubilidade desta forma de ferro, que é inclusive maior que a do  $NaCl$  em água fria<sup>(98)</sup>. Uma conclusão interessante que se chegou a partir desta análise

# % H<sub>2</sub>S no Gas

Gaseificação Mistura 9Carvão/1Calcario



**FIGURA 6.10 - Dependencia da Temperatura do % de H<sub>2</sub>S nos Gases Evoluídos. 2a. Etapa: 10% Calcario.**

foi com respeito a possibilidade de se determinar indiretamente o CaS nos resíduos do teste 2.15 e outros obtidos a partir da mesma amostra de carvão utilizada para a mistura deste teste. Ressalte-se que isto só foi possível por estarem as formas de enxofre ligadas ao ferro em concentrações desprezíveis, e o enxofre sulfático na forma  $\text{CaSO}_4$ .

Para avaliar-se indiretamente o CaS nos resíduos sólidos do processo foi necessário analisarem-se as formas de enxofre para a mistura do teste 2.15. Na tabela 6.3 comparam-se as análises das formas de enxofre de duas amostras de carvão (amostra AM1 utilizada nos testes 1.3 a 1.7 e a amostra AM5 do teste em questão entre outros). Analisou-se ainda enxofre total e formas de enxofre nas amostras do teste 2.15 após as mesmas terem sido tratadas com água morna, afim de liberar o enxofre ligado ao cálcio na forma de CaS por decomposição deste último<sup>(98)</sup>. Assim pode ser visto que aproximadamente 30% do cálcio está saturado com enxofre, o que está de acordo com o esperado.

TABELA 6.3 – Formas de Enxofre.

	Carvão AM 01'		Mistura AM 05	Carvão AM 05''		Carvão AM 05 em Relação Carvão AM 01
	%b.s.	%St	%b.s.	%b.s.	%St	
Formas Enxofre (Sf)						
S piritico	0,29	47,6	0,16	0,18	29,5	37,9% menor
S sulfatico	0,06	9,8	0,05	0,05	8,2	16,6% menor
S organico	0,26	42,6	0,34	0,38	62,3	46,2% maior
Enxofre Total (St)	0,61	100	0,55	0,61	100	igual

' Carvão dos testes 1.3 a 1.7

'' Carvão dos testes 1.17, 2.15, 2.16, 3.17 a 3.19

Para concluir as análises complementares levadas a feito nas amostras do teste 2.15, as mesmas foram queimadas e analisadas para determinar-se o enxofre total e o enxofre sulfático. Com isto pode ser visto que realmente todo CaS seria transformado em CaSO<sub>4</sub> numa combustão posterior dos resíduos da gaseificação<sup>(21)</sup>.

Após estas análises, voltando-se a curva da evolução % de enxofre na gaseificação do carvão Leão (figura 6.1), encontra-se agora uma possibilidade de explicação para a inversão da tendência da curva (era esperado que a tendência fosse para um aumento na evolução de H<sub>2</sub>S com a temperatura como ocorre com outros carvões<sup>(30)</sup>). Uma explicação seria as formas de enxofre. Como as formas de enxofre mudaram significativamente (ver tabela 6.3) e não foram feitas estas análises em todas as amostras de carvão utilizadas neste trabalho (por não ser esperado tamanha variação), verifica-se pela literatura que o enxofre orgânico (em maior quantidade no carvão do teste 2.15), emite enxofre a baixa temperatura (até 600°C) e somente a muito mais alta temperatura (em torno de 1400°C) é que ele volta a emitir novamente<sup>(15)</sup>. Outra explicação prende-se ao fato de não ser conhecida a relação H<sub>2</sub>S/outras formas sulfuradas gasosas para o presente carvão e condições experimentais aqui utilizadas (na literatura encontram-se relações H<sub>2</sub>S/COS de 0 a 12 para processos comerciais<sup>(54)</sup> e em estudos teóricos o máximo desta relação chega a 20<sup>(61)</sup>). Variando neste último caso com as condições experimentais, inclusive diminuindo com a temperatura).

Na tentativa de melhor visualizar-se a influência das

variáveis de processo na dessulfuração interna, trocou-se a variável independente. Construiu-se o gráfico da figura 6.11 com esta finalidade, usando-se como variável independente a conversão do carvão no resíduo de fundo, a qual engloba não só o efeito da temperatura, como também os efeitos das variações nas condições experimentais. Com esta mudança de variável, confirmou-se e melhorou-se a visualização do comportamento da dessulfuração (dependência), ou seja, existe uma forte tendência à diminuição da evolução de enxofre com o aumento da conversão do carvão, e conseqüentemente com o aumento da temperatura.

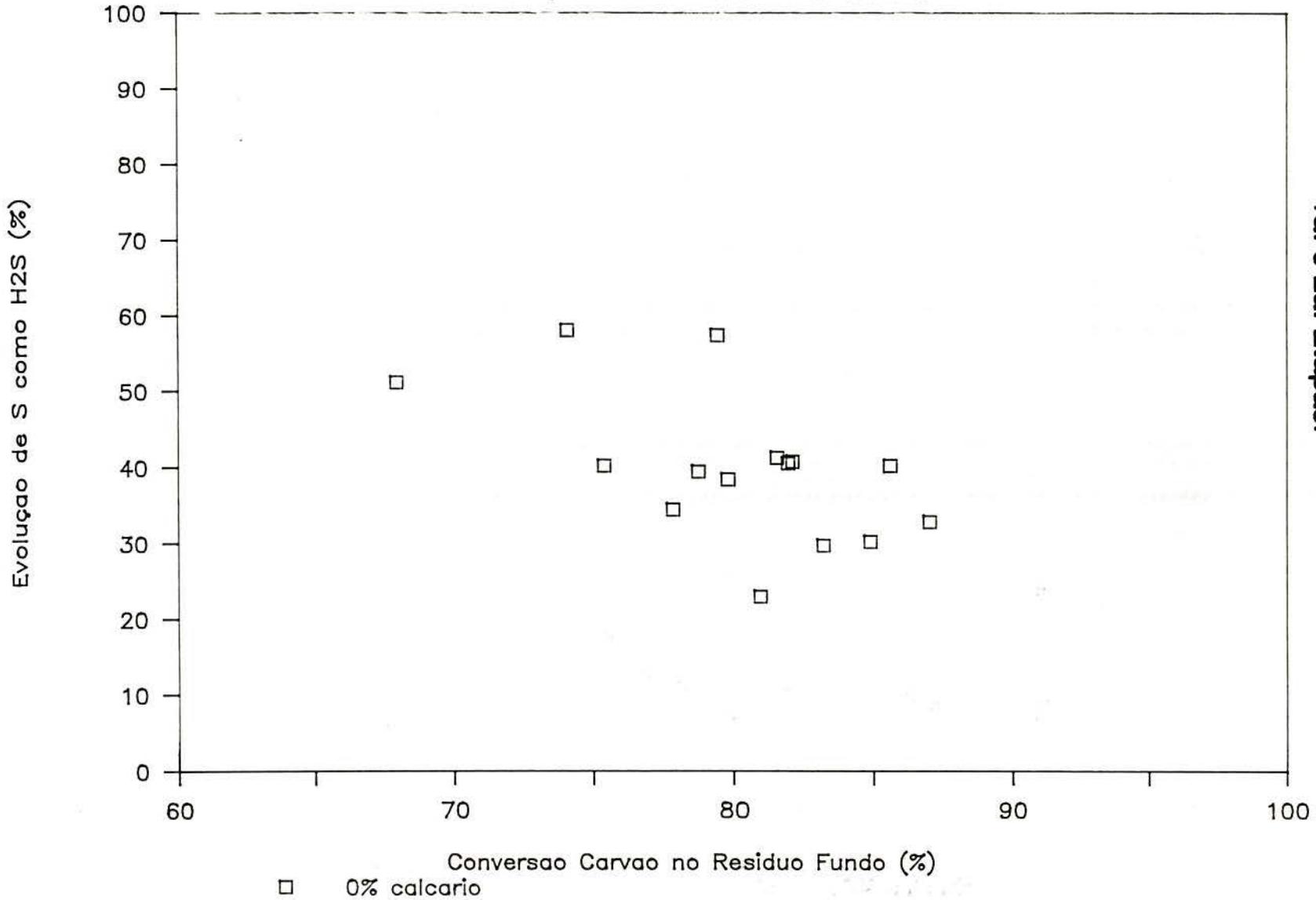
Tudo o que foi visto anteriormente reforça a tese de que a evolução de enxofre como  $H_2S$  depende das formas de enxofre encontradas no carvão.

### 6.3 3.<sup>a</sup> Etapa: % Variável de Calcário

A 3.<sup>a</sup> etapa foi a etapa em que o maior número de variáveis de processo puderam ser mantidas constantes, ou seja: temperatura, taxa de alimentação (de carvão ou de mistura), % de vapor nos agentes gaseificantes e % de  $O_2$  nos agentes gaseificantes. Nesta etapa como na anterior, foi analisado cálcio total nas amostras dos sólidos e aqui foi feito balanço global de cálcio nos sólidos, o que levou a confirmação de que os métodos analíticos escolhidos para análise de cálcio total (absorção atômica e raio-X) nas amostras de carvão, mistura e seus resíduos, estavam adequados, visto não existir método normalizado para as misturas e resíduos. Isto pode ser visualizado na tabela 6.4.

# Evolução de H<sub>2</sub>S X Conversão do Carvão

Gaseificação Carvão com e sem Calcário



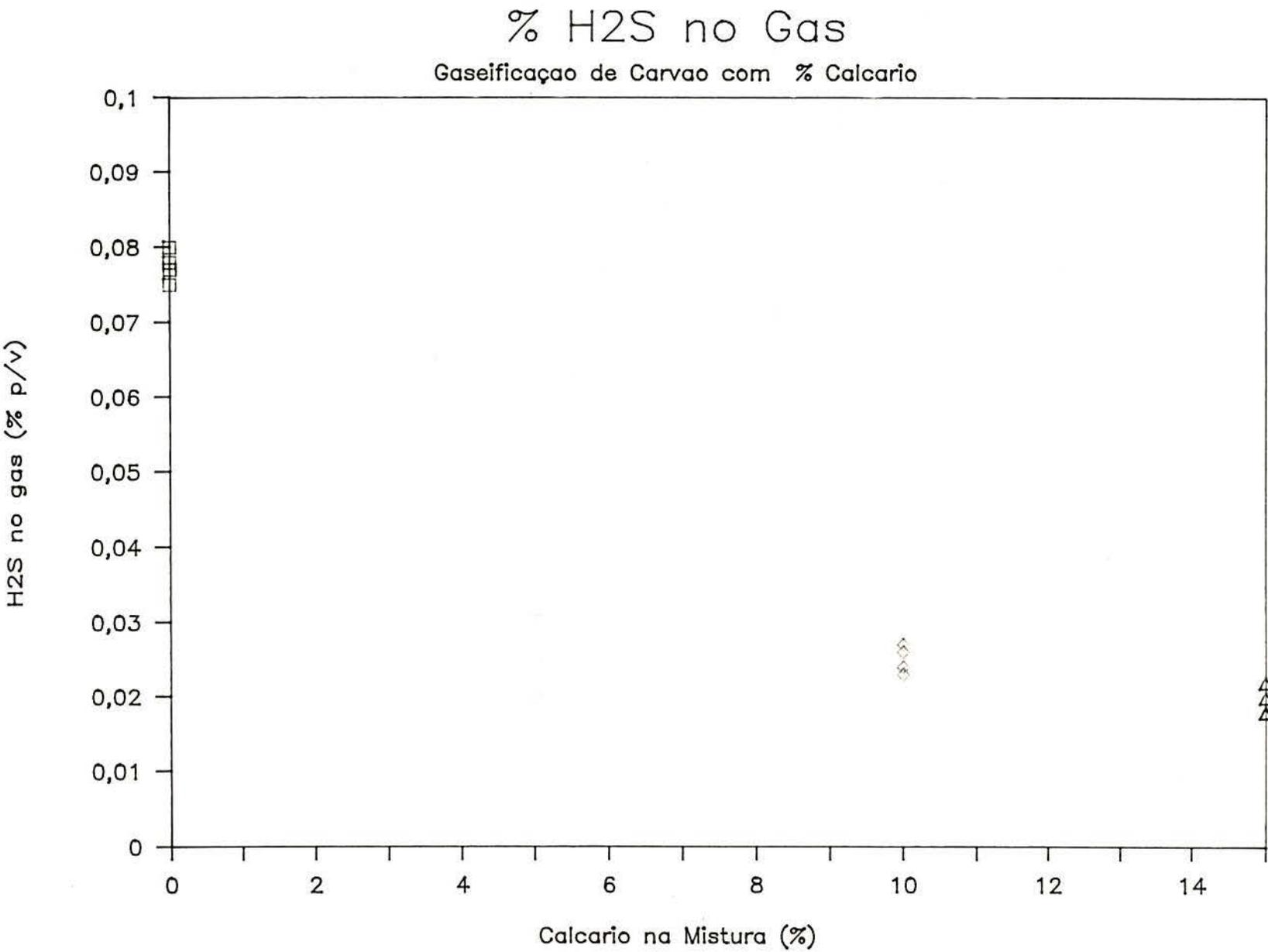
**FIGURA 6.11 - Evolução de H<sub>2</sub>S na Gaseificação com e sem Adição de Calcário em função da Conversão. 1a. e 2a. Etapas.**

TABELA 6.4 – Relação Molar Ca1/S1 e Balanço de Calcio.  
3a. Etapa: % variavel de Calcario.

	3.1	3.2	3.3	3.4	3.6	3.7	3.9	3.10b
Calcario %	0	0	0	0	5	5	5	5
S entrada % b.s.	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,4	0,5	0,5
S leite % b.s.	0,8	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,8
S finos % b.s.	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5
Ca entrada % b.s.	0,68	0,63	0,64	0,64	1,42	1,34	1,81	1,39
Ca leite % b.s.	2,64	2,54	2,58	2,61	4,02	3,47	3,02	4,24
Ca finos % b.s.	0,79	1,01	0,95	0,96	2,23	2,34	2,55	2,82
Ca1/S1 entrada	0,90	0,86	0,96	0,94	2,23	2,55	2,74	2,41
Ca1/S1 leite	2,81	2,18	2,27	2,74	4,07	3,97	3,90	4,40
Ca1/S1 finos	1,55	1,75	1,78	1,88	3,80	4,57	3,58	4,60
Mistura Kg/h		3,78		3,78				3,78
Finos Kg/h		1,61		1,2				0,75
Ca entrada Kg/h		336		341				734
Ca finos Kg/h		227		162				296
Ca leite Kg/h		114		233				540
Ca saida Kg/h		342		395				836
	3.11	3.12	3.13	3.14	3.15	3.17	3.18	3.19
Calcario %	10	10	10	15	15	15	15	10
S entrada % b.s.	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
S leite % b.s.	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,9	0,4	0,9
S finos % b.s.	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4	0,6	0,6	0,7
Ca entrada % b.s.	3,12	3,05	2,38	3,45	2,83	3,75	3,38	2,34
Ca leite % b.s.	4,25	5,03	4,75	5,61	7,97	7,48	3,46	5,04
Ca finos % b.s.	4,62	5,11	4,26	4,76	6,26	6,18	6,68	5,68
Ca1/S1 entrada	4,63	4,61	4,23	6,73	4,62	5,66	5,01	3,47
Ca1/S1 leite	6,67	6,60	7,60	7,74	10,80	6,73	7,68	4,58
Ca1/S1 finos	6,84	7,05	6,68	7,93	13,90	8,24	8,36	6,49
Mistura Kg/h						3,78		3,78
Finos Kg/h						1,29		0,94
Ca entrada Kg/h						1985		1238
Ca finos Kg/h						1116		747
Ca leite Kg/h						745		635
Ca saida Kg/h						1861		1382

Foram construídos gráficos do teor de  $H_2S$  nos gases de gaseificação, da evolução % de enxofre como  $H_2S$  e da retenção % de enxofre no resíduo de topo, todos em função do % de calcário (figuras 6.12, 6.13 e 6.14 respectivamente). Porém a resolução não foi boa, pois se utilizou as relações molares  $Ca/S$  calculadas (0% calcário  $\Rightarrow Ca/S = 0$ ; 5% calcário  $\Rightarrow Ca/S = 1,5$ ; 10% calcário  $\Rightarrow Ca/S = 3$ ; e 15% calcário  $\Rightarrow Ca/S = 4,5$ ). Assim, novos gráficos foram construídos, desta vez usando-se as relações molares  $Ca_1/S_1$  obtidas a partir das análises de cálcio total e enxofre total (neste caso o enxofre total equivale ao enxofre do carvão, pois o enxofre do calcário é praticamente nulo) efetuadas nas amostras sólidas (carvão ou mistura) desta etapa. Nas figuras 6.15, 6.16 e 6.17 encontram-se as curvas do teor de  $H_2S$  nos gases de gaseificação, da evolução % de enxofre como  $H_2S$  e da retenção % de enxofre no resíduo de topo em função da relação molar  $Ca_1/S_1$  inicial, respectivamente.

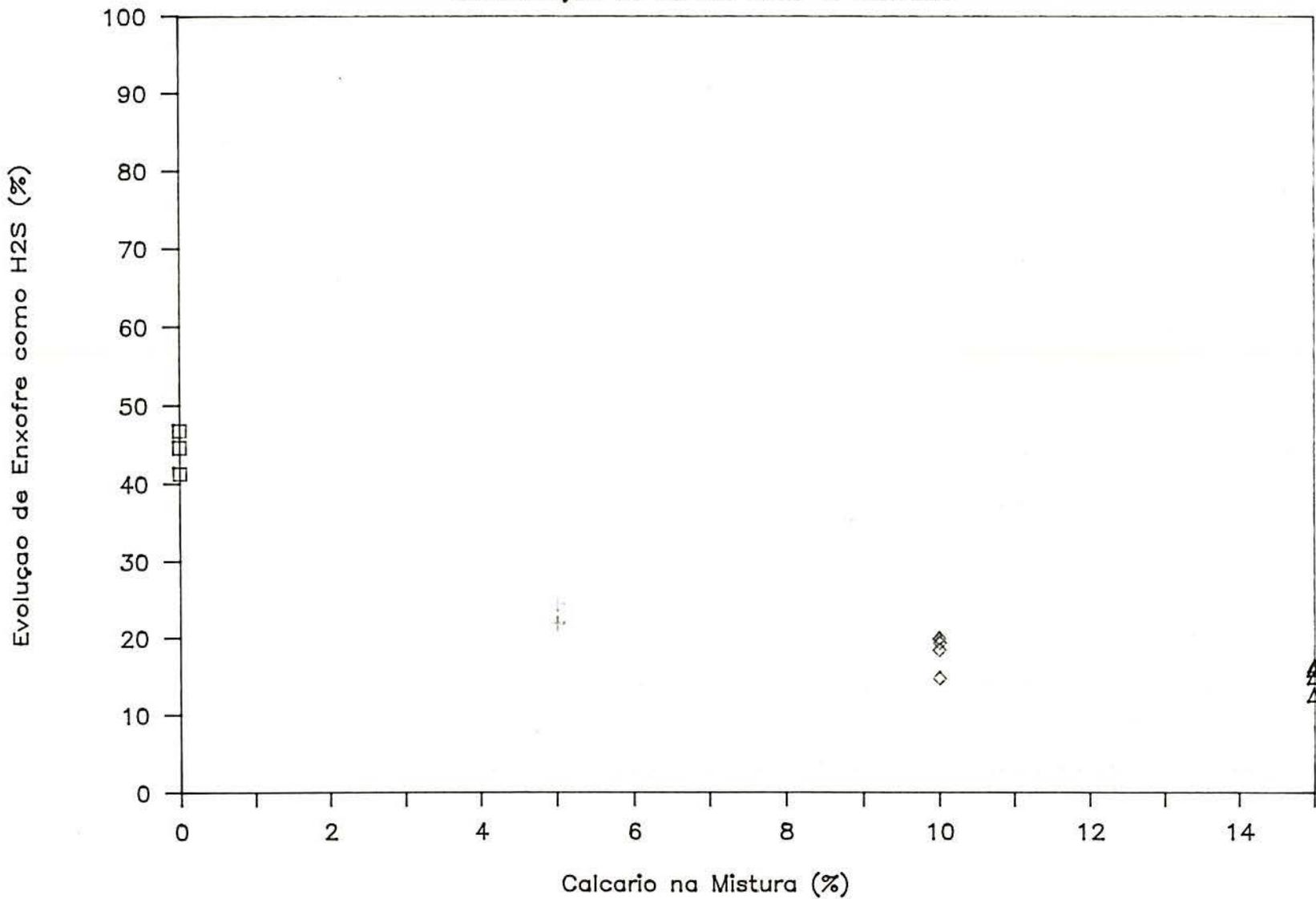
Tanto a curva do teor de  $H_2S$  nos gases como a da evolução % de enxofre como  $H_2S$  decresceram exponencialmente com o aumento da relação  $Ca_1/S_1$  inicial, ou seja, com o aumento do percentual de calcário na mistura. Ressalte-se que a relação molar  $Ca/S$  inicial do carvão Leão ( $Ca_{\text{carvão}}/S_{\text{carvão}} = Ca_0/S_0$ ), já é igual a 1, e portanto,  $Ca_1/S_1 = 4$  corresponde a  $Ca/S = 3$ . Como para relações de  $Ca_1/S_1 = 4$  até  $Ca_1/S_1 = 7$ , não houve um incremento de dessulfuração significativo (observar figura 6.16), os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, ou seja, que a adição de calcário na mistura não precisa ser maior que três vezes a relação estequiométrica molar, ou seja, que a  $Ca/S = 3$  é a ideal.



**FIGURA 6.12 - Dependência da Adição de Calcário do % H<sub>2</sub>S nos Gases da Gaseificação. 3a. Etapa: % variável de Calcário.**

# Evolução de H<sub>2</sub>S

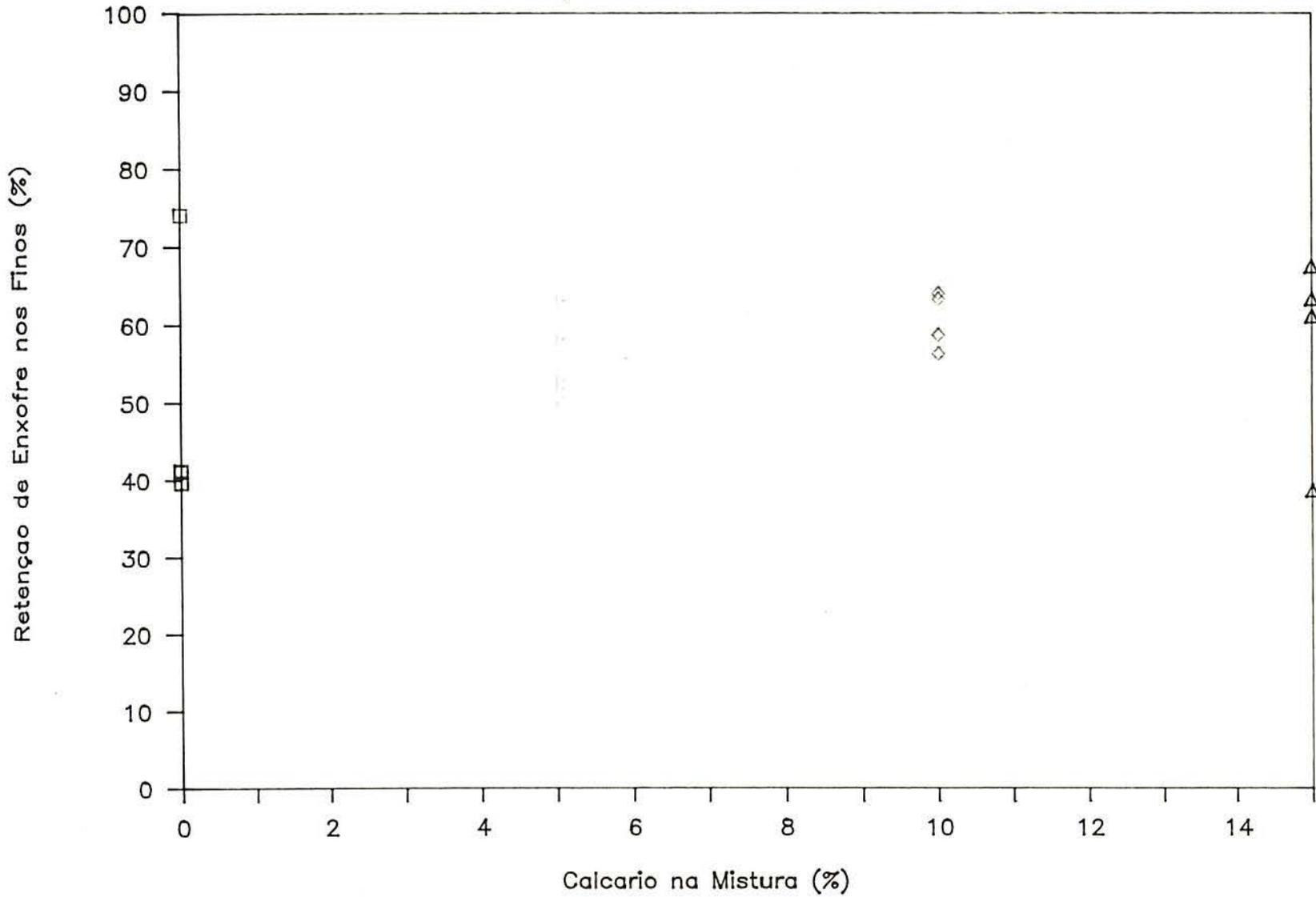
Gaseificação de Carvão com % Calcário



**FIGURA 6.13 - Dependência da Adição de Calcário da Evolução % de Enxofre como H<sub>2</sub>S. 3a. Etapa: % variável de Calcário.**

# Enxofre Retido nos Finos

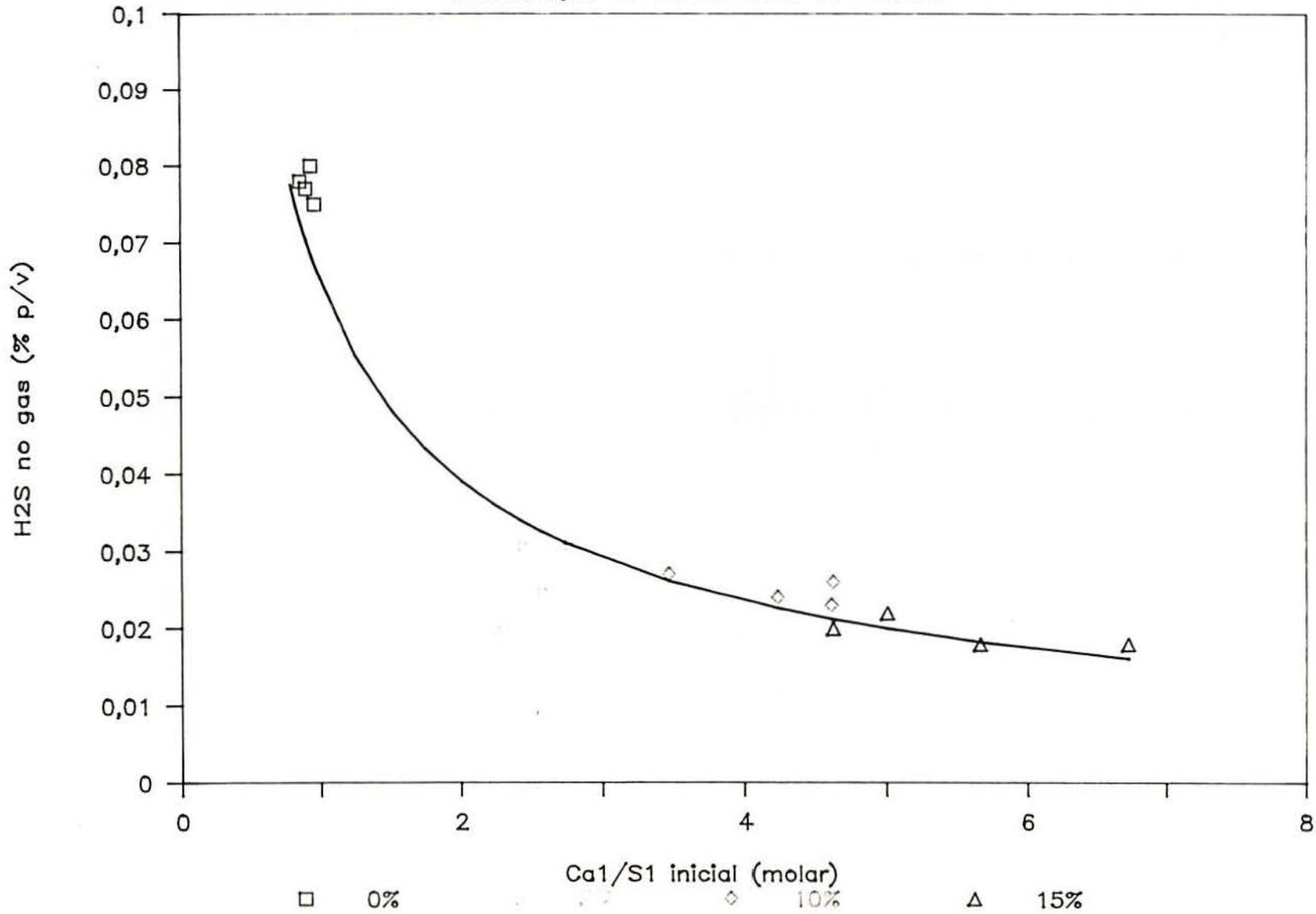
Gaseificação de Carvão com % Calcário



**FIGURA 6.14 - Dependência da Adição de Calcário da Retenção % de Enxofre nos Finos. 3a. Etapa: % variável de Calcário.**

# % H<sub>2</sub>S no Gas

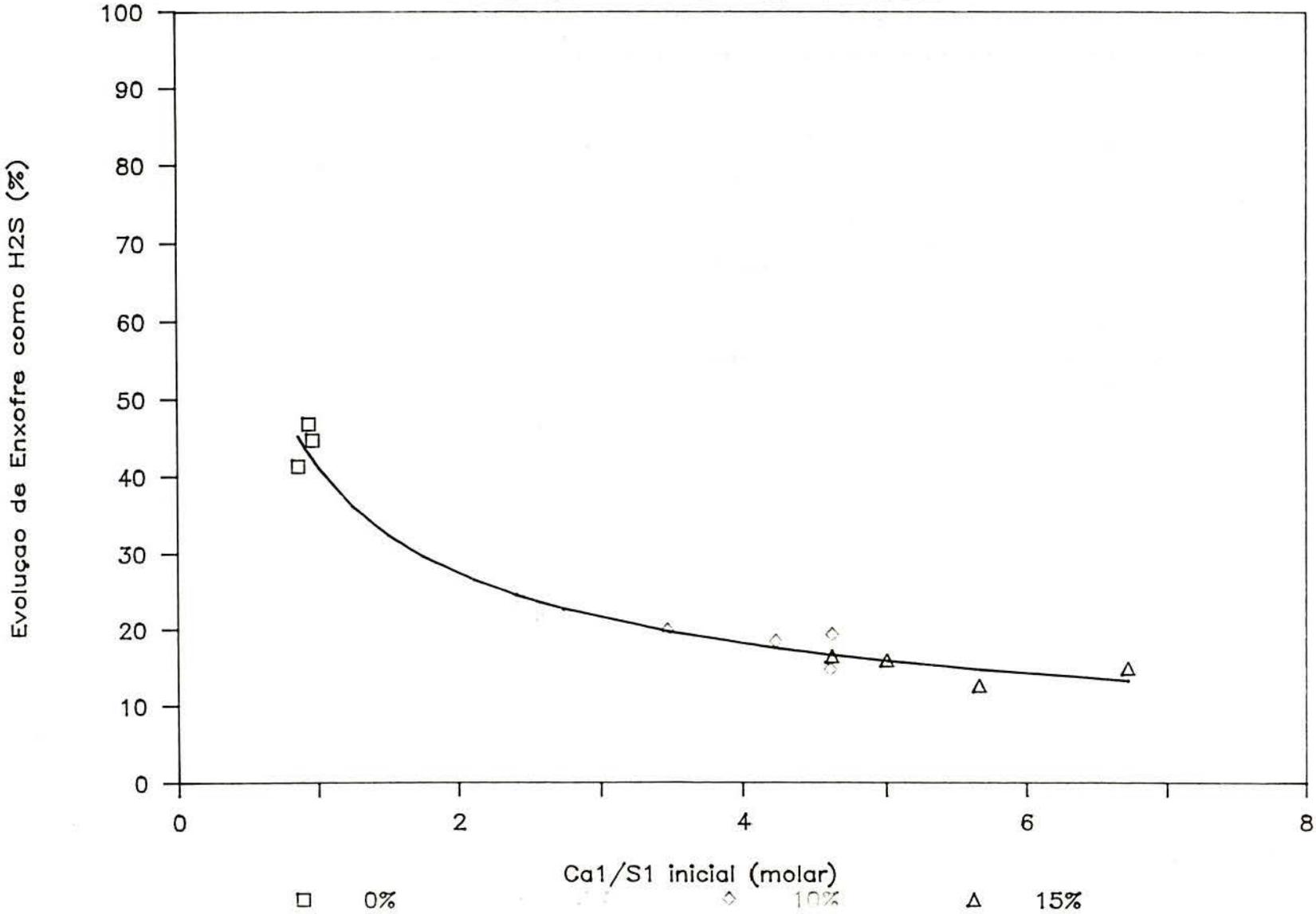
Gaseificação de Carvão com % Calcário



**FIGURA 6.15 - Dependência da Relação Ca1/S1 Inicial do % H<sub>2</sub>S nos Gases da Gaseificação. 3a. Etapa: % variável de Calcário.**

# Evolução de H<sub>2</sub>S

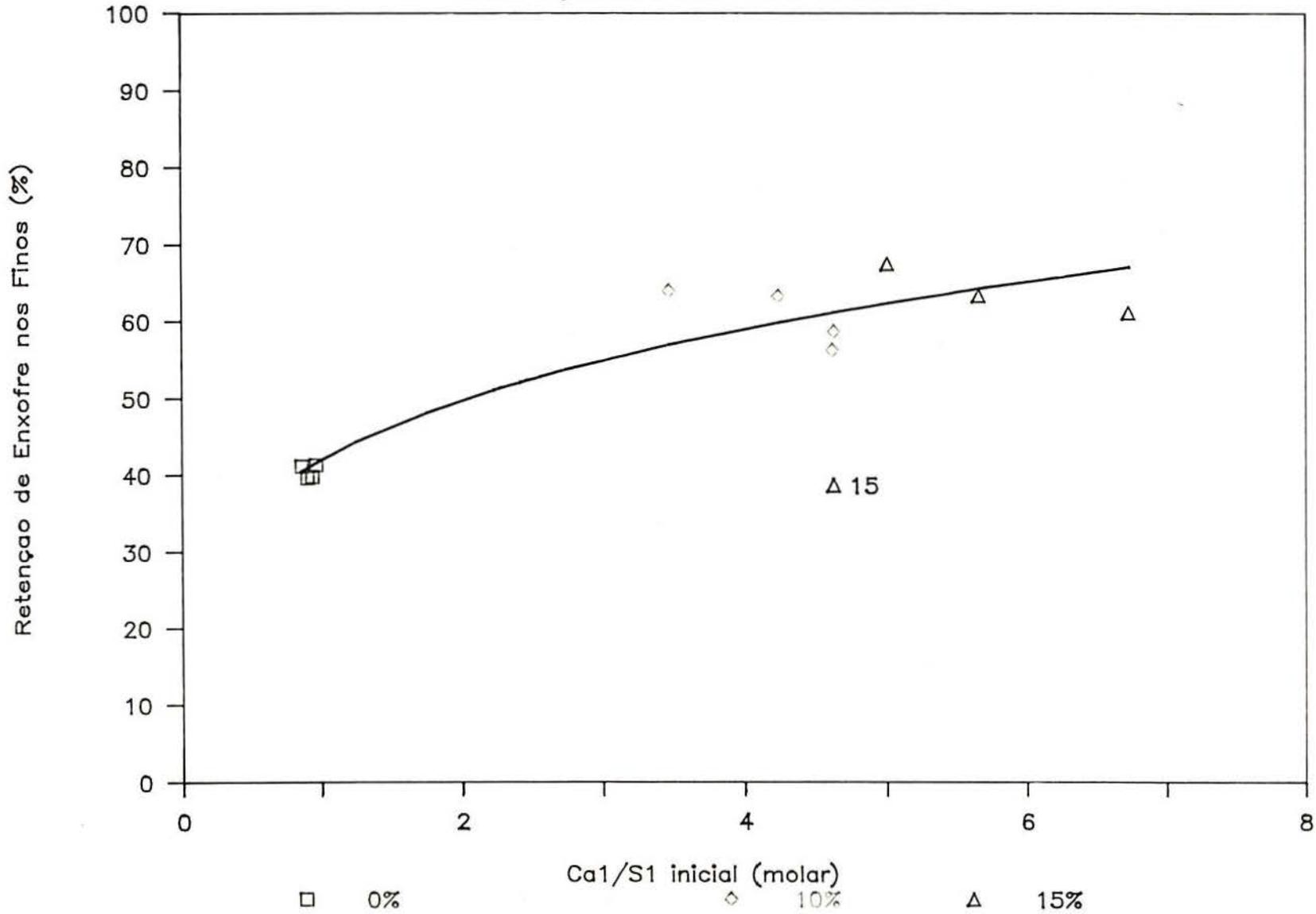
Gaseificação de Carvão com % Calcário



**FIGURA 6.16 - Dependência da Relação Ca1/S1 inicial da Evolução % de Enxofre como H<sub>2</sub>S. 3a. Etapa: % variável de Calcário.**

# Enxofre Retido nos Finos

Gaseificação de Carvão com % Calcário



**FIGURA 6.17 - Dependência da Relação Ca1/S1 Inicial  
Retenção % de Enxofre nos Finos.  
3a. Etapa: % variavel de Calcário.**

Na figura 6.17 o ponto marcado com \* não entrou na determinação das constantes da curvas por estar muito distante da mesma, apesar de não ter havido nenhum problema no teste que resultou naquele ponto. Como pode ser visto nesta figura a retenção % de enxofre no resíduo de topo (finos) aumentou exponencialmente com o incremento de calcário na mistura.

A soma da evolução % de enxofre como  $H_2S$  com a retenção % de enxofre no resíduo de topo não é 100% devido ao seguinte:

i) o leito inicial em todos os testes era constituído de resíduo de gaseificação de carvão Leão sem adição de calcário;

ii) houve acúmulo de material no leito durante o período de coletas das amostras sólidas;

iii) houve segregação no leito fluidizado;

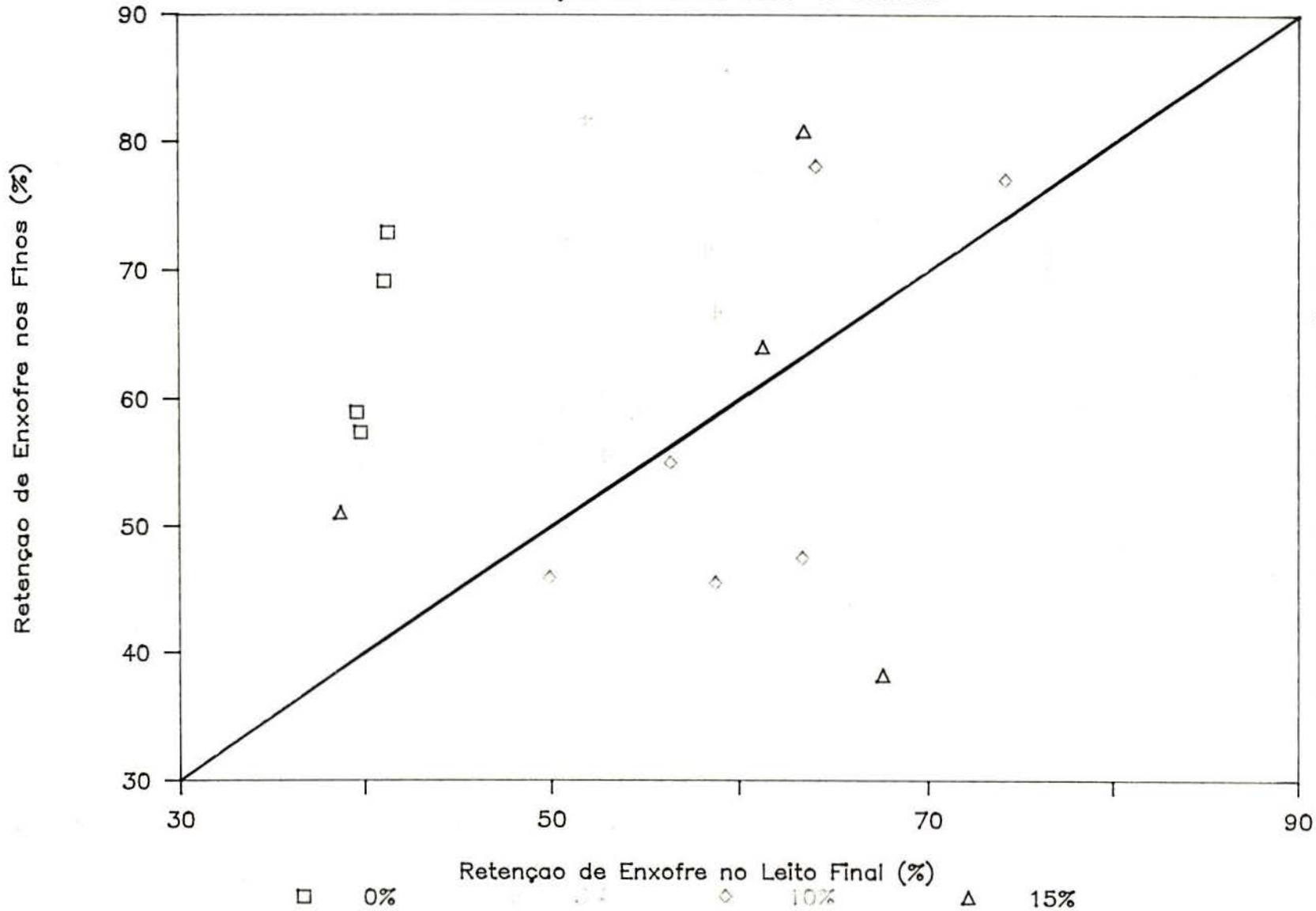
o que leva a constatação de que esta soma não é um balanço global de enxofre no gaseificador para todos os testes desta etapa.

Para melhor visualizar o efeito da segregação do dessulfurante no processo, foi construído o gráfico da figura 6.18. Nele vê-se com clareza que somente para uma adição de 10% de calcário é que a retenção % de enxofre no leito final foi maior que a retenção % no resíduo de topo. Observa-se pois, que houve acúmulo de cálcio no leito, e assim pode ficar uma quantidade maior de enxofre retido neste leito.

Para complementar este estudo de dessulfuração, e com o objetivo de se avaliar melhor a influência da adição de calcário sobre a gaseificação do carvão, foram feitos inicialmente testes

# Enxofre Leito Final X Enxofre Finos

Gaseificação de Carvão com % Calcário



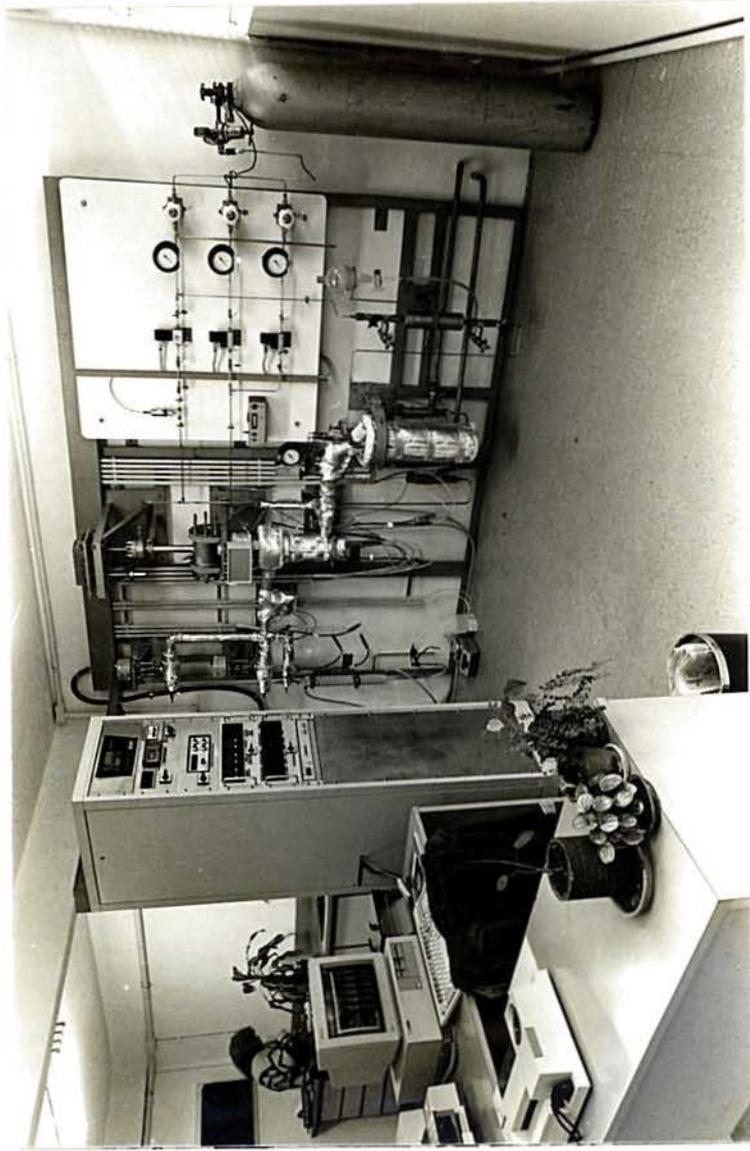
**FIGURA 6.18 - Comparação entre a Retenção % de Enxofre no Leito Final e no Resíduo de Topo. 3a. Etapa: % variável de Calcário.**

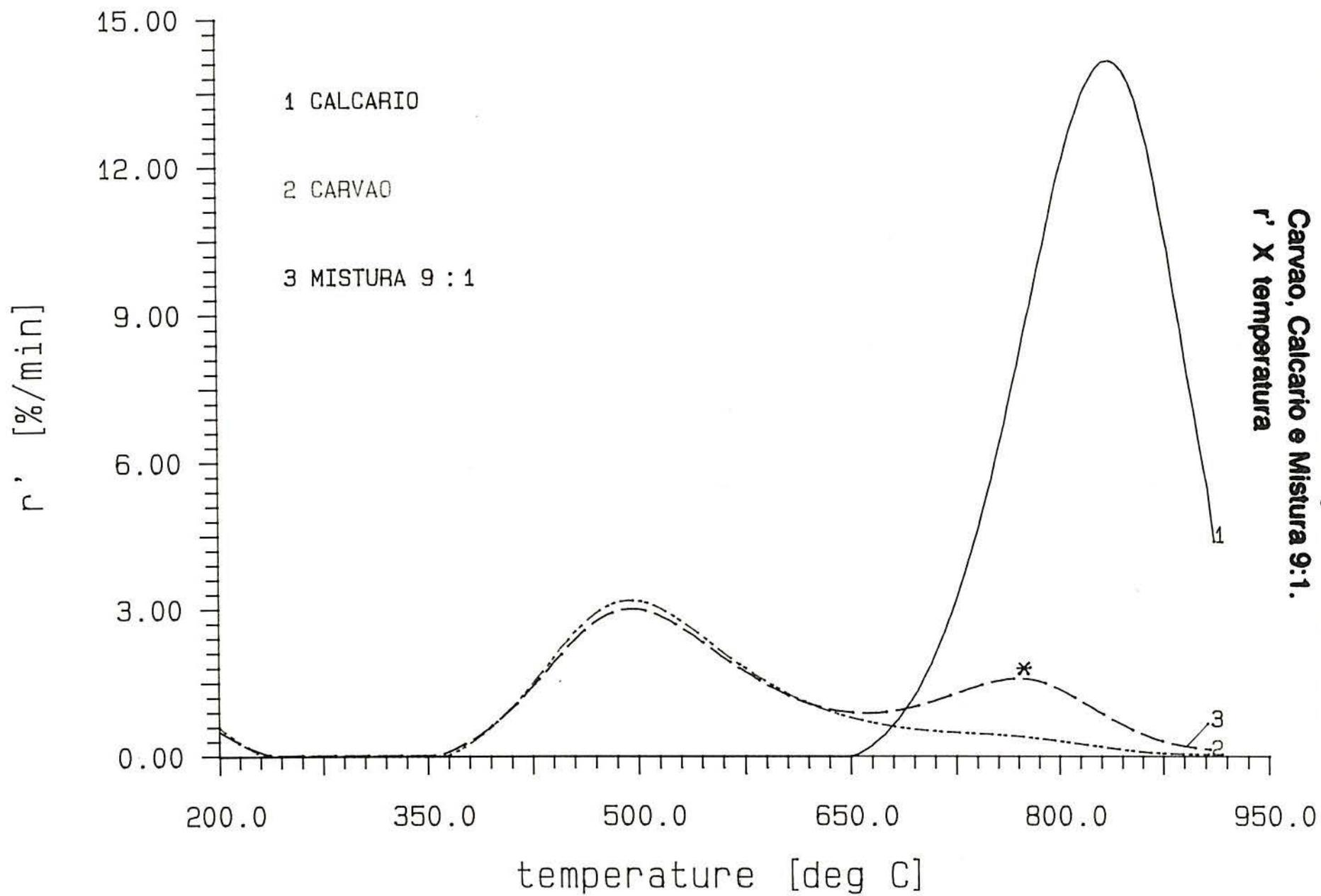
em reator diferencial (TGA) (ver na figura 6.19 fotografia da termobalança fabricada pela Bergbau-Forschung da Alemanha), que foi aqui utilizada).

Na figura 6.20 tem-se as curvas da taxa de reação em relação ao peso inicial ( $r'$ ) em função da temperatura, para o carvão, para o calcário e para mistura 10% (p/p) calcário e 90% (p/p) carvão (mistura 9:1). Nestes três testes foi utilizado uma taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dos  $150$  aos  $900^{\circ}\text{C}$  e atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ). Pode, então, ser visto que a pirólise tanto para o carvão como para a mistura 9:1 iniciou a  $360^{\circ}\text{C}$ , já a calcinação do calcário iniciou a  $650^{\circ}\text{C}$ . A máxima taxa de pirólise ocorreu igualmente a  $495^{\circ}\text{C}$  para o carvão e para a mistura 9:1. O segundo pico (marcado com \*) na curva da mistura corresponde a calcinação do calcário da mistura. A taxa máxima de calcinação do calcário sozinho correspondeu a temperatura de  $830^{\circ}\text{C}$  enquanto que a taxa máxima de calcinação para o calcário na mistura foi à temperatura de  $775^{\circ}\text{C}$ , isto porque a taxa de calcinação depende da matriz associada <sup>(2)</sup>.

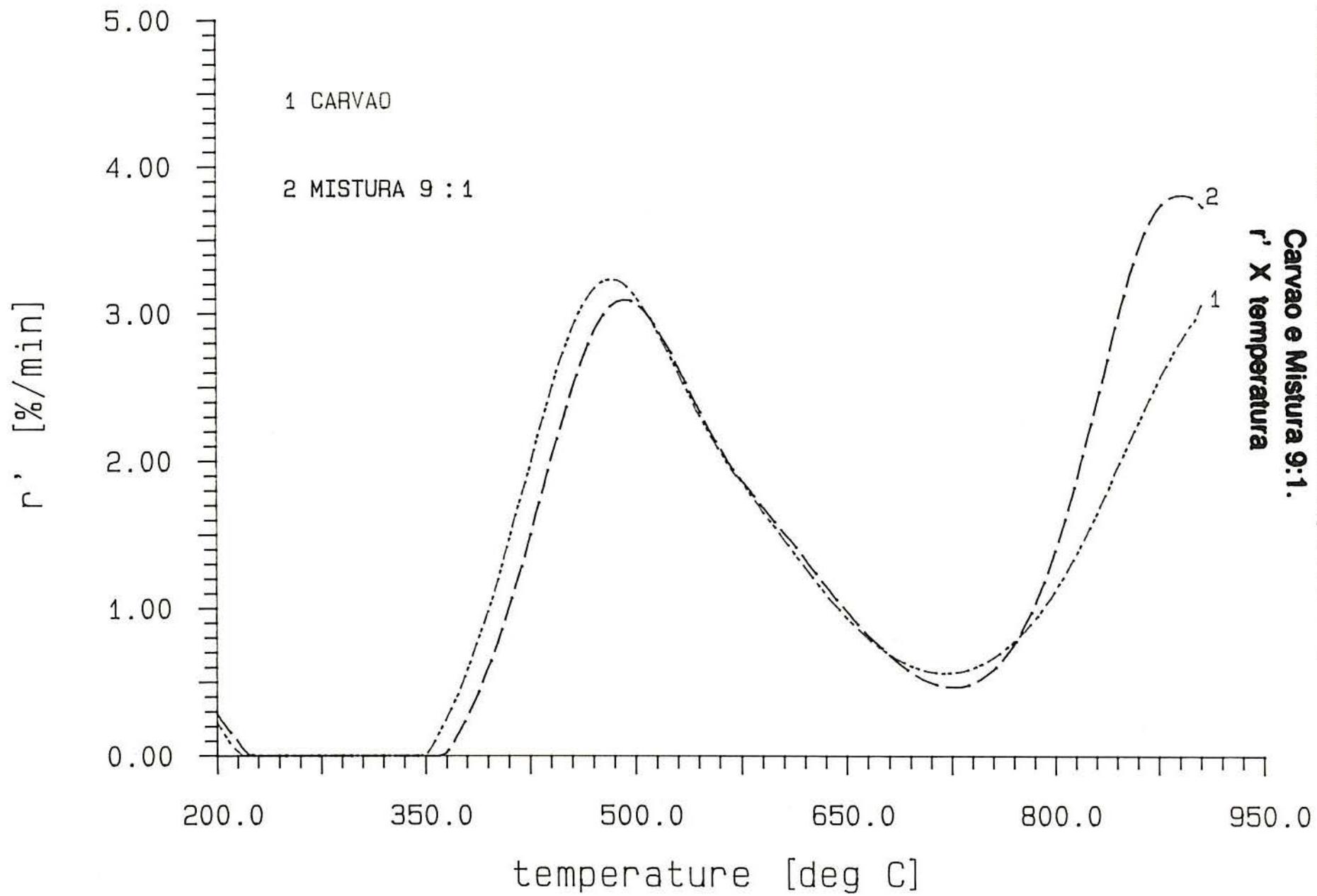
Na figura 6.21 a, b e c tem-se as curvas da  $r'$  em função da temperatura, do tempo e a da conversão, respectivamente. Aqui, porém, em atmosfera simulando a reinante no gaseificador bancada. (A condição de aquecimento foi igual ao caso anterior). Neste caso nota-se que a taxa máxima de pirólise para o carvão foi maior que para a mistura 9:1, porém, como a massa inicial de carvão na mistura era 10% inferior que a da amostra do carvão sozinho, ambas taxas se equivalem. O fato do 2.<sup>o</sup> pico, referente a gaseificação, iniciar primeiro para a amostra de mistura 9:1, prende-se ao fato do calcário começar a calcinar antes que o carvão inicie a

FIGURA 6.19 – Termobalança Bergbau-Forschung.



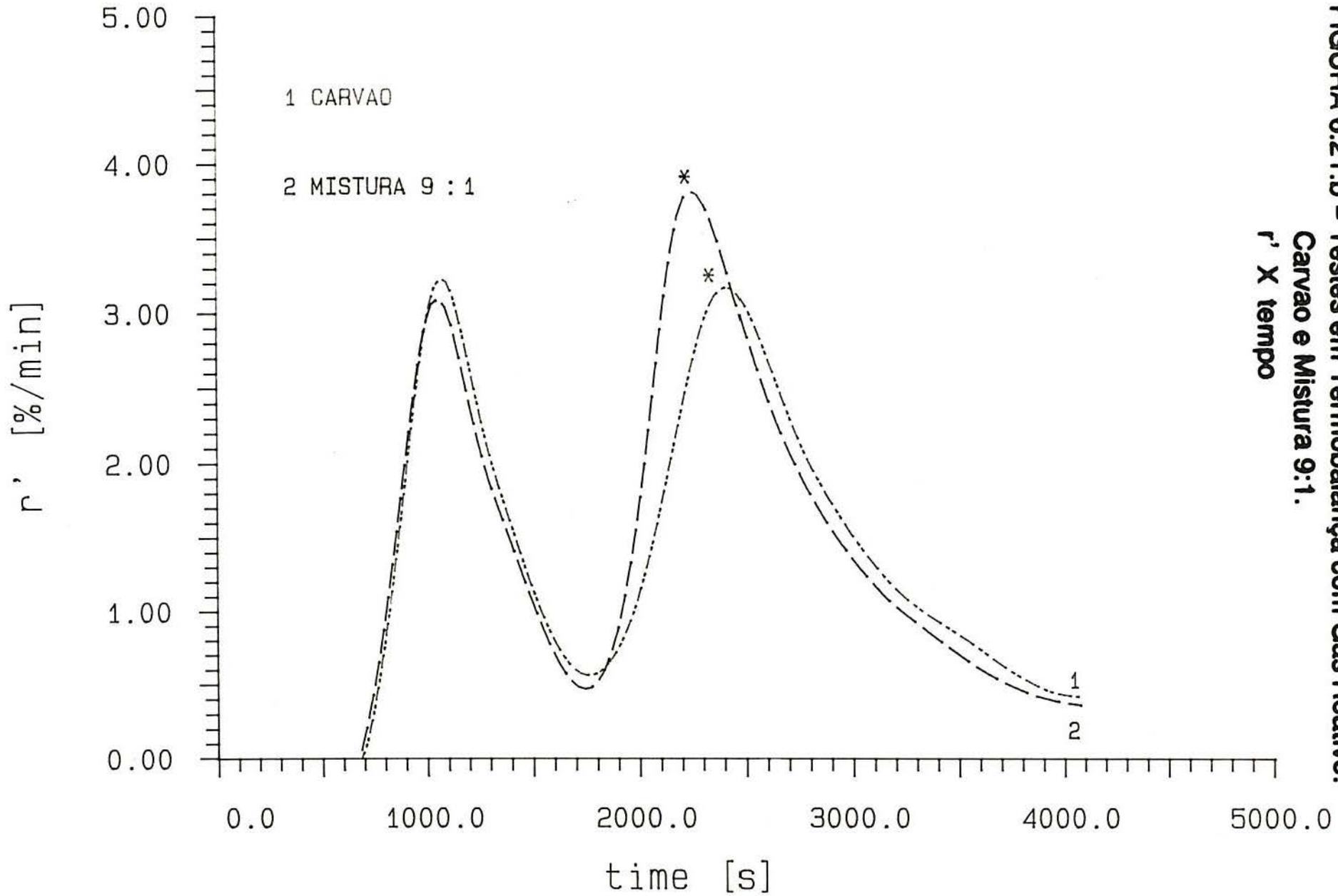


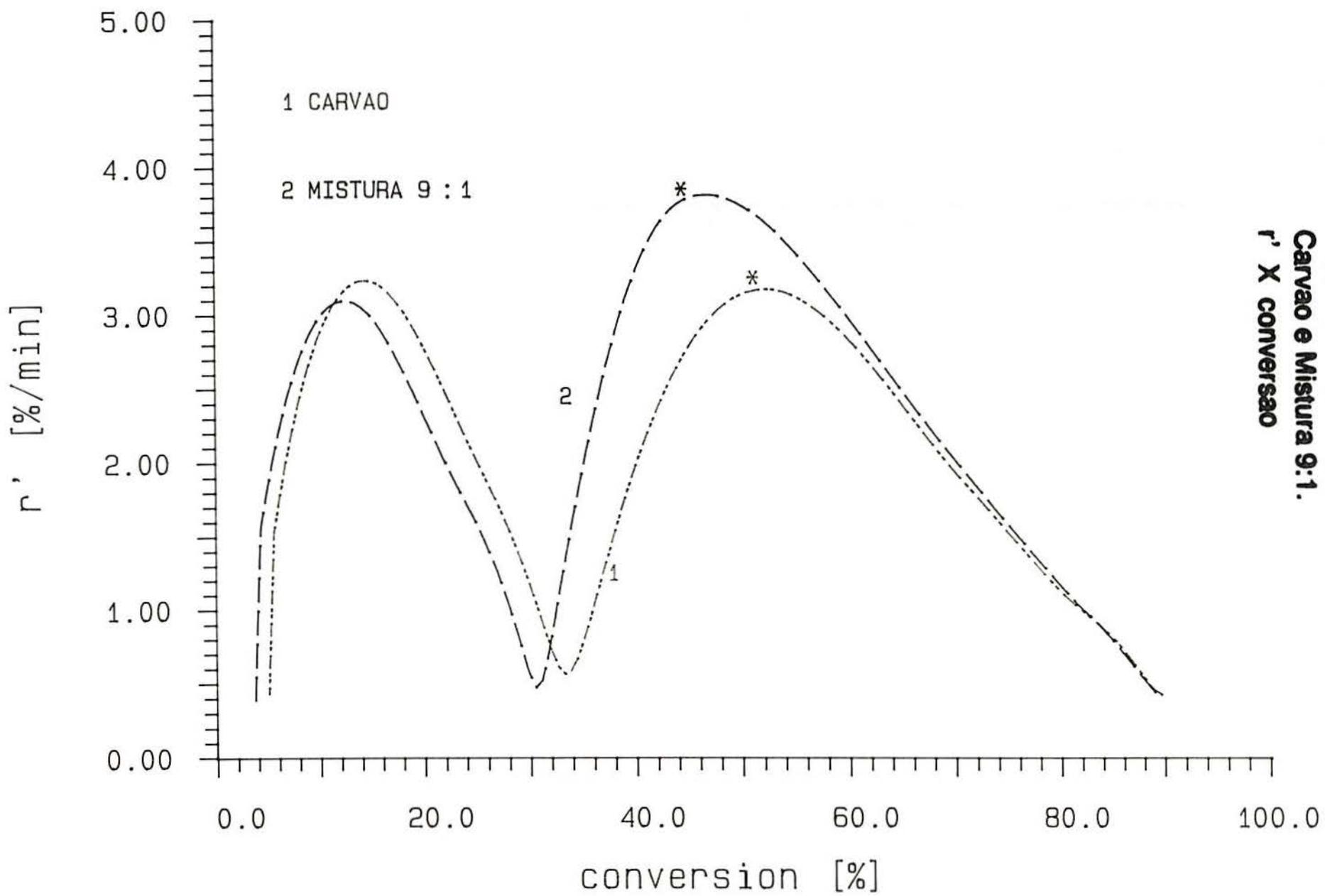
**FIGURA 6.20 - Testes em Termobalança com Gas Inerte.  
Carvão, Calcário e Mistura 9:1.  
r' X temperatura**



**FIGURA 6.21.a - Testes em Termobalança com Gas Reativo.  
Carvão e Mistura 9:1.  
r' X temperatura**

FIGURA 6.21.b - Testes em Termobalança com Gas Reativo.  
Carvão e Mistura 9:1.  
r' X tempo





**FIGURA 6.21.c - Testes em Termobalança com Gas Reativo.  
Carvão e Mistura 9:1.  
 $r'$  X conversão**

gaseificar. E aqui, tem-se ainda a influencia da taxa de calcinação ser maior e, portanto, o pico marcado com \* é maior ( $r'$  maior). Quando se analisa o gráfico  $r' \times$  conversão vê-se que para os dois casos a conversão do carvão foi idêntica dos 82 aos 90%, o que leva a concluir que o calcário não teve influencia nem positiva (catálise pelo cálcio)<sup>(40)</sup> e nem negativa (pelo aumento do teor de cinzas) sobre a gaseificação. (No anexo B encontram-se os históricos dos testes feitos na termobalança).

Uma segunda análise feita a fim de se determinar o efeito da adição do calcário sobre a gaseificação, foi com respeito aos gases, ou seja, que mudanças ocorrem quando se gaseifica mistura em relação ao carvão sozinho. Neste caso observou-se um aumento, na média, de 17% no teor de  $CO_2$  devido a calcinação do calcário, o que levou a um empobrecimento do poder calorífico dos gases da ordem de 4,5%, também na média. (No anexo C podem ser encontradas as análises dos gases para os testes da 1.<sup>a</sup>, 2.<sup>a</sup> e 3.<sup>a</sup> etapas).

Para finalizar, observou-se que em termos de gaseificação ocorreu o que segue, nos testes na planta bancada:

i) a relação vapor/carvão = 0,35, na média de todos os testes foi muito baixa, o que implicou numa baixa conversão da energia do carvão em gás (o ideal seria em torno de 0,5);

ii) a relação H/D variando de 1,4 a 2,6 também foi muito baixa (a ideal para leito fluidizado seria em torno de 3).

Contudo, apesar disto as condições de dessulfuração podem ser consideradas bastante boas, já que:

i) temperatura de 850 a 950°C (900°C é a temperatura indicada para a captura de H<sub>2</sub>S via calcário);

ii) relação molar Ca<sub>1</sub>/S<sub>1</sub> entre 1 e 7 que equivale a Ca/S de 0 a 4,5 (Ca/S = 3 é a relação indicada).

CAPITULO 7

## 7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 7.1 Conclusões

Ao final deste estudo de gaseificação/dessulfuração, chega-se as seguintes conclusões:

- levando-se em conta as características do carvão Leão aqui utilizado: baixo teor de enxofre (0,8%), e alto teor de matéria mineral (35%), vê-se que a evolução de  $H_2S$  na gaseificação esteve dentro do esperado: ~50% do enxofre do carvão Leão evoluiu com os gases;

- a tendência do comportamento da evolução de  $H_2S$  com o aumento da temperatura na gaseificação do carvão Leão foi para uma diminuição;

- o teor de  $H_2S$  nos gases de gaseificação do carvão Leão ficou em torno de 1100 ppm;

- quando se comparou o carvão Leão com carvões estrangeiros, observou-se uma tendência inversa no comportamento da evolução de  $H_2S$  com a temperatura, e também que o carvão Leão, como esperado, produz uma menor quantidade de  $H_2S$ ;

- o comportamento da evolução de  $H_2S$  com o aumento da temperatura, na gaseificação do carvão Leão com adição de calcário Rincão Bonito (mistura 9:1), foi para uma estabilização no valor

de 10%;

- quando se adicionou calcário para se ter uma relação molar Ca/S de 3 (mistura 9:1), observou-se uma diminuição de 70 a 90% na evolução de H<sub>2</sub>S (eficiência do processo), na média;

- o teor de H<sub>2</sub>S nos gases de gaseificação de carvão Leão com adição de calcário Rincão bonito (Ca/S = 3), ficou em 150-300 ppm;

- a relação Ca/S = 3 mostrou ser, concordando com a literatura, a relação ideal para este processo de dessulfuração interna à gaseificação do carvão Leão;

- quando a relação molar Ca<sub>1</sub>/S<sub>1</sub> foi aumentada de 0 até 6, a uma temperatura constante de 900°C, observou-se que a evolução de H<sub>2</sub>S diminuiu exponencialmente, variando de 50% para Ca<sub>1</sub>/S<sub>1</sub> = 0 a 10% para Ca<sub>1</sub>/S<sub>1</sub> = 4, e daí praticamente constante até Ca<sub>1</sub>/S<sub>1</sub> = 6.

## 7.2 Sugestões

Dado aos bons resultados deste estudo de gaseificação/dessulfuração, sugere-se para averiguações posteriores o que segue:

- se busque método para a determinação de formas de enxofre para os resíduos de conversão de carvão em atmosfera redutora (gaseificação, pirólise), afim de que se possa prever o comportamento do enxofre nos processos de conversão a partir de

ensaios laboratoriais de carbonização e queima;

- se teste este processo de dessulfuração interna para GMPC, para que a influencia da diluição dos gases pelo nitrogênio do ar não seja sentida;

- se use carvão com maior teor de enxofre, para que os balanços sejam mais precisos;

- se use carvão de Candiota e calcário de Bagé com vistas a utilização deste processo de dessulfuração interna na geração elétrica via ciclo combinado;

- se utilize cromatógrafo em fase gasosa com detector fotométrico de chama e coluna específica para  $H_2S$ , por ser este o método analítico mais preciso para a determinação do  $H_2S$  no intervalo de concentrações requeridas para um estudo de gaseificação/dessulfuração como o aqui apresentado;

- se analise as outras formas sulfuradas gasosas ( $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $S_2$  etc), o que poderia ser feito também com o cromatógrafo acima citado;

- se estude a reatividade de calcários frente ao  $H_2S$ , bem como suas propriedades superficiais, para avaliação dos mesmos como dessulfurante sólido, não só para a dessulfuração interna, mas também com vistas a dessulfuração externa.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABEL, W.T; HULTZ, F.G.; LANGON, P.F. Removal of hydrogen sulfide from hot producer gas by solid absorbents. Washington, Bureau of Mines, s.d. (Bureau of Mines Report of Technical Investigation 7947).
2. ALPERN, B.; NAHUYS, J.; MARTINEZ, L. Mineral matter in ashy and non-washable coals - its influence on chemical properties. In: SYMPOSIUM ON GONDWANA COALS, Lisboa, 1984. Proceedings and Papers... Lisboa, Serviços geológicos de Portugal, Instituto de Investigação Científica Tropical, 1984. p.299-317. Reimpressão de COMUNICAÇÕES DOS SERVIÇOS GEOLÓGICOS DE PORTUGAL, LISBOA, 70(2):299-317, 1984, editada por LEMOS SOUZA, M. J.
3. ANDERSON, G.L.; GARRIGAN, P.C.; BERRY, F.O. An elemental sulfur - producing high - temperature fuel gas desulfurization process. Chicago, IGT, 1980. 52p. (IGT 5601). Paper presented at AIChE 89th. National Meeting, Oregon, Aug. 1980.
4. ASTM. Standard Method of Test for Forms of Sulfur in Coal: D9492. In: ASTM 1974 Annual Book of ASTM Standard. Philadelphia, 1974. Part 26, p.507-11.
5. ATTAR, A. Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: a review. Fuel, 57:201-12, 1978.
6. ATTAR, A.; DUPOIS, F. The rate and the fundamental mechanisms of the reaction of hydrogen sulfide with the basic minerals in coal. Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, 18(4):607-18, 1979.
7. BURGETT, C.A. The Rapid Determination of H<sub>2</sub>S, COS e SO<sub>2</sub> by gas

- chromatography. Application Note ANGC 5-75 Hewlett Packard.
8. CASE, P.L.; HEAP, M.P.; MCKINNON, C.N.; PERSHING, D.W.; PAYNZ, R. The capture and retention of sulfur species by calcium compounds during the combustion of pulverized coal. Preprints, 27(1):158-67, 1982.
  9. CASTELLAN, J.L. Gaseificação. Porto Alegre, Fundação de Ciência e Tecnologia, 1987. Depoimento Pessoal.
  10. CERNIC-SIMIC, S. A study of factors that influence the behaviour of coal sulphur during carbinization. Fuel, 41:141-51, 1962.
  11. COLE, D.A.; SIMMONS, G.W.; HERMAN, R.G.; KLIER, K; CZAKO-NAGY, I. Transformation of iron minerals, during coal oxidation. Fuel, 66:1240-8, 1987.
  12. COOK, W.G.; ROSS, R.A. Gas-chomatographic separation of hydrogen sulfide, air and water. Analytical Chemistry, 44(3):641-2, Mar.1972.
  13. DEURBROUCK, A.V. Sulfur in Coal. Washington, Bureau of Mines, 1972. (Bureau of Mines Report of Investigation 7633).
  14. DREYER, B. Produção de gas redutor dessulfurado. [Erzeugung eines direkt verwendbaren reduktiongases auf der basis von Braunkohl mit hirfe des hoch temperatur-winkler Generators.] Trad. René Rech. Porto Alegre, Fundação de Ciência e Tecnologia, s.d. 160p. Tese (Doutor - Engenharia) - Reinisch Technischen Hochschule Aachen, 1977.
  15. EL-KADDAH, N.; EZZ, S.Y. Thermal desulphurization of ultra-high sulfhur petroleum coke. Fuel, 52:128-9, 1973.
  16. FEENEY, M.; DEGOOD, J.; WARREN, E. Analysis of trace sulfur gases by capillary gas chromatography using a flame photometric detector. Application Note. AN 228-25, Hewlet

Packard. 6p.

17. FRANKLIN, H.D.; PETERS, W.A.; CARIELLO, F.; HOWARD, J.B.  
Effects of calcium minerals on the rapid pyrolysis of a bituminous coal. Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, 22(1):39-42, 1983.
18. FREUND, H. The kinetics of limestone/dolomite with H<sub>2</sub>S under rich combustion conditions. Combustion Science & Technology, 26:83-8, 1981.
19. Fundação de Ciência e Tecnologia. Carvões Minerais do Brasil; características de carvões brutos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Centro de Informações sobre Carvão, 1980.
20. Fundação de Ciência e Tecnologia. Relatório testes de combustão fluidizada. Porto Alegre, 1982. 1v. (não paginado). Convênio CAEEB/Alemanha. (Reserved Paper).
21. FURFARI, S.; CYPRES, R. Hydropyrolysis of a high-sulphur calcite Italian Sulcis coal-2: importance of the mineral matter on the sulphur behavior. Fuel, 61:453-9, 1982.
22. GARCIA, R.; STAEGE, H. Gasificación del Carbon para Reduccion Directa y Empleo en Siderurgia. In: CONGRESO ILAFA-ENERGIA, Rio de Janeiro, jun. 7-11, 1981. Trabajos... Santiago, ILAFA, 1981. p. I1-I9. Acima do Título: Energia en Siderurgia.
23. GIBSON, J.B.; HARRISON, D.P. The reaction between hydrogen sulfide and spherical pellets of zinc oxide. Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, 19(2):231-7, 1980.
24. GLADFELTER, W.L.; DICKERHOOF, D.W. Determination of sulphur forms on hydrodesulphurized coal. Fuel, 55:355-9, 1976.
25. HALIDPUR, G.B.; CHERISH, P. A 32-month gasifier mechanistic study and downstream unit process development program for

- the pressurized agglomeration fluidized-bed gasifier system. Paper presented at Fifth Annual Gasification Projects Contractors Meeting, Morgantown, May 1985. p. 421-31.
26. HENKEL, S.; VOSS, W. Utilization potentials of reducing gas and fuel gas from coal gasification in the steel industry. Stahl u. Eisen, 100(7):358-63, 1980.
27. HIGHSMITH, J.R.; SOELBERG, N.R.; HEDMAN, P.O.; SMOOT, L.D.; BLACKHAM, A.U. Entrained flow gasification of coal-2: fate of nitrogen and sulphur pollutants as assessed from local measurements. Fuel, 64:782-8, 1985.
28. HUFFMAN, G.P.; HUGGINS, F.E. Mossbauer studies of coal and coke: quantitative phase identification and direct determination of pyritic and iron sulphide sulphur content. Fuel, 57:592-604, 1978.
29. IBARRA, J.V.; MIRANDA, J.L.; PEREZ, A.J. Product distribution and sulfur forms in the low temperature pyrolysis of a spanish subbituminous coal. Fuel Processing Technology, 15:31-43, 1987.
30. IBARRA, J.V.; PALACIOS, J.M.; GRACIA, M.; GANCEDO J.R. Influence of weathering on the sulphur removal from coal by pyrolysis. Fuel Processing Technology, 21:63-73, 1989.
31. REINO UNIDO, P.S. n<sup>o</sup> 611.067. Improved Process for the Purification of Coal Gas. MacIntosh Auto-Control Gasification Company Proprietary Limited. Oct.25, 1948. The Patent Office of London.
32. REINO UNIDO, P.S. n<sup>o</sup> 902.138. Improvements Relating to the Removal of Hydrogen Sulphide from Industrial Gases. The United Steel Companies Limited. Lewis Reeve. Jul.25, 1962. The Patent Office of London.

33. JONES, C.N. Gas Chromatographic determination of hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen sulfide, ammonia, water and C1 through C5 saturated hydrocarbons in refinery gases. Analytical Chemistry, 39(14):1858-60, Dec.1967.
34. KEAIRNS, D.L.; NEWBY, R.A.; O'NEILL, E.P.; ARCHER, D.H. What's new in the high temperature sulfur removal systems for fluidized-bed coal gasification. Journal of the Air Pollution Control Association, 28(4):328-33, 1978.
35. KOHL, A. Gas Purification. 3.ed. Houston, Gulf Publishing, 1979. 825p.
36. LAUDET A.; VIDICK B. DERBYSHIRE, F.J. Determination potentiometrique en continu de l'emission d'hydrogene sulfure pour l'etude de la sulfuration "in situ" du molybdene dans des charbon impregnes. 13p.
37. LEVINSON, L.M.; JACOBS, I.S. Mossbauer spectroscopic measurement of pyrite in coal. Fuel, 56:453-4, 1977.
38. LILEY, P.E.; GAMBILL, W.R. Dados Físicos e Químicos. In: R.H. Perry, ed. Manual de Engenharia Química: Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980, Secção 3, p.3.6-3.27.
39. MA, R.P.; FELDER, R.M.; FERREL, J.K. Evolution of hydrogen sulfide in a fluidized bed coal gasification reactor. Industrial Engineering Chemistry, Research, 28:27-33, 1978.
40. MARCÍLIO, N.R. Catalyse par le calcium de la gazeification par l'air a basse temperature d'un charbon sous-bitumineux. Lyon, 1989. 187p., il. Tese (Docteur-Cinetique Chimique et Catalyse)-Université Claude Bernard - Lyon I.
41. MASSON, D.M. Better H<sub>2</sub>S analysis in natural gas. Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner, 43(10):145-50, 1964.

42. MCGOWAN, C.W.; MARKUZZEWSKI, R. Direct determination of sulphate, sulphide, pyritic and organic sulphur in a single sample of coal by selective, stepwise oxidation with perchloric acid. Fuel, 67:1091-5, 1988.
43. McMILLAN, B.G. Sulfur occurrence in coal and its relationship to acid water formation: literature review. Morgantown, Coal Research Bureau, s.d. 18p. (Technical Report 110).
44. MINDRUP, R. The analysis of gases and light hydrocarbons by gas chromatography. Journal of Chromatography Science, 16:380-9, 1978.
45. MORRIS, J.P.; KEAIRNS, D.L. Coal devolatilization in support of the Westinghouse fluidized-bed coal gasification process. Fuel, 58:465-71, 1979.
46. MOSS, G.; CRAIG, J.W.; TISDALL, D. The fluidized bed desulfurizing gasifier. AICHE Symposium Series, New York, 68(126):227-82.
47. PARK, D.; LEVENSPIEL, O. Plume model for sulphur capture in large-scale, atmospheric fluidized-bed combustors (AFBC). Fuel, 61:578-86, 1982.
48. PELL, M. Tese (Doctor-Physics)-City University of New York, 1971.
49. PROY, G. Dessulfuração de gases redutores a quente com óxidos metálicos. [Entschwefelung heisser reduzierender gaze mit metalloxiden.] Trad. Roseane Lopes. Porto Alegre, Fundação de Ciência e Tecnologia, s.d. Gluckauf-Forschungshefte, 43(3):105-14, 1982.
50. PURNELL, L.; DOOLAN, J. Rapid determination of forms of sulphur in coal. Fuel, 62:1107-10, 1983.
51. REED, R.M.; UPDEGRAFF, N.C. Process for removal of hydrogen

- sulfide from industrial gases. The Oil and Gas Journal, 49:48,51-2,58,61, Jan.1951.
52. REEVE, L. Desulfurization of coke-oven gas at Appleby-Fronthingham. Journal of the Institute of Fuel, 31:319-24, 1958.
53. RUTH, L.A.; SQUIRES, A.M.; GRAFF, R.A. Desulfurization of fuels with half-calcined dolomite: first kinetics data. Environmental Science & Technology, 6(12):1009-14, 1972.
54. SAATÇI, A. As reações de sulfuração e dessulfuração na redução direta de minérios de ferro mediante carvão. [Die Reaktionen der Auf-und Entschwefelung bei der Direktreduktion von Eisenerzen Mittels Kohle.] Trad. de Hofstaetter. Charqueadas, Aços Finos Piratini, 1976. 168p. Tese (Doutor-Engenharia)-Technischen Universität Berlin, 1973.
55. SCHENCK, H.; WENZWL, W.; MERAİKIB, M. Fabricação de um gás redutor dessulfurado para fabricação de ferro-esponja. [Herstellung einer entschwefelten reduktions gases für die eisenschwammerzeugung.] Trad. de Oscar. Charqueadas, Aços Finos Piratini, 1983. 98p.
56. SCHRODT, J.T.; HILTON, G.B.; ROGGE, C.A. Dessulfuração a altas temperaturas de gases combustíveis de baixo poder calorífico. [High temperatures desulfurization of low-CV fuel gas.] Trad. Roseane Lopes. Porto Alegre, Fundação de Ciência e Tecnologia, s.d. Fuel, 54(1):269-72, 1975.
57. SCHRODT, J.T.; KIM, E.T.; VAIDYANATHAN, B.S. Design and cost optimization of a hot fuel gas desulfurization process. Fuel Processing Technology, 6(3):255-67, 1982.
58. SIMBECK, D.R.; DICKENSON, R.L.; OLIVER, E.D. Coal gasification systems: a guide to status, applications, and economics.

- EPRI, 1983. (Final Report of Project 2207).
59. SQUIER, D.; HILL, A. A method for determination mixtures of hydrocarbon and inorganic gases using a single column and programmed cryogenic temperature GC. Journal of Chromatographic Science, 20:429-32, Sept.1982.
60. STEUDLER, A.; KIJONSKI, W. Determination of produced sulfur gas in air by solid absorbent preconcentration and gas chromatography. Analytical Chemistry, 56(8):1432-6, 1984.
61. STINNETT, S.J.; HARRISON, D.P.; PIKE, R.W. Prediction of sulfur species distribution by free energy minimization. Environmental Science & Technology, 8:441-4, 1974.
62. TAMHANKAR, S.S.; HASATAN, M.; C.Y. Kinetic studies on the reactions involved in the hot gas desulfurization using a regenerative iron oxide sorbent-1:reduction and sulfidation of iron-oxide. Chemical Engineering Science, 3(7):1181-91, 1981.
63. TAMHANKAR, S.S.; BAGAJEWICZ, M.; GAVALAS, G.R.; SHARMA, P.K.; FLYTZANI-STEPHANO-POULOS, M. Mixed-Oxide sorbents for high-temperature removal of hydrogen sulfide. Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, 25:429-37, 1986.
64. TAYLOR, D.K. How to desulfurize natural gas-1. The Oil and Gas Journal, 54:125, nov.1956.
65. TAYLOR, D.K. Natural gas desulfurization-2: using the recirculation method of revivification. The Oil and Gas Journal, 54:260, nov.1956.
66. TAYLOR, D.K. Natural gas desulfurization-3: small-diameter tower used for purifiers. The Oil and Gas Journal, 54:139, Dec.1956.

67. TAYLOR, D.K. Natural gas desulfurization-4: iron-sponge desulfurization gains popularity. The Oil and Gas Journal, 54,147, Dec.1956.
68. THIESSEN, G. Forms of sulfur in coal. In: Lowry, H.H., ed. Chemistry of Coal Utilization. New York, J. Wiley & Sons, 1945. v.1, cap.12, p.425-49.
69. THIESSEN, G. Composition and origins of the mineral matter in coal. In: Lowry, H.H., ed. Chemistry of Coal Utilization. New York, J. Wiley & Sons, 1945. v.1. cap.14, p.485-55.
70. TSAI, S.C. Sulfur in coal and reaction of sulfur compounds related to coal desulfurization. In: TSAI, S.C., ed. Fundamentals of Coal Beneficiation and Utilization. Amsterdam, Elsevier, 1982. cap 5, p.222-273. (Coal Science and Technology, 2).
71. TURKDOGAN, E.T.; OLSON, R.G. Dessulfuração de gases redutores a quente com dolomita calcinada. [Desulfurization of hot reducing gases with calcined dolomite.] Trad. Roseane Lopes. Porto Alegre, Fundação de Ciência e Tecnologia, s.d. Ironmaking and Steelmaking, (4):168-78, 1978.
72. VAN HOUTE, G.; DELMON, B.; MAON, J.C. Desulfurization of flue gas in a fluidized bed of modified limestone. Journal of the Air Pollution Control Association, 28(10):1030-3, 1978.
73. WESTMORELAND, P.R., HARRISON, D.P. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-BTU gases. Environmental Science & Technology, 10(7):659-61, 1976.
74. WESTMORELAND, P.R.; GIBSON, J.B.; HARRISON, D.P. Comparative kinetics of high-temperature reaction between  $H_2S$  and selected metal oxide. Environmental Science & Technology,

- 11(5):448-91, 1977.
75. WILSON, C.W. Determination of miscellaneous constituents. In: Gas Engineers Handbook. Industrial Press, 1974. cap. 5, p. 6/24-8/32. 4.
76. YANG, R.T.; CHEN, J.M. Kinetics of desulfurization of hot fuel gas with calcium oxide; reaction between carbonyl sulfide and calcium oxide. Environmental Science & Technology, 13(5):549-53, 1979.
77. YEBOAH, Y.D.; LONGWELL, J.P.; HOWARD, J.B.; PETERS, W.A. Effects of calcined dolomite on the fluidized bed pyrolysis of coal. Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, 19(4):646-53, 1980.
78. YEBOAH, Y.D.; LONGWELL, J.P.; HOWARD, J.B.; PETERS, W.A. Pyrolytic desulfurization of coal in fluidized beds of calcined dolomite. Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, 21(2):324-30, 1982.
79. YEBOAH, Y.D. The fluidized-bed pyrolysis of coal in both presence and absence of dolomitic compounds. Massachusetts, MIT, 1979. 2v. Tese (Doctor-Science)-Massachusetts Institute of Technology.
80. ZAPFFE, F. Iron sponge removes mercaptans. The Oil and Gas Journal, 61:103-4, Aug. 19, 1963.

APENDICE A

DETERMINAÇÃO DA FAIXA GRANULOMÉTRICA DO CALCÁRIO RB PARA QUE O MESMO TENHA COMPATIBILIDADE FLUIDODINÂMICA COM O CARVÃO LEÃO -0,841 +0,210mm.

Já estando definido no projeto do gaseificador bancada que a faixa granulométrica do carvão Leão CE 4700, deveria ser a -0,841 +0,210mm, e afim de que se ter compatibilidade fluidodinâmica a quente deste carvão com o dessulfurante sólido (aqui o calcário Rincão Bonito), foi feito um estudo teórico-prático para a determinação do diâmetro médio das partículas ( $\bar{d}_p$ ), e a partir dele então se escolher a faixa granulométrica do calcário Rincão Bonito a ser utilizado nos testes de gaseificação/dessulfuração.

A seguir mostra-se o procedimento que levou a escolha da faixa granulométrica -0,50 +0,177mm para o calcário Rincão Bonito.

Como era pretendido o uso de dois materiais diferentes (carvão e calcário) concomitantemente no gaseificador fluidizado, procedeu-se um estudo fluidodinâmico a frio. Assim sendo a partir de dados existentes de velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ) para diversas frações granulométricas do carvão Leão beneficiado (ver tabela A.1 os dados de bibliografia) estimou-se a  $U_{mf}$  para a faixa granulométrica a ser utilizada (-0,841 +0,210mm), levando-se em conta sua distribuição granulométrica (ver tabela A.2), ficando seu valor em 0,169 m/s.

TABELA A.1 – Velocidade Mínima Fluidização Carvão Leão.

Faixa Granulométrica, mm	Velocidade Mínima Fluidização, m/s
-0,84 +0,595	0,288
-0,595 +0,42	0,160
-0,42 +0,354	0,085
-0,354 +0,21	0,039

Fonte: Projeto Civogas.

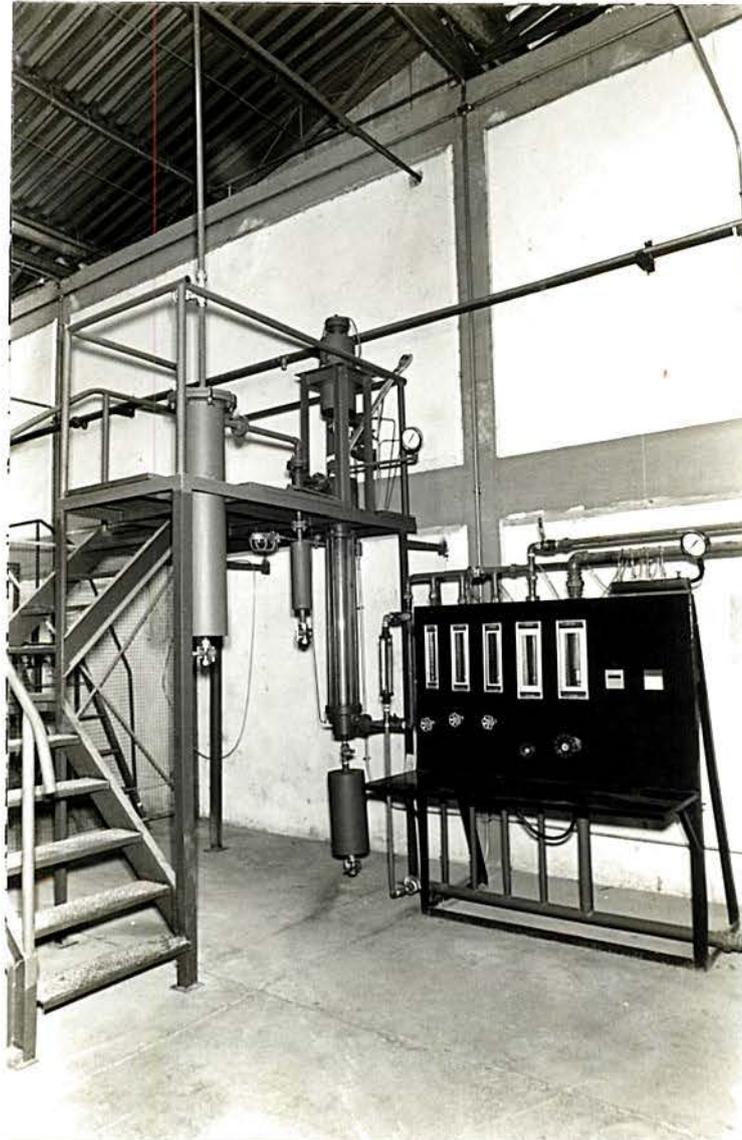
TABELA A.2 – Análise Granulométrica do Carvão Leão CE 4700, Granulometria -0,84 +0,21mm.

Malha, mm	# Tyler	Retido, %
0,84	20	-
0,595	28	32,3
0,42	35	34,9
0,354	48	16,0
0,21	65	16,8

Como no gaseificador não existirá carvão, mas sim carvão desvolatizado e/ou desgaseificado (resíduo) foi feita medida experimental em fluidizador de acrílico (ver na figura A.1) da  $U_{mf}$  para o resíduo de fundo do gaseificador, peneirado na faixa granulométrica -0,841 +0,210mm, a qual pode ser vista na figura A.2 como sendo 0,098m/s.

Em sequência, levantaram-se dados de  $U_{mf}$  a frio de diversas

FIGURA A.1 – Fluidizador de Acrilico.



# Umf Residuo Carvao Leao

-0,84 +0,21mm

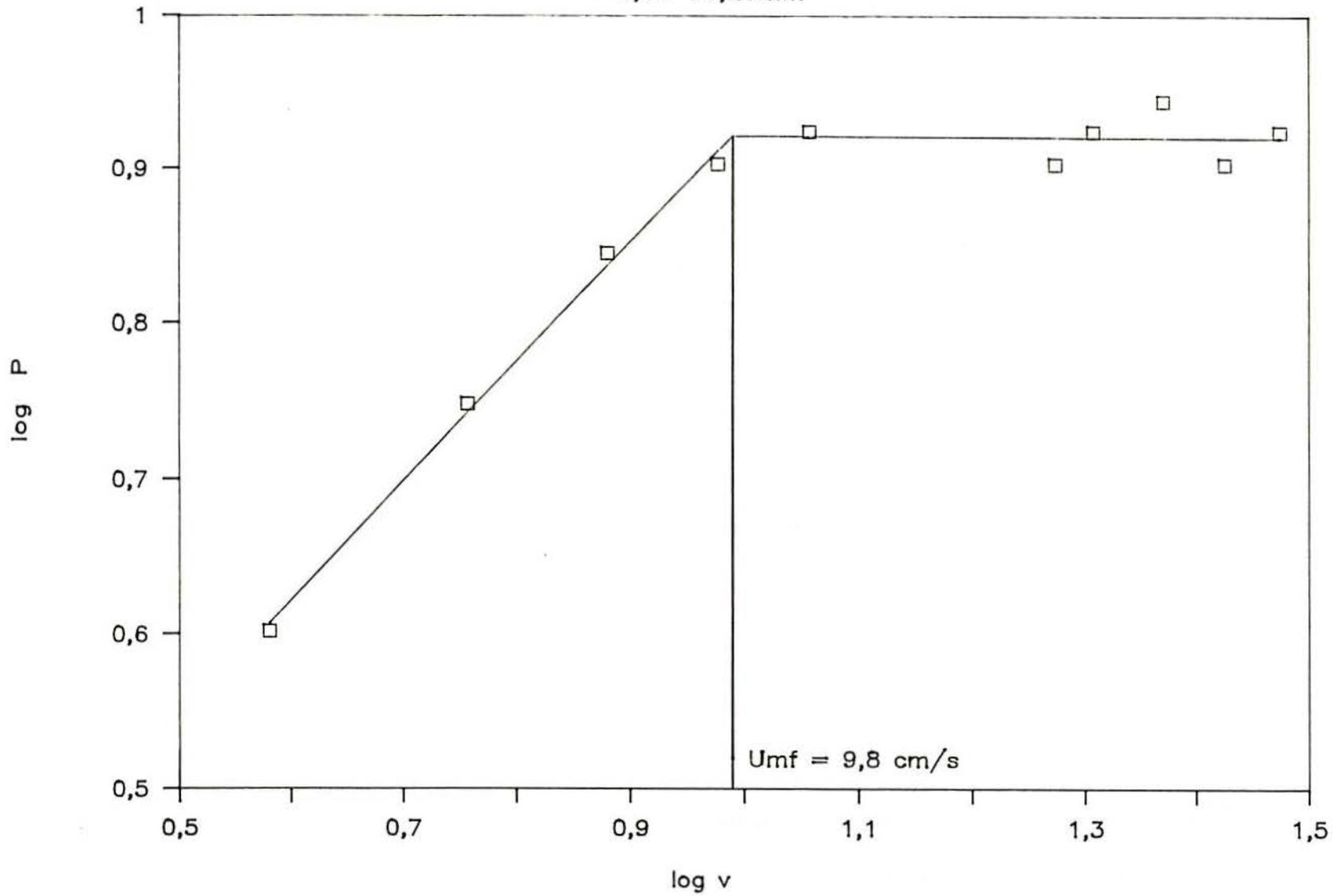


FIGURA A.2 - Velocidade Mínima de Fluidização Residuo de Fundo do Carvao Leao, -0,84 +0,21mm.

frações granulométricas estreitas de calcários Rincão Bonito (ver na tabela A.3 dados de bibliografia).

TABELA A.3 – Velocidade Mínima Fluidização Calcários RB.

Faixa Granulométrica, mm	Velocidade Mínima Fluidização, m/s
-1,687 +1,0	1,19
-1,0 +0,841	0,92
-0,841 +0,5	0,5
-0,5 +0,354	0,19
-0,354 +0,21	0,11
-0,21 +0,12	0,06

Fonte: Projeto Aglotec.

A partir destes dados construiu-se o gráfico da figura A.3 que mostra a  $U_{mf}$  em função do diâmetro médio das partículas que compõem a faixa granulométrica (média aritmética dos valores extremos). Partindo-se do valor da  $U_{mf}$  do Carvão Leão (0,169m/s), seguindo-se paralelamente ao eixo  $x$  até a reta construída pela regressão linear dos pontos e a partir daí, paralelamente ao eixo  $y$  até encontrar o eixo  $x$  obtém-se o valor de  $\bar{d}_p$  das partículas de calcário como sendo 0,324mm e a fração granulométrica escolhida foi a -0,50 +0,177mm com  $\bar{d}_p = 0,338$ mm.

Como no gaseificador não existirá, em nenhum momento calcário mas sim calcário em processo de calcinação ou calcinado, foi medida experimentalmente a frio a  $U_{mf}$  do calcário calcinado, que ficou em 0,000 m/s (ver figura A.4).

# Diâmetro Partícula X Velocidade Mínima

Calcário RB

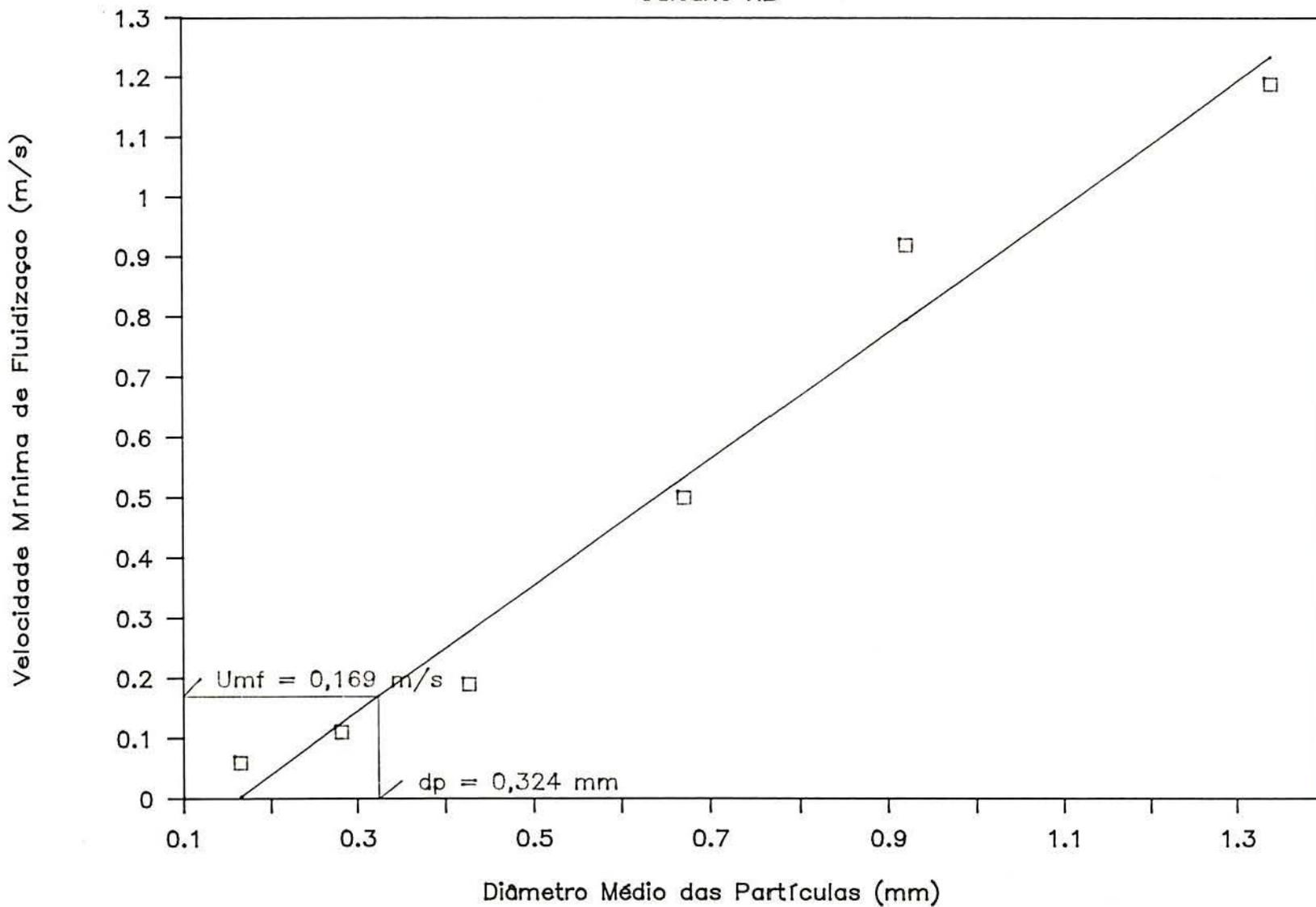


FIGURA A.3 - Velocidade Mínima de Fluidização em Função do Diâmetro Médio das Partículas de Calcário RB.

# Umf Calcario Calcinado

-0,5 +0,177mm

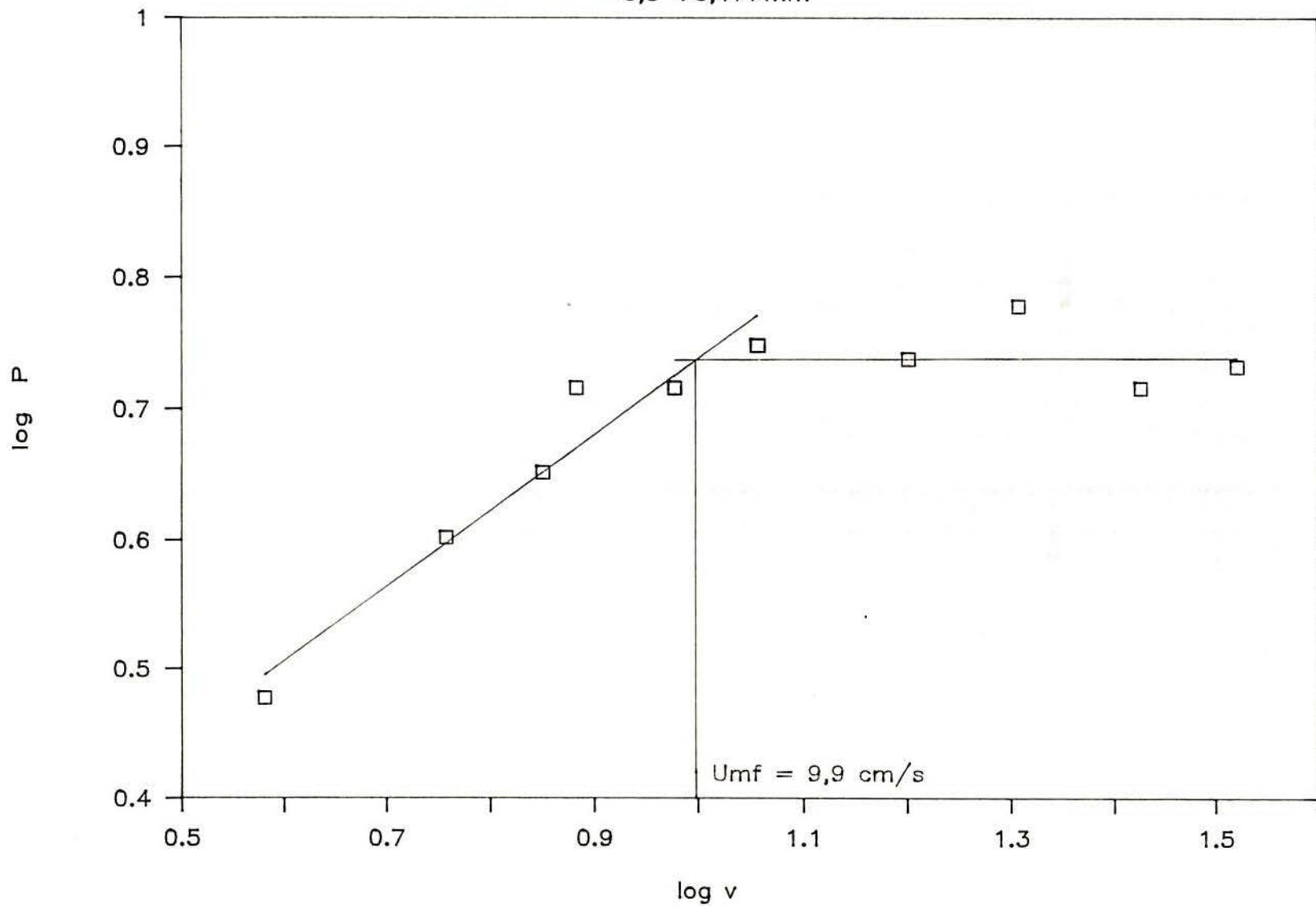


FIGURA A.4 - Velocidade Mínima de Fluidização do Calcario Calcinado, -0,5 +0,177mm.

Sendo o resíduo sólido e o calcário calcinado compatíveis fluidodinamicamente a frio, cabe aqui salientar que segundo bibliografia consultada (Pattipati, 1981), também o serão a quente, já que a influência da temperatura é traduzida pela mudança na viscosidade do fluido de fluidização para diâmetros de partículas pequenos como os em questão:

$$u_{mfq} = u_{mff} \times \frac{\mu_f}{\mu_q}$$

- onde:
- $u_{mfq}$  é a velocidade mínima de fluidização a quente;
  - $u_{mff}$  é a velocidade mínima de fluidização a frio;
  - $\mu_f$  é a viscosidade do fluido de fluidização a quente;
  - $\mu_q$  é a viscosidade do fluido de fluidização a frio.

Com isto fica assegurada uma menor segregação das partículas no leito de reação nos testes de gaseificação do carvão Leão com dessulfuração interna via calcário Rincão Bonito.

APENDICE B

AVALIAÇÃO

123

27/06/1990 15:27:04

Teste número : 15  
 Número de pontos lidos : 412

Descrição da amostra : CARVAO CIGAS 100 AM 2 06/06/89  
 Descrição catalisador:

Descrição geral : 30% vapor - 14% CO2 - 56% N2 - Leito  
 : 10% N2 canal 3 ( balanca)  
 :

Peso da amostra [mg]: 248.573  
 Peso da cesta [mg]: 4664.500  
 Peso do resíduo [mg]: 104.100  
 Cinzas [%]: 35.700  
 Peso da cinza [mg]: 88.741  
 Umidade [%]: .000  
 Peso da água [mg]: .000  
 Catalisador [%]: .000  
 Peso do catalisador [mg]: .000

Pressao total [bar]: 1.000

Numero de gases : 3

H2O Pressao parcial [bar]: .3000  
 CO2 Pressao parcial [bar]: .1400  
 N2 Pressao parcial [bar]: .5600

Desvio do peso inicial [mg] : -26.43

Correção peso dev. temperatura [mg/100°C] : 7.37

Tempo[s]	Peso [mg]	Temperatura [°C]	Conv. [%]	r` [%/min]
.0	156.54	144.00	2.06	1.06
20.0	155.97	145.00	2.42	1.06
40.0	155.41	149.00	2.77	1.05
60.0	154.86	152.00	3.11	1.02
80.0	154.32	155.00	3.45	.98
100.0	153.82	158.00	3.76	.92
120.0	153.34	163.00	4.06	.85
140.0	152.91	168.00	4.33	.76
160.0	152.53	173.00	4.57	.67
180.0	152.20	179.00	4.78	.57
200.0	151.92	184.00	4.95	.47
220.0	151.70	190.00	5.09	.37

240.0	151.52	196.00	5.20	.28
260.0	151.40	203.00	5.28	.18
280.0	151.33	209.00	5.32	.09
300.0	151.30	216.00	5.34	.01
320.0	151.31	222.00	5.33	.00
340.0	151.36	229.00	5.30	.00
360.0	151.45	235.00	5.25	.00
380.0	151.56	242.00	5.18	.00
400.0	151.70	249.00	5.09	.00
420.0	151.85	256.00	4.99	.00
440.0	152.03	263.00	4.88	.00
460.0	152.22	270.00	4.76	.00
480.0	152.42	277.00	4.64	.00
500.0	152.62	284.00	4.51	.00
520.0	152.83	291.00	4.38	.00
540.0	153.03	298.00	4.25	.00
560.0	153.23	305.00	4.13	.00
580.0	153.42	311.00	4.01	.00
600.0	153.59	319.00	3.91	.00
620.0	153.73	326.00	3.82	.00
640.0	153.86	332.00	3.74	.00
660.0	153.94	340.00	3.68	.00
680.0	153.99	346.00	3.66	.00
700.0	153.99	354.00	3.66	.05
720.0	153.93	360.00	3.69	.17
740.0	153.81	367.00	3.77	.30
760.0	153.61	375.00	3.89	.44
780.0	153.33	381.00	4.07	.61
800.0	152.96	388.00	4.30	.79
820.0	152.49	396.00	4.60	.99
840.0	151.90	403.00	4.96	1.21
860.0	151.20	409.00	5.40	1.44
880.0	150.37	416.00	5.92	1.67
900.0	149.41	424.00	6.52	1.92
920.0	148.32	430.00	7.20	2.16
940.0	147.11	437.00	7.96	2.40
960.0	145.77	444.00	8.80	2.62
980.0	144.33	451.00	9.70	2.81
1000.0	142.78	458.00	10.67	2.98
1020.0	141.16	465.00	11.68	3.10
1040.0	139.48	472.00	12.73	3.19
1060.0	137.77	479.00	13.80	3.23
1080.0	136.05	486.00	14.88	3.23
1100.0	134.33	493.00	15.95	3.19
1120.0	132.65	499.00	17.01	3.12
1140.0	131.01	506.00	18.03	3.03
1160.0	129.43	513.00	19.02	2.91
1180.0	127.91	520.00	19.97	2.78
1200.0	126.46	527.00	20.88	2.65
1220.0	125.08	534.00	21.74	2.52
1240.0	123.78	541.00	22.56	2.39
1260.0	122.54	548.00	23.33	2.26
1280.0	121.36	555.00	24.07	2.15
1300.0	120.25	562.00	24.77	2.04
1320.0	119.19	568.00	25.43	1.94
1340.0	118.18	576.00	26.06	1.85
1360.0	117.22	582.00	26.66	1.76
1380.0	116.31	589.00	27.23	1.67
1400.0	115.44	596.00	27.77	1.58
1420.0	114.62	603.00	28.29	1.49

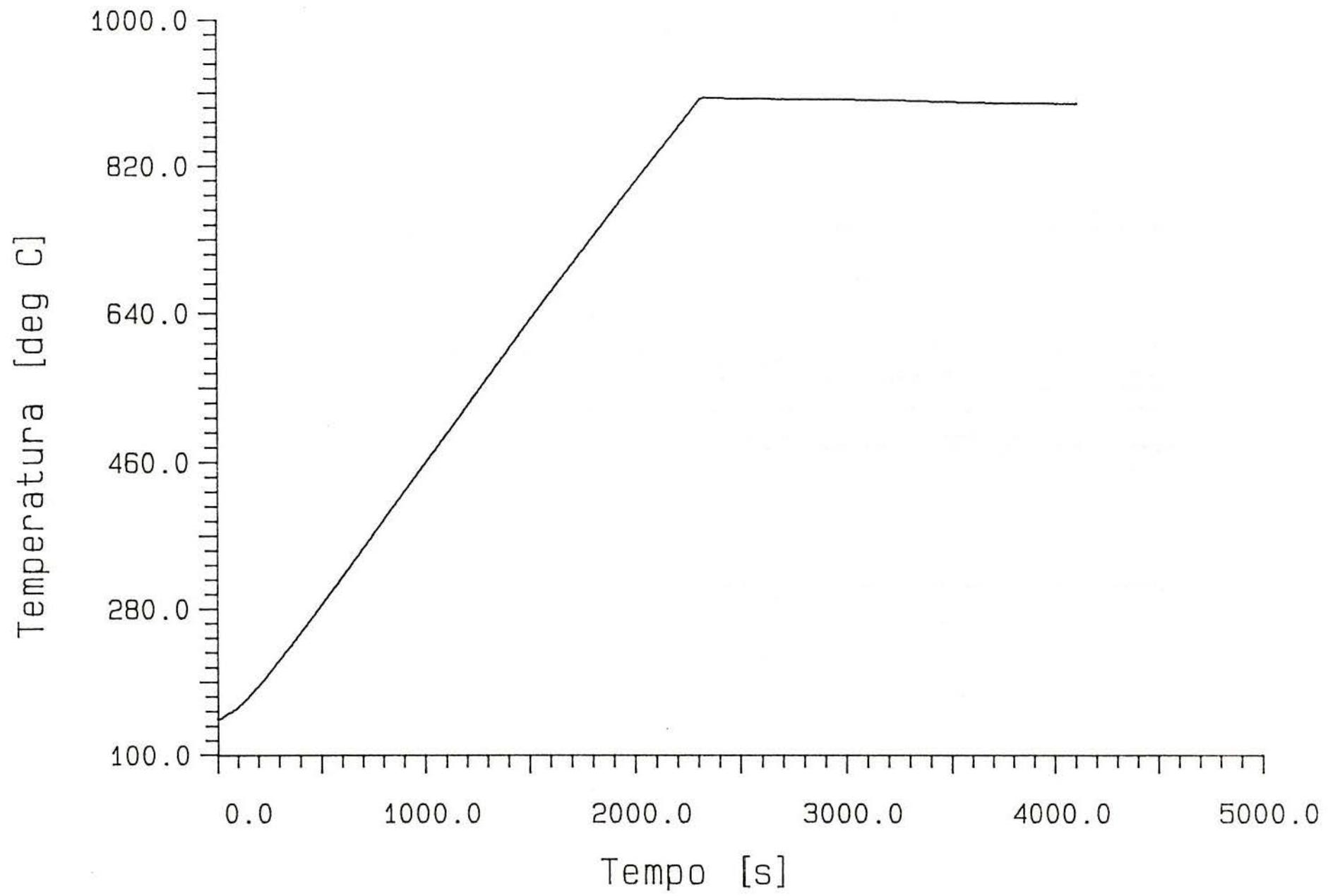
1440.0	113.85	610.00	28.77	1.40
1460.0	113.13	617.00	29.22	1.32
1480.0	112.45	624.00	29.65	1.23
1500.0	111.82	631.00	30.04	1.15
1520.0	111.23	637.00	30.41	1.07
1540.0	110.68	644.00	30.75	.99
1560.0	110.17	651.00	31.07	.92
1580.0	109.69	658.00	31.37	.86
1600.0	109.25	665.00	31.64	.80
1620.0	108.84	672.00	31.90	.74
1640.0	108.46	679.00	32.14	.69
1660.0	108.10	685.00	32.36	.65
1680.0	107.76	692.00	32.58	.62
1700.0	107.44	699.00	32.78	.59
1720.0	107.13	706.00	32.97	.57
1740.0	106.83	713.00	33.16	.56
1760.0	106.53	719.00	33.35	.56
1780.0	106.23	726.00	33.54	.56
1800.0	105.93	733.00	33.73	.58
1820.0	105.61	740.00	33.92	.60
1840.0	105.29	746.00	34.12	.62
1860.0	104.95	753.00	34.34	.66
1880.0	104.59	760.00	34.56	.70
1900.0	104.20	767.00	34.81	.75
1920.0	103.79	773.00	35.07	.81
1940.0	103.34	780.00	35.34	.87
1960.0	102.85	787.00	35.65	.95
1980.0	102.33	793.00	35.98	1.03
2000.0	101.75	800.00	36.34	1.13
2020.0	101.13	807.00	36.73	1.23
2040.0	100.44	813.00	37.16	1.34
2060.0	99.70	820.00	37.62	1.45
2080.0	98.89	827.00	38.13	1.58
2100.0	98.02	833.00	38.67	1.71
2120.0	97.07	840.00	39.27	1.85
2140.0	96.05	846.00	39.91	1.98
2160.0	94.96	853.00	40.59	2.12
2180.0	93.79	860.00	41.32	2.26
2200.0	92.55	866.00	42.10	2.39
2220.0	91.24	873.00	42.91	2.52
2240.0	89.87	880.00	43.77	2.64
2260.0	88.43	886.00	44.68	2.76
2280.0	86.93	893.00	45.61	2.86
2300.0	85.38	900.00	46.58	2.95
2320.0	83.78	904.00	47.58	3.03
2340.0	82.15	904.00	48.60	3.09
2360.0	80.49	904.00	49.64	3.14
2380.0	78.81	904.00	50.69	3.16
2400.0	77.12	904.00	51.75	3.18
2420.0	75.43	904.00	52.81	3.17
2440.0	73.74	903.00	53.86	3.15
2460.0	72.07	903.00	54.91	3.12
2480.0	70.42	903.00	55.94	3.08
2500.0	68.79	903.00	56.96	3.03
2520.0	67.19	903.00	57.96	2.97
2540.0	65.63	903.00	58.94	2.90
2560.0	64.10	903.00	59.89	2.83
2580.0	62.61	903.00	60.83	2.76
2600.0	61.16	903.00	61.73	2.68
2620.0	59.75	903.00	62.61	2.61

2640.0	58.39	903.00	63.47	2.53
2660.0	57.06	903.00	64.30	2.45
2680.0	55.78	902.00	65.10	2.37
2700.0	54.53	903.00	65.88	2.30
2720.0	53.32	902.00	66.64	2.23
2740.0	52.15	902.00	67.37	2.16
2760.0	51.02	902.00	68.08	2.10
2780.0	49.92	902.00	68.77	2.03
2800.0	48.85	902.00	69.44	1.98
2820.0	47.81	902.00	70.09	1.92
2840.0	46.80	902.00	70.72	1.87
2860.0	45.82	902.00	71.33	1.82
2880.0	44.86	902.00	71.93	1.77
2900.0	43.93	902.00	72.52	1.73
2920.0	43.02	902.00	73.08	1.68
2940.0	42.14	902.00	73.63	1.63
2960.0	41.28	902.00	74.17	1.59
2980.0	40.45	902.00	74.69	1.54
3000.0	39.64	902.00	75.20	1.50
3020.0	38.85	902.00	75.70	1.46
3040.0	38.08	902.00	76.18	1.42
3060.0	37.33	901.00	76.65	1.39
3080.0	36.60	901.00	77.10	1.35
3100.0	35.89	901.00	77.54	1.31
3120.0	35.20	901.00	77.98	1.28
3140.0	34.53	901.00	78.40	1.24
3160.0	33.88	901.00	78.80	1.21
3180.0	33.24	901.00	79.20	1.18
3200.0	32.62	901.00	79.59	1.15
3220.0	32.02	901.00	79.97	1.12
3240.0	31.43	901.00	80.34	1.10
3260.0	30.85	901.00	80.70	1.07
3280.0	30.28	901.00	81.05	1.05
3300.0	29.73	900.00	81.40	1.03
3320.0	29.19	900.00	81.74	1.01
3340.0	28.66	900.00	82.07	.99
3360.0	28.14	900.00	82.40	.97
3380.0	27.63	900.00	82.71	.95
3400.0	27.13	899.00	83.03	.93
3420.0	26.64	899.00	83.33	.91
3440.0	26.16	899.00	83.64	.89
3460.0	25.69	899.00	83.93	.87
3480.0	25.22	899.00	84.22	.86
3500.0	24.77	899.00	84.50	.84
3520.0	24.33	899.00	84.78	.82
3540.0	23.90	898.00	85.05	.80
3560.0	23.48	898.00	85.31	.78
3580.0	23.07	898.00	85.56	.76
3600.0	22.67	898.00	85.81	.74
3620.0	22.29	898.00	86.06	.72
3640.0	21.91	898.00	86.29	.69
3660.0	21.55	898.00	86.52	.67
3680.0	21.19	897.00	86.74	.65
3700.0	20.85	897.00	86.95	.63
3720.0	20.52	897.00	87.16	.61
3740.0	20.20	897.00	87.36	.59
3760.0	19.89	897.00	87.56	.58
3780.0	19.58	897.00	87.75	.56
3800.0	19.29	897.00	87.93	.54
3820.0	19.01	897.00	88.11	.53

3840.0	18.73	897.00	88.28	.51
3860.0	18.46	897.00	88.45	.49
3880.0	18.20	897.00	88.61	.48
3900.0	17.95	897.00	88.77	.47
3920.0	17.70	897.00	88.92	.46
3940.0	17.46	897.00	89.07	.45
3960.0	17.23	897.00	89.22	.44
3980.0	16.99	897.00	89.37	.43
4000.0	16.77	897.00	89.51	.43
4020.0	16.54	897.00	89.65	.42
4040.0	16.31	896.00	89.79	.42
4060.0	16.09	896.00	89.93	.42
4080.0	15.87	896.00	90.07	.42
4100.0	15.64	896.00	90.21	.42

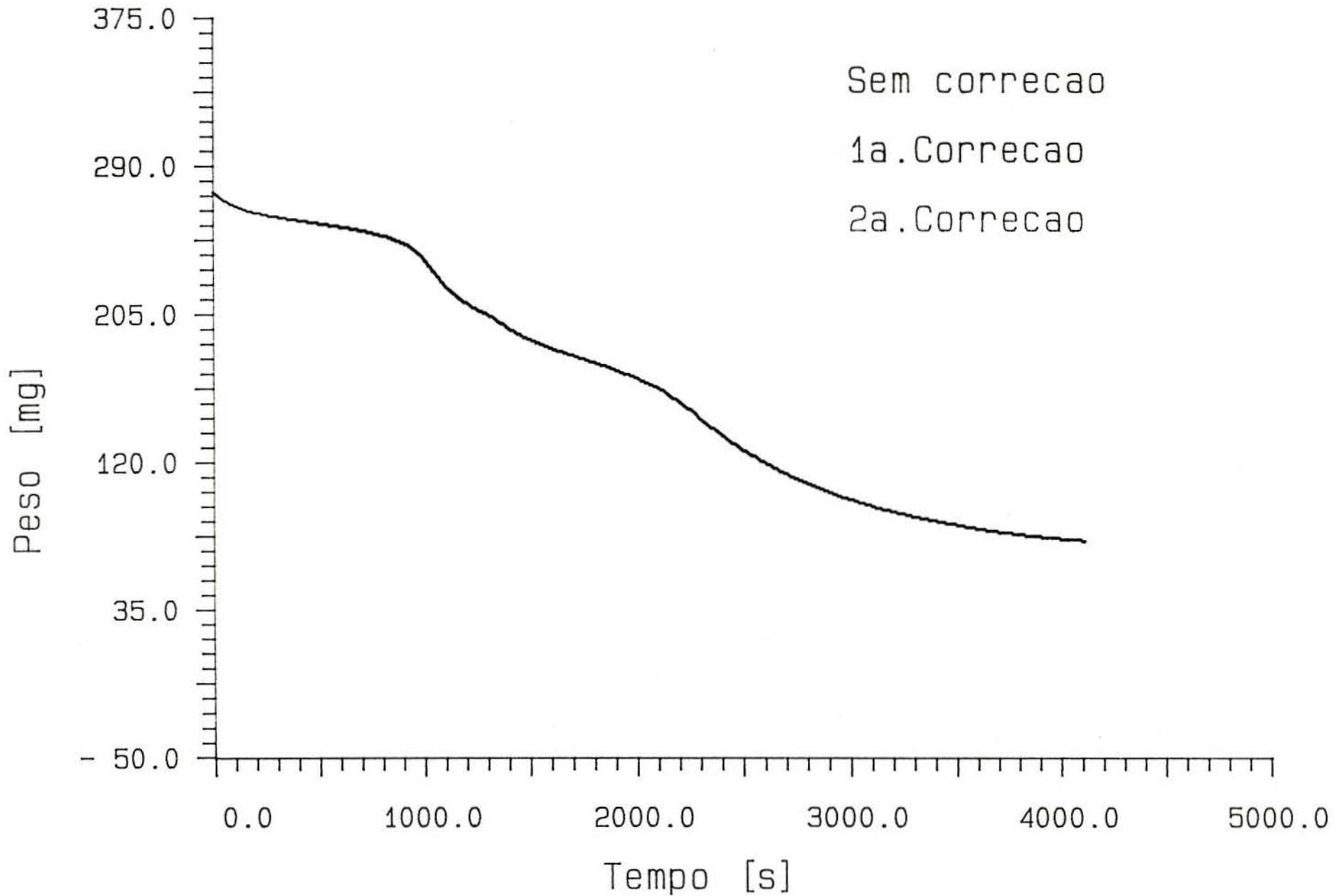
Teste numero : 15

27/06/1990 15:51:44

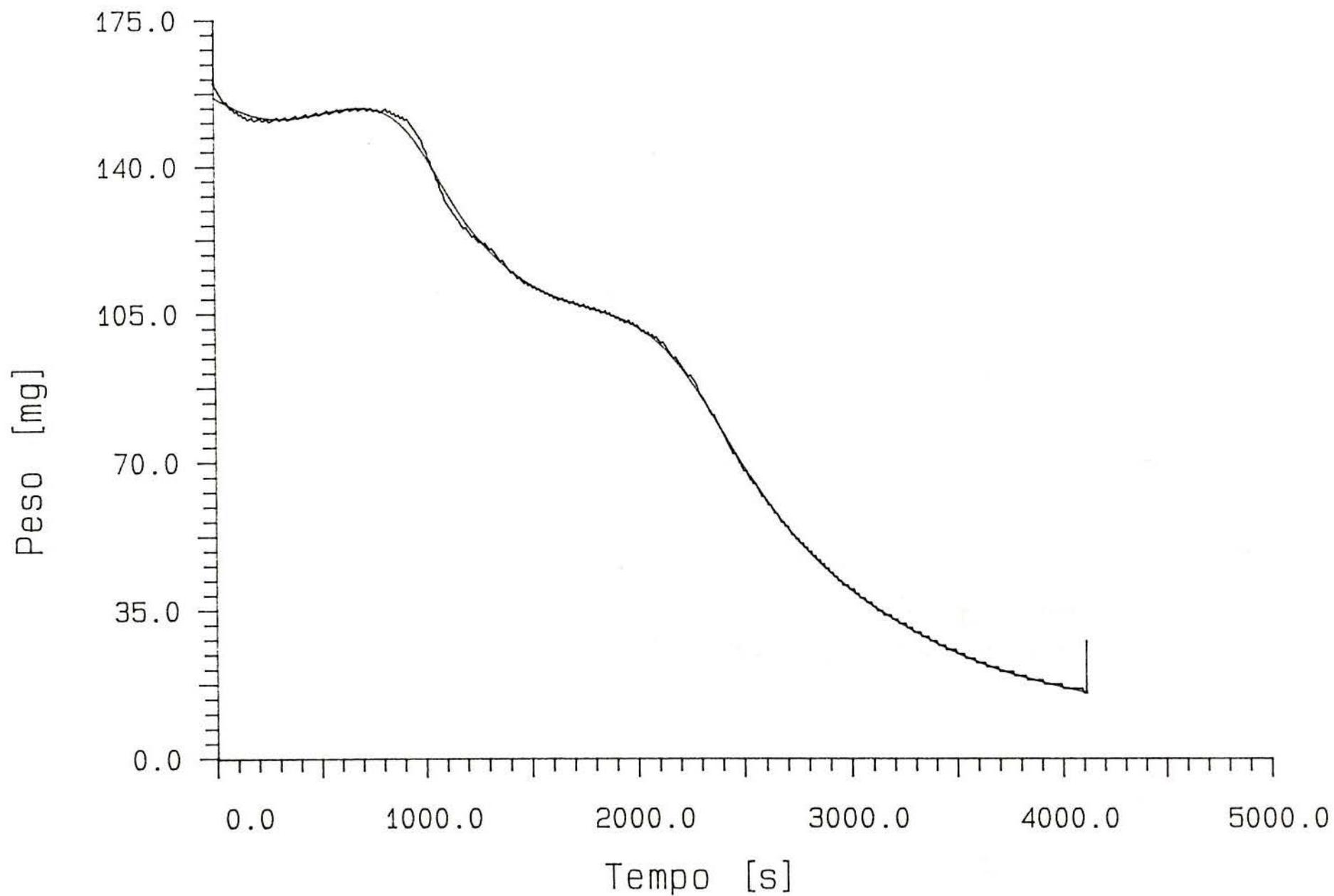


Teste numero : 15

27/06/1990 15:27:04



Teste numero : 15      27/06/1990 15:27:04  
Fator de ajuste: 1.00000



30/06/1990 11:37:17

Teste número : 16  
 Número de pontos lidos : 414

Descrição da amostra : CARVAO CIGAS 100 AM 2 DE 06/06/89 COM 10% CALCARI  
 Descrição catalisador:

Descrição geral : 30% Vapor - 0.3g/min // 56% N2 - 7.62% Canal 2  
 : 14% CO2 - 1.875% Canal 1 // 10% N2 Balanca Canal  
 :

Peso da amostra [mg]: 251.658  
 Peso da cesta [mg]: 4667.600  
 Peso do resíduo [mg]: 106.600  
 Cinzas [%]: 38.140  
 Peso da cinza [mg]: 95.982  
 Umidade [%]: .000  
 Peso da água [mg]: .000  
 Catalisador [%]: .000  
 Peso do catalisador [mg]: .000

Pressao total [bar]: 1.000

Numero de gases : 3

H2O Pressao parcial [bar]: .3000  
 CO2 Pressao parcial [bar]: .1400  
 N2 Pressao parcial [bar]: .5600

Desvio do peso inicial [mg] : -23.34

Correção peso dev. temperatura [mg/100°C] : 7.44

Tempo[s]	Peso [mg]	Temperatura [°C]	Conv. [%]	r' [%/min]
.0	152.71	150.00	1.90	.79
20.0	152.30	155.00	2.17	.79
40.0	151.90	168.00	2.43	.78
60.0	151.50	171.00	2.68	.75
80.0	151.12	172.00	2.93	.71
100.0	150.77	174.00	3.15	.65
120.0	150.45	179.00	3.36	.58
140.0	150.16	185.00	3.54	.50
160.0	149.92	191.00	3.70	.42
180.0	149.73	197.00	3.82	.33
200.0	149.58	203.00	3.92	.24
220.0	149.48	210.00	3.98	.16

240.0	149.42	217.00	4.02	.08
260.0	149.40	224.00	4.03	.00
280.0	149.41	231.00	4.02	.00
300.0	149.47	237.00	3.99	.00
320.0	149.55	244.00	3.94	.00
340.0	149.66	251.00	3.87	.00
360.0	149.79	258.00	3.78	.00
380.0	149.94	264.00	3.68	.00
400.0	150.10	271.00	3.58	.00
420.0	150.28	278.00	3.47	.00
440.0	150.47	285.00	3.35	.00
460.0	150.66	292.00	3.22	.00
480.0	150.85	299.00	3.10	.00
500.0	151.04	305.00	2.98	.00
520.0	151.23	312.00	2.86	.00
540.0	151.41	319.00	2.74	.00
560.0	151.58	326.00	2.63	.00
580.0	151.73	332.00	2.53	.00
600.0	151.87	339.00	2.45	.00
620.0	151.98	346.00	2.37	.00
640.0	152.06	353.00	2.32	.00
660.0	152.11	359.00	2.29	.00
680.0	152.12	366.00	2.29	.03
700.0	152.07	373.00	2.31	.14
720.0	151.97	380.00	2.38	.25
740.0	151.81	387.00	2.49	.39
760.0	151.56	393.00	2.64	.54
780.0	151.24	400.00	2.85	.71
800.0	150.82	407.00	3.12	.90
820.0	150.30	414.00	3.45	1.11
840.0	149.67	421.00	3.86	1.32
860.0	148.92	427.00	4.34	1.55
880.0	148.06	434.00	4.89	1.78
900.0	147.08	440.00	5.52	2.01
920.0	145.97	447.00	6.23	2.24
940.0	144.75	454.00	7.02	2.45
960.0	143.43	461.00	7.87	2.65
980.0	142.01	467.00	8.78	2.82
1000.0	140.51	474.00	9.74	2.95
1020.0	138.96	481.00	10.74	3.04
1040.0	137.36	488.00	11.76	3.09
1060.0	135.76	494.00	12.80	3.10
1080.0	134.15	501.00	13.82	3.07
1100.0	132.58	508.00	14.84	3.00
1120.0	131.04	514.00	15.82	2.91
1140.0	129.56	521.00	16.78	2.80
1160.0	128.13	528.00	17.69	2.68
1180.0	126.78	535.00	18.56	2.55
1200.0	125.49	541.00	19.39	2.42
1220.0	124.26	548.00	20.18	2.30
1240.0	123.10	555.00	20.92	2.18
1260.0	122.00	562.00	21.63	2.07
1280.0	120.95	568.00	22.30	1.97
1300.0	119.96	575.00	22.94	1.88
1320.0	119.01	582.00	23.55	1.79
1340.0	118.10	588.00	24.14	1.71
1360.0	117.23	595.00	24.70	1.63
1380.0	116.40	602.00	25.23	1.55
1400.0	115.62	609.00	25.73	1.47
1420.0	114.88	616.00	26.21	1.39

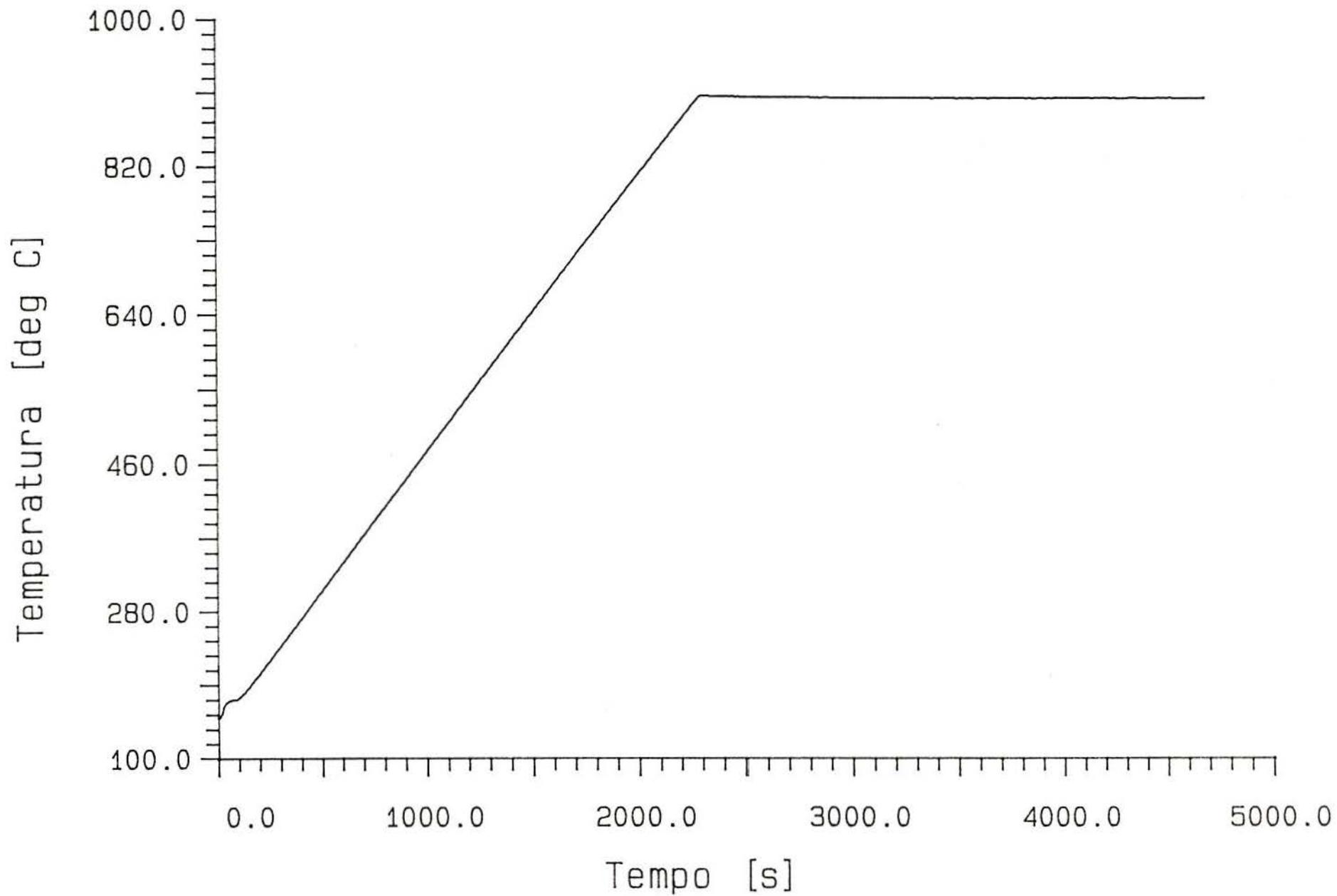
1440.0	114.17	622.00	26.66	1.31
1460.0	113.51	629.00	27.08	1.23
1480.0	112.90	636.00	27.48	1.15
1500.0	112.32	642.00	27.85	1.07
1520.0	111.79	649.00	28.19	.99
1540.0	111.29	656.00	28.51	.92
1560.0	110.84	663.00	28.80	.85
1580.0	110.42	670.00	29.07	.78
1600.0	110.03	677.00	29.32	.71
1620.0	109.67	683.00	29.55	.66
1640.0	109.35	690.00	29.76	.61
1660.0	109.04	697.00	29.95	.56
1680.0	108.76	703.00	30.14	.52
1700.0	108.50	710.00	30.31	.50
1720.0	108.25	717.00	30.47	.48
1740.0	108.00	724.00	30.62	.47
1760.0	107.76	731.00	30.78	.47
1780.0	107.51	737.00	30.94	.48
1800.0	107.25	744.00	31.10	.51
1820.0	106.98	750.00	31.28	.55
1840.0	106.68	757.00	31.47	.61
1860.0	106.35	764.00	31.69	.68
1880.0	105.97	771.00	31.93	.77
1900.0	105.55	777.00	32.20	.87
1920.0	105.06	784.00	32.51	1.00
1940.0	104.51	790.00	32.87	1.14
1960.0	103.87	797.00	33.28	1.31
1980.0	103.15	804.00	33.74	1.49
2000.0	102.32	810.00	34.27	1.70
2020.0	101.38	817.00	34.88	1.92
2040.0	100.32	823.00	35.56	2.16
2060.0	99.14	830.00	36.32	2.40
2080.0	97.83	837.00	37.16	2.65
2100.0	96.39	843.00	38.08	2.90
2120.0	94.83	850.00	39.09	3.13
2140.0	93.15	856.00	40.17	3.34
2160.0	91.37	863.00	41.31	3.52
2180.0	89.50	870.00	42.51	3.65
2200.0	87.58	876.00	43.74	3.75
2220.0	85.62	883.00	45.00	3.80
2240.0	83.65	889.00	46.27	3.82
2260.0	81.67	896.00	47.54	3.81
2280.0	79.70	902.00	48.81	3.78
2300.0	77.75	906.00	50.06	3.73
2320.0	75.82	906.00	51.29	3.67
2340.0	73.94	905.00	52.51	3.60
2360.0	72.09	905.00	53.69	3.52
2380.0	70.29	905.00	54.85	3.43
2400.0	68.53	905.00	55.98	3.34
2420.0	66.82	905.00	57.08	3.24
2440.0	65.17	905.00	58.14	3.14
2460.0	63.56	904.00	59.17	3.05
2480.0	62.00	904.00	60.17	2.95
2500.0	60.49	904.00	61.14	2.86
2520.0	59.03	904.00	62.08	2.77
2540.0	57.62	904.00	62.99	2.68
2560.0	56.25	904.00	63.87	2.60
2580.0	54.92	904.00	64.72	2.51
2600.0	53.64	904.00	65.54	2.43
2620.0	52.40	904.00	66.34	2.35

2640.0	51.20	904.00	67.11	2.28
2660.0	50.03	904.00	67.86	2.21
2680.0	48.90	904.00	68.59	2.14
2700.0	47.81	904.00	69.29	2.08
2720.0	46.74	904.00	69.97	2.02
2740.0	45.71	904.00	70.64	1.96
2760.0	44.71	904.00	71.28	1.90
2780.0	43.73	904.00	71.91	1.85
2800.0	42.79	904.00	72.51	1.79
2820.0	41.87	904.00	73.10	1.74
2840.0	40.98	904.00	73.68	1.69
2860.0	40.11	903.00	74.23	1.65
2880.0	39.27	904.00	74.77	1.60
2900.0	38.45	903.00	75.30	1.56
2920.0	37.66	903.00	75.81	1.51
2940.0	36.88	903.00	76.31	1.47
2960.0	36.13	903.00	76.79	1.43
2980.0	35.39	903.00	77.26	1.39
3000.0	34.68	903.00	77.72	1.35
3020.0	33.99	903.00	78.17	1.32
3051.0	32.95	903.00	78.83	1.26
3081.0	31.99	903.00	79.45	1.21
3111.0	31.07	903.00	80.04	1.16
3141.0	30.18	903.00	80.61	1.12
3171.0	29.33	903.00	81.16	1.07
3201.0	28.51	903.00	81.69	1.03
3231.0	27.72	903.00	82.19	1.00
3261.0	26.95	903.00	82.69	.97
3291.0	26.22	903.00	83.16	.93
3321.0	25.50	903.00	83.62	.90
3351.0	24.82	903.00	84.06	.87
3381.0	24.16	902.00	84.48	.83
3411.0	23.52	903.00	84.89	.80
3441.0	22.91	903.00	85.28	.77
3471.0	22.33	903.00	85.66	.74
3501.0	21.77	902.00	86.02	.70
3531.0	21.23	903.00	86.36	.67
3561.0	20.72	903.00	86.69	.64
3591.0	20.23	903.00	87.00	.61
3621.0	19.76	903.00	87.31	.59
3651.0	19.31	902.00	87.59	.56
3681.0	18.88	903.00	87.87	.54
3711.0	18.47	903.00	88.13	.52
3741.0	18.08	903.00	88.39	.50
3771.0	17.70	903.00	88.63	.48
3801.0	17.34	903.00	88.86	.46
3831.0	16.99	902.00	89.09	.44
3861.0	16.65	902.00	89.30	.42
3891.0	16.33	903.00	89.51	.41
3921.0	16.01	902.00	89.71	.40
3951.0	15.71	902.00	89.91	.39
3981.0	15.41	903.00	90.10	.38
4011.0	15.11	903.00	90.29	.38
4041.0	14.82	903.00	90.48	.37
4071.0	14.54	903.00	90.66	.36
4101.0	14.26	903.00	90.84	.36
4131.0	13.98	903.00	91.02	.35
4161.0	13.71	903.00	91.19	.35
4191.0	13.44	903.00	91.36	.34
4221.0	13.19	903.00	91.53	.32

4251.0	12.94	903.00	91.69	.31
4281.0	12.71	902.00	91.84	.29
4311.0	12.48	902.00	91.98	.28
4341.0	12.27	903.00	92.12	.27
4371.0	12.07	902.00	92.25	.25
4401.0	11.88	902.00	92.37	.24
4431.0	11.70	902.00	92.48	.22
4461.0	11.53	903.00	92.59	.21
4491.0	11.37	903.00	92.70	.21
4521.0	11.20	903.00	92.80	.21
4551.0	11.04	902.00	92.91	.20
4581.0	10.89	902.00	93.01	.20
4611.0	10.74	902.00	93.10	.19
4641.0	10.59	902.00	93.20	.19
4671.0	10.44	902.00	93.30	.19

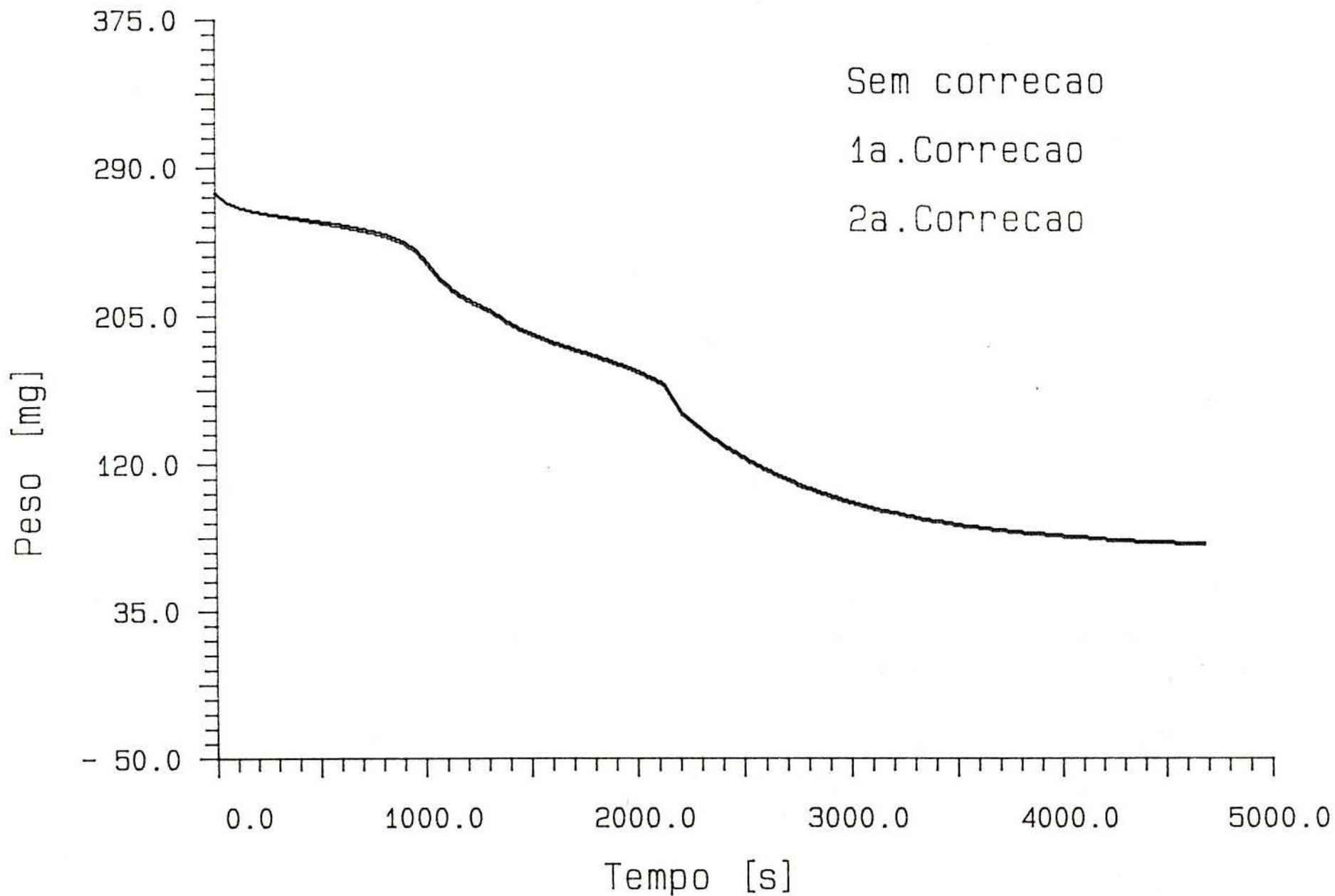
Teste numero : 16

30/06/1990 11:37:17

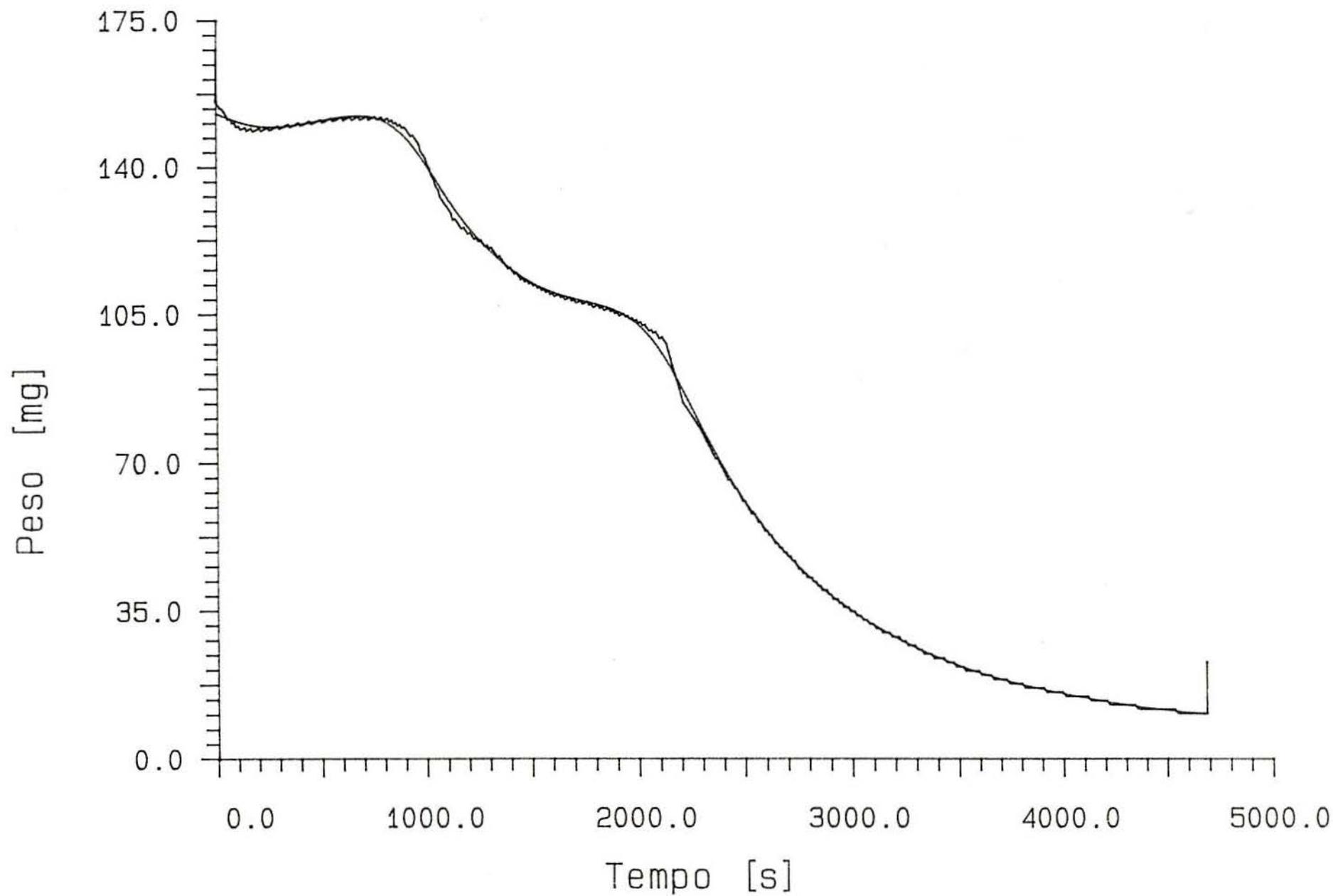


Teste numero : 16

30/06/1990 13:03:26



Teste numero : 16      30/06/1990 11:37:17  
Fator de ajuste: 1.00000



AVALIAÇÃO  
=====

139

03/07/1990 14:49:40

Teste número : 20  
Número de pontos lidos : 472

Descrição da amostra : CALCARIO PENEIRADO (-35 a +80#)-CIGASINHO-14/12/8  
Descrição catalisador:

Descrição geral : Gas utilizado N2 - vazao 1.34 ln/min - 13.62% CH2  
: Gas balanca N2 - vazao 1.38 ln/MIN - 10% CH3  
:

Peso da amostra [mg]: 275.000  
Peso da cesta [mg]: 4657.200  
Peso do resíduo [mg]: 169.300  
Cinzas [%]: 60.100  
Peso da cinza [mg]: 165.275  
Umidade [%]: .000  
Peso da água [mg]: .000  
Catalisador [%]: .000  
Peso do catalisador [mg]: .000

Pressao total [bar]: 1.000

Numero de gases : 1

N2 Pressao parcial [bar]: 1.0000

Correção peso dev. temperatura [mg/100°C] : 4.99

Tempo[s]	Peso [mg]	Temperatura [°C]	Conv. [%]	rs [%/min]
.0	108.96	145.00	5.77	.00
20.0	109.06	147.00	5.69	.00
40.0	109.16	152.00	5.60	.00
60.0	109.26	158.00	5.51	.00
80.0	109.36	164.00	5.42	.00
100.0	109.47	170.00	5.33	.00
120.0	109.57	177.00	5.24	.00
140.0	109.68	183.00	5.15	.00
160.0	109.79	190.00	5.06	.00
180.0	109.90	196.00	4.96	.00
200.0	110.00	203.00	4.87	.00
220.0	110.12	210.00	4.77	.00
240.0	110.23	217.00	4.67	.00
260.0	110.34	223.00	4.58	.00
280.0	110.45	230.00	4.48	.00
300.0	110.57	237.00	4.38	.00
320.0	110.68	244.00	4.28	.00

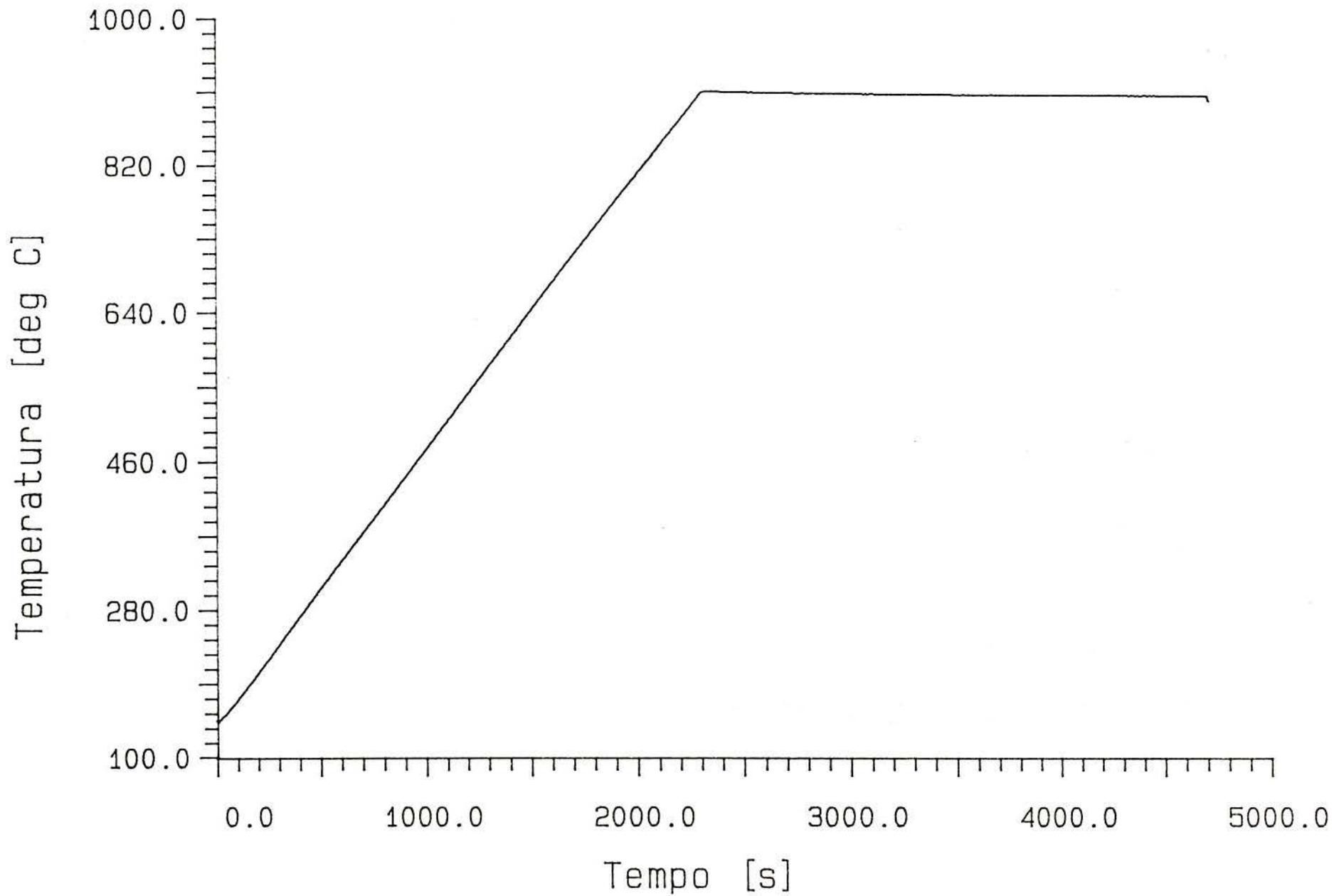
340.0	110.79	251.00	4.18	.00
360.0	110.91	258.00	4.09	.00
380.0	111.02	265.00	3.99	.00
400.0	111.14	272.00	3.89	.00
420.0	111.25	278.00	3.79	.00
440.0	111.36	285.00	3.69	.00
460.0	111.47	292.00	3.60	.00
480.0	111.58	299.00	3.50	.00
500.0	111.69	306.00	3.41	.00
520.0	111.80	313.00	3.31	.00
540.0	111.91	319.00	3.22	.00
560.0	112.01	326.00	3.13	.00
580.0	112.12	333.00	3.04	.00
600.0	112.22	340.00	2.95	.00
620.0	112.32	346.00	2.87	.00
640.0	112.42	353.00	2.78	.00
660.0	112.51	360.00	2.70	.00
680.0	112.61	367.00	2.61	.00
700.0	112.71	374.00	2.53	.00
720.0	112.80	380.00	2.45	.00
740.0	112.89	387.00	2.37	.00
760.0	112.98	394.00	2.29	.00
780.0	113.07	401.00	2.22	.00
800.0	113.15	407.00	2.15	.00
820.0	113.23	414.00	2.07	.00
840.0	113.31	421.00	2.01	.00
860.0	113.39	428.00	1.94	.00
880.0	113.47	435.00	1.87	.00
900.0	113.54	441.00	1.81	.00
920.0	113.61	448.00	1.75	.00
940.0	113.68	455.00	1.68	.00
960.0	113.75	462.00	1.62	.00
980.0	113.82	468.00	1.56	.00
1000.0	113.89	475.00	1.50	.00
1020.0	113.96	482.00	1.44	.00
1040.0	114.03	488.00	1.38	.00
1060.0	114.10	495.00	1.33	.00
1080.0	114.17	502.00	1.27	.00
1100.0	114.24	508.00	1.21	.00
1120.0	114.31	515.00	1.15	.00
1140.0	114.38	522.00	1.09	.00
1160.0	114.45	529.00	1.03	.00
1180.0	114.52	535.00	.96	.00
1200.0	114.59	542.00	.90	.00
1220.0	114.67	549.00	.83	.00
1240.0	114.75	555.00	.76	.00
1260.0	114.84	562.00	.69	.00
1280.0	114.93	569.00	.61	.00
1300.0	115.02	576.00	.53	.00
1320.0	115.11	582.00	.45	.00
1340.0	115.21	589.00	.37	.00
1360.0	115.31	596.00	.28	.00
1380.0	115.41	603.00	.19	.00
1400.0	115.51	609.00	.11	.00
1420.0	115.61	616.00	.02	.00
1440.0	115.70	623.00	.00	.00
1460.0	115.78	630.00	.00	.00
1480.0	115.85	636.00	.00	.00
1500.0	115.89	643.00	.00	.00
1520.0	115.91	650.00	.00	.00

1540.0	115.90	657.00	.00	.08
1560.0	115.85	664.00	.00	.21
1580.0	115.74	670.00	.00	.37
1600.0	115.56	677.00	.06	.55
1620.0	115.30	684.00	.28	.78
1640.0	114.95	691.00	.59	1.05
1660.0	114.49	698.00	.99	1.37
1680.0	113.89	704.00	1.50	1.75
1700.0	113.15	711.00	2.15	2.18
1720.0	112.23	718.00	2.94	2.67
1740.0	111.12	724.00	3.90	3.23
1760.0	109.80	731.00	5.04	3.87
1780.0	108.24	738.00	6.39	4.58
1800.0	106.42	744.00	7.97	5.36
1820.0	104.32	751.00	9.78	6.24
1840.0	101.92	758.00	11.86	7.19
1860.0	99.22	764.00	14.20	8.24
1880.0	96.18	771.00	16.82	9.39
1900.0	92.81	778.00	19.73	10.62
1920.0	89.11	784.00	22.94	11.95
1940.0	85.07	791.00	26.43	13.36
1960.0	80.72	797.00	30.19	14.85
1980.0	76.07	804.00	34.21	16.41
2000.0	71.16	811.00	38.46	18.04
2020.0	66.03	817.00	42.90	19.71
2040.0	60.73	824.00	47.48	21.40
2060.0	55.31	830.00	52.17	23.11
2080.0	49.85	837.00	56.89	24.81
2100.0	44.42	844.00	61.59	26.48
2120.0	39.09	851.00	66.20	28.09
2140.0	33.94	857.00	70.65	29.61
2160.0	29.03	864.00	74.89	31.02
2180.0	24.44	870.00	78.87	32.30
2200.0	20.21	877.00	82.52	33.42
2220.0	16.40	883.00	85.82	34.37
2240.0	13.01	890.00	88.75	35.17
2260.0	10.08	897.00	91.29	35.86
2280.0	7.58	903.00	93.45	36.51
2300.0	5.49	910.00	95.25	37.22
2320.0	3.80	911.00	96.71	38.14
2340.0	2.46	911.00	97.87	39.56
2360.0	1.44	911.00	98.75	42.18
2380.0	.70	911.00	99.39	48.23
2400.0	.20	910.00	99.83	73.16
2420.0	-.11	910.00	100.00	.00
2440.0	-.25	910.00	100.00	.00
2460.0	-.27	910.00	100.00	.00
2480.0	-.18	910.00	100.00	.00
2500.0	-.02	910.00	100.00	.00
2520.0	.19	909.00	99.84	.00
2540.0	.43	909.00	99.63	.00
2560.0	.68	909.00	99.41	.00
2580.0	.93	909.00	99.19	.00
2600.0	1.18	909.00	98.98	.00
2620.0	1.41	909.00	98.78	.00
2640.0	1.62	909.00	98.60	.00
2660.0	1.81	909.00	98.44	.00
2680.0	1.98	909.00	98.29	.00
2700.0	2.12	909.00	98.17	.00
2720.0	2.24	909.00	98.06	.00

2740.0	2.34	908.00	97.98	.00
2760.0	2.42	908.00	97.91	.00
2780.0	2.48	908.00	97.86	.00
2800.0	2.52	908.00	97.82	.00
2820.0	2.55	908.00	97.79	.00
2840.0	2.57	908.00	97.77	.00
2860.0	2.59	908.00	97.76	.00
2880.0	2.59	908.00	97.76	.01
2900.0	2.58	908.00	97.76	.19
2920.0	2.58	908.00	97.77	.33
2940.0	2.57	908.00	97.78	.43
2960.0	2.55	908.00	97.79	.50
2980.0	2.54	908.00	97.81	.54
3000.0	2.52	908.00	97.82	.55
3020.0	2.50	908.00	97.84	.55
3040.0	2.49	908.00	97.85	.52
3060.0	2.47	907.00	97.86	.48
3080.0	2.46	907.00	97.87	.42
3100.0	2.45	908.00	97.88	.34
3120.0	2.44	907.00	97.89	.24
3140.0	2.43	907.00	97.90	.12
3160.0	2.43	907.00	97.90	.00
3180.0	2.43	907.00	97.89	.00
3200.0	2.44	907.00	97.89	.00
3220.0	2.45	907.00	97.88	.00
3240.0	2.47	907.00	97.86	.00
3260.0	2.49	907.00	97.84	.00
3280.0	2.52	907.00	97.82	.00
3300.0	2.56	907.00	97.79	.00
3320.0	2.60	907.00	97.75	.00
3340.0	2.65	907.00	97.71	.00
3360.0	2.70	907.00	97.66	.00
3380.0	2.76	907.00	97.61	.00
3400.0	2.83	907.00	97.56	.00
3420.0	2.89	907.00	97.50	.00
3440.0	2.95	907.00	97.45	.00
3460.0	3.01	907.00	97.39	.00
3480.0	3.07	906.00	97.34	.00
3500.0	3.13	906.00	97.29	.00
3520.0	3.18	906.00	97.25	.00
3540.0	3.22	906.00	97.21	.00
3560.0	3.26	906.00	97.18	.00
3580.0	3.30	906.00	97.15	.00
3600.0	3.32	906.00	97.13	.00
3620.0	3.35	906.00	97.11	.00
3640.0	3.36	906.00	97.09	.00
3660.0	3.38	907.00	97.08	.00
3680.0	3.39	906.00	97.07	.00
3700.0	3.40	906.00	97.06	.00
3720.0	3.40	906.00	97.06	.00
3740.0	3.40	906.00	97.06	.00
3760.0	3.40	906.00	97.06	.00
3780.0	3.40	906.00	97.06	.02
3800.0	3.40	906.00	97.06	.04
3820.0	3.40	906.00	97.06	.06
3840.0	3.40	906.00	97.06	.07
3860.0	3.40	906.00	97.06	.07
3880.0	3.39	906.00	97.07	.07
3900.0	3.39	906.00	97.07	.07
3920.0	3.39	906.00	97.07	.07

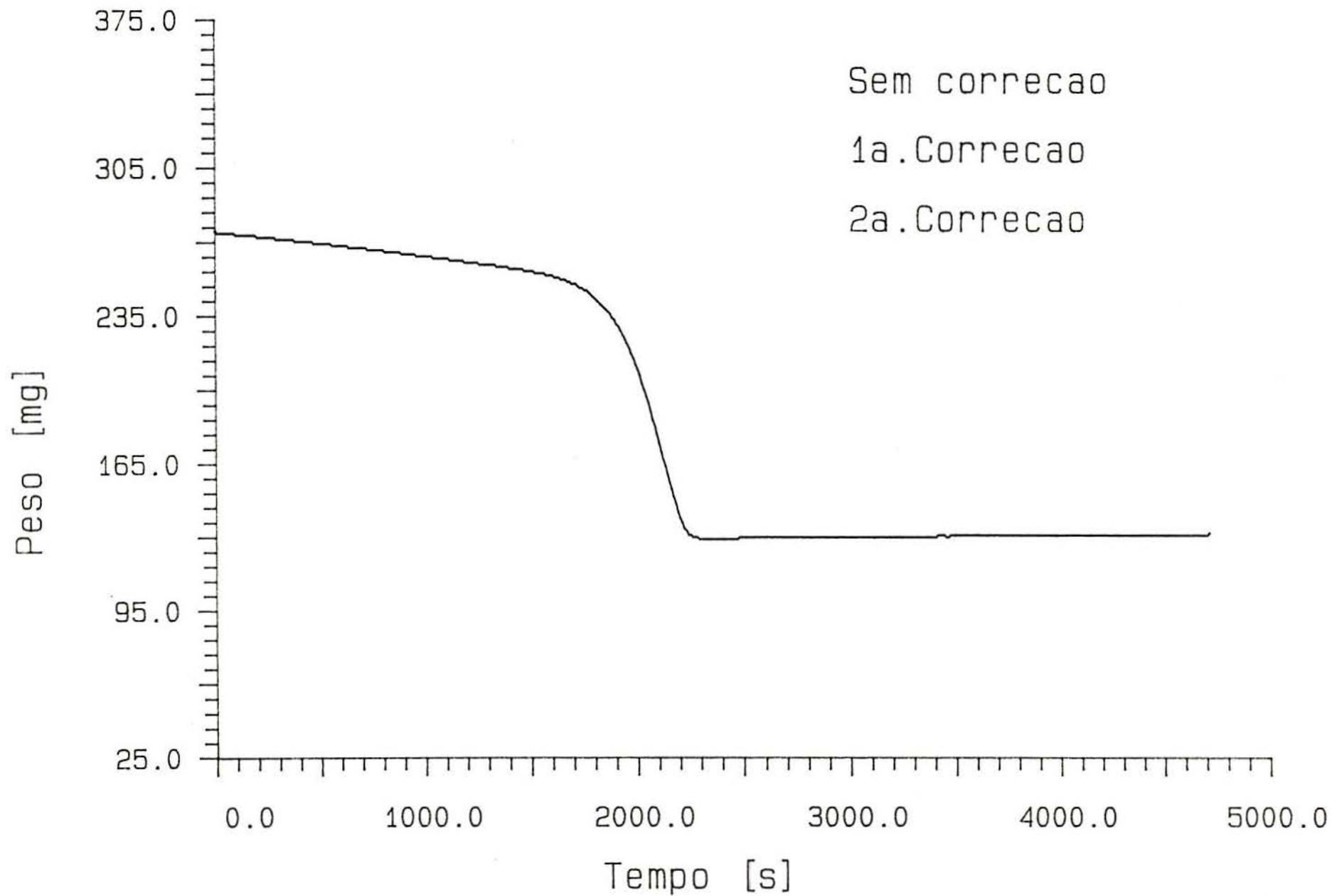
3940.0	3.39	906.00	97.07	.06
3960.0	3.38	906.00	97.07	.06
3980.0	3.38	906.00	97.08	.05
4000.0	3.38	906.00	97.08	.04
4020.0	3.38	906.00	97.08	.04
4040.0	3.38	906.00	97.08	.04
4060.0	3.38	906.00	97.08	.03
4080.0	3.37	906.00	97.08	.03
4100.0	3.37	906.00	97.08	.03
4120.0	3.37	906.00	97.08	.03
4140.0	3.37	906.00	97.08	.03
4160.0	3.37	906.00	97.09	.04
4180.0	3.37	906.00	97.09	.04
4200.0	3.37	906.00	97.09	.05
4220.0	3.37	906.00	97.09	.05
4240.0	3.36	906.00	97.09	.06
4260.0	3.36	906.00	97.09	.06
4280.0	3.36	906.00	97.10	.07
4300.0	3.36	906.00	97.10	.08
4320.0	3.35	906.00	97.10	.08
4340.0	3.35	906.00	97.10	.08
4360.0	3.35	905.00	97.10	.08
4380.0	3.34	905.00	97.11	.08
4400.0	3.34	906.00	97.11	.07
4420.0	3.34	905.00	97.11	.06
4440.0	3.34	905.00	97.11	.04
4460.0	3.34	905.00	97.11	.03
4480.0	3.34	905.00	97.11	.00
4500.0	3.34	905.00	97.11	.00
4520.0	3.34	905.00	97.11	.00
4540.0	3.34	905.00	97.11	.00
4560.0	3.34	905.00	97.11	.00
4580.0	3.35	905.00	97.10	.00
4600.0	3.36	905.00	97.10	.00
4620.0	3.36	905.00	97.09	.00
4640.0	3.37	905.00	97.08	.00
4660.0	3.38	905.00	97.08	.00
4680.0	3.39	905.00	97.07	.00
4700.0	3.40	905.00	97.06	.00

Teste numero : 20 03/07/1990 14:11:49



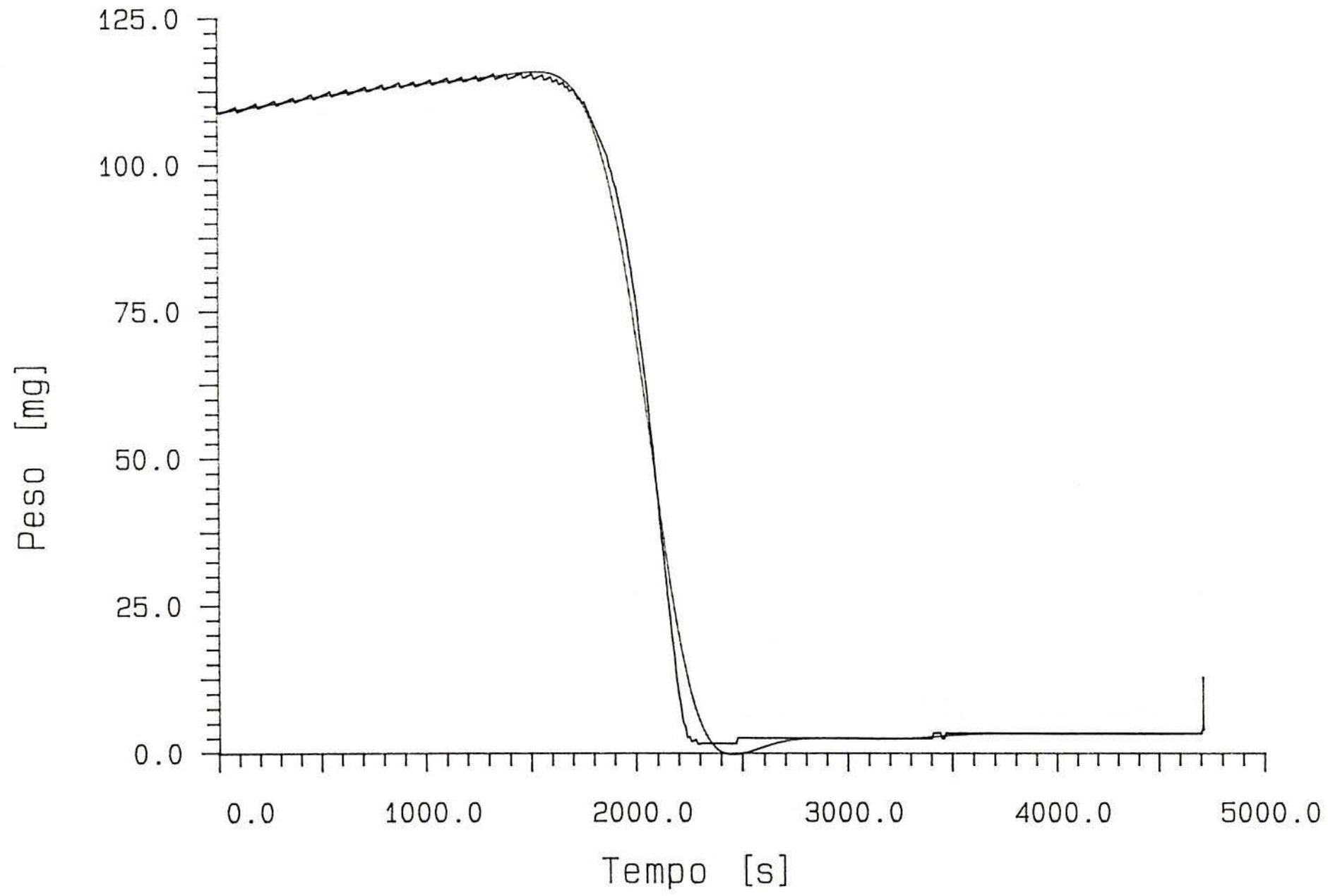
Teste numero : 20

03/07/1990 14:59:19



Teste numero : 20 03/07/1990 14:11:49

Fator de ajuste: 1.00000



AVALIAÇÃO

=====

147

04/07/1990 09:08:39

Teste número : 22  
Número de pontos lidos : 471

Descrição da amostra : CARVAO CIGAS 100 - AM 02 -06/06/89  
Descrição catalisador:

Descrição geral : Gas utilizado N2 - 1.34 ln/min - 13.62% CH2  
: Gas balanca N2 - 1.38 ln/min - 10% CH3  
:

Peso da amostra [mg]: 248.573  
Peso da cesta [mg]: 4656.500  
Peso do resíduo [mg]: 183.700  
Cinzas [%]: 35.700  
Peso da cinza [mg]: 88.741  
Umidade [%]: .000  
Peso da água [mg]: .000  
Catalisador [%]: .000  
Peso do catalisador [mg]: .000

Pressao total [bar]: 1.000

Numero de gases : 1

N2 Pressao parcial [bar]: 1.0000

Desvio do peso inicial [mg] : -26.43

Correção peso dev. temperatura [mg/100°C] : 6.77

Tempo[s]	Peso [mg]	Temperatura [°C]	Conv. [%]	rs [%/min]
.0	153.35	140.00	4.06	1.74
20.0	152.45	142.00	4.62	1.74
40.0	151.56	147.00	5.18	1.72
60.0	150.69	152.00	5.72	1.67
80.0	149.85	158.00	6.24	1.59
100.0	149.07	165.00	6.73	1.48
120.0	148.35	171.00	7.18	1.34
140.0	147.71	178.00	7.58	1.19
160.0	147.15	184.00	7.93	1.03
180.0	146.68	191.00	8.23	.86
200.0	146.29	197.00	8.47	.69
220.0	145.99	204.00	8.66	.52
240.0	145.76	211.00	8.80	.37
260.0	145.61	218.00	8.90	.23

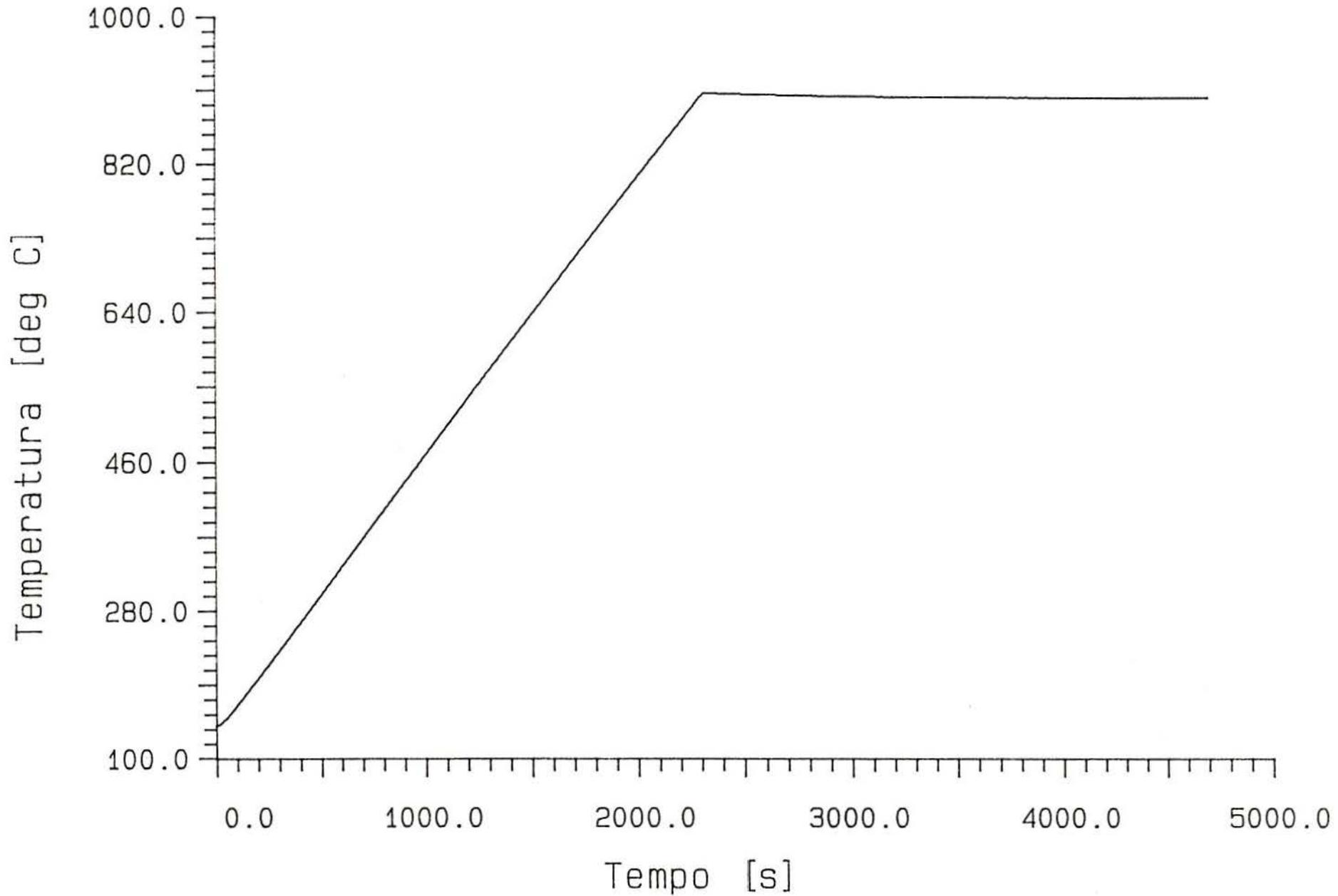
280.0	145.53	225.00	8.95	.11
300.0	145.50	231.00	8.97	.00
320.0	145.52	238.00	8.95	.00
340.0	145.59	245.00	8.91	.00
360.0	145.70	252.00	8.84	.00
380.0	145.84	259.00	8.76	.00
400.0	146.00	265.00	8.66	.00
420.0	146.17	272.00	8.55	.00
440.0	146.37	279.00	8.43	.00
460.0	146.57	286.00	8.30	.00
480.0	146.77	293.00	8.17	.00
500.0	146.98	299.00	8.04	.00
520.0	147.18	306.00	7.92	.00
540.0	147.38	313.00	7.79	.00
560.0	147.56	320.00	7.68	.00
580.0	147.74	327.00	7.57	.00
600.0	147.89	334.00	7.47	.00
620.0	148.03	340.00	7.38	.00
640.0	148.14	347.00	7.32	.00
660.0	148.22	354.00	7.27	.00
680.0	148.26	361.00	7.24	.00
700.0	148.26	368.00	7.24	.06
720.0	148.20	375.00	7.28	.17
740.0	148.08	381.00	7.35	.30
760.0	147.89	388.00	7.47	.45
780.0	147.63	395.00	7.64	.61
800.0	147.27	401.00	7.86	.80
820.0	146.82	408.00	8.14	1.00
840.0	146.26	415.00	8.49	1.23
860.0	145.58	422.00	8.92	1.47
880.0	144.79	429.00	9.41	1.72
900.0	143.86	436.00	9.99	1.98
920.0	142.82	442.00	10.65	2.25
940.0	141.64	449.00	11.38	2.51
960.0	140.35	455.00	12.19	2.76
980.0	138.95	462.00	13.07	3.00
1000.0	137.45	469.00	14.00	3.20
1020.0	135.87	476.00	14.99	3.37
1040.0	134.23	482.00	16.02	3.51
1060.0	132.55	489.00	17.07	3.59
1080.0	130.86	496.00	18.13	3.64
1100.0	129.17	503.00	19.19	3.64
1120.0	127.50	509.00	20.23	3.60
1140.0	125.88	516.00	21.24	3.52
1160.0	124.31	523.00	22.23	3.42
1180.0	122.80	529.00	23.17	3.30
1200.0	121.36	536.00	24.07	3.16
1220.0	120.00	543.00	24.92	3.00
1240.0	118.72	550.00	25.72	2.84
1260.0	117.52	556.00	26.48	2.68
1280.0	116.39	563.00	27.18	2.51
1300.0	115.35	570.00	27.83	2.35
1320.0	114.37	577.00	28.44	2.20
1340.0	113.47	583.00	29.01	2.05
1360.0	112.64	590.00	29.53	1.90
1380.0	111.86	597.00	30.01	1.77
1400.0	111.15	604.00	30.46	1.65
1420.0	110.49	610.00	30.87	1.53
1440.0	109.87	617.00	31.26	1.42
1460.0	109.31	624.00	31.61	1.32

1480.0	108.78	631.00	31.94	1.24
1500.0	108.29	638.00	32.25	1.15
1520.0	107.83	644.00	32.54	1.08
1540.0	107.40	651.00	32.80	1.01
1560.0	107.00	658.00	33.06	.95
1580.0	106.62	665.00	33.29	.90
1600.0	106.27	672.00	33.51	.85
1620.0	105.93	678.00	33.72	.81
1640.0	105.62	685.00	33.92	.77
1660.0	105.31	692.00	34.11	.74
1680.0	105.02	699.00	34.29	.71
1700.0	104.74	705.00	34.47	.69
1720.0	104.47	712.00	34.64	.67
1740.0	104.20	719.00	34.81	.65
1760.0	103.94	726.00	34.97	.64
1780.0	103.69	732.00	35.13	.63
1800.0	103.44	739.00	35.28	.62
1820.0	103.20	746.00	35.43	.60
1840.0	102.96	752.00	35.58	.59
1860.0	102.73	759.00	35.73	.57
1880.0	102.51	766.00	35.87	.55
1900.0	102.29	772.00	36.00	.53
1920.0	102.09	779.00	36.13	.51
1940.0	101.89	786.00	36.25	.48
1960.0	101.71	792.00	36.37	.45
1980.0	101.54	799.00	36.47	.42
2000.0	101.38	806.00	36.57	.38
2020.0	101.24	812.00	36.66	.35
2040.0	101.11	819.00	36.74	.31
2060.0	101.00	826.00	36.81	.27
2080.0	100.89	832.00	36.87	.24
2100.0	100.81	839.00	36.93	.20
2120.0	100.73	845.00	36.98	.17
2140.0	100.67	852.00	37.01	.14
2160.0	100.62	858.00	37.05	.12
2180.0	100.58	865.00	37.07	.10
2200.0	100.54	872.00	37.09	.08
2220.0	100.52	878.00	37.11	.07
2240.0	100.49	885.00	37.13	.06
2260.0	100.47	891.00	37.14	.06
2280.0	100.45	898.00	37.15	.05
2300.0	100.43	904.00	37.17	.06
2320.0	100.40	907.00	37.18	.06
2340.0	100.38	907.00	37.20	.06
2360.0	100.35	907.00	37.21	.07
2380.0	100.33	906.00	37.23	.07
2400.0	100.30	906.00	37.25	.08
2420.0	100.26	906.00	37.27	.09
2440.0	100.22	906.00	37.29	.10
2460.0	100.18	906.00	37.32	.12
2480.0	100.13	906.00	37.35	.13
2500.0	100.08	905.00	37.39	.15
2520.0	100.02	905.00	37.42	.16
2540.0	99.95	905.00	37.46	.17
2560.0	99.88	905.00	37.51	.18
2580.0	99.81	905.00	37.55	.19
2600.0	99.74	905.00	37.60	.20
2620.0	99.66	905.00	37.65	.19
2640.0	99.59	905.00	37.69	.19
2660.0	99.52	904.00	37.74	.17

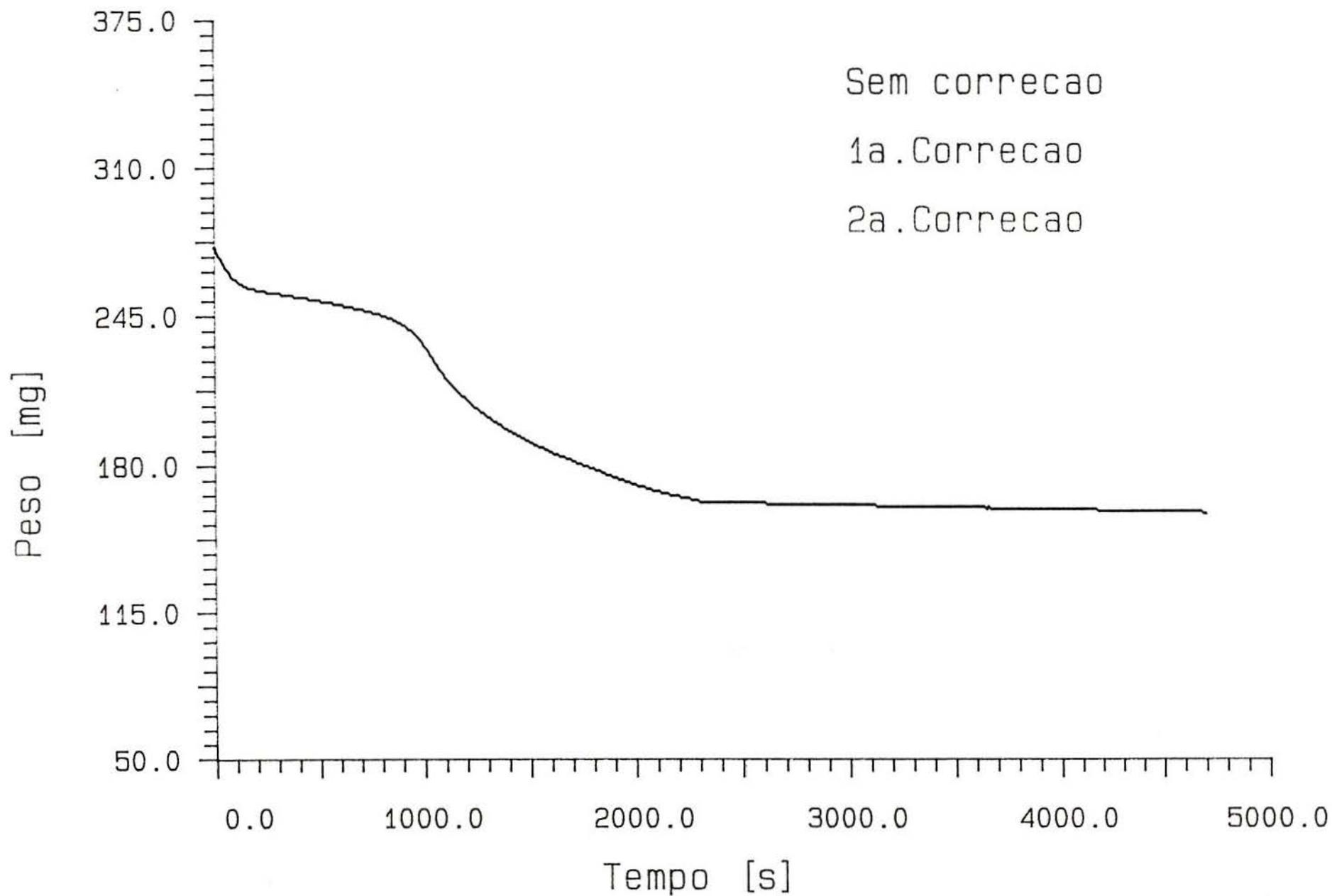
2680.0	99.45	904.00	37.78	.16
2700.0	99.39	904.00	37.81	.14
2720.0	99.34	904.00	37.85	.13
2740.0	99.30	904.00	37.88	.11
2760.0	99.26	904.00	37.90	.10
2780.0	99.22	904.00	37.92	.08
2800.0	99.19	904.00	37.94	.07
2820.0	99.17	903.00	37.96	.06
2840.0	99.14	903.00	37.97	.06
2860.0	99.12	903.00	37.98	.06
2880.0	99.10	903.00	38.00	.05
2900.0	99.08	903.00	38.01	.06
2920.0	99.05	903.00	38.03	.06
2940.0	99.03	903.00	38.04	.07
2960.0	99.00	903.00	38.06	.08
2980.0	98.96	903.00	38.08	.09
3000.0	98.93	903.00	38.11	.11
3020.0	98.88	903.00	38.13	.12
3040.0	98.83	903.00	38.17	.14
3060.0	98.77	903.00	38.20	.15
3080.0	98.71	903.00	38.24	.17
3100.0	98.64	903.00	38.28	.18
3120.0	98.57	902.00	38.33	.18
3140.0	98.50	903.00	38.37	.18
3160.0	98.43	902.00	38.41	.17
3180.0	98.37	902.00	38.45	.16
3200.0	98.31	902.00	38.49	.15
3220.0	98.26	902.00	38.52	.13
3240.0	98.21	902.00	38.55	.11
3260.0	98.17	902.00	38.58	.10
3280.0	98.14	902.00	38.60	.08
3300.0	98.11	902.00	38.62	.07
3320.0	98.09	902.00	38.63	.06
3340.0	98.07	902.00	38.64	.05
3360.0	98.05	902.00	38.66	.04
3380.0	98.03	902.00	38.67	.04
3400.0	98.02	902.00	38.67	.04
3420.0	98.00	902.00	38.68	.04
3440.0	97.99	902.00	38.69	.05
3460.0	97.97	902.00	38.71	.05
3480.0	97.94	902.00	38.72	.07
3500.0	97.92	902.00	38.74	.08
3520.0	97.88	902.00	38.76	.09
3540.0	97.84	902.00	38.78	.11
3560.0	97.80	902.00	38.81	.12
3580.0	97.75	902.00	38.84	.14
3600.0	97.69	902.00	38.88	.15
3620.0	97.63	902.00	38.92	.17
3640.0	97.57	901.00	38.96	.17
3660.0	97.50	902.00	39.00	.18
3680.0	97.43	902.00	39.04	.17
3700.0	97.37	902.00	39.08	.16
3720.0	97.30	902.00	39.12	.15
3740.0	97.25	901.00	39.16	.14
3760.0	97.20	902.00	39.19	.12
3780.0	97.15	901.00	39.22	.11
3800.0	97.12	902.00	39.24	.09
3820.0	97.08	902.00	39.26	.08
3840.0	97.05	901.00	39.28	.07
3860.0	97.03	901.00	39.29	.06

3880.0	97.01	901.00	39.31	.05
3900.0	96.99	901.00	39.32	.05
3920.0	96.97	902.00	39.33	.05
3940.0	96.95	901.00	39.34	.05
3960.0	96.93	901.00	39.36	.05
3980.0	96.91	901.00	39.37	.06
4000.0	96.88	901.00	39.38	.07
4020.0	96.85	901.00	39.40	.08
4040.0	96.82	901.00	39.42	.10
4060.0	96.78	901.00	39.45	.11
4080.0	96.74	901.00	39.48	.13
4100.0	96.69	901.00	39.51	.14
4120.0	96.63	901.00	39.54	.16
4140.0	96.57	901.00	39.58	.17
4160.0	96.50	901.00	39.62	.17
4180.0	96.44	901.00	39.66	.18
4200.0	96.37	901.00	39.71	.17
4220.0	96.31	901.00	39.75	.16
4240.0	96.25	901.00	39.78	.15
4260.0	96.19	901.00	39.82	.13
4280.0	96.14	901.00	39.85	.12
4300.0	96.10	901.00	39.87	.10
4320.0	96.07	901.00	39.90	.09
4340.0	96.04	901.00	39.91	.07
4360.0	96.01	901.00	39.93	.06
4380.0	95.99	901.00	39.94	.05
4400.0	95.97	901.00	39.95	.04
4420.0	95.96	901.00	39.96	.03
4440.0	95.95	901.00	39.97	.03
4460.0	95.93	901.00	39.98	.03
4480.0	95.92	901.00	39.98	.03
4500.0	95.91	901.00	39.99	.03
4520.0	95.90	901.00	40.00	.03
4540.0	95.89	901.00	40.01	.04
4560.0	95.87	901.00	40.02	.04
4580.0	95.86	901.00	40.03	.05
4600.0	95.84	901.00	40.04	.06
4620.0	95.81	901.00	40.05	.06
4640.0	95.79	901.00	40.07	.07
4660.0	95.76	901.00	40.09	.08
4680.0	95.73	901.00	40.11	.08

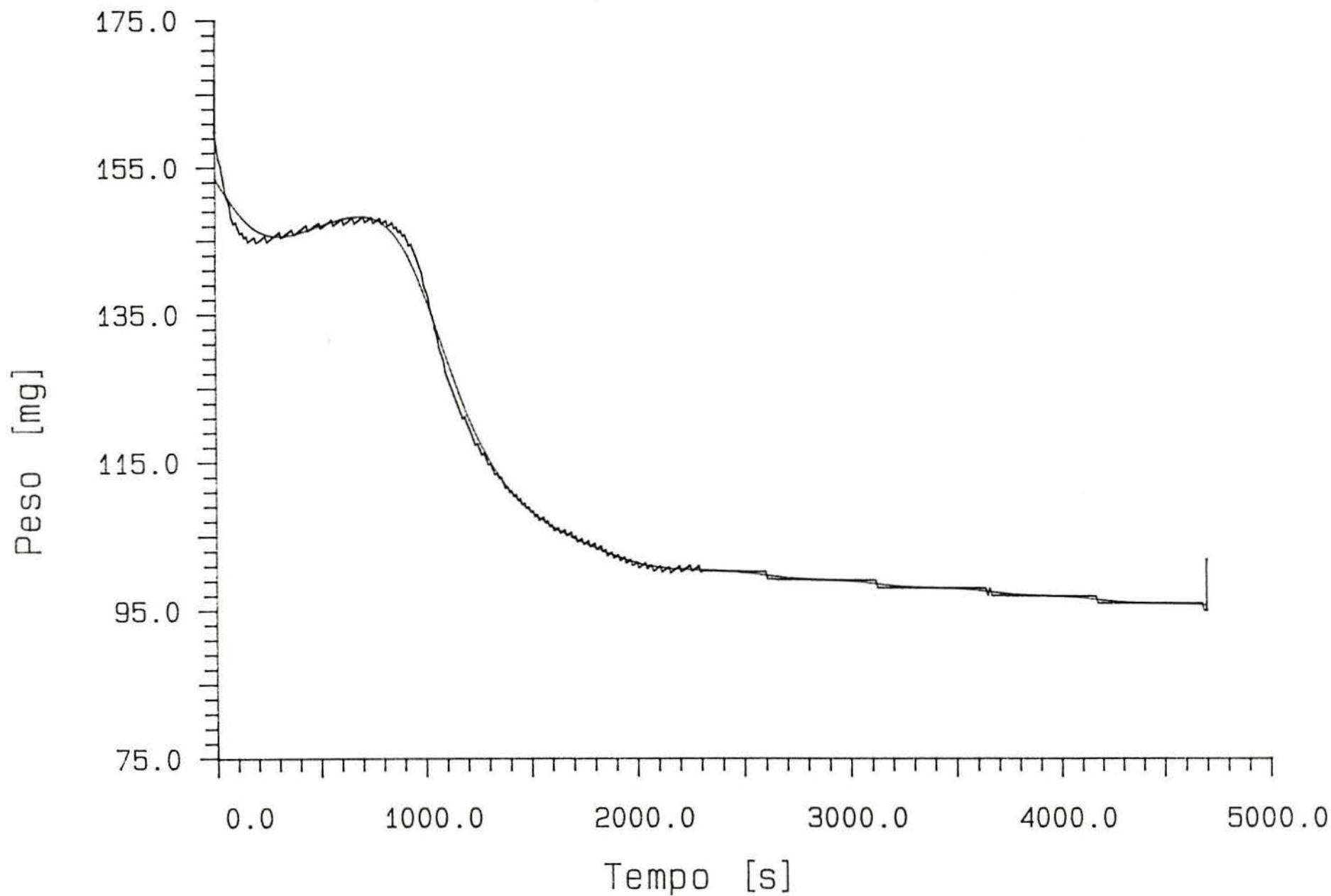
Teste numero : 22 04/07/1990 09:50:17



Teste numero : 22 04/07/1990 10:07:26



Teste numero : 22      04/07/1990 09:08:39  
Fator de ajuste: 1.00000



AVALIAÇÃO

=====

155

07/07/1990 09:29:07

Teste número : 23  
 Número de pontos lidos : 470

Descrição da amostra : CARVAO CIGAS 100 AM 2 de 06/06/89 com 10% CALCARI  
 Descrição catalisador:

Descrição geral : Gas utilizado N2 - 1.34 ln/min - 13.62% CH2  
 : Gas balanca N2 - 1.38 ln/min - 10% CH3  
 :

Peso da amostra [mg]: 251.213  
 Peso da cesta [mg]: 4657.100  
 Peso do resíduo [mg]: 179.400  
 Cinzas [%]: 38.140  
 Peso da cinza [mg]: 95.813  
 Umidade [%]: .000  
 Peso da água [mg]: .000  
 Catalisador [%]: .000  
 Peso do catalisador [mg]: .000

Pressao total [bar]: 1.000

Numero de gases : 1

N2 Pressao parcial [bar]: 1.0000

Desvio do peso inicial [mg] : -23.79

Correção peso dev. temperatura [mg/100°C] : 5.97

Tempo[s]	Peso [mg]	Temperatura [°C]	Conv. [%]	rs [%/min]
.0	150.80	141.00	2.96	1.26
20.0	150.16	143.00	3.37	1.26
40.0	149.52	149.00	3.78	1.25
60.0	148.90	154.00	4.18	1.21
80.0	148.30	161.00	4.57	1.16
100.0	147.74	167.00	4.93	1.08
120.0	147.22	173.00	5.26	.98
140.0	146.76	179.00	5.56	.87
160.0	146.35	186.00	5.82	.76
180.0	146.01	193.00	6.04	.64
200.0	145.72	200.00	6.23	.52
220.0	145.49	207.00	6.37	.40
240.0	145.32	213.00	6.48	.29
260.0	145.20	220.00	6.56	.19

280.0	145.13	227.00	6.61	.10
300.0	145.10	234.00	6.63	.02
320.0	145.11	241.00	6.62	.00
340.0	145.14	247.00	6.60	.00
360.0	145.20	254.00	6.56	.00
380.0	145.29	261.00	6.51	.00
400.0	145.38	268.00	6.44	.00
420.0	145.49	275.00	6.37	.00
440.0	145.61	282.00	6.30	.00
460.0	145.74	288.00	6.22	.00
480.0	145.86	295.00	6.14	.00
500.0	145.99	302.00	6.06	.00
520.0	146.11	309.00	5.98	.00
540.0	146.23	316.00	5.90	.00
560.0	146.35	322.00	5.83	.00
580.0	146.45	329.00	5.76	.00
600.0	146.54	336.00	5.70	.00
620.0	146.61	343.00	5.66	.00
640.0	146.66	350.00	5.63	.00
660.0	146.68	357.00	5.61	.00
680.0	146.66	363.00	5.62	.07
700.0	146.61	370.00	5.66	.16
720.0	146.50	377.00	5.72	.26
740.0	146.35	384.00	5.83	.38
760.0	146.12	391.00	5.97	.52
780.0	145.83	397.00	6.16	.68
800.0	145.45	404.00	6.40	.85
820.0	144.98	411.00	6.71	1.04
840.0	144.41	418.00	7.07	1.25
860.0	143.74	424.00	7.50	1.48
880.0	142.96	431.00	8.00	1.71
900.0	142.07	438.00	8.58	1.95
920.0	141.06	445.00	9.23	2.19
940.0	139.94	451.00	9.95	2.42
960.0	138.72	458.00	10.73	2.65
980.0	137.40	465.00	11.58	2.85
1000.0	136.00	471.00	12.48	3.03
1020.0	134.54	478.00	13.43	3.18
1040.0	133.02	485.00	14.40	3.28
1060.0	131.48	492.00	15.40	3.35
1080.0	129.92	498.00	16.39	3.37
1100.0	128.38	505.00	17.39	3.36
1120.0	126.86	512.00	18.36	3.31
1140.0	125.39	518.00	19.31	3.24
1160.0	123.96	525.00	20.23	3.14
1180.0	122.59	532.00	21.11	3.02
1200.0	121.29	539.00	21.95	2.88
1220.0	120.06	545.00	22.74	2.74
1240.0	118.90	552.00	23.49	2.59
1260.0	117.81	558.00	24.19	2.44
1280.0	116.80	565.00	24.84	2.29
1300.0	115.85	572.00	25.45	2.14
1320.0	114.97	579.00	26.01	2.00
1340.0	114.16	586.00	26.54	1.86
1360.0	113.40	592.00	27.03	1.74
1380.0	112.70	599.00	27.48	1.62
1400.0	112.04	606.00	27.90	1.51
1420.0	111.44	613.00	28.29	1.42
1440.0	110.87	619.00	28.66	1.33
1460.0	110.33	626.00	29.00	1.26

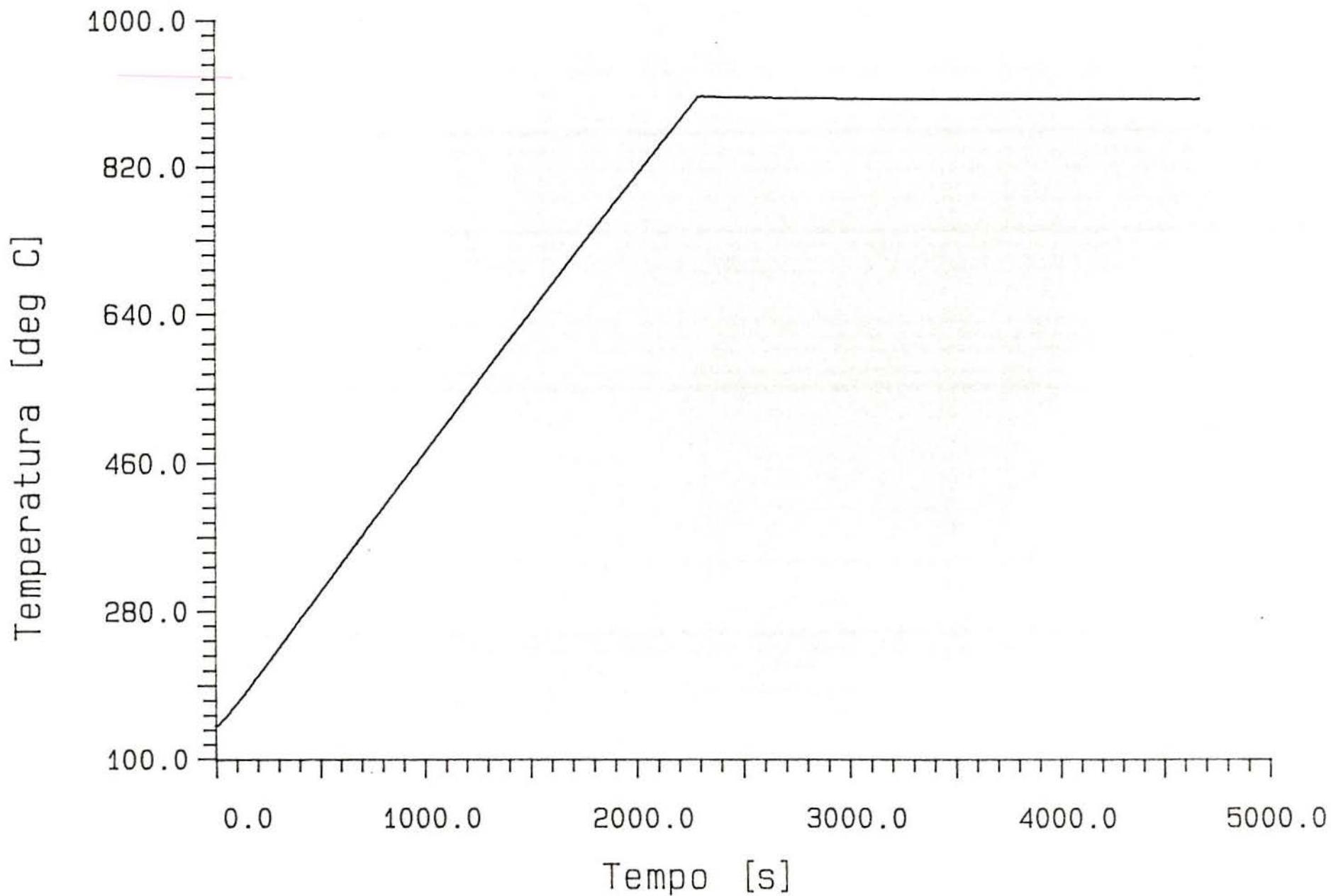
1480.0	109.82	633.00	29.33	1.20
1500.0	109.34	639.00	29.64	1.16
1520.0	108.87	646.00	29.94	1.13
1540.0	108.42	653.00	30.23	1.11
1560.0	107.97	660.00	30.52	1.11
1580.0	107.52	667.00	30.81	1.12
1600.0	107.06	674.00	31.11	1.14
1620.0	106.59	680.00	31.41	1.18
1640.0	106.11	687.00	31.72	1.23
1660.0	105.60	694.00	32.05	1.29
1680.0	105.07	701.00	32.39	1.37
1700.0	104.51	707.00	32.75	1.45
1720.0	103.92	714.00	33.13	1.54
1740.0	103.29	721.00	33.53	1.63
1760.0	102.63	728.00	33.96	1.73
1780.0	101.93	734.00	34.41	1.82
1800.0	101.20	741.00	34.88	1.92
1820.0	100.44	748.00	35.37	2.00
1840.0	99.66	754.00	35.87	2.07
1860.0	98.85	761.00	36.39	2.12
1880.0	98.03	767.00	36.91	2.15
1900.0	97.22	775.00	37.44	2.15
1920.0	96.41	781.00	37.96	2.13
1940.0	95.62	788.00	38.47	2.07
1960.0	94.86	794.00	38.96	1.99
1980.0	94.14	801.00	39.42	1.88
2000.0	93.47	807.00	39.85	1.75
2020.0	92.85	814.00	40.25	1.60
2040.0	92.30	821.00	40.61	1.44
2060.0	91.80	827.00	40.93	1.29
2080.0	91.36	834.00	41.21	1.13
2100.0	90.97	841.00	41.46	.98
2120.0	90.64	848.00	41.67	.84
2140.0	90.36	854.00	41.85	.72
2160.0	90.12	861.00	42.01	.61
2180.0	89.92	867.00	42.14	.51
2200.0	89.75	874.00	42.24	.43
2220.0	89.61	880.00	42.33	.36
2240.0	89.50	887.00	42.41	.30
2260.0	89.40	893.00	42.47	.26
2280.0	89.31	900.00	42.53	.22
2300.0	89.24	907.00	42.58	.20
2320.0	89.17	908.00	42.62	.18
2340.0	89.11	907.00	42.66	.17
2360.0	89.05	907.00	42.70	.16
2380.0	88.99	907.00	42.73	.15
2400.0	88.94	907.00	42.77	.14
2420.0	88.89	906.00	42.80	.13
2440.0	88.85	906.00	42.82	.12
2460.0	88.81	906.00	42.85	.11
2480.0	88.77	906.00	42.87	.10
2500.0	88.74	906.00	42.90	.10
2520.0	88.70	906.00	42.92	.10
2540.0	88.67	906.00	42.94	.10
2560.0	88.63	906.00	42.97	.11
2580.0	88.59	906.00	42.99	.12
2600.0	88.54	906.00	43.02	.13
2620.0	88.50	905.00	43.05	.14
2640.0	88.44	906.00	43.09	.16
2660.0	88.38	905.00	43.12	.17

2680.0	88.32	905.00	43.17	.18
2700.0	88.25	905.00	43.21	.19
2720.0	88.18	905.00	43.25	.20
2740.0	88.11	905.00	43.30	.20
2760.0	88.04	905.00	43.35	.20
2780.0	87.97	905.00	43.39	.19
2800.0	87.91	905.00	43.43	.18
2820.0	87.84	905.00	43.47	.18
2840.0	87.78	905.00	43.51	.17
2860.0	87.72	905.00	43.55	.16
2880.0	87.66	905.00	43.59	.16
2900.0	87.61	905.00	43.62	.16
2920.0	87.55	905.00	43.66	.16
2940.0	87.49	905.00	43.70	.17
2960.0	87.43	904.00	43.74	.18
2980.0	87.37	904.00	43.78	.18
3000.0	87.30	904.00	43.82	.19
3020.0	87.23	904.00	43.87	.20
3040.0	87.16	905.00	43.91	.20
3060.0	87.09	904.00	43.96	.20
3080.0	87.02	904.00	44.00	.19
3100.0	86.96	904.00	44.04	.18
3120.0	86.90	904.00	44.08	.17
3140.0	86.84	904.00	44.12	.15
3160.0	86.79	904.00	44.15	.13
3180.0	86.75	904.00	44.18	.11
3200.0	86.71	904.00	44.20	.10
3220.0	86.68	904.00	44.22	.08
3240.0	86.65	904.00	44.24	.07
3260.0	86.63	904.00	44.25	.06
3280.0	86.61	904.00	44.26	.05
3300.0	86.60	904.00	44.28	.05
3320.0	86.58	904.00	44.29	.05
3340.0	86.56	904.00	44.30	.05
3360.0	86.55	904.00	44.31	.05
3380.0	86.53	904.00	44.32	.06
3400.0	86.50	904.00	44.33	.07
3420.0	86.48	904.00	44.35	.08
3440.0	86.45	904.00	44.37	.10
3460.0	86.41	904.00	44.40	.12
3480.0	86.36	904.00	44.42	.13
3500.0	86.32	904.00	44.46	.15
3520.0	86.26	904.00	44.49	.16
3540.0	86.20	904.00	44.53	.18
3560.0	86.14	904.00	44.57	.19
3580.0	86.07	904.00	44.61	.19
3600.0	86.01	904.00	44.65	.18
3620.0	85.94	904.00	44.69	.17
3640.0	85.89	904.00	44.73	.16
3660.0	85.83	904.00	44.77	.14
3680.0	85.79	904.00	44.80	.13
3700.0	85.75	904.00	44.82	.11
3720.0	85.71	904.00	44.85	.09
3740.0	85.68	904.00	44.86	.08
3760.0	85.65	904.00	44.88	.07
3780.0	85.63	904.00	44.90	.06
3800.0	85.61	904.00	44.91	.05
3820.0	85.59	904.00	44.92	.05
3840.0	85.58	904.00	44.93	.05
3860.0	85.56	904.00	44.94	.05

3880.0	85.54	904.00	44.96	.06
3900.0	85.52	904.00	44.97	.07
3920.0	85.49	904.00	44.99	.08
3940.0	85.46	904.00	45.01	.09
3960.0	85.42	904.00	45.03	.11
3980.0	85.38	904.00	45.06	.13
4000.0	85.34	904.00	45.09	.14
4020.0	85.28	904.00	45.12	.16
4040.0	85.23	904.00	45.16	.17
4060.0	85.16	904.00	45.20	.18
4080.0	85.10	904.00	45.24	.19
4100.0	85.03	904.00	45.28	.19
4120.0	84.97	904.00	45.32	.18
4140.0	84.91	904.00	45.36	.17
4160.0	84.85	904.00	45.40	.15
4180.0	84.81	904.00	45.43	.13
4200.0	84.76	904.00	45.45	.11
4220.0	84.73	904.00	45.48	.10
4240.0	84.70	904.00	45.50	.08
4260.0	84.67	904.00	45.51	.07
4280.0	84.65	904.00	45.53	.05
4300.0	84.63	904.00	45.54	.05
4320.0	84.62	904.00	45.55	.04
4340.0	84.61	904.00	45.56	.03
4360.0	84.59	904.00	45.56	.03
4380.0	84.58	904.00	45.57	.04
4400.0	84.57	904.00	45.58	.04
4420.0	84.55	904.00	45.59	.05
4440.0	84.53	904.00	45.60	.07
4460.0	84.51	904.00	45.62	.08
4480.0	84.47	904.00	45.64	.10
4500.0	84.44	904.00	45.66	.12
4520.0	84.39	903.00	45.69	.14
4540.0	84.34	904.00	45.73	.16
4560.0	84.28	904.00	45.76	.18
4580.0	84.22	903.00	45.81	.20
4600.0	84.14	904.00	45.85	.22
4620.0	84.06	904.00	45.90	.23
4640.0	83.98	904.00	45.96	.24
4660.0	83.90	903.00	46.01	.24
4680.0	83.81	904.00	46.07	.24

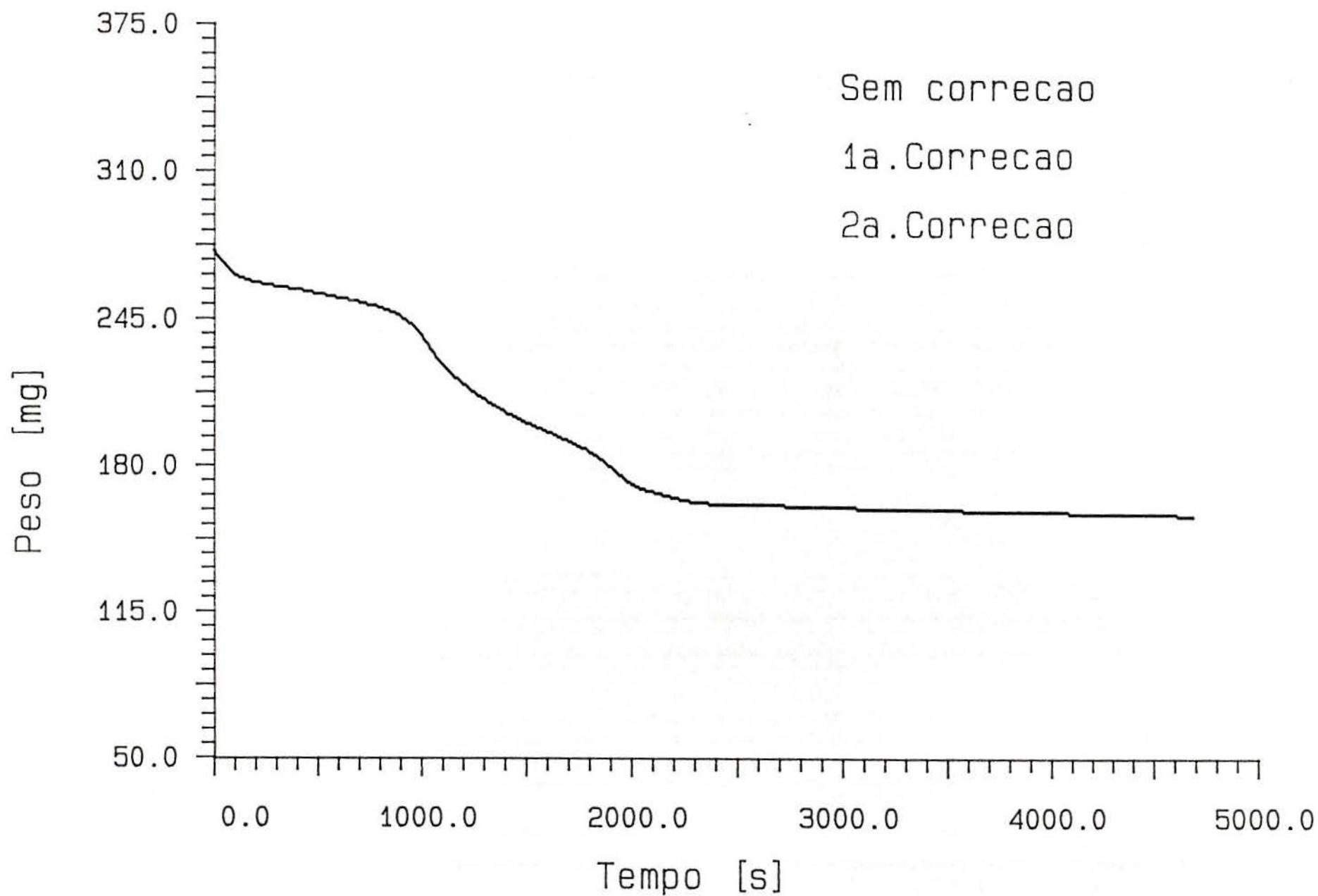
Teste numero : 23

07/07/1990 09:29:07



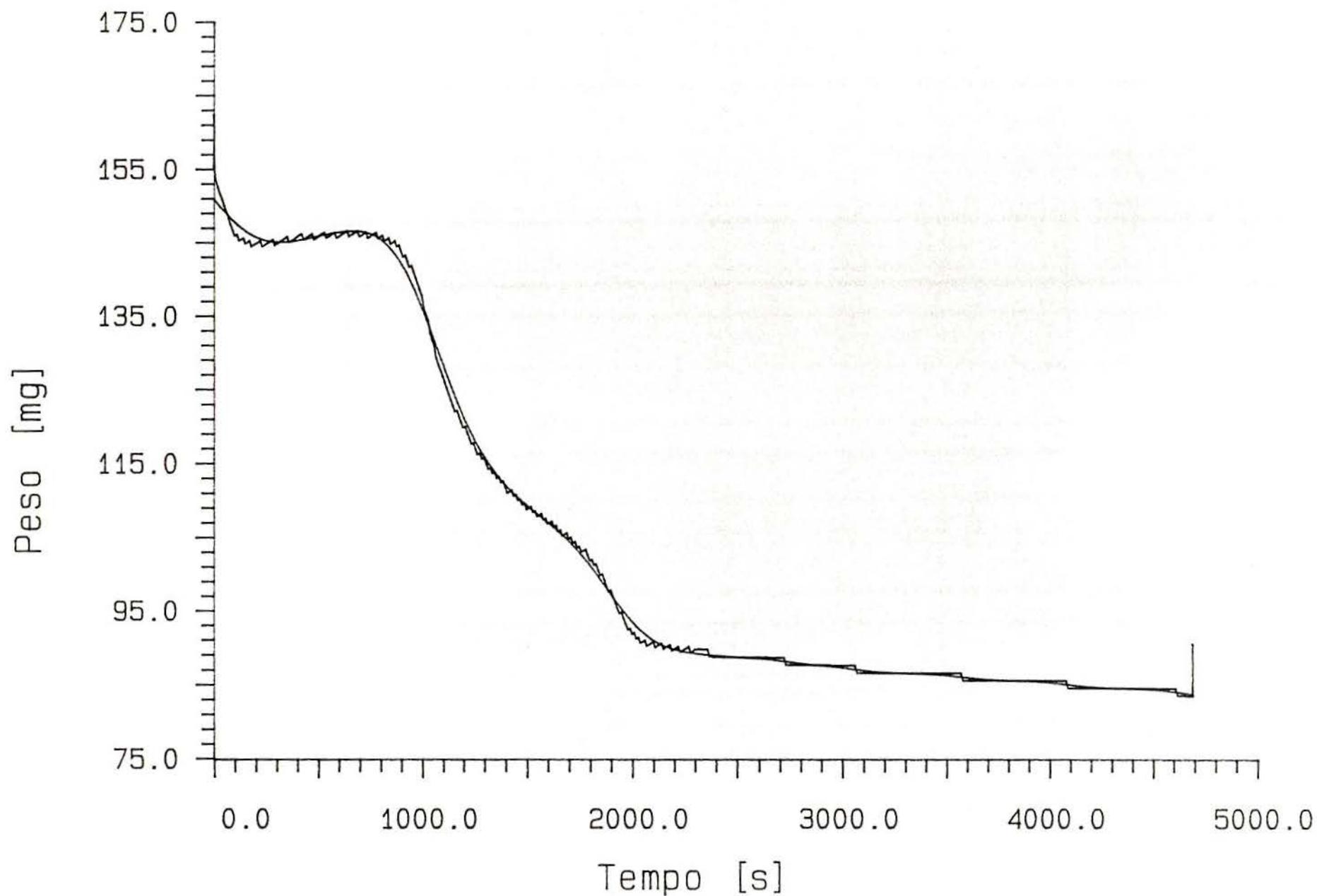
Teste numero : 23

07/07/1990 10:13:23



Teste numero : 23 07/07/1990 09:29:07

Fator de ajuste: 1.00000



APENDICE C

TABELA C.1 – ANALISE DOS GASES (b.i.n.)

ETAPAS	T	CH4	CO	CO2	H2/OUT	C2H4	PC(sup)
	(oC)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(Kcal/Nm3)
0% CALC.	855	4,7	21,2	19,3	54,2	0,5	2820
	870	3,8	25,3	21,3	48,8	0,7	2720
	865	3,7	22,0	26,0	47,5	0,8	2580
	905	3,1	24,9	24,0	47,3	0,6	2590
	875	3,8	21,4	25,9	45,8	3,1	2870
	920	2,8	27,2	20,8	48,7	0,5	2650
	885	4,1	21,2	21,9	52,1	0,7	2730
	885	3,2	19,0	21,8	55,4	0,5	2650
	940	2,5	31,4	17,1	48,7	0,4	2720
	920	3,0	26,6	21,3	48,4	0,6	2660
	920	3,3	26,9	24,6	44,4	0,8	2600
	945	3,0	29,3	21,9	45,1	0,7	2650
	895	4,6	26,6	24,2	43,8	0,7	2687
	895	4,5	23,3	24,0	47,5	0,7	2680
	900	4,7	23,8	22,2	48,6	0,6	2740
10% CALC.	920	2,8	31,0	23,3	42,4	0,6	2570
	885	4,4	26,0	20,4	48,6	0,6	2770
	855	3,8	19,7	28,1	47,9	0,4	2480
	855	3,9	21,4	30,3	43,8	0,6	2450
	865	3,2	20,7	29,0	46,5	0,5	2430
	885	3,2	23,2	27,6	45,4	0,6	2480
	910	2,9	22,4	24,2	49,9	0,6	2560
	875	3,5	26,0	25,3	44,6	0,5	2560
	850	3,8	20,1	30,4	45,4	0,4	2410
	870	4,3	22,9	25,6	46,6	0,6	2620
	860	4,5	21,3	27,9	45,6	0,7	2560
	880	3,7	23,8	21,9	50,0	0,6	2680
	895	4,1	25,4	25,9	44,0	0,6	2590
%var. CALC.	900	2,9	25,0	26,8	44,8	0,4	2460
	900	2,6	25,1	25,8	46,0	0,5	2480
	900	3,0	24,7	26,6	45,1	0,6	2490
	900	2,9	26,1	25,1	45,3	0,5	2520
	900	2,9	25,0	27,1	44,3	0,7	2490
	900	3,7	24,5	25,4	45,8	0,6	2580
	900	2,6	21,7	31,4	43,8	0,5	2320
	900	3,1	24,3	26,7	45,3	0,6	2500
	900	1,7	14,6	18,0	65,3	0,3	2650
	900	2,7	22,2	23,5	51,0	0,6	2570
	900	2,5	23,2	26,0	47,7	0,6	2480
	900	2,5	24,0	27,1	45,9	0,5	2440
	900	2,2	21,8	27,1	48,9	0,0	2350
	900	2,3	23,5	27,7	46,0	0,5	2410
	900	3,3	24,1	26,0	46,1	0,5	2520
	900	2,1	24,7	26,6	46,3	0,4	2410
	900	3,5	25,7	22,1	48,1	0,6	2660