

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

GIOVANA DALPONT

**AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DA VIABILIDADE DE
GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES BRASILEIROS**

**Florianópolis
2017**

Giovana Dalpont
Engenheira Química

**AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DA VIABILIDADE DE
GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES BRASILEIROS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Dalpont, Giovana

Avaliação Tecnológica da Viabilidade de Gaseificação de Carvões Brasileiros / Giovana Dalpont ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientador, Nivaldo Cabral Kuhn. Florianópolis, SC, 2017.

119 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Gaseificação. 3. Carvão brasileiro. 4. Propriedades do carvão. I. Riella, Humberto Gracher. II. Kuhn, Nivaldo Cabral. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Giovana Dalpont

AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DA VIABILIDADE DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES BRASILEIROS

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 22 de Agosto de 2017.

Prof^a. Cintia Soares, Dr^a.
Coordenadora do Curso

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Amir Antonio Martins Oliveira Jr, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Natan Padoin, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho à minha família, pais, irmãs, cunhados e sobrinha, a quem amo muito e sempre me apoiaram nesta caminhada; ao meu noivo que sempre esteve próximo me apoiando e participando das decisões mais difíceis; e em especial a Deus, que me proporcionou a oportunidade de viver e a quem eu recorro nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação e apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Khunen pelo acompanhamento e atenção.

Agradeço à SATC pela oportunidade de desenvolver minhas atividades acadêmicas e profissionais.

Aos meus colegas da SATC que me auxiliaram no desenvolvimento das minhas atividades, e ao Prof. Adriano Michael Bernardin pelas conversas.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela amizade, companheirismo e apoio nos estudos e viagens.

E aos demais professores e secretaria do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, sempre atenciosos.

RESUMO

O carvão mineral é responsável por, aproximadamente, 60% da energia primária no mundo, sendo que o principal meio de conversão ainda é a combustão direta. No Brasil, em 2010, o setor de energia representou 47,0% das emissões totais de CO₂, destas 45% foram provenientes da queima de combustíveis fósseis. As tecnologias *high efficiency, low emissions* (HELE) para geração de energia, incluindo a gaseificação integrada a ciclo combinado (IGCC), se apresentam como uma solução viável e disponível para a redução do impacto ambiental utilizando o carvão mineral como fonte de energia. Existem mais de 100 tecnologias de gaseificação em diferentes estágios de desenvolvimento: desde escala de laboratório até comercial, que podem ser agrupadas de acordo com o tipo de reator: fluxo de arraste, leito fluidizado e leito fixo (leito movente). Todos os carvões podem ser gaseificados. O desempenho do gaseificador depende fortemente das propriedades químicas e físicas do carvão, ou mistura destes. A avaliação da adequação das propriedades dos carvões às condições de operação dos três tipos de reatores é de suma importância para a compreensão do comportamento do gaseificador, composição do gás produzido e definição da viabilidade técnica e econômica do processo. O objetivo deste trabalho foi identificar o tipo de reator mais adequado para a gaseificação das amostras estudadas, por meio da caracterização petrográfica, mecânica, química, térmica, e de propriedades da cinza, sendo quatro amostras brutas das jazidas Cambui, Charqueadas, Butiá-Leste e Sul Catarinense, e uma amostra beneficiada da jazida Sul Catarinense, em relação aos critérios de operação de cada reator. Os carvões nacionais são classificados como sub-betuminoso e betuminoso alto volátil. Carvões de baixo *rank* possuem alta reatividade, os carvões brasileiros apresentam teor de cinza acima do percentual limite para utilização de reatores de fluxo de arraste. Os gaseificadores de leito fluidizado requerem alta reatividade do carbono com vapor, devido as temperaturas de operação entre 900 – 1100 °C. A possibilidade de operação com recirculação de partículas em reatores de leito fluidizado circulante ou de transporte, aumenta o tempo de residência e a conversão, ampliando a faixa de carvões que se adequam a esse tipo de reator. A avaliação da adequação das amostras estudadas ao gaseificador de leito fluidizado requer a estudos adicionais quanto a reatividade do *char* com vapor. As propriedades das amostras estudadas se adequaram à todos os critérios do gaseificador de leito fixo.

Palavras-chave: Gaseificação. Carvão Brasileiro. Propriedades do carvão.

ABSTRACT

Coal is responsible for almost 60 % of the world's primary energy, with direct combustion still the main way of conversion. Brazil, in 2010, the energy sector accounted 47.0% of total CO₂ emissions, which 45% came from fossil fuels. The high-efficiency, low-emission (HELE) technologies for power generation, including Integrated Combined Cycle Gasification (IGCC), are possible solution to minimize the environmental impact using coal. There are more than hundred gasification technologies, from laboratory to commercial scale, which can be classified into three groups according to the type of reactor: entrained flow, fluidized bed and fixed bed (moving bed). All coals can be gasified. The performance of the gasifier depends heavily on the chemical and physical properties of the coal, or mixture thereof. The evaluation of the suitability of the coal properties and the operating conditions of the three types of reactors is extremely important for the understanding of the gasifier behavior, the composition of the gas produced and the definition of the technical and economic feasibility of the process. The objective of this study was to identify the most suitable type of reactor to gasify the studied samples, through the petrographic, mechanical, chemical, thermal, and ash properties characterization, of four samples run-of-mine from Cambui, Charqueadas, Butiá -Leste and Sul Catarinense deposits, and one sample benefited from Sul Catarinense deposit, in relation to the operational criteria of each reactor. National coals are classified as sub-bituminous and high volatile bituminous. Low-rank coals have high reactivity, Brazilian coals ash content is above the limit for entrained flow reactors. Fluidized bed gasifiers require high carbon reactivity with steam due to operating temperatures between 900-1100 °C. The possibility of operation with particle recirculation in circulating or transient fluidized bed reactors increases residence time and conversion, increasing the range of coals that are suitable for this type of reactor. The assessment of the samples studied the fluidized bed gasifier requires further studies as a char reactivity with steam. The properties of the samples studied have been adequate at all criteria of the fixed-bed gasifier.

Key-words: Gasification. Brazilian Coal. Coal properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema de formação do carvão.	28
Figura 2.2 – Mapa das principais ocorrências de carvão mineral, turfa e linhito no Brasil.	38
Figura 2.3 – Tipos de carvão, reservas e principais usos.	42
Figura 2.4 – Representação esquemática.	48
Figura 2.5 – Diagrama de fases de gaseificação.	49
Figura 2.6 – Esquema simplificado das reações em um gaseificador. ..	50
Figura 2.7 – Esquema e perfil de temperatura em gaseificador de fluxo de arraste.	54
Figura 2.8 – Esquema e perfil de temperatura em gaseificador de leito fluidizado.	56
Figura 2.9 – Esquema e perfil de temperatura em gaseificador de leito fixo (contracorrente).	57
Figura 3.1 – Fluxograma de preparação e análise petrográfica.	67
Figura 3.2 – Fluxograma determinação propriedades mecânicas, térmicas, químicas do carvão e propriedades da cinza.	68
Figura 4.1 – Reatividade do <i>char</i> das diferentes amostras a 950 °C.	95
Figura 4.2 – Reatividade do <i>char</i> das diferentes amostras a 1050 °C. ..	95
Figura 4.3 – Conversão do <i>char</i> das diferentes amostras a 950 °C.	97
Figura 4.4 – Conversão do <i>char</i> das diferentes amostras a 1050 °C.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação por rank, conforme ASTM D388-15	29
Tabela 2.2 – Características dos grandes grupos de macerais.	33
Tabela 2.3 – Constituintes do carvão.	35
Tabela 2.4 – Propriedades típicas dos litotipos.	36
Tabela 2.5 – Maiores plantas de gaseificação.	45
Tabela 2.6 – Composição típica <i>syngas</i> (em base seca).	47
Tabela 2.7 – Principais características de cada tipo de gaseificador.	60
Tabela 2.8 – Experiência das tecnologias com diferentes carvões.	65
Tabela 3.1 – Identificação das amostragens.	70
Tabela 3.2 – Programa de decomposição.	75
Tabela 3.3 – Condições operacionais.	76
Tabela 3.4 – Condições operacionais do sistema de piroidrólise.	77
Tabela 3.5 – Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em fluxo de arraste.	79
Tabela 3.6 – Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em leito fluidizado.	81
Tabela 3.7 – Critérios de avaliação do carvão para gaseificação leito fixo.	82
Tabela 4.1 – Resultados da reflectância da vitrinita (Rrandom %).	86
Tabela 4.2 – Resultados da análise de macerais.	88
Tabela 4.3 – Resultados da análise de microlitotipos.	89
Tabela 4.4 – Resultados da determinação do índice de moabilidade. ...	89
Tabela 4.5 – Resultados das análises imediatas.	90
Tabela 4.6 – Resultados da análise elementar.	91
Tabela 4.7 – Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI).	93
Tabela 4.8 – Resultados da determinação do índice de livre inchamento (FSI).	94
Tabela 4.9 – Comparação da R _{máx} do C em atmosfera de CO ₂ , a 950 °C e 1050 °C, 1 atm.	96
Tabela 4.10 – Composição química das cinzas (elementos maiores)...	99
Tabela 4.11 – Composição química cinzas (elementos traços).	100
Tabela 4.12 – Composição químico-mineralógica das cinzas.	101
Tabela 4.13 – Resultados ensaio de fusibilidade das cinzas.	103
Tabela 4.14 – Avaliação das amostras de carvão - fluxo de arraste. ...	107
Tabela 4.15 – Avaliação das amostras de carvão – leito fluidizado.	108
Tabela 4.16 – Avaliação das amostras de carvão – leito fixo ou movente.	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *American Society Testing and Materials*

BFB – Leito Fluidizado Borbulhante

b.s. – Base Seca

CEE-NU – Comissão Econômica para a Europa das Nações Unidas

CEPAC - Centro Brasileiro de Excelência em Pesquisa em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono,

CFB – Leito Fluidizado Circulante

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CPRM – Serviço Geológico do Brasil

CTCL – Centro Tecnológico da SATC

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FSI – Índice de livre inchamento

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier*

GEE – Gases de efeito estufa

GSTC - *Gasification & Syngas Technologies Council*

HELE – *High efficiency, low emissions*

HGI – Índice de moabilidade (*Hardgrove Grindability*)

ICCP – Comitê Internacional para Petrologia Orgânica e do Carvão

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

IEA – Agência Internacional de Energia

IGCC – Gaseificação integrada a ciclo combinado

LAQUIA – Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais

LASID – Laboratório de Siderurgia

NCB – *UK National Coal Board*

NDC – Contribuições nacionalmente determinadas

NETL – National Energy Technology Laboratory

OECD – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

PUC-RS – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

SATC – Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina

SCGP – *Shell Coal Gasification Process*

SNG – Gás Natural Sintético

Syngas – Gás de síntese

Tcv – Temperatura de viscosidade crítica (*Temperature of critical*)

viscosity)

TR – Reator de Transporte

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNFCCC – Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas

WCA – *World Coal Association*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
1.1 OBJETIVOS.....	24
1.1.1 Objetivo Geral.....	24
1.1.2 Objetivos Específicos.....	24
1.2 Justificativa.....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 CARVÃO.....	27
2.1.1 Origem, formação e estrutura.....	27
2.1.2 Reservas.....	37
2.1.3 Caracterização do carvão.....	39
2.1.4 Usos do carvão.....	41
2.2 GASEIFICAÇÃO.....	43
2.2.1 Breve histórico.....	43
2.2.2 Estado da arte.....	46
2.2.3 Processo.....	49
2.2.4 Tipos de gaseificadores.....	53
2.3 CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DO CARVÃO NACIONAL AOS TIPOS DE GASEIFICADORES.....	62
3 METODOLOGIA.....	67
3.1 AMOSTRAS.....	69
3.2 ANÁLISE PETROGRÁFICA.....	71
3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	71
3.4 PROPRIEDADES QUÍMICAS.....	72
3.4.1 Análise imediata.....	72
3.4.2 Análise elementar.....	72
3.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	73
3.5.1 Ensaio de reatividade e conversão.....	73
3.6 PROPRIEDADES DA CINZA.....	75
3.6.1 Elementos maiores.....	75
3.6.2 Elementos traços.....	75
3.6.3 Composição químico-mineralógica.....	77
3.6.4 Fusibilidade da cinza.....	78
3.7 CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DO CARVÃO NACIONAL AOS TIPOS DE GASEIFICADORES.....	78
3.7.1 Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em fluxo de arraste.....	78
3.7.2 Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em leito fluidizado.....	80

3.7.3 Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em leito fixo (leito móvel ou movente).....	82
4 RESULTADOS.....	85
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO.....	85
4.1.1 Análise petrográfica.....	85
4.1.2 Propriedades mecânicas.....	89
4.1.3 Propriedades químicas.....	90
4.1.4 Propriedades térmicas.....	92
4.1.5 Propriedades da cinza.....	98
4.2 Avaliação da adequação dos carvões nacionais aos tipos de gaseificadores.....	105
4.2.1 Gaseificador de fluxo de arraste.....	106
4.2.2 Gaseificador de leito fluidizado.....	107
4.2.3 Gaseificador de leito fixo ou movente.....	109
5 CONCLUSÃO.....	111
5.1 Sugestão para trabalhos futuros.....	112
REFERÊNCIAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

A vida moderna, caracterizada pela urbanização e industrialização, é suportada pelo consumo diário de recursos materiais (alimentos, roupas, carros, etc.), emocionais (contato com familiares e amigos, muitas vezes através de recursos tecnológicos) e humanos (serviços), cuja base é a energia, seja ela elétrica, térmica ou motriz. Mundialmente 1,3 bilhão de pessoas ainda não tem acesso à energia elétrica.

O carvão é responsável por aproximadamente 60% da energia primária no mundo, sendo que o principal meio de conversão ainda é a combustão direta. No Brasil, segundo a Terceira Comunicação Nacional do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, em 2010, o setor de energia representou 47,0% das emissões totais de CO₂, destas 45% foram provenientes da queima de combustíveis fósseis.

Estimativas realizadas pelo *World Coal Association – WCA* e *IEA* indicam que a participação do carvão continuará aumentando pelos próximos 23 (vinte e três) anos na geração de energia objetivando atender a demanda, apesar das restrições ambientais e acordos multilaterais de controle de emissões atmosféricas, sendo o principal destes o Acordo de Paris (2015). Conforme estudos da *IEA*, considerando que os compromissos apresentados à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (UNFCCC) sejam cumpridos por todos os países signatários, o mundo terá 13,7 bilhões de toneladas de CO₂, ou seja, valor 60% superior à quantidade máxima para mantermos apenas 2 °C de aquecimento na temperatura global até 2035.

Neste contexto, as tecnologias *high efficiency, low emissions* (HELE) para geração de energia tendo o carvão como combustível se apresentam como uma solução viável e disponível para a redução do impacto ambiental utilizando o carvão mineral como fonte de energia, por meio do aumento da eficiência dos processos. São classificadas como HELE as tecnologias supercrítica e ultra-supercrítica de combustão de carvão pulverizado, combustão em leito fluidizado e a gaseificação integrada a ciclo combinado (IGCC).

A Empresa de Pesquisa Energética – EPE do Brasil estima que a geração térmica a carvão possa ser ampliada até 17 GW, desde que tecnologias com menor emissão de poluentes no processo de conversão sejam implementadas. Destaca-se que a capacidade atual do parque

gerador de termelétricidade é de 3,2 GW, portanto um aumento de 5 vezes.

A conversão de materiais carbonosos por meio de oxidação parcial em gás de síntese é conhecida desde 1609. O gás de síntese é composto basicamente de monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono, metano, e impurezas tais como sulfeto de hidrogênio e amônia. Após os processos de limpeza o gás de síntese pode ser utilizado na produção de energia elétrica por combustão em turbina a gás; matéria prima para produtos químicos, como amônia, *Fischer-Tropsch* para produção de combustíveis líquidos, e produção de metanol; ou metanação para produção de gás natural sintético. Considerando o amplo espectro de aplicações do gás de síntese, a menor emissão de poluentes atmosféricos quando comparada com o processo de combustão para o mesmo combustível, a gaseificação é um processo com possibilidade de contribuir para a construção de uma economia sustentável.

Este estudo pretende avaliar tecnologicamente a viabilidade de gaseificação de carvão nacional, utilizando dióxido de carbono e vapor como agentes oxidantes, baseado na caracterização petrográfica, mecânica, química, térmica e de propriedades da cinza das amostras estudadas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar tecnologicamente a viabilidade de gaseificação de carvão nacional através da caracterização petrográfica, mecânica, química, térmica, e de propriedades da cinza das amostras estudadas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar amostras de carvão brasileiro quanto às propriedades petrográficas, mecânicas, químicas, térmicas e da cinza, e correlacionar as técnicas de caracterização com as propriedades do carvão;

- Identificar as propriedades do carvão que impactam o projeto e operação dos três principais tipos de gaseificadores comercialmente disponíveis;
- Avaliar a adequação do carvão nacional aos três principais tipos de gaseificadores comercialmente disponíveis, com base nas propriedades do carvão nacional;
- Identificar estudos para implantação de unidades de gaseificação no Brasil.

1.2 JUSTIFICATIVA

Considerando que o Brasil possui uma das maiores reservas conhecidas, em termos mundiais, de carvão, com preços estáveis e relativamente baixos, que atualmente tem como principal aplicação a siderurgia e a geração de energia elétrica, e que há previsão de esgotamento do potencial hidrelétrico econômica e ambientalmente viável no horizonte de longo prazo, o carvão torna-se uma importante opção para geração de eletricidade na matriz energética.

Adicionalmente, o Brasil apresentou Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) ao Acordo de Paris segundo as quais deve reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37 % abaixo dos níveis de 2005, em 2025, e 43 % abaixo dos níveis de 2005, em 2030. De acordo com a metodologia *Top-down* para estimativa das emissões de CO₂, o carvão e seus derivados responderam por 4,4% das emissões de CO₂ em 2010. O desafio de atender a demanda de energia, seja elétrica, vapor ou térmica, com redução de emissões de gases de efeito estufa, passa necessariamente pelo aumento da eficiência e captura e armazenamento de CO₂ (O Compromisso do Brasil no Combate às Mudanças Climáticas: Produção e Uso de Energia, 2016).

A oxidação parcial de combustíveis, comumente designada como gaseificação, engloba uma ampla gama de processos de conversão de combustíveis carbonosos em produtos gasosos com poder calorífico utilizável (Higman e Burt, 2008). O produto deste processo é o gás de síntese (*syngas*) composto basicamente de monóxido de carbono, hidrogênio, metano e dióxido de carbono, em diferentes proporções. O processo de gaseificação possui ampla flexibilidade quanto ao combustível carbonoso (sólido, líquido ou gasoso), e ao agente oxidante (oxigênio puro, ar, ou ar/vapor), cujo resultado, gás de síntese, pode ser

utilizado para geração de energia (elétrica, térmica ou vapor), matéria-prima para indústria química, produção de hidrogênio, amônia e metanol, entre outros.

A combinação de pesquisas sobre a gênese do carvão, métodos de caracterização ótica e física, incluindo avaliação do comportamento térmico, em conjunto com estudos sobre o comportamento químico, como a taxa de reação, permitem ampliar a compreensão do comportamento do carvão em processos de conversão termoquímicos, bem como otimizá-los, reduzindo o impacto ambiental e melhorando a eficiência.

Avaliar as possibilidades de utilização do processo de gaseificação tendo o carvão nacional como combustível, bem como os produtos é de suma importância para a identificação de oportunidades de melhoria, para a melhor utilização dos recursos disponíveis, tendo como consequência produtos que atendam as demandas da sociedade, contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO

2.1.1 Origem, formação e estrutura

O carvão fóssil é impropriamente denominado de carvão mineral, pois é uma rocha orgânica. A designação carvão mineral é utilizada comercialmente para diferenciar do carvão vegetal. Conforme a ASTM (*American Society Testing and Materials*) D121-15, o carvão é uma rocha sedimentar combustível variando de marrom a preto (no sentido geológico), composto principalmente de restos de vegetais quimicamente alterados. Segundo a ISO 11.760 (2005), o carvão é uma rocha sedimentar carbonosa, fundamentalmente derivada de restos vegetais, com matéria mineral associada, correspondendo a um teor de cinzas (b.s.) inferior ou igual a 50% de sua massa.

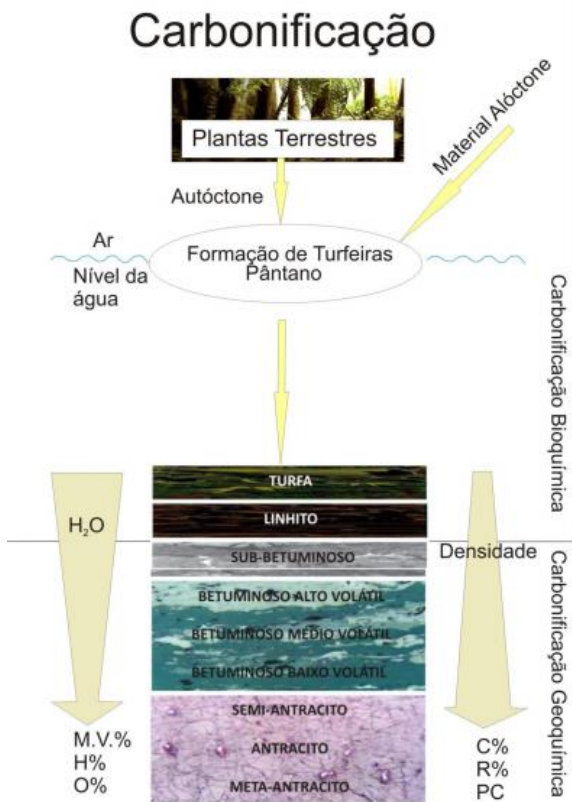
Os processos de carbonificação ocorrem pela ação de micro-organismos, pressão, temperatura e tempo, convertendo a matéria orgânica em combustíveis, por isso o carvão não possui composição química definida.

Os estágios de formação do carvão são: vegetação, turfa, linhito (baixo grau de carbonificação), carvão e antracito (alto grau de carbonificação), e estão apresentados na Figura 2.1.

Os critérios de classificação, segundo a norma ASTM D388-15, são os valores de carbono fixo e do poder calorífico superior, calculado em base livre de matéria mineral, ou seja, sem a quantidade de massa da água que constitui a argila, liberação de dióxido de carbono proveniente dos carbonatos e oxidação da pirita. Os carvões de alto *rank* (*higher rank coals*) são classificados de acordo com o carbono fixo em base seca, e os carvões de baixo *rank* (*low rank coals*) classificados de acordo com o poder calorífico superior em base úmida. A classificação por grau de carbonificação ou *rank* é apresentada na Tabela 2.1.

Carvões de baixo *rank* compreendem linhitos e sub-betuminosos, e alto *rank* carvões betuminosos e antracitos (Suarez-Ruiz e Crelling, 2008).

Figura 2.1 – Esquema de formação do carvão.



Fonte: Levandowisk (2009) apud Kalkreuth (1987).

Tabela 2.1 – Classificação por rank, conforme ASTM D388-15

Classe	Limites carbono fixo (%)		Limites matéria volátil (%)		Limites poder calorífico superior (MJ/kg)		Característica aglomerante
	≥	<	>	<	≥	<	
Antracítico							
Meta-antracito	98	-	-	2	-	-	-
Antracito	92	98	2	8	-	-	Não-aglomerante
Semi-antracito	86	92	8	14	-	-	-
Betuminoso							
Carvão betuminoso baixo volátil	78	86	14	22	-	-	-
Carvão betuminoso médio volátil	69	78	22	31	-	-	-
Carvão betuminoso alto volátil A	-	69	31	-	32.557	-	Frequentemente aglomerante
Carvão betuminoso alto volátil B	-	-	-	-	30.232	32.557	-
Carvão betuminoso alto volátil C	-	-	-	-	26.743	30.232	-
Betuminoso							
Carvão sub-betuminoso A	-	-	-	-	24.418	26.743	-
Carvão sub-betuminoso B	-	-	-	-	22.090	24.418	Não-aglomerante
Carvão sub-betuminoso C	-	-	-	-	19.300	22.090	-
Linhito							
Linhito A	-	-	-	-	14.650	19.300	Não-aglomerante
Linhito B	-	-	-	-	-	14.650	-

Fonte: Traduzida e adaptada da norma ASTM D388-15

Segundo Speight (2015), os carvões podem ser classificados quanto ao tipo (espessura, cobertura, extensão, padrão estrutural, etc.), ao *rank* (grau de carbonificação ou evolução) e o grau (relação matéria orgânica/matéria inorgânica numa camada de carvão, bem como as características da matéria inorgânica), a saber:

- classificação baseada na petrologia do carvão, está dividida em quatro tipos: vitrênio, clarênio, durênio e fusênio;

- classificação por *rank*, a mais aplicada comercialmente, baseia-se na carbonificação da matéria vegetal;

- *UK National Coal Board (NCB) Classification*: baseado no percentual de matéria volátil e propriedades coqueificantes. Este sistema possui uma subclassificação de acordo com o método experimental *Gray-King Coke Test*, para determinar o poder de aglomeração;

- *Mott System* que utiliza matéria volátil, poder calorífico e análise elementar (O-H);

- *International Coal Classification Scheme (ISO)*, utilizado para classificação de carvão metalúrgico e vapor, os três dígitos que servem de classificação representam a matéria volátil, índice de livre inchamento, e o terceiro dígito o parâmetro reológico (*Gray-King Coke Test*);

- *Australian Classification* é baseada na quantidade de matéria volátil e cinzas, índice de livre inchamento, parâmetro reológico (*Gray-King Coke Test*). Para carvões australianos a quantidade de cinzas é um importante parâmetro, desde que estes possuem valores altos teores de matéria mineral.

- Sistema de Codificação elaborado pela Comissão Econômica para a Europa das Nações Unidas (CEE-NU), desenvolveu uma codificação para carvões que incorpora parâmetros do tipo de carvão, grau e *rank*.

Os carvões brasileiros, sul-africanos e indianos são diferentes dos carvões do hemisfério norte, devido à vegetação originária e as condições ambientais. Estes carvões são denominados Gondwânicos, pois teriam se formado antes da separação dos três continentes. Segundo Du Toit (1937), o supercontinente Pangea era formado pela Laurasia no hemisfério norte e pelo continente Gondwana no hemisfério sul, os quais se separaram no início do período Triássico, seguido de rachaduras maiores que produziram os vários pequenos continentes que existem atualmente. A Laurasia era formada pela Europa e Estados Unidos da América, o continente Gondwânico cobrindo o que é hoje a América do Sul, África do Sul, Índia, Austrália e Antártica (THOMAS, 2002).

Os carvões Gondwânicos apresentam maior proporção de exinita (também conhecida como liptinita) e maior quantidade de matéria mineral (parte inorgânica) do que os carvões europeus e norte-americanos, resultando em maior teor de matérias voláteis e de cinzas. Ou seja, a quantidade de matérias voláteis corresponde a um carvão com alto teor matéria volátil, mas o seu comportamento à coqueificação é mais próximo de carvão médio teor de matéria volátil, mascarando a classificação dos carvões Gondwânicos pelos critérios de *ranking*.

O carvão pode ser definido como uma rocha sedimentar composta por umidade superficial e higroscópica, carvão puro (macerais) e matéria mineral. A estrutura molecular do carvão é resultado da composição química, dos grupos funcionais existentes e o arranjo destes no espaço. O senso comum aceita que o carvão é composto, principalmente, por unidades aromáticas organizadas em estruturas tridimensionais por ligações covalentes e de hidrogênio. Os heteroátomos, nitrogênio, oxigênio, enxofre, cloro, mercúrio, arsênio e selênio, são incorporados nas unidades aromáticas e grupos funcionais (WILLIAMS *et al*, 2000; SPEIGHT, 2015; THOMAS, 2002).

Quanto à origem vegetal, o carvão é dito húmico quando formado a partir de vegetais superiores de natureza continental ou paludal/sapropélico se relacionado a algas marinhas. A principal distinção entre os petróleos e os carvões deve-se à origem: os primeiros são combustíveis formados a partir de organismos inferiores, sobretudo aquáticos (plâncton) cuja matéria orgânica com alto teor em gordura e proteínas sofreu a betuminização; enquanto os carvões húmicos são constituídos essencialmente por vegetais terrestres superiores, com alto teor de hidratos de carbono.

Segundo o Comitê Internacional para Petrologia Orgânica e do Carvão – ICCP (1971) macerais são partículas remanescentes de plantas carbonificadas, as quais apresentam forma e/ou estrutura ainda preservada no estágio do carvão betuminoso (grau de evolução térmica) ou ainda produtos da degradação, os quais, a origem vegetal não pode mais ser reconhecida.

Os vários tipos de macerais são, frequentemente, combinados em três grandes grupos em função de suas propriedades ópticas, físico-químicas e tecnológicas:

Liptinita – também conhecida como exinita, é definida pelo ICCP (1971) como sendo originada de remanescentes compostos de plantas relativamente ricas em hidrogênio (resinas, ceras e graxas) e apresentam o menor poder refletor. É formada principalmente pela exina dos esporos e polens que é a membrana protetora, mecânica e

quimicamente muito resistente, protegendo as células germinais dos vegetais. É o maceral que possui os maiores teores de hidrogênio alifático, de matéria volátil e poder calorífico. A exinita tem menor densidade e grau de aromaticidade. Ela mostra a maior intensidade de inchamento e produz os carvões devolatilizados mais porosos. Formam esse grupo de macerais: a Esporinita, a Cutinita, a Alginita, a Resinita e a Liptodetrinita. Esses compostos são identificados pela forma e cor.

Inertinita – esse grupo é, principalmente, o dos tecidos fusinizados em lentes ou em fragmentos, e seu nome provém das propriedades quase nulas de reação por ocasião da queima. Tem a mesma origem que a vitrinita, porém submetida à oxidação antes da deposição em ambiente pantanoso. Formam esse grupo de macerais: a Fusinita, a Semifusinita, a Inertodetrinita, a Micrinita, a Macrinita e a Esclerotinita, cada um deles podendo ser identificado por características de cor e forma. Suas cores características são variantes de tonalidades de branco. Contém a maior proporção de hidrogênio aromático e, normalmente, contém a menor proporção de hidrogênio alifático. Ela possui a maior densidade, o menor poder calorífico e a maior refletância dentre todos os macerais.

Vitrinita – conforme o ICCP (1971), é o produto da carbonificação de substâncias húmicas, originadas principalmente da lignina de paredes celulares e de tecidos lenhosos dos caules, galhos, folhas e sementes de plantas. Também conhecida como humenita, é de longe o mais abundante dos três macerais, principalmente em carvões do hemisfério norte (aproximadamente 80 ± 10 %). Apresenta propriedades intermediárias entre os outros dois tipos de macerais. Esse grupo de macerais é formado pela Telinita, Colinita e Vitrodetrinita que são caracterizadas pela tonalidade da cor cinza. A vitrinita apresenta grande quantidade de ligações de van der Waals Hidrogênio/Carbono que são mais fracas que as ligações oxigênio/carbono que ocorrem em carvões de baixo *rank*, a esta característica está correlacionada a existência de comportamento plástico sob aquecimento.

Portanto, para se comparar carvões, deve-se reconhecer opticamente tanto a classe, que reflete o estágio de alteração metamórfica, e o tipo de carvão que reflete a heterogeneidade química inerente dos diversos materiais dos quais o carvão se formou. A Tabela 2.2 resume as principais características dos três grandes grupos de macerais.

Tabela 2.2 – Características dos grandes grupos de macerais.

Vitrinita	Liptinita	Inertinita
- fusibilidade	- rico em matérias voláteis	- pobre em matérias voláteis
- alto poder coqueificante	- baixa moabilidade	- alto teor de carbono
		- baixo teor de hidrogênio
		- baixo poder coqueificante

Fonte: Silva (2008)

Os macerais são os componentes básicos dos carvões e apresentam-se associados uns aos outros e com a matéria mineral. Essas associações são quase sempre distinguíveis a olho nu e são responsáveis pela estrutura estriada dos carvões. São denominadas, de modo genérico, de litotipos e são utilizadas, frequentemente, na descrição do comportamento de carvões do ponto de vista físico, associada ao seu comportamento mecânico, concentração e exploração. Litotipos e microlitotipos são as bandas identificadas macroscopicamente no carvão (por definição com espessura mínima de 1 cm), as quais podem refletir o tipo de contribuição da matéria orgânica, bem como as variações químicas e físicas sofridas na época de acumulação em turfeiras. São as unidades macroscópicas do carvão (ICCP, 1971).

Os quatro litotipos mais comuns são:

Vitrênio – constituído de faixas ou leitos brilhantes, contínuos, com terminações lenticulares, na maioria das vezes com alguns milímetros de espessura (3 a 5 mm). Quebra-se cubicamente e é bastante friável. O exame ao microscópio revela que o vitrênio é constituído por associações de macerais muito ricos em vitrinita.

Durênio – designa os leitos caracterizados pelo brilho fosco e pela cor que varia de cinza a marrom escura. É muito duro e seus leitos são particularmente coerentes e as fissuras que o percorrem são muito finas e bastante raras. O exame microscópico revela que é constituído por associações de macerais ricas em exinita e em inertinita.

Clarênio – designa todos os leitos que apresentam aspecto entre o do vitrênio e o durênio. É constituído por bandas brilhantes e foscas, finamente estratificadas e de espessura inferior a 3 milímetros. É o componente mais frequente, e o exame microscópico revela que é constituído por proporções variáveis de macerais dos grupos da vitrinita, exinita e inertinita.

Fusênio – é o único perfeitamente definido. É facilmente reconhecido macroscopicamente pela sua cor e pelo brilho sedoso. É caracterizado por outro, pela sua estrutura fibrosa e grande friabilidade. Ele pode incluir uma grande proporção de substâncias minerais que o consolidam, a ponto de às vezes perder sua friabilidade.

Os constituintes do carvão são apresentados na Tabela 2.3 e a Tabela 2.4 resume as propriedades típicas dos litotipos.

Além dos macerais, o carvão é constituído por matérias minerais, sendo as mais comuns os minerais de argila, carbonatos, sulfetos e quartzo. A presença de matéria mineral é de grande significado tecnológico, pois pode ser responsável pela redução da temperatura de fusão das cinzas, corrosão e abrasão nos tubos das caldeiras (BIZZI *et al* 2003).

Tabela 2.3 – Constituintes do carvão.

Tipos de Carvão	Classificação Litotipos		Constituintes Micropetrográficos		
	USA (USGS)	Europeia	Microlitotipos Básicos	Grupos Macerais	Macerais Básicos
Carvões Húmicos com Estratificação	Vitrênio	Vitrênio	Vítita	Vitrinita	Telinita Colinita
	Brilhante	Clarênio	Clarita		
	Medianamente Brilhante		Liptita	Exinita	Alginita
	Fosco	Durênio	Durita	Inertinita	Esporinita Resinita Cutinita Micrinita Macrinita Esclerotinita Semifusinita Fusinita
Carvões Saprópicos Maciços	Fusênio	Fusênio	Fusita		
	Carvão Detritico Fosco			Exinita	Esporinita Alginita

Fonte: Bizzi *et al* (2003) *apud* Ferreira (1980).

Tabela 2.4 – Propriedades típicas dos litotipos.

Litotipo	Massa Específica (g/cm³)	Cinza (%)	Matéria Volátil (%)	Carbono Fixo (%)	PCS (kJ/kg)	Dureza Relativa
Vitrênio	1,3	0,5 – 1,0	35,1	64,9	33.600	2
Clarênio	1,3	0,5 – 1,0	40,3	59,7	34.000	5
Durênio	1,25 – 1,50	1 – 5	53,8	46,2	35.800	7,5
Fusênio	Macio: 1,35 – 1,4 Duro: > 1,6	5 – 10	9,5	90,5	36.400	1

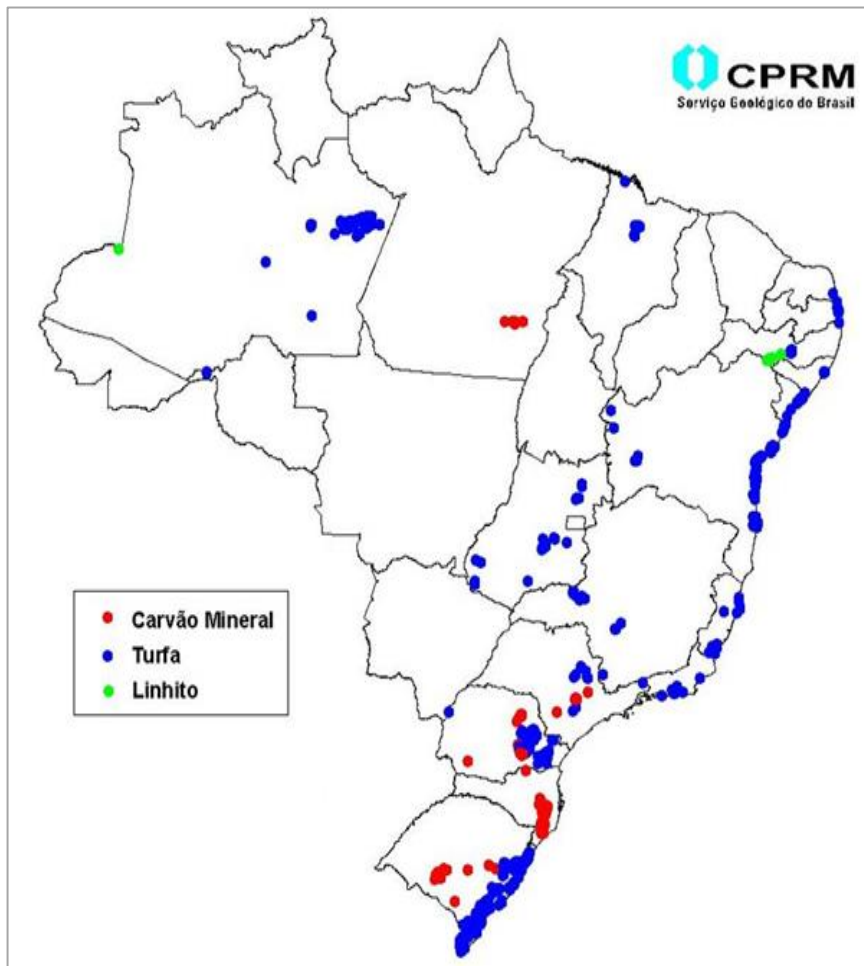
Fonte: Tanaka (2014).

2.1.2 Reservas

Segundo o Plano Nacional de Mineração 2030 (2011), o carvão é o combustível fóssil mais abundante e melhor distribuído mundialmente, com reservas totais conhecidas superiores a um trilhão de toneladas. As reservas lavráveis nacionais ocupam o 10º lugar no *ranking* mundial, totalizando aproximadamente 7 bilhões de toneladas, correspondendo a menos de 1% das reservas mundiais. Em termos de produção o Brasil ocupa somente a 26ª posição dentre os maiores produtores, com 6,0 Mta (milhões de toneladas-ano) (Atlas de Energia Elétrica do Brasil, 2008).

As reservas nacionais de turfa, linhito e carvão estão distribuídas conforme a Figura 2.2.

Figura 2.2 – Mapa das principais ocorrências de carvão mineral, turfa e linhito no Brasil.



Fonte: Mapa de Recursos Minerais, Industriais e Energéticos do Brasil, Escala 1:2.500.000.CPRM, 2001.

As maiores jazidas brasileiras situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, seguidos do Paraná e São Paulo, com respectivamente 89,25 %, 10,41 %, 0,32 % e 0,02 %. Os jazimentos mais importantes denominam-se, de Sudoeste para Nordeste: Candiota,

Capané, Iruí, Leão, Charqueadas, Morungava/Chico Lomã, Santa Terezinha e Sul-Catarinense.

As camadas de carvão variam de nula até 1200 m de profundidade. Portanto no Brasil a extração de carvão é feita tanto na superfície quanto subterrânea. Os geólogos do Serviço Geológico do Brasil – CPRM inferem a presença de camadas de carvão na bacia oceânica a partir de perfurações *off-shore*, principalmente na jazida Sul-Catarinense e a leste de Santa Terezinha (RS) (BIZZI *et al* 2003).

O relatório final do Projeto Carvão Bonito Gaseificável desenvolvido pelo CPRM em convênio com o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, em 1976 e 1977, concluiu que as reservas de *in situ* para as camadas Bonito Superior e Inferior são de aproximadamente 864 milhões de toneladas. Acrescendo a camada Bonito Inferior determinada pelo Projeto Araranguá-Torres, o total é de 923 milhões de toneladas na jazida Sul-Catarinense.

O carvão brasileiro é classificado, tipicamente, como betuminoso e sub-betuminoso. Devido ao elevado percentual de cinzas, não possui viabilidade econômica de transporte por longas distâncias, adicionalmente algumas jazidas apresentam dificuldades de beneficiamento, levando à utilização localmente.

2.1.3 Caracterização do carvão

A avaliação do uso potencial de um carvão deve compreender a caracterização das propriedades químicas, físicas e petrográficas, além dos respectivos produtos.

Por ser um material carbonoso poroso, o carvão contém quantidades variáveis de água, a qual reduz o poder calorífico e, por consequência, a quantidade de energia a ser produzida. As análises imediatas são expressas em termos percentuais, totalizando 100%, e permitem avaliar o tipo e a qualidade do carvão, e compreendem a determinação dos teores de:

- cinzas: são originadas no processo de oxidação completa da matéria orgânica contida no carvão. Cabe destacar que a quantidade de cinzas não é igual à matéria mineral, pois as cinzas são formadas por compostos alterados térmica e quimicamente (oxidação).

- matéria volátil: é a mistura de vapores e gases desprendidos durante a etapa de pirólise, e é formada principalmente por dióxido de carbono, monóxido de carbono, água e espécies químicas de

hidrocarbonetos, incluindo alcatrão evolvido na decomposição da estrutura carbonosa.

- carbono fixo: resíduo sólido carbonoso resultante do desprendimento da matéria volátil.

As análises imediatas também podem ser determinadas por termogravimetria. A análise termogravimétrica, quando realizada em atmosfera de nitrogênio com taxa constante de 10 – 30 °C/min, fornece dados sobre a pirólise do carvão, cujos produtos gasosos e sólidos podem ser analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A análise por FTIR permite avaliar a contribuição de moléculas aromáticas e alifáticas, grupos fenólicos e sulfurosos, bem como a influência da matéria mineral, na composição dos produtos dos processos de conversão (SPEIGHT, 2015).

A análise elementar define o carvão em termos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, percentualmente em base mássica. Os elementos traços são considerados, geralmente, como parte da análise elementar (SPEIGHT, 2015).

O conteúdo energético, poder calorífico, do carvão é determinado pela combustão em bomba calorimétrica com atmosfera de oxigênio, sob condições controladas.

A determinação da refletância identifica os principais tipos de macerais, já a refletância média da vitrinita é um dos critérios para definir o *rank* do carvão.

O ensaio de fusibilidade das cinzas confere informações sobre as características de amolecimento, as quais em conjunto com a composição química, determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), permitem compreender o comportamento das cinzas em processos de conversão.

Os ensaios que determinam as propriedades físicas do carvão são: determinação da massa específica real, massa específica aparente e massa específica de carga, índice de moabilidade (HGI), ensaio densimétrico, determinação do índice de livre inchamento (FSI) e permeabilidade.

A determinação do tamanho das partículas de carvão é realizada por peneiramento a seco utilizando malhas com diferentes aberturas. Nos casos em que a amostra está na forma de lama, com partículas abaixo de 63 µm e acima de 2,5 µm as medidas são realizadas por contador Coulter (SPEIGHT, 2015).

A combinação dos resultados dos ensaios densimétrico e de medição do tamanho das partículas permite definir a curva de

lavabilidade e, por consequência, o processo de beneficiamento do carvão, a fim de se obter as propriedades adequadas ao uso final.

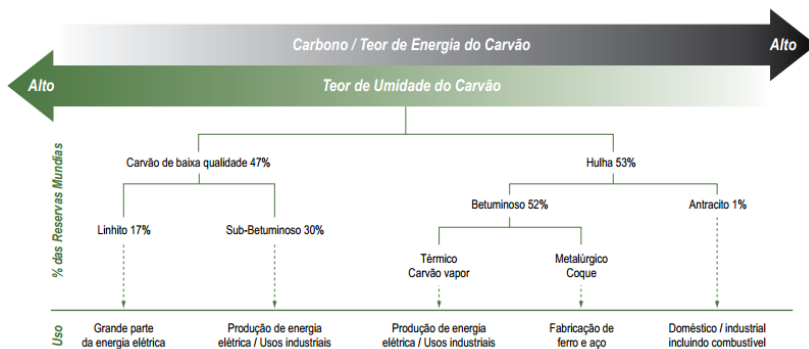
2.1.4 Usos do carvão

Os principais usos do carvão são a geração de eletricidade, produção de aço, fabricação de cimento, indústria de alumínio e papel, indústria química e farmacêutica, e na produção de combustível líquido e gasoso. O gás produzido pelo carvão pode resultar em fertilizantes, amônia, combustíveis líquidos, lubrificantes, combustível para aviação e isqueiros, diesel, metanol, entre outras (RODRIGUES, 2009).

O setor energético responde por mais de 60 % da demanda mundial de carvão. Dados da IEA (2016) dão conta de que o carvão representa 30 % da oferta total de energia primária no mundo, sendo a segunda fonte de energia mais importante, com a produção e o consumo concentrados em dois tipos de carvão: o betuminoso/sub-betuminoso e o linhito. O primeiro, de maior valor térmico, é o mais comercializado internacionalmente. O valor térmico do linhito é bem menor e, por isso, é mais utilizado para geração termelétrica local. Abaixo, a Figura 2.3 apresenta a distribuição percentual dos tipos de carvão e respectivos usos principais.

O principal cenário composto pelo World Energy Outlook (IEA, 2016) indica um aumento de 30% na demanda global de energia até 2040, o que significa um aumento no consumo de todos os combustíveis modernos. A baixa eficiência das plantas em operação constitui em um dos principais efeitos negativos do uso de carvão para a geração elétrica. A eficiência média de usinas subcríticas a carvão atualmente em operação é de aproximadamente 33 % com base no poder calorífico, abaixo das plantas mais modernas de ciclo supercríticas e ultra supercríticas com eficiência máxima de 45 %.

Figura 2.3 – Tipos de carvão, reservas e principais usos.



Fonte: Atlas da Energia Elétrica do Brasil, 2008.

No Brasil, em 2016 o carvão mineral respondeu por 5,5% da oferta interna de eletricidade, totalizando 3,2 GW de capacidade instalada. No leilão A-5/2014, realizado em novembro de 2014, foi leiloado o empreendimento Pampa Sul, de 340 MW de capacidade instalada, que está em fase de construção e deve entrar em operação em 2019 (TOLMASQUIM, 2016).

O carvão deve continuar desempenhando um importante papel como fonte de energia no cenário mundial, devido à disponibilidade de enormes reservas geograficamente bem distribuídas e a variedade de formas em que é encontrado, pode ser facilmente transportado e estocado nas proximidades dos centros consumidores. Mais do que isso, não depende de condições climáticas, podendo ser utilizado como *back up* para geração eólica e hidrelétrica. Adicionalmente, o investimento para a extração do carvão é inferior ao investimento à extração do gás natural e do petróleo, cerca de 5 e 4 vezes, respectivamente.

O futuro em longo prazo do carvão está cada vez mais ligado à disponibilidade comercial de captura e armazenamento de carbono, ao aumento de eficiência das termelétricas e à redução das emissões poluentes. Sob essas condições, o carvão apresenta um grande potencial de contribuir, por exemplo, para aumento das taxas de eletrificação nos países em desenvolvimento, reduzindo por consequência os níveis de pobreza, aumentando a industrialização e a melhoria da qualidade de vida.

Segundo o *Roadmap* tecnológico para produção, uso limpo e eficiente do carvão mineral nacional: 2012 a 2035 (2012), elaborado pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), a ampliação do

uso do carvão nacional apresenta três aplicações principais: carboquímica, siderurgia e geração termelétrica. Em curto prazo, a geração termelétrica pode contribuir para o aumento substancial da utilização do carvão, de forma sustentável e eficiente. A carboquímica apresenta-se como uma solução inovadora, rentável, ambientalmente sustentável para o uso do carvão. O uso do carvão nacional na siderurgia é complementar ao carvão importado, tendo em vista as suas propriedades.

2.2 GASEIFICAÇÃO

2.2.1 Breve histórico

A gaseificação cresceu de um processo de conversão simples destinado à iluminação de casas e ruas, a uma tecnologia avançada com multiprodutos. Em 1609, van Helmont descobriu que poderia produzir gás a partir do aquecimento da madeira ou carvão. Em 1788, Robert Gardner obteve a primeira patente para gaseificação, e Philippe Lebon, em 1798, gaseificou madeira, se tornando o primeiro a estudar a gaseificação de biomassa. Segundo Ke Liu *et al* (2010), a produção de gás a partir da pirólise somente se tornou um processo industrial com a instalação da “*London Gas, Light and Coke Company*”, em 1812, seguida pela “*Baltimore Gas Company*” instalada nos Estados Unidos da América em 1816.

O gás produzido foi utilizado inicialmente para iluminação de casas e ruas, tendo sido substituído pela eletricidade por volta de 1900 com a invenção da lâmpada elétrica. Com a prosperidade do século 20 a gaseificação passou a suprir a demanda de aquecimento doméstico, fato que durou pouco tempo, até que o gás natural, com menor custo, fosse introduzido.

A comercialização do processo de separação criogênica do ar, em 1920, por Carl von Linde, resultando em oxigênio puro permitiu o desenvolvimento de alguns dos mais importantes processos para a produção do gás de síntese na indústria da gaseificação de carvão: Winkler (1926), Lurgi (1931) e Koppers-Totzek (1940’s).

A gaseificação foi a base para a moderna indústria química. Fischer e Tropsch, em 1920, desenvolveram um catalisador para converter o hidrogênio e o monóxido de carbono do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos, permitindo que a Alemanha produzisse,

aproximadamente, 2 milhões de litros de gasolina e óleo por ano, em meados da década de 1930. A tecnologia de gaseificação tem sido um pilar na indústria de refino para a produção de gás de síntese a partir de carvão, óleos residuais pesados e coque de petróleo desde a década de 1950.

A África do Sul, como consequência das sanções econômicas internacionais que bloquearam seu acesso à oferta mundial de petróleo em retaliação às políticas sociais de *Apartheid*, adotou a tecnologia de gaseificação de carvão para abastecer a demanda interna de combustíveis líquidos. Em 1955 foi criada a Companhia Sul-Africana de Carvão, Petróleo e Gás (SASOL), cujos gaseificadores utilizam a tecnologia Lurgi de leito fixo e processo *Fischer-Tropsch* para produção de gasolina e petróleo. A SASOL possui a planta de gaseificação com a maior capacidade do mundo. A Tabela 2.5 apresenta as dez maiores plantas de gaseificação em operação no mundo.

Tabela 2.5 – Maiores plantas de gaseificação.

Planta de gaseificação	País	Tecnologia	Ano	Capacidade MWhOut	Combustível/Produto
Sasol Chemical Ind.	África do Sul	Lurgi	1977	14.096	Carvão Subit ¹ / Óleo e gasolina NG ² /
Pearl GTL	Qatar	Shell	2011	10.936	Óleo e gasolina
Datang Ningxia SNG	China	SEDIN	2015	7.125	Linhito/SNG ³
CHNG Xinjiang SNG	China	TPRI	2014	6.450	Carvão SNG
Jamnagear Gasification	Índia	E-Gas	2015	5.000	Coque de petróleo/ eletricidade, gás de síntese, produtos químicos
Yulin Methanol	China	GE	2015	3.383	Carvão/metanol
Shenhua Ningxia II	China	SEDIN	2014	2.500	Carvão/metanol, propileno
Shenhua Ningxia I	China	SIEMENS	2011	1.912	Carvão/metanol, propileno
Great Plains Synfuels	EUA	Lurgi	1984	1.900	SNG/CO ₂
Shenhua Baotou	China	GE	2011	1.750	Carvão/metanol, olefinas
Hexigten	China	SEDIN	2012	1.670	SNG

¹ Carvão sub-betuminoso, ² Gás natural, ³ Gás natural sintético

Fonte: Adaptado de Shadle, Breault e Bennet (2012)

O interesse na conversão de combustíveis sólidos em gás por meio da oxidação parcial não se deve somente à maior facilidade de manuseio. De acordo com Higman e Burgt (2008), somente 28% do poder calorífico do carbono é utilizado na sua conversão para monóxido de carbono, permitindo concluir que, em processos modernos, o gás mantém entre 75% e 88% do poder calorífico do combustível original.

Segundo a base de dados sobre projetos de gaseificação no mundo, mantida pelo *National Energy Technology Laboratory – NETL*, com atualização de junho/2016, existem 72 projetos de gaseificação em desenvolvimento, sendo que 45% têm como objetivo a produção de gás natural sintético. Dentre estes destacamos o projeto POSCO BRASIL SNG a ser instalado no Rio Grande do Sul para produção de 2 milhões de metros cúbicos por dia de gás natural sintético.

2.2.2 Estado da arte

O termo gaseificação é adotado para uma ampla gama de processos de conversão de combustíveis carbonosos em produtos gasosos com poder calorífico utilizável, incluindo o processo de pirólise, oxidação parcial e hidrogenação (HIGMAN E BURGT, 2008).

Atualmente, a tecnologia dominante é a oxidação parcial, produzindo *syngas* composto basicamente por monóxido de carbono, hidrogênio, metano e dióxido de carbono, em diferentes proporções. A matéria prima, combustível carbonoso, pode ser sólida, líquida ou gasosa, utilizando como agente oxidante oxigênio puro, ar, dióxido de carbono ou a combinação de ar e vapor.

A composição do gás de síntese é influenciada diretamente pela matéria prima, agente oxidante e condições de operação (temperatura, pressão, relação matéria prima/oxidante, etc.). A composição típica do *syngas* produzido, utilizando carvão como matéria prima, nos processos British Gas PLC (BGL), Shell e Texaco é apresentada na Tabela 2.6.

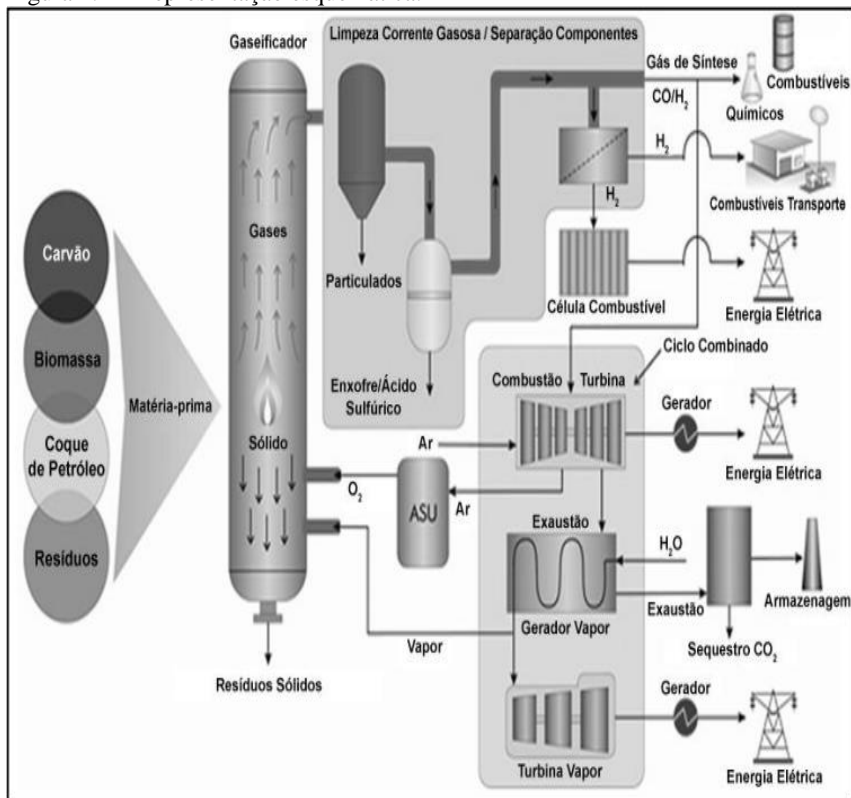
Tabela 2.6 – Composição típica *syngas* (em base seca).

Composição (% molar)	BGL	Shell	Texaco
CO	57	65	49
H₂	28	29	34
CH₄	6	< 0,4	0,2
CO₂	4	2	10
N₂	2	2	1

Fonte: Adaptado de Ke Liu *et al* (2010)

No processo de gaseificação o material carbonoso (carvão, biomassa, coque de petróleo, resíduos ou misturas destes) é alimentado no reator, junto com os agentes oxidantes (ar, oxigênio, ar/vapor). Na sequência, a gás de síntese passa por um processo de limpeza, para remoção de particulados, enxofre e outras impurezas, preparando o gás de síntese para as etapas posteriores: produção de amônia e metanol, produtos da reação de *Fischer-Tropsch*, utilização em turbinas a gás (produção de energia elétrica), separação de hidrogênio (transporte ou uso em células combustíveis) e monóxido de carbono. A representação esquemática do processo de gaseificação encontra-se na Figura 2.4, na qual pode-se observar a flexibilidade quanto à matéria prima permitindo que a planta produza mais de um produto por vez (coprodução ou poligeração). Estas características o tornam um processo único entre as tecnologias de síntese, conforme afirmação do *Gasification & Syngas Technologies Council – GSTC*.

Figura 2.4 – Representação esquemática.



Fonte: Adaptado de *Gasification Short Course* (2008).

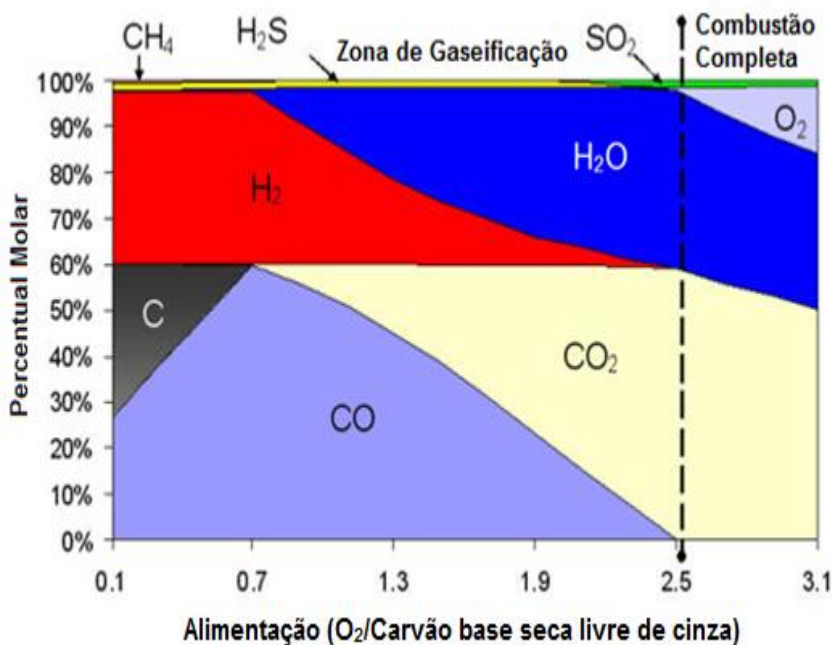
A gaseificação tem sido utilizada de forma confiável na indústria química e de fertilizantes por mais de 60 anos, e por mais de 33 anos para a geração de energia elétrica. Contudo, ainda existem desafios a serem superados, dentre os quais podemos destacar: operação com carvões utilizando agente gaseificador em alta temperatura (gaseificadores que operam com *slagging*), aumento da concentração de carvão em sistemas de alimentação com lama, aperfeiçoamento do desempenho e aumento da vida útil dos bicos de alimentação, ampliação da vida útil dos refratários do *freeboard*, aumento de escala, limpeza do *syngas* e integração com sistemas de poligeração. Porém, o principal desafio é a ampliação de mercado e a redução de custos de implantação e manutenção, principalmente, para unidades destinadas a geração de

energia elétrica. Os custos de instalação e manutenção de unidades de ciclo combinado utilizando gás natural são muito inferiores aos custos de unidades operando com *syngas* (KE LIU *et al* 2010).

2.2.3 Processo

A gaseificação é um processo de oxidação parcial, ou seja, a quantidade de oxigênio é sub-estequiométrica, insuficiente para converter completamente o combustível nos produtos finais da combustão. O calor liberado pela oxidação parcial proporciona a maior parte da energia necessária para romper as ligações químicas na matéria prima, desencadear as reações endotérmicas de gaseificação e aumentar a temperatura do produto final. A quantidade de oxigênio utilizada é de 25 a 40% do valor estequiométrico de agente oxidante. A Figura 2.5 apresenta o diagrama de fases do processo de gaseificação do carvão Illinois#6, com alimentação seca.

Figura 2.5 – Diagrama de fases de gaseificação.



Fonte: Adaptada de *Gasification Short Course* (2008).

Os fenômenos predominantes no processo de gaseificação são a pirólise (devolatilização) seguida pela gaseificação do *char* remanescente, que ocorre em temperaturas que variam de 800 °C a 1800 °C. A primeira etapa da reação do carvão é a secagem, Equação (2.1). A vaporização da água pode ter um efeito substancial sobre a eficiência energética e sobre o campo de temperatura local, especialmente quando o teor de umidade é alto ou o combustível é alimentado em forma de lama (BELL *et al*, 2011). Na Figura 2.6 podemos ver o esquema simplificado da sequência das reações em um gaseificador.

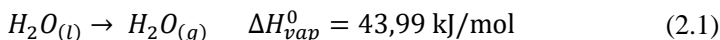
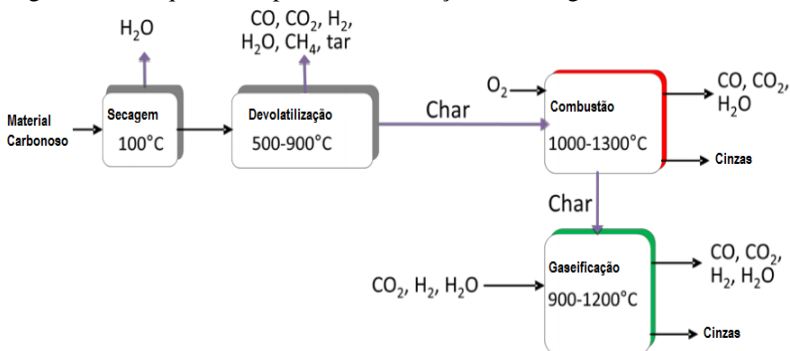


Figura 2.6 – Esquema simplificado das reações em um gaseificador.



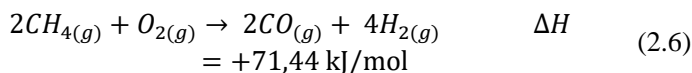
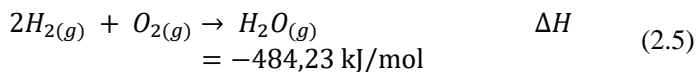
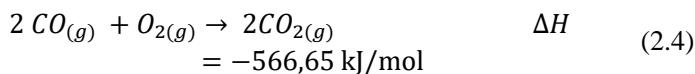
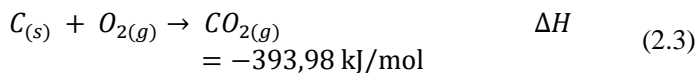
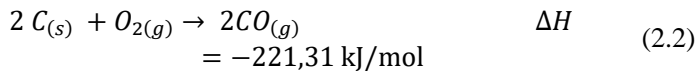
Fonte: Adaptada de *Gasification Technology* (2012).

A pirólise do carvão ocorre a temperaturas acima de 320 °C, produzindo *char* e voláteis pela quebra das ligações entre carbono e carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre dos componentes orgânicos, formando metano (CH_4) e gás sulfídrico (H_2S), pequenas frações de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) e alcatrão. Nesta etapa ocorrem as maiores transformações químicas e físicas, as quais dependem fortemente das condições de operação do gaseificador e do tipo de combustível.

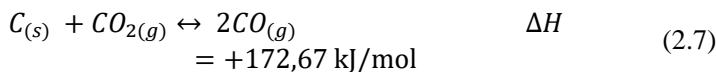
Na segunda etapa ocorre a gaseificação propriamente dita, na qual o *char* resultante da pirólise reage com o agente oxidante produzindo *syngas*. O conjunto de reações pode evoluir em diferentes graus, dependendo das condições de operação (temperatura e pressão) e das matérias-primas. No processo de gaseificação ocorrem reações gás-sólido e reações gás-gás. Os produtos gasosos das reações gás-sólido

passam a reagentes nas reações gás-gás. As Equações (2.2) a (2.11) apresentam as principais reações que ocorrem durante a gaseificação (BELL *et al*, 2011).

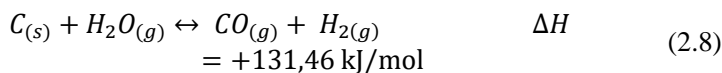
Reações de oxidação:



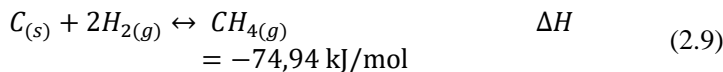
Reação de *Boudouard*:



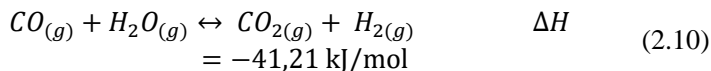
Reação carbono-água:



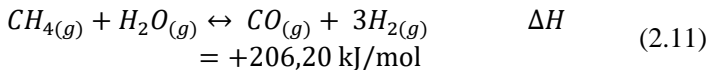
Reação de Metanação ou hidrogenação:



Reação de deslocamento água-gás:



Reação de reforma a vapor do metano:



Considerando os valores de entalpia (ΔH), pode-se concluir que as reações de oxidação (2.2) a (2.5), são fortemente exotérmicas, suprem as necessidades de energéticas do processo, e podem ser consideradas irreversíveis. Apesar das reações (2.2) e (2.3) consumirem uma parte nada desprezível do combustível destinado à gaseificação, estas se constituem a principal fonte de CO e CO₂, o primeiro componente principal do *syngas* e o segundo agente oxidante da reação de *Boudouard*, respectivamente. As reações (2.2), (2.7), (2.8) e (2.9) descrevem como o material carbonoso pode ser gaseificado. A maioria dos processos de gaseificação depende do equilíbrio entre a reação de oxidação parcial (2.2) e a reação de deslocamento água-gás (2.10). As reações de gaseificação apresentadas anteriormente com setas duplas são reversíveis, ocorrendo simultaneamente e a diferentes taxas, as quais são subordinadas a restrições de equilíbrio termodinâmico e de cinética da reação. Para uma dada temperatura, a velocidade da reação é proporcional à quantidade de reagentes disponível (HIGMAN e BURGT, 2008).

As reações de *Boudouard* (2.7) e de deslocamento água-gás (2.10) são fortemente endotérmicas e relativamente lentas: as reações de gaseificação são aproximadamente 10⁵ vezes mais lentas do que as reações de combustão (ROBERTS, 2000) e determinam a taxa global de conversão do *char* no gaseificador.

A reação (2.9) é mais importante, sob altas pressões, para a obtenção de gás de síntese como matéria prima para carboquímica ou fins combustíveis. As principais reações na condução de sínteses específicas em reatores catalíticos pós-gaseificação são a (2.9) e (2.10) (KOPPE e COSTA, 2002). A reação de deslocamento água-gás (2.10) ocorre principalmente em altas concentrações de vapor (MOLINA e MONDRAGÓN, 1998).

De acordo com os produtos desejados, deve-se fazer um balanço entre a extensão dos processos de combustão e gaseificação, estequiometria das reações, temperatura e pressão de reação (WILLIAMS *et al.*, 2000). A produção de H₂ e CO são favorecidas em maiores temperaturas e menores pressões. A produção de metano, por sua vez, é favorecida em menores temperaturas e maiores pressões.

A matéria prima pode conter outros componentes, tais como enxofre e nitrogênio. O enxofre é convertido à H_2S e COS , e o nitrogênio elementar forma NH_3 e HCN . As quantidades produzidas normalmente têm efeito negligenciável sobre os principais componentes do *syngas*, porém impactam nas emissões atmosféricas, sistema de limpeza de gases, envenenamento de catalisadores, etc.

2.2.4 Tipos de gaseificadores

Existe um grande número de tecnologias comerciais para gaseificação, variam em tipo e tamanho, projetados para diferentes combustíveis sólidos. Contudo os gaseificadores podem ser classificados de acordo com a geometria de carga: leito fixo ou móvel, leito fluidizado e de fluxo de arraste (MILLER, 2005; MINCHENER, 2005; COLLOT, 2006).

A definição da tecnologia de gaseificação mais adequada ao projeto deve considerar diversos fatores, tais como (VAMVUKA, 1999):

- disponibilidade do material carbonoso, tipo e custo;
- local de uso do gaseificador e interações com outros processos;
- taxa de produção de energia;
- exigências de flexibilidade;
- poder calorífico do gás (gás de baixo poder calorífico 3,8-7,6 MJ/m^3 para uso como combustível industrial e para geração de energia; gás de médio poder calorífico 10,5-16 MJ/m^3 para indústria química e gás combustível; gás com poder calorífico superior a 21 MJ/m^3 para substituição do gás natural);
- pureza permitida para o gás (S , CO_2 , etc.) e ausência de impurezas (alcatrão, fuligem, cinzas) para o cumprimento dos regulamentos internacionais, requisitos de instalação e posterior utilização dos produtos gasosos.

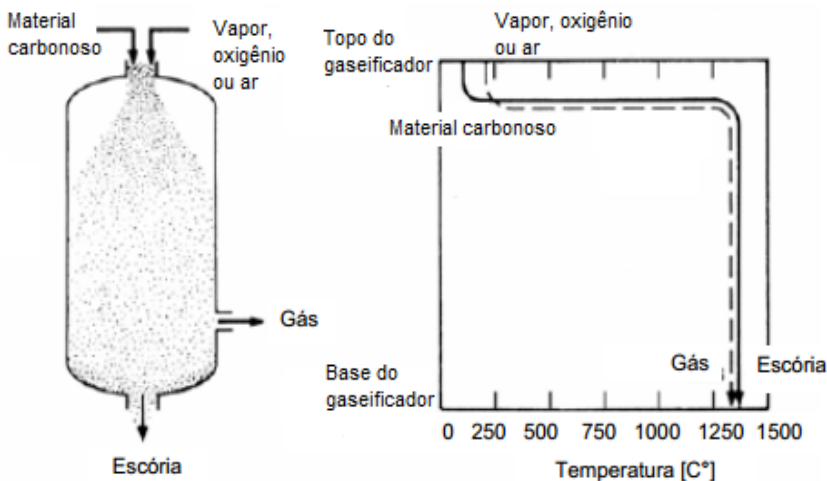
Dos três tipos de gaseificação, o fluxo de arraste é o que possui as exigências mais altas com respeito à homogeneidade do combustível. Porém, é a tecnologia que consegue converter a mais ampla faixa de combustíveis em um gás de alta qualidade. Isto se deve às suas condições de operação: temperaturas entre 1.200 e 1.600 °C e pressões entre 2 e 8 MPa permitem altas taxas de conversão para todos os combustíveis, independentemente das características de operação.

Temperatura e pressão se estabelecem uniformemente no gaseificador, conforme a Figura 2.7.

No gaseificador de fluxo de arraste, o material carbonoso pulverizado ($<100 \mu\text{m}$) é alimentado seco ou em lama em fluxo concorrente com o agente oxidante em altas temperaturas. O tempo de residência neste gaseificador é bastante pequeno, o que lhe confere alta capacidade de carga, habilitando-o a empreendimentos de grande escala. Em geral, usa-se oxigênio como oxidante para garantir altas temperaturas e assegurar a conversão de carbono. Os gaseificadores de fluxo de arraste podem ser de estágio único ou duplo, sendo estes últimos os mais comumente utilizados para a gaseificação de carvão.

O controle da razão combustível/oxidante é essencial para operação deste tipo de reator, a fim de manter a estabilidade da chama próximo à ponta do injetor. Como a carga que se encontra efetivamente no reator é muito pequena e atravessa o reator em alta velocidade, o processo possui alta sensibilidade a alterações em relação à alimentação de combustível e oxidante.

Figura 2.7 – Esquema e perfil de temperatura em gaseificador de fluxo de arraste.



Fonte: Adaptada de *Gasification Technology* (2012).

A saída das cinzas se dá na forma de escória, devido à alta temperatura de operação, o que reduz o tempo de vida do refratário como consequência do ataque corrosivo da escória. Gaseificadores de

fluxo de arraste foram concebidos para carvões com teor de cinzas de mais de 6 %, porém carvões com teor de cinzas muito alto ($> 20\%$) não são recomendados para gaseificadores que operam no modo *slagging*, pois o alto teor de cinzas leva à redução da eficiência, devido ao aumento do consumo de oxigênio, que é necessário para derreter as cinzas, e pela perda de calor com a saída das cinzas do reator, que não pode ser plenamente recuperada. Logo, essa tecnologia apresenta o melhor desempenho com carvões betuminosos de menor teor de cinzas. Carvões de baixo *rank* também podem ser gaseificados, porém aumenta a demanda de oxigênio, devido ao aumento da quantidade de carga no reator, o que reduz a eficiência a frio e a viabilidade econômica.

A aceitação de combustíveis com alto teor de enxofre ou halogenados depende da resistência dos materiais do reator e das instalações subsequentes. Devido às severas condições de operação, maiores teores de contaminantes podem causar maiores danos ao refratário do que em gaseificadores de leito fixo ou fluidizado.

O reator de fluxo de arraste se destaca pela alta taxa de conversão do combustível. Isto faz com que o gás de síntese esteja livre de contaminações de voláteis e alcatrão, e não contenha metano. Porém, requer maior moagem do combustível.

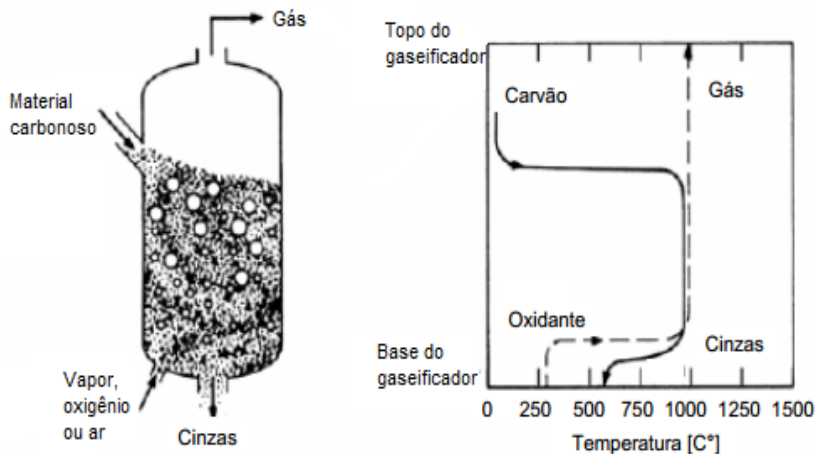
Nos gaseificadores de leito fluidizado, o agente oxidante passa através de um leito, composto por material carbonoso na granulometria de 0,02 – 5 mm, absorventes, cinza ou areia. Tipicamente, o leito é composto por menos que 3 % do material carbonoso no leito. Os reatores de leito fluidizado permitem o processamento de maiores quantidades de material carbonoso, quando comparados com gaseificadores de leito fixo, pois o tempo de residência é menor, como consequência da menor granulometria. O material carbonoso alimentado é misturado às partículas que já estão em processo de gaseificação, permitindo o excelente contato sólido-gás e, por consequência, a temperatura uniforme em todo o reator, conforme Figura 2.8. A temperatura de operação pode ser facilmente controlada através da quantidade de oxidante que entra no reator, e deve ser inferior à temperatura de fusão da cinza, de 950 – 1100 °C para carvões e de 800 – 950 °C para biomassa, evitando a formação de clínquer e, consequente, perda de fluidização do leito (HIGMAN; BURGT, 2008).

Combustíveis com alta temperatura de amolecimento de cinzas e baixo poder aglomerante (*caking*) são preferidos para o processo. A baixa temperatura de operação desfavorece o craqueamento térmico de voláteis e alcatrão, aumentando a contaminação do gás de síntese. Portanto, combustíveis de alta reatividade, como linhito ou biomassa,

mostram-se mais aptos para este tipo de gaseificação. Para a gaseificação de carvão, a tecnologia até hoje não se estabeleceu devido a baixa conversão de carbono.

Os teores de enxofre nas emissões atmosféricas provenientes de gaseificadores de leito fluidizado podem ser reduzidos pela adição de absorventes no leito, alcançando eficiência de retenção de até 90 % (COLLOT, 2006). Vale destacar que o aumento da quantidade de sólidos no leito aumenta a quantidade de cinzas a ser retirada, impactando negativamente o balanço energético.

Figura 2.8 – Esquema e perfil de temperatura em gaseificador de leito fluidizado.



Fonte: Adaptada de *Gasification Technology* (2012).

Conforme Grace *et al.* (1997), atualmente existem três diferentes tipos de reatores de leito fluidizado, classificados segundo a velocidade do agente oxidante:

- borbulhante (*bubbling fluidized bed* - BFB): velocidades inferiores a 2 m/s;
- circulante (*circulating fluidized bed* - CFB): velocidade entre de 3 a 16 m/s;
- reator de transporte (*transport reactor*- TR): com velocidades de 15 a 20 m/s.

Segundo Grace *et al.* (1997), gaseificadores de leito fluidizado borbulhante operam com material carbonoso de granulometria entre 0,03 a 3 mm, o que pode causar o arraste não desejado de partículas

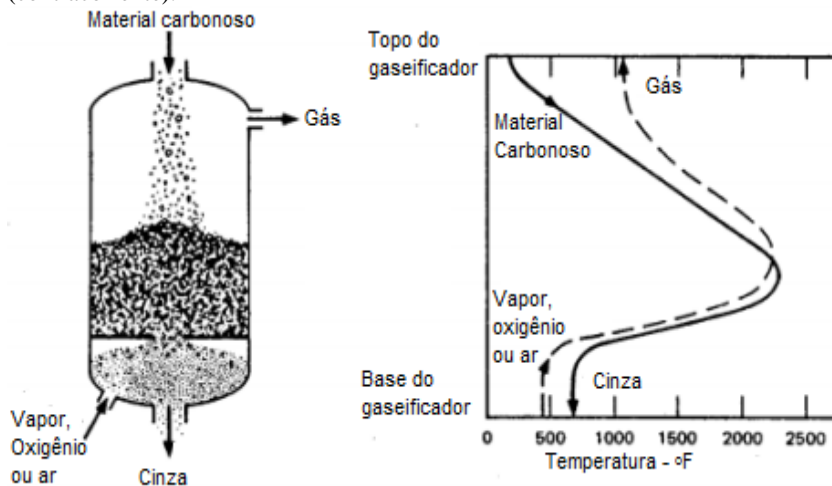
finas, antes que elas sejam gaseificadas. Métodos para aproveitar esse material arrastado incluem a sua combustão em uma caldeira separada (COLLOT, 2006) ou a sua separação em ciclones e recirculação. O dimensionamento de altura do reator acima do leito, chamado de *freeboard*, considerando as propriedades físicas do material carbonoso pode reduzir o arraste de materiais sólidos.

Os gaseificadores de leito fluidizado circulante são projetados que para as partículas de material carbonoso abaixo de determinada massa ou tamanho seja recirculada, alcançando melhores índices de conversão, conforme Collot (2006), o tempo de retenção típico neste tipo de gaseificador fica entre 10 e 100 s, operando com partículas de 0,05 a 0,5 mm.

O reator de transporte opera de maneira muito semelhante ao reator de fluxo de arraste. O material carbonoso é alimentado em forma pulverizada (0,02 a 0,08 mm), com recirculação.

No gaseificador de leito fixo (leito móvel ou leito movente) o agente oxidante entra em contato com um leito fixo de material carbonoso. O gaseificador é classificado de acordo com a direção do fluxo do agente oxidante, conforme descrito abaixo e representado na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Esquema e perfil de temperatura em gaseificador de leito fixo (contracorrente).



Fonte: Adaptada de *Gasification Technology* (2012).

- Contracorrente (*updraft*): o material sólido é alimentado no topo e o agente oxidante é introduzido pela parte inferior do reator.

- Concorrente (*downdraft*): o material carbonoso é alimentado pelo topo e o agente oxidante é alimentado pela lateral do reator, acima da grelha. O gás combustível é retirado abaixo da grelha. A operação deste tipo de gaseificador apresenta menor flexibilidade quanto ao controle de temperatura e qualidade de combustível, além de menor capacidade de produção, tornando-o menos viável do que o gaseificador contracorrente.

Dentro do reator se formam zonas de reação, de cima para baixo: a) zona de secagem e devolatilização, b) redução e gaseificação, c) combustão, e d) zona de cinzas. Na primeira, o carvão é seco pelo calor, na segunda ocorre a reação de gaseificação, na terceira o carvão remanescente reage com o oxigênio (temperaturas mais altas); e na quarta as cinzas ou a escória são retiradas, gerando um perfil de temperatura. O gás de síntese é produzido nas áreas de oxidação e redução do reator onde temperaturas de até 1300°C em gaseificadores *dry-ash* (com cinzas secas), e de 1500 °C a 1800 °C em gaseificadores *slagging* (de leito de lama), são atingidas (COLLOT, 2006). Na zona de secagem e devolatilização, o combustível é pré-aquecido pelo gás quente, resultando em alta eficiência e baixa demanda de oxigênio. A baixa temperatura leva, ademais, a um baixo teor de álcalis no gás de síntese, o que evita corrosão nos equipamentos subsequentes. Mas, por outro lado, é arrastado material volátil (alcatrão, fenóis) e vapor que levam à contaminação e ao aumento da umidade do gás de síntese.

A principal exigência de gaseificadores de leito fixo é a boa permeabilidade do leito para evitar quedas de pressão locais e a formação de canais de combustão, o que pode levar a instabilidades na temperatura de saída e na composição do gás de síntese. Existem três causas principais que podem conduzir a esses problemas: alto teor de partículas finas, fusão de combustível no leito e a clinquerização das cinzas.

A grande maioria dos gaseificadores instalados é do tipo *dry-ash* onde as cinzas são retiradas no fundo do reator através de uma grade, de fácil remoção. A dificuldade em manter um perfil de temperatura uniforme para evitar *slagging* e coqueificação faz com que esse tipo de gaseificador, tipicamente, não ultrapasse unidades de 2 MWe.

Durante a última década não houve novos desenvolvimentos no mercado, devido, principalmente, a barreiras técnicas: a dificuldade de controle da temperatura do processo e o tempo de retenção necessário

limitam a capacidade de carga, e, por conseguinte, a obtenção de economias de escala. Ademais, o gás de síntese produzido apresenta alto teor de contaminantes, limitando aplicação em processos que exigem alto grau de pureza.

Na Tabela 2.7 encontramos a comparação entre as principais características dos tipos de gaseificador, tendo como parâmetro principal a condição da cinza: seca, escória ou aglomerada.

Tabela 2.7 – Principais características de cada tipo de gaseificador.

Parâmetro	Leito fixo		Leito Fluidizado		Fluxo de arraste
	Seca	Escória	Seca	Aglomerada	
Condição da cinza	Seca	Escória	Seca	Aglomerada	Escória
Necessidade de oxidante	Baixa	Baixa	Moderada	Moderada	Alta
Necessidade de vapor	Alta	Baixa	Moderada	Moderada	Baixa
Tolerância a finos	Limitada	Melhor	Boa	Melhor	Sem limitações
Rank de carvão	Baixo	Alto	Baixo	Indiferente	Indiferente
Tamanho de partículas (mm)	~50		~1		<0,25
Temperatura de saída do gás (C)	400 – 500		700 – 1.200		>1.200
Tempo de residência	15 – 30 min		5 – 50 s		1 – 10 s
Características	Presença de alcatrão e óleos no gás	Utilização de finos e hidrocarbonetos líquidos	Grande quantidade de reciclo de <i>char</i> em FBC		Quantidade de calor no gás
Restrições técnica			Conversão do carbono		Resfriamento do gás
Tecnologias	BGL (<i>slagging</i>), BHEL <i>dry-ash</i> , Lurgi <i>dry-ash</i>		BHEL, HTW, IDGCC, KRW, Mitsui Babcock ABGC, Transport reactor		BBP, Hitachi, MHI, PRENFLO, SCGP, E-Gas, Texaco

Fonte: Adaptada de Gasification Technology (2012) e Gasification Technologies Training Course (2011).

A gaseificação de carvão pode ser realizada *in situ*, em depósitos que não apresentem viabilidade técnica e econômica de exploração por lavra subterrânea ou a céu aberto, como por exemplo, depósitos de carvão *off-shore*. Outros tipos de gaseificadores foram desenvolvidos com base em fornos rotativos ou banhos de fundição, mas nenhum está em fase de comercialização (COLLOT, 2006).

Dependendo do tipo do gaseificador e das condições de operação, a gaseificação do carvão pode produzir um gás adequado para diferentes usos. Um gás de baixo poder calorífico é produzido por gaseificação com ar e vapor, para uso como combustível industrial e como combustível de geração de energia elétrica. Um gás de médio poder calorífico, consistindo essencialmente em CO e H₂ (gás de síntese), é produzido por gaseificação com oxigênio e vapor para uso como gás combustível ou como matéria prima para síntese, produzindo produtos como amônia, metanol e gasolina derivada de metanol. Um gás com alto poder calorífico é proveniente da conversão de mudança e metanação ou hidrogenação e pode ser usado como um gás natural sintético (SNG).

A eficiência dos processos de conversão depende do tipo de carvão, em especial da sua reatividade, a qual é fortemente influenciada pelas suas propriedades físicas e químicas. Carvões altamente reativos promovem alta conversão de carbono a temperaturas moderadas dos gaseificadores, melhorando a eficiência global. A reatividade do *char* na gaseificação é a principal determinante do projeto e tamanho do gaseificador.

O carvão e o *char* são materiais heterogêneos complexos, e a descrição completa de todos os mecanismos físicos e químicos que controlam as reações de gaseificação ainda não é completamente conhecida, principalmente com relação aos carvões nacionais.

O relatório da Fluor Engineers And Constructors (1982) analisando a viabilidade de produção de gás natural sintético utilizando o carvão nacional como combustível avaliou as tecnologias com base em dados de operação e testes disponíveis à época. Foram analisadas quatro tecnologias de fluxo de arraste, três de leito fluidizado e duas de leito fixo ou movente. Dentre as tecnologias de fluxo de arraste, três tecnologias não apresentaram dados técnicos que permitissem a avaliação, e a Texaco informou que o processo não apresentava viabilidade econômica utilizando o carvão sub-betuminoso brasileiro. As tecnologias de leito fluidizado, à época, apresentavam baixa conversão de carbono, pois não havia a possibilidade de operação em regime circulante. Dentre as tecnologias de leito fluidizado a

Westinghouse apresentou dados de operação que a habilitaram a fornecer o projeto executivo para a análise de viabilidade econômica. Devido a baixa conversão de carbono, característica dos gaseificadores de leito fluidizado, considerou-se a possibilidade de operar em conjunto com uma unidade de gaseificação de leito fixo, visando aumentar a conversão do carbono. O relatório concluiu que o projeto apresentava viabilidade técnica e econômica de implantação, tanto com a tecnologia Westinghouse, como o conjunto Westinghouse e Lurgi.

2.3 CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DO CARVÃO NACIONAL AOS TIPOS DE GASEIFICADORES

As propriedades do gás, tais como poder calorífico, composição, temperatura, variam com o tipo do gaseificador e as condições de operação. O gás de baixo poder calorífico é produzido pela gaseificação do carvão com ar e vapor, e serve como combustível industrial ou combustível para geração de energia elétrica. Já o gás com médio poder calorífico, composto basicamente de CO e H₂ (gás de síntese), é produzido por gaseificação com oxigênio e vapor, e é utilizado como gás combustível ou matéria-prima para síntese química, produzindo produtos como amônia, metanol e gasolina derivada de metanol. O gás de alto poder calorífico é obtido pela reação *shift* e metanação/hidrogenação, produzindo o gás natural sintético (SNG) (VAMVUKA, 1999).

Segundo Minchener (2005) todos os tipos de carvão podem ser gaseificados. Todavia, os carvões de baixo teor de cinzas são preferíveis por razões econômicas. Os tipos de gaseificadores são sensíveis a várias propriedades do carvão, fazendo com que determinado carvão seja mais adequado a uma tecnologia específica.

Vamvuka (1999) afirma que os carvões de baixo *rank* são mais adequados aos processos de gaseificação comercialmente disponíveis, quando comparados com os carvões betuminosos. As principais propriedades dos carvões que impactam na escolha do processo de gaseificação, independentemente do tipo de gaseificador, são:

- Reatividade: Carvões mais reativos permitem a utilização de velocidades mais elevadas, portanto menores tempos de residência, resultando em reatores com dimensões menores e, por consequência, menor custo de implantação. O consumo de oxigênio e vapor também é menor para altas conversões de carbono, quando comparado com

carvões de alto *rank*. Além disso, menores temperaturas de operação são mais seguras para unidades de leito fixo que operam com *dry-ash*.

- Teor de umidade: A umidade atua como diluente no processo de gaseificação, exigindo alimentação de maiores quantidades de carvão, e aumentando a quantidade de sólidos, líquidos e gases. Como resultado, as dimensões do gaseificador aumentam. Em gaseificadores que operam com formação de escória, altos teores de umidade podem reduzir a temperatura, interrompendo o fluxo de escória, vindo a desligar a unidade. Gaseificadores de leito fixo podem operar com teores de umidade de até 35%, desde que o teor de cinzas não exceda 10%. Reatores de fluxo de arraste e de leito fluidizado operam com teor de umidade de aproximadamente 5%.

- Teor de matéria volátil: A composição da matéria volátil proveniente de carvões de baixo *rank* difere muito da composição de carvões de alto *rank*, impactando nos sistemas de limpeza e utilização deste. Em gaseificadores de leito fixo o gás contém grandes quantidades de alcatrão, óleos e fenóis, devido à baixa temperatura de operação, já em sistemas de leito fluidizado ou de fluxo de arraste, esses produtos são craqueados e convertidos em carbono e hidrogênio.

- Teor de oxigênio: Altas concentrações de oxigênio reduzem a quantidade de energia produzida, aumentando a quantidade de carvão para obter a mesma temperatura. O impacto é o mesmo de altos teores de umidade.

- Propriedades aglomerantes: Carvões betuminosos com tendência a aglomeração podem ser gaseificados em reatores de fluxo de arraste, onde a interação entre as partículas é mínima. Carvões de baixo *rank* normalmente não possuem propriedades aglomerantes e podem ser processados em todos os tipos de gaseificadores.

- Teor de enxofre: Carvões de baixo *rank* têm, geralmente, menor teor de enxofre do que carvões de alto *rank*, o que diminui a necessidade de limpeza.

- Composição da cinza: A composição da cinza tem ação catalítica na taxa de gaseificação, impacta no comportamento temperatura-viscosidade e no processo de corrosão do refratário. Em atmosfera oxidante, o sódio, o potássio e o cálcio melhoram a reatividade do *char*, porém em atmosfera redutora, o sódio é o catalisador mais efetivo abaixo de 45% de conversão de carbono, acima deste percentual o ferro passa a ser melhor catalisador. Sob atmosfera de vapor, o potássio e o cálcio são melhores catalisadores que o sódio e o ferro. Estudos demonstraram que os minerais trona, calcário e taconita podem melhorar a reatividade de carvões de baixo *rank* de 2-10 vezes

em relação à reatividade de carvões não catalisados. A temperatura de fusão da cinza é importante para a operação de gaseificadores com escória, porém o parâmetro crítico é o fluxo da escória. A cinza pode ter uma baixa temperatura de fusão, mas uma curva viscosidade-temperatura ser pouco inclinada. O comportamento de cinzas de carvão de baixo *rank* em relação ao refratário é diferente do comportamento das cinzas de carvões de alto *rank*. Carvões com alto teor de cálcio e/ou ferro, na composição da matéria mineral, podem corroer revestimentos refratários de carbetos de silício.

Cada um dos três principais tipos de gaseificadores, leito fixo (móvel ou movente), leito fluidizado e de fluxo de arraste, apresenta vantagens e desvantagens, porém em termos globais, no que diz respeito aos fornecedores, os gaseificadores de fluxo de arraste fornecidos pela Shell e Texaco são utilizados em aproximadamente 75% das unidades que geram energia elétrica a partir da gaseificação.

Algumas tecnologias de gaseificação foram desenvolvidas para um tipo específico de combustível, todavia muitas tecnologias são bastante flexíveis quanto ao carvão. O estágio de desenvolvimento: comercial, demonstração ou testado de cada tecnologia em relação ao *rank* de carvão é apresentado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Experiência das tecnologias com diferentes carvões.

Tecnologia	Alta cinza	Limhito	Sub-betuminoso	Betuminoso	Antracito
BGL (LF) ¹		Testado	Demonstração	Demonstração	
CB&I E-GAS (FA) ²		Demonstração	Comercial	Demonstração	
GE Energy (FA)		Demonstração	Testado	Demonstração	Comercial
KBR Transport (LF) ³		Testado	Testado	Testado	
Sasol-Lurgi (LF)	Comercial	Comercial	Comercial	Demonstração	Comercial
Shell (FA)		Testado	Testado	Testado	Comercial
Siemens (FA)		Demonstração	Testado		

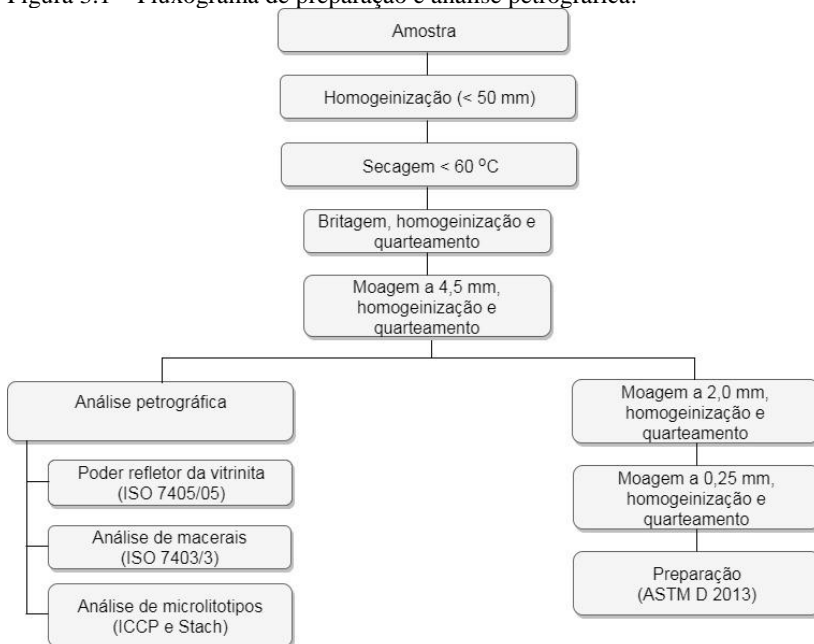
¹ Leito Fixo. ² Fluxo de arraste. ³ Leito Fluidizado.

Fonte: Adaptada de R&D FOR GASIFIER OPTIMIZATION/PLANT SUPPORTING SYSTEMS: Gasifiers and impact of coal rank and coal properties (2016)

3 METODOLOGIA

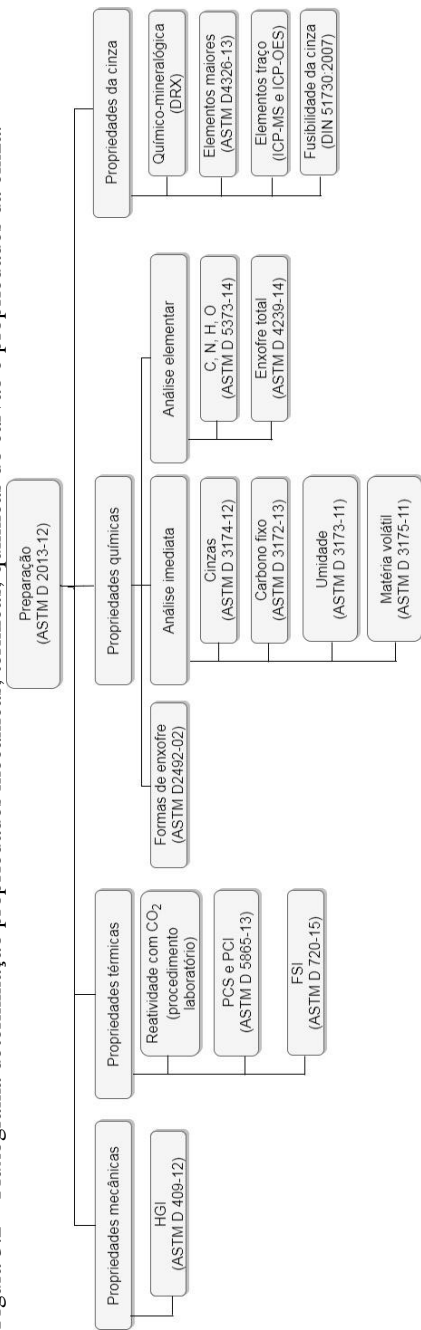
O comportamento do carvão em processos de conversão termoquímicos é determinado por suas propriedades físico-químicas e estruturais. A metodologia de preparação das amostras é descrita na Figura 3.1. Os parâmetros e métodos utilizados nas análises são identificados nos fluxogramas apresentados na Figura 3.1 e Figura 3.2 metodologia utilizada à caracterização das amostras de carvão consiste na aplicação de diferentes técnicas de estudo no intuito de compreender e integrar os diversos aspectos da geologia das camadas de carvão das diferentes jazidas brasileiras. As técnicas utilizadas forneceram uma visão geral acerca da qualidade dos carvões nos aspectos físicos, químicos e petrográficos, tendo como base a coleta de amostras representativas das camadas de carvão, em unidades operando com lavra subterrânea ou a céu aberto.

Figura 3.1 – Fluxograma de preparação e análise petrográfica.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 3.2 – Fluxograma determinação propriedades mecânicas, térmicas, químicas do carvão e propriedades da cinza.



Fonte: Elaborada pela autora.

3.1 AMOSTRAS

Segundo Arioli (2006), uma amostra corresponde a uma porção reduzida de um corpo ou uma população maior, que resume em si determinadas características do todo, ou seja, a representatividade. A garantia da representatividade de uma amostra e/ou amostragem é atingida através da utilização de critérios e métodos, cujos erros intrínsecos são mantidos dentro de limites aceitáveis e controlados. No âmbito deste estudo foram realizadas cinco amostragens de carvão nacional, conforme Tabela 3.1, por técnicos da SATC utilizando a norma NBR 8.291/1983, que descreve o procedimento de amostragem de carvão mineral bruto e/ou beneficiado, considerando a retirada de alíquotas representativas de unidades de extração de carvão subterrâneo ou a céu aberto, em diferentes etapas do processo, tais como: pá carregadeira, correia transportadora, etc. Cabe destacar que o estudo foi desenvolvido com quatro amostras brutas e somente uma amostra de carvão beneficiado, de camadas de carvão nacional, e não de produtos disponíveis no mercado.

A amostra bruta, PG-14, após beneficiamento compôs a amostra PG-15, o que permitiu avaliar o impacto do processo de beneficiamento sobre as propriedades do carvão.

Tabela 3.1 – Identificação das amostragens.

AMOSTRA	UF ¹	JAZIDA	CAMADA	TIPO DE AMOSTRAGEM	LOCALIZAÇÃO	
					E ⁸	N ⁹
PG-11	PR ²	Cambuí	S + I ⁵	ROM ⁷ – correria transportadora	559.504	7.365.460
PG-12	RS ³	Butiá-leste	I ₁		409.803	6.669.111
PG-13	RS	Charqueadas	I ₂ B	Furo de sonda	-	-
PG-14	SC ⁴	Sul-catarinense	BO ⁶	ROM – frente de lavra	Painel 8, Galeria 1-3, T 8	
PG-15	SC	Sul-catarinense	BO	Beneficiado – correia transportadora	651.042	6.849.373

¹ Unidade da Federação. ² Paraná. ³ Rio Grande do Sul. ⁴ Santa Catarina. ⁵ Inferior. ⁶ Bonito Inferior. ⁷ Run-of-mine. ⁸ Leste. ⁹ Norte. Fonte: Elaborada pela autora.

Da jazida Sul-catarinense foram coletadas duas amostras, uma de carvão bruto e outra de carvão beneficiado em correia transportadora. Adicionalmente, foram amostradas as jazidas de Cambuí no Paraná, e de Butiá-Leste e Charqueadas no Rio Grande do Sul. Conforme visto anteriormente, as jazidas Sul-catarinense e de Charqueadas estão entre as mais importantes do Brasil.

As amostras foram preparadas conforme fluxograma apresentado na Figura 3.1, e encaminhadas no dia subsequente aos laboratórios responsáveis pelas análises, a fim de evitar alterações nas amostras e, por consequência, desvios nos resultados.

3.2 ANÁLISE PETROGRÁFICA

A caracterização petrográfica das amostras, determinação do poder refletor da vitrinite, análise dos macerais e microlitotipos, foi realizada no Laboratório de Carvão e Petrologia Orgânica da UFRGS.

A análise dos macerais foi baseada na contagem de 500 (quinhentos) pontos, e os resultados expressos em percentual de volume.

A análise de microlitotipos utilizou o sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (1963) e por Stach (1982).

3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O laboratório da SATC determinou o índice de moabilidade (HGI), o qual indica a facilidade com que o carvão pode ser cominuído, em relação a uma amostra padronizada com HGI igual a 100, indicando o comportamento do carvão em processos que requerem carvões pulverizados. O índice de HGI está diretamente relacionado à composição maceral, *rank* e conteúdo mineral.

Para a determinação do HGI, utiliza-se um moinho piloto com dimensões específicas, sendo realizada a determinação comparativa das mudanças nas faixas granulométricas, através do peneiramento da amostra.

3.4 PROPRIEDADES QUÍMICAS

3.4.1 Análise imediata

O laboratório da SATC realizou a determinação dos teores de cinzas, matéria volátil, carbono fixo e umidade de higroscopia por análise termogravimétrica, em equipamento LECO, modelo TGA-701.

A perda de massa por aquecimento da amostra determina a quantidade de umidade, em temperatura superior à matéria volátil, produto da decomposição térmica do carvão, e o resíduo após a combustão é chamado de cinzas, a parte inorgânica da amostra.

O método prescreve a determinação da quantidade de umidade, matéria volátil e cinzas, cujo somatório subtraído de 100 fornece o valor de carbono fixo na amostra.

3.4.2 Análise elementar

O laboratório do Centro Brasileiro de Excelência em Pesquisa em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono – CEPAC, da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS), determinou a composição em termos C, H e N, por meio da combustão das amostras em um sistema fechado. Os produtos da combustão são coletados em um trem de absorção, e o percentual em massa determinado pelo aumento de massa de determinados segmentos do trem de absorção. O equipamento utilizado foi um analisador elementar CHN da marca LECO. A quantidade de oxigênio foi determinada por diferença, conforme a Equação (3.1).

$$\% \text{ oxigênio} = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S_{\text{orgânico}})$$

O laboratório da SATC determinou o teor de enxofre total por meio do analisador LECO com detecção por infravermelho.

A determinação do carbono inclui o carbono associado às matérias orgânica e inorgânica, como carbonato. A quantidade de hidrogênio é composta pelo hidrogênio ligado à matéria orgânica e à água associada ao carvão. Todo o nitrogênio é assumido como parte da matéria orgânica.

O laboratório da SATC determinou as formas de enxofre, pirítico, sulfático e orgânico, por marcha analítica. O enxofre sulfático (principalmente sulfato de cálcio (CaSO_4) e sulfato de ferro (FeSO_4) raramente excede 0,1%, como por exemplo em amostras oxidadas. O enxofre pirítico (FeS_2) representa a quantidade de pirita e marcassita, devido à dificuldade em distinguir uma da outra. O enxofre orgânico encontra-se ligado à matéria orgânica do carvão. As formas de enxofre pirítico e sulfático são determinados diretamente, e o enxofre orgânico por diferença entre o enxofre total e a soma do enxofre pirítico e sulfático.

3.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS

O laboratório da SATC foi responsável pela execução das análises de poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), e de índice de livre inchamento (FSI).

O PCS foi determinado em calorímetro adiabático LECO AC 350, já o poder calorífico inferior (PCI) foi obtido por meio de cálculo.

O índice de livre inchamento (FSI) é determinado pelo aumento do volume de 1 g de amostra de carvão quando aquecido sob condições controladas para produzir um botão de coque. A forma e o perfil do botão determinam o FSI.

3.5.1 Ensaio de reatividade e conversão

A preparação das amostras constituiu-se de peneiramento, seguido de descarte da fração com partículas acima de 25 mm. A amostra resultante teve a granulometria reduzida até que restasse somente 10% da amostra com diâmetro entre 19 a 22,4 mm, descartando-se as partículas menores que 0,02953 mm. Separou-se 250 g de amostra preparada para cada teste. Submeteu-se a amostra à temperatura de 150 °C em estufa, por uma hora.

O *char* foi preparado em forno elétrico com temperatura estável de 1100 °C \pm 5 °C. O vaso de reação foi construído de material adequado à temperatura de operação e a atmosfera, composta de nitrogênio e dióxido de carbono. A vazão de nitrogênio e dióxido de carbono foi controlada por meio de rotâmetros, de maneira que a pressão na entrada e saída do gás sejam iguais.

Nos testes de reatividade ao CO_2 , as amostras foram inicialmente pirolisadas em fluxo de 60 ml/min de N_2 , a uma taxa de 30 $^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura de trabalho. A seguir, foi realizada a troca do gás N_2 por um fluxo de 60 ml/min de CO_2 , onde as amostras foram mantidas por 1 h nessa temperatura para a gaseificação do carbono, de acordo com a reação $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$.

Os ensaios de reatividade e conversão de carbono em atmosfera de CO_2 foram realizados em termobalança Nestzsch, modelo STA 409PC, à pressão atmosférica, às temperaturas de 950 $^\circ\text{C}$, 1.050 $^\circ\text{C}$, com cadinho tipo prato de alumina de 17 mm de diâmetro. A massa de amostra analisada foi de $30 \pm 0,5$ mg.

Os resultados de reatividade e conversão do carbono ao CO_2 estão expressos em base seca (b.s.) e isenta de cinzas (*ash free*). Para o cálculo da conversão do carbono às temperaturas de estudo, 950 $^\circ\text{C}$ e 1.050 $^\circ\text{C}$, o percentual de cinzas foi a quantidade de cinzas restante no cadinho, pois houve 100% de conversão do carbono durante o ensaio.

A reatividade do carbono com CO_2 foi determinada pela Equação (3.2).

$$R = \frac{1}{m_0} \left(\frac{dm}{dt} \right),$$

onde m_0 é a massa inicial seca, devolatilizada e isenta de cinzas, m a massa instantânea seca, devolatilizada e isenta de cinzas, t o tempo instantâneo, e R a reatividade do carbono ao CO_2 .

A conversão do carbono foi determinada através da Equação 3.3,

$$X = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0},$$

onde m_0 é a massa inicial seca, devolatilizada e isenta de cinzas, m_t a massa no instante t seca, devolatilizada e isenta de cinzas, e X a conversão do carbono ao CO_2 .

Os resultados referem-se a um único teste por amostra, e estão expressos em percentual (%), onde a curva que melhor representa os testes isométricos é a curva de conversão vs. tempo.

O laboratório responsável pelos resultados foi o Laboratório de Siderurgia - LASID da UFRGS.

3.6 PROPRIEDADES DA CINZA

A determinação das propriedades da cinza compreende a quantificação dos teores dos elementos maiores e dos elementos traço, a composição químico-mineralógica e a fusibilidade da cinza.

3.6.1 Elementos maiores

Os elementos maiores foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios-x, utilizando o equipamento Axios Advanced da PANalytical, por análise semiquantitativa dos elementos químicos com número atômico compreendido desde o flúor até o urânio, pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – LCT/USP.

Os resultados são expressos em percentual de óxidos, base calcinada e normalizada em 100%.

3.6.2 Elementos traços

A determinação dos elementos traços nas amostras de cinzas foi realizada pelo Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais – LAQUIA, vinculado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

As amostras foram submetidas à digestão ácida em forno de micro-ondas (Ethos 1, Milestone, Itália), com capacidade para 9 decomposições simultâneas, conforme recomendações da norma EPA 3.052. No frasco de decomposição foram transferidos aproximadamente 100 mg de amostra, a seguir foram adicionados 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e 1 mL de HF 40% (m/v). O programa de decomposição das amostras é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Programa de decomposição.

Potência (W)	Tempo (Min)
0 - 1000	10
1000	40
0 (resfriamento)	20

Fonte: LAQUIA (2014)

Após a etapa de decomposição, as amostras foram avolumadas a 25 mL com água ultrapura (Milli-Q) em frascos de polipropileno e posteriormente diluídas, quando necessário.

As determinações foram feitas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer Sciex (Modelo Elan DRC 106 II, Canadá), equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, USA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália) e tocha de quartzo com injetor de quartzo (2 mm i.d.) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Perkin Elmer Optima 4300 DV (Perkin Elmer Sciex, Canadá) com vista axial, injetor de alumina, nebulizador do tipo *cross flow* e câmara de nebulização de duplo passo (tipo Scott), resistente a ácido fluorídrico. O plasma foi gerado a partir de argônio 99,996% (White Martins-Praxair, Brasil). As condições operacionais estão mostradas na Tabela 3.3

Tabela 3.3 – Condições operacionais.

Variável/Unidade	ICP-MS	ICP-OES
Potência do gerador RF (W)	1300	1450
Vazão de ar principal (L.min ⁻¹)	15	15
Vazão de ar auxiliar (L.min ⁻¹)	1,2	0,2
Vazão de Ar do nebulizador (L.min ⁻¹)	1,05	0,7

Fonte: LAQUIA (2014)

A preparação das amostras para determinação da concentração de mercúrio foi realizada com a digestão de 200 mg de amostra transferida para frasco de polipropileno juntamente com 3 mL de HNO₃ 14 mol.L⁻¹. A solução foi mantida em repouso durante 48 h e então avolumada a 15 mL com água ultrapura, no próprio frasco. Para a determinação por ICP-MS, foi feita a hifenação com o sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio (FI-CVG-ICP-MS) utilizando-se solução redutora de NaBH₄ 1% (m/m) em NaOH 0,1% (m/m) e solução carreadora de HCl 1 mol.L⁻¹.

A determinação da concentração de cloro foi realizada por piroidrólise seguida de análise por cromatografia de íons, conforme procedimento descrito abaixo.

Para a realização da piroidrólise transferiu-se 300 mg de amostra para um suporte de quartzo, ao qual foi adicionado 600 mg de acelerador de decomposição (V₂O₅). O suporte de quartzo foi inserido

no tubo de reação. Os vapores gerados foram coletados em 10 mL de solução de NH_4OH 150 mmol.L^{-1} , a qual foi avolumada a 20 mL com água Milli-Q. As condições operacionais para decomposição da amostra de cinza por piroidrólise estão resumidas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Condições operacionais do sistema de piroidrólise.

Variável/Unidade	Valor
Vazão de ar (L.min^{-1})	0,2
Temperatura do reator ($^{\circ}\text{C}$)	1050
Tempo de aquecimento (min)	15
Vazão de água (mL.min^{-1})	1,0
Massa de amostra (mg)	300
Massa de acelerador de decomposição (V_2O_5)	600
Concentração final de NH_4OH , mmol.L^{-1}	75

Fonte: LAQUIA (2014)

A concentração de cloro foi determinada por cromatografia de íons. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo da Metrohm (Modular IC System, Metrohm, Suíça) com a seguinte configuração: amostrador compacto, detector por condutividade, módulo de supressão química e bomba cromatográfica.

A validação dos resultados foi realizada com a utilização de materiais de referência certificados (CRM) de carvão (BCR 40 - *Trace Elements in Coal* e SARM 19 - *Coal*).

3.6.3 Composição químico-mineralógica

A caracterização químico-mineralógica foi realizada pelo LCT/USP em amostra de carvão calcinada a 780°C , através do método do pó, em difratômetro de raios-X, da PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação entre o difratograma da amostra com os bancos de dados: PDF2 do *International Center for Diffraction Data* (ICDD, 2003) e PAN-ICSD – *PANalytical Inorganic Crystal Structure Database* (2007).

3.6.4 Fusibilidade da cinza

O ensaio de fusibilidade permite conhecer o comportamento da cinza, quando submetida a aquecimento a uma taxa específica, por meio da determinação das temperaturas de deformação, esfera, semiesfera e fusão. As amostras de carvão foram analisadas pelo laboratório de análises termogravimétricas da ENGIE, em microscópio de aquecimento, com corpo de prova cilíndrico em atmosfera oxidante.

3.7 CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DO CARVÃO NACIONAL AOS TIPOS DE GASEIFICADORES

3.7.1 Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em fluxo de arraste

Nos gaseificadores de fluxo de arraste o carvão reage simultaneamente com vapor e oxigênio ou ar em suspensão no fluxo de fluido, podendo ser alimentado a seco (comumente usando nitrogênio como gás de transporte) ou *slurry* (lama) no gaseificador. Operando a temperaturas de 1200 - 1600 °C e pressões na faixa de 2-8 MPa o carvão precisa ter granulometria de aproximadamente 1,0 mm. A temperatura de fusão de cinzas do carvão deve estar, preferencialmente, no limite inferior da temperatura de operação, de modo que as cinzas fundidas (*slagging*) possam fluir pelas paredes do reator e serem drenadas do gaseificador. O aumento no teor de cinzas do carvão reduz a eficiência de operação, porém cada tecnologia requer uma quantidade mínima de cinzas, pois estas desempenham a função de controle de transferência de calor nos reatores. Por exemplo, o *Shell Coal Gasification Process* (SCGP) requer carvões com no mínimo 8% de cinzas. Cabe destacar que a composição da escória de carvão pode ter uma grande influência sobre a vida útil do refratário que reveste a parte interna do gaseificador, o qual é responsável por parcela significativa do custo da unidade de gaseificação. A sensibilidade deste tipo de reator ao enxofre e halogenados deve-se também ao ataque ao material do refratário.

Segundo Collot (2006), a moabilidade (HGI) e a capacidade de formar suspensão do carvão são dois importantes parâmetros a se considerar em gaseificadores de fluxo de arraste, devido à granulometria de trabalho tanto em equipamentos alimentados a seco ou como lama. As duas propriedades estão intimamente relacionadas, uma vez que a

distribuição do tamanho das partículas impacta sobre as propriedades da lama e, por consequência, a conversão de carbono. Um carvão com alto HGI favorece a produção de suspensão com alta concentração de sólidos, melhorando a eficiência do processo.

Na Tabela 3.5 são apresentadas as propriedades do carvão que possuem maior impacto sobre o processo e, portanto, serão os critérios de avaliação da adequação do carvão nacional ao processo de fluxo de arraste.

Tabela 3.5 – Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em fluxo de arraste.

Propriedades Carvão	Variável do Processo
Reatividade	Eficiência global do sistema, dimensionamento do reator, custos de instalação e de operação.
Moabilidade (HGI)	Carvões com alto HGI produzem suspensões com alta concentração de sólidos, aumentando a conversão de carbono.
Formação de suspensão (<i>Slurryability</i>)	Suspensões com alta concentração de sólidos resultam em maiores conversões de carbono.
Teor de cinzas	Eficiência geral do processo, consumo de oxigênio, bloqueio do sistema de remoção de escória e sistemas de limpeza.
Composição química das cinzas	Ataque do refratário.
Temperatura de fusão das cinzas	Inferior à temperatura de operação do gaseificador. Cinzas com temperatura de fusão acima de 1400 °C são consideradas com alto ponto de fusão.
Viscosidade e temperatura de viscosidade crítica das cinzas	A viscosidade deve ser baixa o suficiente para fluir pelas

(Tcv)	paredes e ser drenada do gaseificador, e controlando a transferência de calor pelas paredes do reator.
Incrustação de cinzas	A incrustação de cinzas em tubulações e equipamentos de limpeza do gás, capturando o enxofre na forma de FeS.
Teor de enxofre e cloro	O H ₂ S é altamente corrosivo para os trocadores de calor do sistema de refrigeração do <i>syngas</i> . Também aumenta os custos para a remoção de enxofre em atendimento a legislação ambiental.

Fonte: Elaborada pela autora com base em Collot (2006)

Neste trabalho o carvão nacional será avaliado sob todas as propriedades relacionadas na Tabela 3.5, com exceção do parâmetro “Viscosidade e temperatura de viscosidade crítica”, pois não é objetivo deste trabalho estudar as cinzas de carvão.

3.7.2 Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em leito fluidizado

Gaseificadores de leito fluidizado somente operam com carvão entre 0,5 – 5 mm, em temperaturas entre 900 – 1050 °C, a fim de evitar a fusão de cinzas, e por consequência a formação de clínquer e a perda de fluidez do leito. A temperatura de operação, inferior ao gaseificador de fluxo de arraste, resulta em menor conversão de carbono em uma única etapa, levando a uma menor eficiência de gás frio do que nos outros tipos de gaseificadores. Nestas condições de operação, carvões reativos, como linhito e sub-betuminoso são mais adequados do que carvões betuminosos. Este tipo de gaseificador admite o uso de carvões com maiores teores de enxofre, devido à possibilidade de retenção deste pelo uso de absorventes no leito como o calcário, com até 90 % de eficiência. As propriedades do carvão que possuem maior impacto sobre o processo são apresentadas na Tabela 3.6, sendo os critérios de

avaliação da adequação do carvão nacional ao gaseificador de leito fluidizado, segundo Collot (2006).

Tabela 3.6 – Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em leito fluidizado.

Propriedades Carvão	Variável do Processo
Reatividade	Altas taxas de conversão de carbono são obtidas com carvões de alta reatividade em atmosfera de vapor, quando a temperatura de operação é baixa.
Temperatura de fusão das cinzas	Deve ser superior à temperatura de operação do gaseificador, para evitar aglomeração do leito, consequente aumento da temperatura, perda da fluidização, seguida de fusão.
Composição das cinzas	A presença de pirita (Fe_2O_3) e silicato de sódio, bem como outros álcalis, pode causar aglomeração do leito.
<i>Free Swelling Index</i> (FSI)	Carvões com alto FSI formam aglomerados mais facilmente quando são submetidos a temperaturas entre 360 – 450 °C.
Teor de enxofre	Aceitam melhor carvões com alto teor de enxofre, pois podem reter no leito até 90 %, com o uso de adsorventes.

Fonte: Elaborada pela autora com base em Collot (2006)

O carvão nacional será avaliado sob todos os critérios para adequação à gaseificação em leito fluidizado.

3.7.3 Critérios de avaliação do carvão para gaseificação em leito fixo (leito móvel ou movente)

Nos gaseificadores de leito fixo (leito móvel ou movente) operando com sistema *dry-ash* é mais adequado para carvões reativos como linhito, pois operam com temperaturas próximas a 1000 °C e podem processar carvões com um teor de cinzas relativamente alto, podendo chegar a 35 % de cinzas. A granulometria do carvão deve estar entre 5 – 80 mm, e a presença de finos é indesejável. A estabilidade de operação deste tipo de gaseificador depende da permeabilidade do leito, para evitar queda de pressão e desenvolvimento de canais no leito, podendo levar a instabilidade da temperatura e composição de gás, bem como de risco de explosão do gás na saída do gaseificador. A permeabilidade do leito depende, principalmente, do tamanho das partículas de carvão, decomposição térmica, propriedades aglomerantes e da temperatura de fusão da cinza.

O carvão nacional foi avaliado sob todos os critérios elencados na Tabela 3.7, com exceção do parâmetro “Viscosidade e temperatura de viscosidade crítica da cinza”, pois não foi objetivo deste trabalho estudar as cinzas de carvão.

Tabela 3.7 – Critérios de avaliação do carvão para gaseificação leito fixo.

Propriedades Carvão	Variável do Processo
Moabilidade (HGI)	Carvões com alto HGI produzem grande quantidade de finos. Os leitos fixos operam com no máximo 5% de finos em <i>dry-ash</i> e 50% em gaseificadores que operam com escória.
Fragmentação térmica	As partículas finas do carvão podem ser carregadas para os equipamentos posteriores no processo. A quantidade de finos carregada é definida como “Fragmentação térmica”.
Propriedades aglomerantes (FSI)	Carvões com alto FSI devem ser evitados a fim de evitar instabilidade na operação, cortando o fornecimento de oxigênio.
Temperatura de fusão da	A temperatura de fusão das cinzas

cinza	deve ser alta em gaseificadores Lurgi <i>dry-ash</i> .
Viscosidade	Em gaseificadores BGL que operam com escória a viscosidade ótima deve ser inferior a 5 Pa.S.

Fonte: Elaborada pela autora com base em Collot (2006)

4 RESULTADOS

As cinco amostras de carvão foram caracterizadas com o objetivo de identificar dentre os três tipos de gaseificadores comercialmente disponíveis, o tipo de gaseificador ao qual o carvão nacional melhor se adequa, conforme critérios relacionados no item 3.7.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

4.1.1 Análise petrográfica

Os valores do poder refletor da vitrinita são apresentados na Tabela 4.1 a qual demonstra que todas as amostras ROM apresentam o mesmo *rank* ou grau de carbonificação, independentemente da jazida e camada, correspondendo ao *rank* sub-betuminoso A, de baixo *rank*, conforme classificação da ASTM. Os valores médios da reflectância da vitrinita variaram entre 0,528 e 0,632 Rr %.

Tabela 4.1 – Resultados da reflectância da vitrinita (Rrandom %).

Amostra	Jazida	Tipo	Mínimo	Máximo	V. M. I	ASTMRank
PG-11	Cambuí	ROM	0,413	0,845	0,558	Sub. A ²
PG-12	Butiá-leste	ROM	0,343	0,940	0,579	Sub. A
PG-13	Charqueadas	Furo de sonda	0,315	0,706	0,528	Sub. A
PG-14	Sul catarinense	ROM	0,432	0,895	0,632	Sub. A
PG-15	Sul catarinense	Beneficiada	0,417	1,174	0,765	HVB B ³

¹ Valor médio. ² Sub-betuminoso A. ³ Betuminoso alto volátil B.

Fonte: Elaborada pela autora com base em Collot (2006)

A amostra da camada Bonito beneficiada, PG-15, apresentou o maior valor para a refletância mínima, máxima e média, 0,417, 1,174 e 0,765, respectivamente, correspondendo ao *rank* betuminoso alto volátil B, conforme classificação ASTM, portanto um carvão de alto *rank*. A área aonde a amostra da camada Bonito foi amostrada possui cobertura do maciço rochoso de até 240 m e ocorre a presença de diques de diabásio que cortam e/ou estão próximos às camadas de carvão. Os altos valores de refletância da vitrinita encontrados podem estar relacionados a alterações térmicas ocasionadas pela presença dos diques.

A composição petrográfica em termos de macerais e matéria mineral é apresentada na Tabela 4.2, e permite concluir que a matéria orgânica das amostras PG-11 e PG-13 é dominada pelos macerais do grupo vitrinita, já as amostras PG-12 e PG-14 têm a matéria orgânica composta pelos grupos vitrinita e inertinita em valores semelhantes. Os macerais que predominam na amostra PG-15 pertencem ao grupo inertinita e vitrinita, nesta ordem. Os resultados indicam que as amostras pertencentes ao *rank* sub-betuminoso A são mais reativas do que a amostra pertencente ao *rank* betuminoso alto volátil B, devido ao maior percentual de vitrinita.

Tabela 4.2 – Resultados da análise de macerais.

Macerais	PG-11	PG-12	PG-13	PG-14	PG-15
Colotelinita	11,6	4,8	24,4	8,2	7,8
Desmocolinita	20,0	15,4	15,4	12,4	22,8
Vitrodetrinita	3,4	2,8	2,8	2,6	5,2
Vitrinita Total	35,0	23,0	42,6	23,2	35,8
Cutinita	1,0	0,0	0,4	0,0	0,0
Esporinita	7,2	7,6	4,2	2,2	2,8
Resinita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Liptodetrinita	0,6	2,2	1,2	0,4	0,6
Liptinita Total	8,8	9,8	5,8	2,6	3,4
Fusinita	0,8	1,6	1,4	1,2	0,6
Semifusinita	13,2	9,4	15,8	14,4	28,6
Inertodetrinita	3,8	10,8	6,0	6,4	10,0
Micrinita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Macrinita	0,4	0,0	0,2	0,0	0,4
Secretinita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Funginita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Inertinita					
Total	18,2	21,8	23,4	22,0	39,6
Carbonato	0,0	0,0	0,6	1,8	0,6
Argilomineral	31,4	34,6	25,0	37,0	15,8
Pirita	2,6	6,0	0,2	8,8	1,4
Quartzo	4,0	4,8	2,4	4,6	3,4
Matéria					
Mineral Total	38,0	45,4	28,2	52,2	21,2

Fonte: Elaborada pela autora.

O conteúdo de matéria mineral é representado pela ampla predominância de argila, atingindo 88 % da matéria mineral total na amostra PG-13. A influência do beneficiamento pode ser avaliada comparando os resultados das amostras PG-14 e PG-15, a matéria orgânica aumentou em 164,85 %, enquanto a matéria mineral total reduziu em aproximadamente 60 %, com a redução da argila em percentual semelhante, e redução da pirita em 84 %.

A associação de macerais é caracterizada pelo predomínio de microlitotipos monomacerais do tipo vitrita, variando de 6,6 a 27 %, e inertita, entre 5,4 a 15,6 %, e ausência de liptita. A composição dos minerais apresenta predomínio de rocha, pirita e carbominerita.

Tabela 4.3 – Resultados da análise de microlitotipos.

Microlitotipos	PG-11	PG-12	PG-13	PG-14	PG-15
Vitrita	13,2	6,6	27,0	9,4	8,6
Liptita	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
Inertita	5,4	5,8	10,0	6,6	15,6
Clarita	4,8	1,8	2,0	0,8	1,0
Durita	1,6	3,8	1,2	1,6	1,2
Vitrinertita	4,2	6,4	3,6	4,2	10,6
Duroclarita	21,8	4,6	2,0	2,4	0,8
Vitrinertoliptita	0,6	1,6	0,6	0,0	0,0
Clarodurita	3,2	0,8	0,6	1,4	0,4
Carbopirita	0,4	0	0,2	0,2	0,8
Carbominerita	6,0	23,2	27,4	21,6	44,2
Pirita	2,6	6,0	0,0	8,2	1,0
Rocha	36,0	39,2	25,4	43,6	15,8

Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.2 Propriedades mecânicas

Os resultados do ensaio de determinação do índice de moabilidade (HGI) são apresentados na Tabela 4.4. O resultado não possui unidade de medida, pois é obtido por comparação com amostras padrão.

Tabela 4.4 – Resultados da determinação do índice de moabilidade.

Amostra	Jazida	Tipo	Valor HGI
PG-11	Cambuí	ROM	84
PG-12	Butiá-leste	ROM	60
PG-13	Charqueadas	Furo de sonda	64
PG-14	Sul catarinense	ROM	64
PG-15	Sul catarinense	Beneficiada	58

Fonte: Elaborada pela autora.

O HGI indica a dificuldade de cominuição dos carvões, resultando em aumento do consumo de energia necessária no processo de moagem, e pode ser relacionado ao *rank* dos carvões. Carvões de baixo *rank* apresentam altos valores de HGI (baixa dureza), enquanto que carvões de alto *rank* apresentam baixos valores de HGI (alta dureza). As amostras PG-12, PG-13, PG-14 e PG-15 apresentam maior resistência a cominuição, sendo respectivamente 60; 64; 64 e 58.

Analisando os resultados das amostras PG-14 e PG15, pode-se concluir que o beneficiamento aplicado à amostra da jazida sul catarinense aumenta a dificuldade de redução granulométrica, ou seja, a dureza. A amostra PG-11 da jazida de Cambuí apresenta média dificuldade de moagem, com valores pouco abaixo de 90. Esses valores são considerados altos, mas são condizentes com as variações observadas no *rank*, uma vez que o HGI é maior para carvões de menor *rank*, como observado por Speight (2005) e Suárez-Ruiz; Crelling (2008), conferindo facilidade de moagem para esses carvões.

4.1.3 Propriedades químicas

A Tabela 4.5 apresenta os resultados das análises imediatas, cinzas, carbono fixo, umidade e matéria volátil, expressos em percentual (%) em b. s. e da análise elementar.

Tabela 4.5 – Resultados das análises imediatas.

Amostra	Jazida	Tipo	CZ ¹	M.V. ₂	C. F. ₃	U.H. ₄
PG-11	Cambuí	ROM	63,73	14,52	21,75	1,65
PG-12	Butiá-leste	ROM	52,12	20,92	26,96	2,41
PG-13	Charqueadas	Furo de sonda	48,63	22,29	29,08	1,10
PG-14	Sul catarinense	ROM	58,42	15,94	25,64	1,10
PG-15	Sul catarinense	Beneficiado	44,95	15,92	39,13	1,08

¹ Cinzas. ² Matéria volátil. ³ Carbono fixo. ⁴ Umidade de higroscopia.

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a classificação internacional, as amostras com teores de cinza acima de 50% são classificadas como rocha carbonosa. Portanto, as amostras PG-11, PG-12 e PG-14 são rochas carbonosas (UM-ECE, 1998).

A amostra que apresentou o maior teor de cinzas foi a PG-11, com 63,73% e a PG-15, beneficiada, apresentou o menor teor 44,95%. Cabe destacar que o segundo menor conteúdo é de cinzas, 48,63% é de uma amostra sem beneficiamento, a qual possui o maior conteúdo de matéria volátil 22,29%.

A composição elementar das amostras é apresentada na Tabela 4.6, em percentual (%).

Tabela 4.6 – Resultados da análise elementar.

Amostra	Jazida	Tipo	C¹	H²	N³	O⁴	ST⁵	SS⁶	SP⁷	SO⁸
PG-11	Cambuú	ROM	24,29	2,15	0,58	3,68	5,37	0,07	4,96	0,34
PG-12	Butiá-leste	ROM	31,53	2,38	0,56	10,05	3,36	0,08	3,04	0,24
PG-13	Charqueadas	Furo de sonda	38,64	3,10	0,82	7,72	1,09	0,04	0,61	0,44
PG-14	Sul catarinense	ROM	30,97	2,40	0,66	3,04	4,52	0,01	3,86	0,65
PG-15	Sul catarinense	Beneficiado	47,50	2,96	0,92	1,39	2,29	0,00	1,60	0,69

¹ Carbono. ² Hidrogênio. ³ Nitrogênio. ⁴ Oxigênio. ⁵ Enxofre total. ⁶ Enxofre sulfático. ⁷ Enxofre piritico. ⁸ Enxofre orgânico.
 Fonte: Elaborada pela autora.

A PG-15, única amostra beneficiada, apresentou a maior concentração de carbono e a menor de oxigênio. Quando comparados os resultados da PG-15 com os resultados da PG-14, amostra sem beneficiamento. Destaca-se também a redução do teor de enxofre, principalmente, na forma pirítica na amostra beneficiada. Dentre as amostras ROM cabe destacar o baixo teor de carbono da PG-11, 24,29%, o alto teor de oxigênio, 10,05 % da PG-12 e o alto teor de enxofre da PG-11, 5,37 %.

Os teores de hidrogênio das amostras estudadas apresentaram pouca variação, sendo o menor valor igual a 2,15 % e o maior valor 3,10 %.

As concentrações de nitrogênio também variaram pouco entre os resultados das amostras, entre 0,52 % a 0,92 %. O nitrogênio ocorre combinado com a estrutura química do carvão e, durante o processo de gaseificação pode formar NH_3 e HCN , impactando negativamente as emissões atmosféricas, o sistema de limpeza de gases, causando envenenamento de catalisadores, etc.

Os teores de enxofre total nas amostras variaram de 1,09 a 5,37 %, das amostras PG-13 e PG-11, respectivamente. Todas as amostras apresentaram a maior quantidade de enxofre na forma pirítica, indicando a possibilidade de redução dessas quantidades por meio de beneficiamento nas amostras ROM e, por consequência, a formação de H_2S e COS , contaminantes do gás.

4.1.4 Propriedades térmicas

O poder calorífico superior e inferior das amostras em estudo é apresentado na Tabela 4.7, e deixa evidente o maior poder calorífico da amostra PG-15, corroborando com os resultados das análises imediatas e elementar. A PG-15 possui o maior conteúdo de carbono fixo e elementar, e o menor teor de cinzas e de umidade, dentre as amostras comparadas.

Tabela 4.7 – Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI).

Amostra	Jazida	Tipo	PCS		PCI	
			kcal/kg	MJ/kg	kcal/kg	MJ/kg
PG-11	Cambuí	ROM	2614	10,95	2497,90	10,47
PG-12	Butiá-leste	ROM	2867	12,02	2738,48	11,47
PG-13	Charqueadas	Furo de sonda	3616	15,15	3448,38	14,45
PG-14	Sul catarinense	ROM	3343	14,00	3213,61	13,47
PG-15	Sul catarinense	Beneficiado	4546	19,05	4386,41	18,38

Fonte: Elaborada pela autora.

Destaca-se o poder calorífico da amostra PG-13, o segundo maior dentre o conjunto de valores em análise, mesmo sendo uma amostra sem beneficiamento.

A variação entre os valores de poder calorífico superior e inferior não é significativa, pois a umidade das amostras é inferior a 2,5%.

Os valores obtidos na determinação do índice de livre inchamento (FSI) são apresentados na Tabela 4.8. O resultado não possui unidade de medida, pois é obtido por comparação de tamanho e perfil com uma escala definida.

Tabela 4.8 – Resultados da determinação do índice de livre inchamento (FSI).

Amostra	Jazida	Tipo	Valor FSI
PG-11	Cambuí	ROM	0
PG-12	Butiá-leste	ROM	0
PG-13	Charqueadas	Furo de sonda	0
PG-14	Sul catarinense	ROM	0,5
PG-15	Sul catarinense	Beneficiado	1,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Segundo Speight (2005), todas as amostras podem ser classificadas como sendo de baixo poder aglomerante, pois as amostras ROM e beneficiada da jazida Sul Catarinense, foram as que apresentaram os maiores valores, 0,5 e 1,0, respectivamente. Carvões com valor de índice de livre inchamento inferior a 2½ apresentam baixo poder aglomerante.

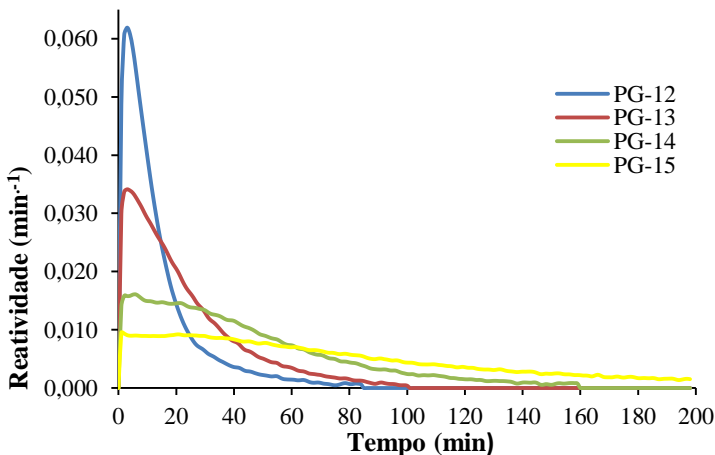
4.1.4.1 Ensaio de reatividade e conversão em atmosfera de CO₂

Não foi determinada a reatividade e a conversão da amostra PG-11 devido à contaminação no processo de preparação da amostra.

A reatividade máxima (R_{máx}) do *char* das amostras PG-12, PG-13, PG-14 e PG-15 com granulometria de 0,25 mm, a 950 °C e pressão atmosférica é apresentada na Figura 4.1, e na Figura 4.2 na temperatura de 1050 °C. Como esperado, as amostras de carvão de baixo *rank* apresentam maior reatividade. Em seus experimentos, Collazzo (2013) identificou que 100 % da massa de carbono do *char* da amostra da jazida leão-butiá foi consumida em menos de 80 min, o que é

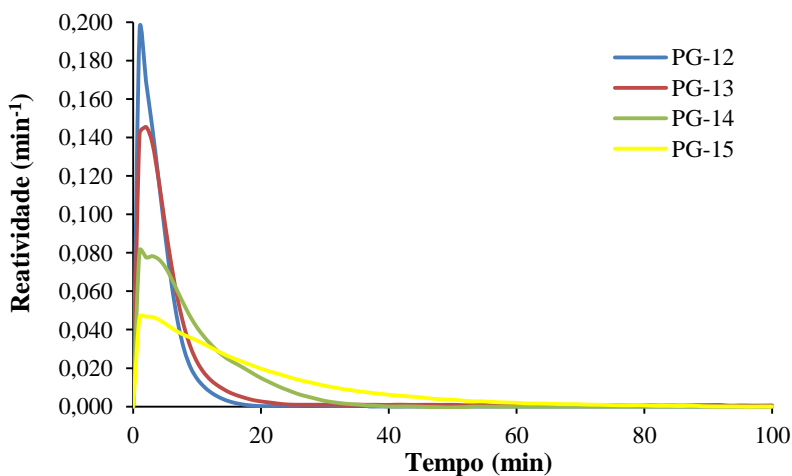
coerente com os resultados da Figura 4.1, na qual todo o carbono do *char* da amostra PG-12, jazida butiá-leste, reagiu em torno de 80 min.

Figura 4.1 – Reatividade do *char* das diferentes amostras a 950 °C.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.2 – Reatividade do *char* das diferentes amostras a 1050 °C.



Fonte: Elaborada pela autora.

Todas as amostras analisadas apresentam o mesmo perfil de reatividade ao CO₂ e aumento da reatividade com o aumento da temperatura de operação, Figura 4.1 e, com a PG-12 apresentando o maior R_{máx} e a PG-15 a menor reatividade.

A Tabela 4.9 apresenta que, com o aumento da temperatura, a reatividade aumenta, porém, o tempo em que as amostras permanecem reativas reduz significativamente. Para a amostra com menor reatividade, PG-15, o tempo em que esteve reativa reduziu em 70 %.

Os resultados das Figuras Figura 4.1 e, e Tabela 4.9 permitem concluir que os carvões de baixo *rank* apresentaram maior reatividade do que carvões de alto *rank*, corroborando com os resultados de Collazzo (2013).

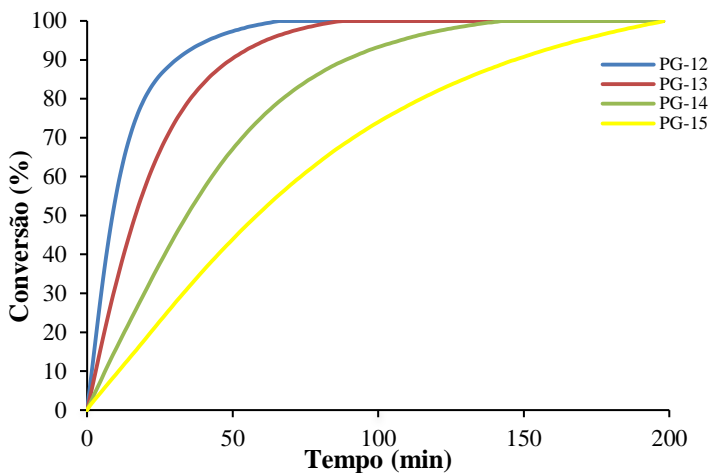
Tabela 4.9 – Comparação da R_{máx} do C em atmosfera de CO₂, a 950 °C e 1050 °C, 1 atm.

Amostra	R _{MÁX} (min ⁻¹)	
	950 °C	1050 °C
PG-12	0,062	0,20
PG-13	0,035	0,15
PG-14	0,015	0,08
PG-15	0,010	0,05

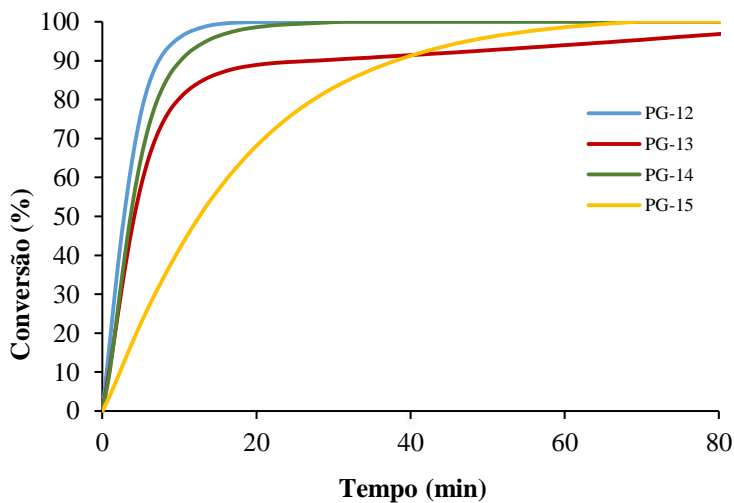
Fonte: Elaborada pela autora.

Essa variação representa uma maior reatividade por um período da reação, porém ao longo do tempo a reatividade diminuiu e a conversão mostra-se bastante simétrica com pouca variação entre as amostras. Essa variação deve-se as diferenças na composição dos carvões, principalmente na composição dos macerais.

Conforme pode ser observado nos gráficos das Figura 4.3 e Figura 4.4, todas as amostras apresentaram redução do tempo para a conversão de 100 % do carbono com o aumento da temperatura.

Figura 4.3 – Conversão do *char* das diferentes amostras a 950 °C.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.4 – Conversão do *char* das diferentes amostras a 1050 °C.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 4.4 podemos observar que a amostra PG-13 apresentou menor conversão do que a amostra PG-14, em oposição ao gráfico da Figura 4.3, mesmo com maior reatividade. O comportamento da PG-13 pode ser justificado pela menor concentração de pirita, pois o ferro é um dos catalisadores das reações. Comparando o comportamento da conversão da amostra PG-13 com o comportamento da PG-15, amostra beneficiada da amostra PG-14, a conversão foi maior mesmo com quantidade de pirita bem inferior, porém a amostra PG-15 possui 69 % do maceral inertinita, Tabela 4.2, caracterizando oxidação de parte da matéria orgânica antes da deposição em ambiente pantanoso.

4.1.5 Propriedades da cinza

A composição das cinzas em termos de elementos maiores é mostrada na, os resultados são expressos em percentual de óxidos, livre de cinza, base calcinada e normalizada em 100 %.

Os resultados dos elementos maiores mostram o predomínio de SiO_2 e Al_2O_3 , em todas as amostras, cujo somatório varia de 27,13 % a 46,63 %.

Os teores de Fe_2O_3 por sua vez variaram de 2,70 % (PG-13) a 5,15% (PG-11). Comparando os valores de Fe_2O_3 nas amostras PG-14 (ROM) e PG-15 (beneficiada), observamos a redução do teor de Fe_2O_3 como resultado do beneficiamento.

Os demais óxidos contribuem para a composição das cinzas do carvão, porém, em percentuais menores, poucos destes atingiram o percentual de 2 % nas amostras analisadas. Destacamos os teores de potássio nas amostras PG-14 e PG-15, superiores em mais de 42 % ao valor mais alto dentre os resultados das demais amostras. O potássio atua como catalisador e aumenta a reatividade do *char*, principalmente em condições redutoras com vapor.

Tabela 4.10 – Composição química das cinzas (elementos maiores).

Elementos	PG-11	PG-12	PG-13	PG-14	PG-15
SiO ₂	21,51	29,06	33,70	24,86	35,23
Al ₂ O ₃	5,62	12,26	10,48	7,86	11,40
TiO ₂	0,31	0,55	0,52	0,35	0,53
Fe ₂ O ₃	5,15	3,63	2,70	4,45	3,28
CaO	0,68	0,53	1,00	0,78	0,69
MgO	0,40	0,23	0,32	0,35	0,48
Na ₂ O	0,49	0,10	0,33	0,30	0,44
K ₂ O	0,91	0,78	0,81	1,30	1,97
SO ₃	1,02	0,63	1,43	1,21	0,94
P ₂ O ₅	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 4.11 apresenta a composição das cinzas em termos de elementos traços, expressos em ppm (partes por milhão).

Todas as amostras apresentam-se enriquecidas com zircônio. A concentração de cloro nas amostras PG-13, PG-14 e PG-15 está entre as cinco maiores concentrações dos elementos traços, variando de 65,50 a 280 ppm.

A concentração de mercúrio variou de 0,192 a 0,363 ppm em todas as amostras.

Destaca-se o teor de arsênio na amostra PG-11 igual a 237,12 ppm, 17 vezes superior ao segundo maior resultado.

Tabela 4.11 – Composição química cinzas (elementos traços).

Elementos	PG-11	PG-12	PG-13	PG-14	PG-15
Zr	165,10	122,90	112,90	149,60	145,30
Mn	258	38,40	116,60	105,60	108,80
B	-	155,50	126,70	101,70	101,50
Cl	90,00	65,50	280	67,00	73,00
V	91,70	84,90	64,40	74,60	71,80
Ge	108,38	53,90	38,08	45,56	44,79
Ba	156,80	80,30	64,30	43,80	39,80
Zn	785,90	34,00	128,20	37,20	32,60
Li	57,37	93,84	43,07	29,13	29,15
Cr	69,10	41,90	39,30	33,10	28,30
Sr	42,55	46,42	34,15	27,86	25,45
Pb	2,72	32,88	30,43	19,05	19,51
Cu	22,10	19,20	17,70	19,30	19,10
Nb	146,57	21,50	15,90	19,40	18,50
Ni	0,89	21,40	23,90	15,50	14,80
Th	27,40	14,20	10,00	9,00	9,40
Co	14,30	11,00	10	9,10	9,30
As	237,12	14,04	16,34	7,98	8,42
Ga	7,40	7,80	5,80	5,80	5,60
Cs	5,60	3,54	1,40	3,60	3,56
Be	3,53	9,39	4,20	3,39	3,39
Se	5,06	4,15	2,32	2,60	2,95
Sn	42,55	3,97	2,85	2,86	2,88
U	55,99	2,86	3,46	2,09	2,24
Mo	34,20	2,50	3,00	3,00	1,40
Tl	5,06	1,90	1,19	1,19	1,19
Y	3,89	3,18	6,22	0,93	1,09
Cd	6,70	1,00	1,30	0,54	0,84
Sc	< 0,14	0,85	1,50	0,80	0,67
Sb	0,81	1,08	1,26	0,51	0,50
Bi	< 0,30	0,42	< 0,30	< 0,30	< 0,30
Hg	0,363	0,214	0,247	0,192	0,256
Te	2,06	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 4.12 – Composição químico-mineralógica das cinzas.

Composto/Fórmula Química	PG-11	PG-12	PG-13	PG-14	PG-15
Hematita/ Fe_2O_3	P ¹	P	P	P	P
Microclínio/ $KAlSi_3O_8$	P	P	PP ²	P	P
Muscovita/ $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	P	P	PP	P	P
Gipso/Anidrita/ $CaSO_4$	P	P	P	P	P
Quartzo/ SiO_2	P	P	P	P	P
Plagioclásio/Albita, oligoclásio, andesina, labradorita, bitownita, anortita	P	A ³	A	PP	A
Fase amorfa	PP	PP	PP	PP	PP

¹ Presença. ² Possível presença. ³ Ausência.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados semiquantitativos da análise químico-mineralógica, cujos dados corroboram a análise química de elementos maiores Tabela 4.10.

Os resultados do ensaio de fusibilidade das cinzas são apresentados na Tabela 4.13 por meio dos valores das temperaturas de deformação, esfera, semiesfera e fusão, expressos em graus Celsius.

Tabela 4.13 – Resultados ensaio de fusibilidade das cinzas.

Amostra	Jazida	Tipo	Temperatura (°C)			
			Def. ¹	Esf. ²	Semies. ³	Fusão ⁴
PG-11	Cambuú	ROM	1259	1331	1362	1392
PG-12	Butiá-leste	ROM	1495	1530	1546	1569
PG-13	Charqueadas	Furo de sonda	1392	1465	1489	1518
PG-14	Sul catarinense	ROM	1289	1380	1400	1444
PG-15	Sul catarinense	Beneficiado	1322	1435	1464	1504

¹ Temperatura de deformação. ² Temperatura de esfera. ³ Temperatura de semiesfera. ⁴ Temperatura de fusão.

Fonte: Elaborada pela autora.

As cinzas remanescentes da combustão do carvão são compostas por uma mistura de fases cristalinas e amorfas, com o ponto de fusão indefinido. A parcela inorgânica do carvão é caracterizada por agregar em sua composição uma grande diversidade de óxidos, entres eles SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , K_2O e Na_2O . A previsão do comportamento da fusibilidade das cinzas somente através da composição química é considerada inadequada, pois a estrutura cristalina dos óxidos interfere no comportamento térmico das cinzas. As principais fases minerais encontradas nas cinzas de carvão são: quartzo, argilominerais, feldspatos, silicatos, hematita e anidrita.

Temperaturas de fusibilidade mais baixas estão relacionadas a proporções crescentes de minerais fluxantes, tais como sulfatos, silicatos e minerais óxidos como anidrita, plagioclásio ácido, feldspato alcalino, silicato de cálcio e hematita. Elevadas temperaturas de fusibilidade são resultado de baixas concentrações de minerais fluxantes e grandes concentrações de minerais refratários tais como quartzo, caulinita e rutilo.

De acordo com a Tabela 4.13ba PG-11 apresentou as menores temperatura de deformação (1259 °C), temperatura de esfera (1331 °C), temperatura de semiesfera (1362 °C) e temperatura de fusão (1392 °C) corroborando com os resultados da análise químico-mineralógica (Tabela 4.12). As temperaturas de deformação, esfera, semiesfera e fusão mais elevadas são da amostra PG-12, analisando os dados em conjunto com a (Tabela 4.12), podemos observar a presença de minerais refratários como o quartzo.

Outro fato relevante é a diferença entre as temperaturas das amostras PG-14 e PG-15, ROM e beneficiada, respectivamente, da mesma camada. A amostra beneficiada apresenta temperaturas de deformação, esfera, semiesfera e fusão superiores às temperaturas da amostra ROM. Este fato deve-se à redução do teor de ferro na amostra quando esta passa pelo processo de beneficiamento como se pode observar na Tabela 4.10, o teor de ferro encontrado na amostra PG-14 é 25% a mais do que a quantidade da amostra PG-15. Por outro lado, a composição mineralógica do carvão Bonito tem como principal constituinte a presença de argila e pirita (FeS_2). A pirita representa a maior fonte de ferro nas cinzas do carvão.

4.2 AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DOS CARVÕES NACIONAIS AOS TIPOS DE GASEIFICADORES

A avaliação da adequação dos carvões nacionais aos três principais tipos de gaseificadores comerciais tem como base os resultados das amostras das jazidas nacionais apresentados no item 4.1 e os critérios definidos no item 3.7.

Segundo Vamvuka (1999) e Shadle (2017) os carvões de baixo *rank* são mais adequados aos processos de gaseificação comercialmente disponíveis, quando comparados com os carvões betuminosos, pois são mais reativos. As amostras PG-11, PG-12, PG-13 e PG-14 são carvões sub-betuminosos e, portanto de baixo *rank*. Os voláteis provenientes de carvões de baixo *rank* contêm alcatrões de baixo peso molecular, e possuem um ou dois anéis aromáticos, com uma grande variedade de heteroátomos, resultando em *chars* mais porosos e menos estáveis, com altas reatividades de gaseificação. O *char* de carvões betuminosos apresenta menor densidade e alta porosidade, porém é menos reativo do que os carvões de baixo *rank*.

O oxigênio e a umidade no carvão diluem o gás, requerendo maior quantidade de carvão, aumentando a quantidade de agente oxidante e de produto gasoso. A amostra com menor teor de oxigênio e de umidade é a PG-15, e a amostra com maior quantidade de oxigênio e de umidade é a PG-13. Comparando com a amostra PG-14, mesma camada sem beneficiamento, houve redução de 50% na quantidade de oxigênio.

Segundo Speight (2015), carvões com FSI igual a 0 não apresentam propriedades aglomerantes, e valores entre 1 - 2 são fracamente aglomerantes. Portanto, todas as amostras analisadas não apresentam propriedades aglomerantes, com exceção da PG-15 que possui propriedades fracamente aglomerantes.

As amostras analisadas apresentaram diferentes teores de enxofre, porém as quantidades não são impeditivas para a utilização em processos de gaseificação, todavia os custos de remoção de compostos de enxofre do gás podem reduzir a viabilidade econômica de implantação de unidades comerciais.

As amostras analisadas possuem em sua composição química (Tabela 4.10) entre os cinco elementos com maiores concentrações o sódio, potássio, cálcio e ferro, todos com propriedades catalíticas, ou seja, podem contribuir com o aumento da reatividade do *char*. Todavia o

cálcio e/ou ferro, na composição da matéria mineral, causam corrosão ao revestimento refratário de carbetos de silício.

4.2.1 Gaseificador de fluxo de arraste

Os gaseificadores de fluxo de arraste operam com temperatura e pressão altas, portanto as cinzas são removidas como escória. A forma de alimentação do carvão mais comumente utilizada é em forma de lama (*slurry*).

Considerando os dados apresentados na Tabela 4.14 podemos concluir que a amostra PG-11 atende o critério de moabilidade (HGI), quanto à reatividade as amostras classificadas como sub-betuminosas (baixo *rank*) atendem as condições, quanto os aspectos relacionados a cinza nenhuma das amostras atende, pois o menor teor de cinza é de 44,95 %, todavia unidades comerciais operam com no máximo 20 %, apesar de estudos relatarem a possibilidade de operação com valores em torno de 40 %. Porém o critério que mais impacta é a temperatura de fusibilidade da cinza acima de 1400 °C.

Segundo Collot (2002), as unidades de gaseificação Babcock Borsig Power (BBP), atualmente conhecida como NOELL, com capacidades de 5 e 10 MW, instaladas no centro *BBP Research and Development*, realizaram testes para determinar condições ótimas de preparação e gaseificação de carvões cujo teor de cinzas variou de 3 a 44,10 %. Porém até 2002, nenhuma unidade de gaseificação de carvão com a tecnologia da BBP estava em operação. Segundo a base de dados *Worldwide Gasification Database* (2016) não há nenhum projeto em andamento com essa tecnologia.

Tabela 4.14 – Avaliação das amostras de carvão - fluxo de arraste.

Critério	Avaliação
Moabilidade (HGI), formação de suspensão (<i>Slurryability</i>)	A amostra com maior HGI foi a PG-11, as demais amostras apresentaram resultados semelhantes, porém há que se considerar que valores de HGI mais adequados são próximos a 100, facilitando a cominuição e reduzindo os custos de energia nesta etapa. Carvões com menor HGI tendem a formar suspensões com maior concentração de sólidos, aumentando a eficiência.
Reatividade	Os carvões pertencem ao <i>rank</i> sub-betuminoso, com exceção da amostra PG-15, classificada como betuminoso alto volátil B, adicionalmente os resultados de reatividade ao CO ₂ , demonstram que a amostra PG-12 apresenta a maior reatividade. Todavia estudos devem ser desenvolvidos a fim de verificar a conversão obtida, considerando que o tempo de residência da partícula neste tipo de reator é de 1 – 10 s. A amostra com menor reatividade é a PG-15.
Teor, composição química temperatura de fusão da cinza	A amostra com menor teor de cinza é a PG-15, com as maiores quantidades de silício, alumínio e potássio dentre todas as amostras. A amostra PG-13 apresenta o segundo menor teor de cinza, é a segunda amostra mais reativa ao CO ₂ . Somente a PG-11 apresenta temperatura de fusão abaixo de 1.400 °C, portanto as demais amostras tem alto ponto de fusão, necessitando a adição de fluxantes, e aumentando a quantidade de matéria mineral no reator.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.2 Gaseificador de leito fluidizado

Conforme avaliação das amostras de carvão apresentados na Tabela 4.15 todas as amostras atendem os critérios de propriedades aglomerantes, teor de enxofre e temperatura de fusão da cinza, conforme

comentado. Todavia, acredita-se que a presença de pirita e de silicato de sódio está entre as causas de aglomeração do leito.

Os resultados de reatividade do carbono com CO₂ demonstram que os carvões de baixo *rank* têm comportamento conforme literatura quer seja, apresentam maior reatividade do que carvões de alto *rank*. Este trabalho não apresenta resultados de reatividade do carbono com vapor, a qual define se o carvão é reativo suficiente para ser gaseificado em gaseificador de leito fluidizado, impedindo a definição de adequação das amostras a este reator.

Tabela 4.15– Avaliação das amostras de carvão – leito fluidizado.

Critério	Avaliação
Reatividade	Segundo Collot (2002), a taxa da reação carbono-vapor, reação endotérmica, é a que determina se um carvão é ou não suficientemente reativo para a gasificação de leito fluidizado, porém este parâmetro não foi determinado para as amostras analisadas. Todas as amostras pertencem ao <i>rank</i> sub-betuminoso, com exceção da amostra PG-15, classificada como betuminoso alto volátil B. Adicionalmente os resultados de reatividade ao CO ₂ demonstram que a amostra PG-12 apresenta a maior reatividade. O tempo de residência é de 5 – 50 s, permitindo o uso de carvões com menor reatividade. Reatores com recirculação de material, como leito fluidizado circulante e de transporte aumentam o tempo de residência da partícula e por consequência a conversão do carbono.
<i>Free Swelling Index</i> (FSI)	Nenhuma das amostras apresentou a propriedades aglomerantes, portanto todas são adequadas a reatores de leito fluidizado circulante.
Composição e temperatura de fusão da cinza	A quantidade de cinza não tem impacto significativo sobre a operação e a eficiência a frio do sistema, nos casos em

que a cinza é removida a seco. As amostras PG-13 e PG-14 apresentam as maiores concentrações de pirita, podendo causar aglomeração do leito. A temperatura de operação de gaseificadores de leito fluidizado é de 950 – 1100 °C, e a temperatura de fusão mais baixa encontrada para as amostras foi de 1392 °C.

Teor de enxofre

A amostra com menor teor de enxofre é a PG-13, seguida da amostra PG-15. As demais amostras apresentam concentrações acima de 3 %.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.3 Gaseificador de leito fixo ou movente

O principal requisito de gaseificadores de leito fixo ou movente é boa permeabilidade ao leito, o índice de moabilidade (HGI) e o FSI são baixos, indicando que a redução granulométrica é mais difícil e que não possui propriedades aglomerantes. O terceiro critério é a temperatura de fusão da cinza, todas as amostras apresentam temperatura de fusão bem acima da temperatura de operação 1000 °C.

Canais preferenciais do agente oxidante podem desencadear pontos de aglomeração, elevando a temperatura do leito, queda de pressão e instabilidade na composição do gás de saída de gás. A Tabela 4.16 sumariza a avaliação da adequação dos carvões à gaseificadores de leito fixo.

Tabela 4.16 – Avaliação das amostras de carvão – leito fixo ou movente.

Critério	Avaliação
Moabilidade (HGI)	Todas as amostras apresentaram resultados semelhantes próximos a 44, indicando que são mais difíceis de cominuir, o que reduz a formação de finos no processo.
Propriedades aglomerantes (FSI)	Nenhuma das amostras apresentou a propriedades aglomerantes, portanto todas são adequadas à reatores de leito fixo.
Temperatura de fusão da cinza	A temperatura de operação de gaseificadores de leito fixo é de aproximadamente 1000 °C, e a temperatura de fusão mais baixa encontrada para as amostras foi de 1392 °C, indicando que são adequados para reatores operando com <i>dry-ash</i> .

Fonte: Elaborada pela autora.

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho é a avaliação tecnológica da viabilidade de gaseificação de carvão nacional considerando as propriedades físicas, químicas e petrográficas, com base na caracterização de cinco amostras, provenientes de quatro jazidas diferentes. Para a jazida Sul catarinense foram coletadas duas amostras, uma bruta e outra beneficiada, com o objetivo de avaliar o impacto do beneficiamento.

Todas as amostras brutas foram classificadas como pertencente ao *rank* sub-betuminoso A, ou seja, são consideradas de baixo *rank*. A amostra PG-15, beneficiada, foi classificada como betuminoso alto volátil B.

Os resultados das amostras PG-14, bruta, e da PG-15, beneficiada da mesma camada e mina, demonstram que o processo de beneficiamento altera o *rank*, aumentando o percentual de matéria orgânica (vitritina, inertinita, liptinita) e reduzindo a matéria mineral total.

As amostras de carvão foram avaliadas em relação aos critérios estabelecidos para o processo de gaseificação, e os três tipos de gaseificadores disponíveis comercialmente.

O atendimento dos critérios de adequação ao reator de fluxo de arraste pelas amostras estudadas, somente a amostra da jazida de Cambuí atende o critério de moabilidade (HGI), todas as amostras classificadas como carvão sub-betuminoso atendem o critério de reatividade, tomando por base de que os carvões de baixo *rank* são mais reativos. Todavia nenhuma das amostras atende ao critério de teor de cinza, pois todas apresentam percentuais muito acima de 20 %, considerado como limite de operação para este tipo de gaseificador, adicionalmente a temperatura de fusão da cinza está acima de 1400 °C, temperatura considerada alta para gaseificadores que operam com escória.

Os critérios de adequação de carvões ao gaseificador de leito fluidizado, não apresentar propriedades aglomerantes (baixo FSI) e temperatura de fusão da cinza acima da temperatura de operação foram atendidos por todas as amostras. Não é possível concluir a adequação das amostras das jazidas caracterizadas ao gaseificador de leito fluidizado, pois este trabalho não apresenta resultados de reatividade e de conversão da reação do carbono com vapor, porém os resultados dos ensaios de reatividade e conversão da reação do carbono com CO₂

apresentam resultados consistentes com a literatura e são compatíveis com a operação em gaseificadores de leito fluidizado. Reatores de transporte e de leito fluidizado circulante obtêm melhores taxas de conversão, e por consequência, maiores taxas de eficiência a frio, do que gaseificadores de leito fluidizado borbulhante, devido ao aumento do tempo de residência no reator.

As amostras atenderam a todos os critérios de adequação do gaseificador de leito fixo.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da composição da cinza e sobre o material refratário.
- Avaliar a viscosidade e temperatura de viscosidade crítica da cinza.
- Determinar a reatividade de carvões brutos e beneficiados das jazidas brasileiras em atmosfera de CO_2 e de vapor.
- Analisar o impacto da quantidade e composição da cinza de carvões brasileiros sobre a eficiência global de sistemas de gaseificação operando com escória.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D2013-12:** standard practice for preparing coal samples for analysis. Pennsylvania, 2012. 12 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D2492-02:** standard test method for forms of sulfur in coal. Pennsylvania, 2002. 5 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D3172-13:** standard practice for proximate analysis of coal and coke. Pennsylvania, 2013. 2 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D3173-11:** standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke. Pennsylvania, 2011. 4 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D3174-12:** standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal. Pennsylvania, 2012. 6 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D3175-11:** standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke. Pennsylvania, 2011. 6 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D388-15:** classification of coals by rank. Pennsylvania, 2015. 7 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D409-12:** standard test method for grindability of coal by the hardgrove-machine method. Pennsylvania, 2012. 15 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D4239-14:** standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion. Pennsylvania, 2014. 7 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D4326-13**: standard test method for major and minor elements in coal and coke ash by x-ray fluorescence. Pennsylvania, 2013. 4 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D5373-14**: standard test methods for determination of carbon, hydrogen and nitrogen in analysis samples of coal and carbon in analysis samples of coal and coke. Pennsylvania, 2014. 11 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D5865-13**: standard test method for gross calorific value of coal and coke. Pennsylvania, 2013. 19 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **D720-15**: standard test method for free-swelling index of coal. Pennsylvania, 2015. 6 p.

ARIOLI, E. E. Amostragem litológica na prospecção mineral e no mapeamento geológico. Mineropar – Minerais do Paraná S. A., 20p, 2006.

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Brasília, 236p, 2008.

BELL, D. A.; TOWLER, B. F.; FAN, M. **Coal Gasification and its applications**. 1. ed. United States of America: Elsevier, 2011.

BIZZI *et al.* In: CPRM. **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil**. Brasília, 2003, p. 577-601.

CANO, T. In: Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. **Economia mineral do Brasil**. Brasília, 2009. p. 51-69.

COLLAZZO, G. C. **Gaseificação de carvões nacionais com vapor d'água visando a produção de gás de síntese**. 2013. 149 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

COLLOT, A. -G. **Matching gasification technologies to coal properties**. International Journal of Coal Geology, v. 65, p. 191-212, 2006.

COLLOT, A. -G. **Matching gasifiers to coals**. IEA Clean Coal Centre CCC/65. London, UK: 2002. Disponível: < http://bookshop.iea-coal.org/publisher/system/component_viewbymedia.asp?logdocid=80987&MediaId=2>. Acessado em: 17 de mai. 2016.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 51730:2007**: Testing of solid fuels: determination of fusibility of fuel ash. Berlim, 2007. 16 p.

FLUOR ENGINEERS AND CONSTRUCTORS. **Brazil southern cone energy network coal gasification for SNG production and pipeline system: feasibility study**. V. 2. Washington, (D.C.): United States Trade and Development Program and Agency for International Development, Ago. 1982.

GRACE, J. R., AVIDAN, A. A., KNOWLTON, T. M. **Circulating fluidized beds**. Londres: Blackie Academic & Professional, 1997.

HIGMAN, C.; BURGT, M. D. **Gasification**. 2. ed. United States of America: Elsevier, 2008.

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology. 1971. *International handbook of coal petrography*. 2. Ed. Paris, Centre National de La Recherche Scientifique. Supplement.

IEA, 2016, **World energy outlook 2016**. Disponível em <[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)> Acesso em:20 abr. 2017.

International Organization for Standardization. **ISO 7404/3**: Methods for the petrographic analysis of coals – Part 3: Method of determining maceral group composition. Genebra, 2009. 7 p.

International Organization for Standardization. **ISO 7404/5**: Methods for the petrographic analysis of coals – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. Genebra, 2009. 14 p.

KALKREUTH, W. *et al.* **Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil**. International Journal of Coal Geology, v. 84, P. 213 – 236, 2010.

KALKREUTH, W. *et al.* **Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil.** International Journal of Coal Geology, v. 68, P. 79 – 116, 2006.

KOPPE, J.C.; COSTA, J.F.C.L. Mineração - Parte I. In: **FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental.** Porto Alegre: FINEP/CAPES/PADCT/GTM/PUCRS/UFSC/FEPAM. 498 p. Capítulo 1, 2002. 495 p.

LEVANDOWSKI, J. H. **Características petrográficas e geoquímicas das camadas de carvão do poço CBM 001-CL-RS, Jazida Chico Lomã, e sua relação com *coalbed methane* associado.** 2013. 170 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas.** São Paulo: Blucher, 2000.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. **Hydrogen and syngas production and purification technologies.** 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

MILLER, B.G. **Coal Energy Systems.** United States of America, Elsevier, 2005.

MINCHENER, A. Coal gasification for advanced power generation. **Fuel**, v. 84, p. 2222-2235, 2005.

MOLINA, A.; MONDRAGÓN, F. Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. **Fuel**, v. 77, n. 15, p. 1831 - 1839, 1998.

O COMPROMISSO DO BRASIL NO COMBATE ÀS MUDANÇAS CLIMÁTICAS: PRODUÇÃO E USO DE ENERGIA. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro, 97p, 2016. Disponível em: <
<http://www.epe.gov.br/mercado/Documents/NT%20COP21%20iNDC.pdf>> Acesso em: 15 jan. 2017.

PISUPATI, S. V. **Gasification: fundamentals through gasifier types: overview of gasification process.** Pensilvânia (EUA), 2011. Material

expositivo utilizado durante o curso Gasification Technologies Training. Session 1-2 no National Energy Technology Laboratory - NETL.

PLANO NACIONAL DE MINERAÇÃO 2030 (PNM – 2030). Ministério de Minas e Energia. Brasília, v. 1,178p, 2010.

PROPOSED NON - U.S. PROJECTS HAVING COMMERCIAL POTENTIAL. Washington, (D.C.): Department of Energy's (DOE) Office of Fossil Energy (FE) / National Energy Technology Laboratory (NETL) Gasification Database, Jun. 2016. Disponível em: <<https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-plant-databases.>> Acesso em: 15 out. 2016

R&D FOR GASIFIER OPTIMIZATION/PLANT SUPPORTING SYSTEMS: Gasifiers and impact of coal rank and coal properties. Estados Unidos da América: DOE/National Energy Technology Laboratory – NETL. Disponível em: <<https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/coal-rank.>> Acesso em: 17 de mai. de 2016.

ROADMAP TECNOLÓGICO PARA PRODUÇÃO, USO LIMPO E EFICIENTE DO CARVÃO MINERAL NACIONAL: 2012 A 2035. BRASÍLIA: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2012. Disponível em: https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/Carv%C3%A3o_Mi_neral_montado_23.01.2013_8376.pdf/fff3baf5-c776-4524-b5c9-74c08fdc803c?version=1.4.. Acesso em: 20 mar. 2014.

ROBERTS, D. G. Intrinsic reaction kinetics of coal chars with oxygen, carbon dioxide and steam at elevated pressures. 323 p. PhD Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Chemical Engineering, University of Newcastle, 2000.

RODRIGUES, A. F. S. Economia Mineral do Brasil. Brasília/DF: DNPM, 2009. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/>>. Acesso em: 15 out. 2016.

SHADLE, L. J.; BREAUULT, R. W.; BENNET, J. **Gasification Technology**. West Virginia: National Energy Technology Laboratory – NETL. DOI: 10.1007/978-1-4419-7991-9_40. Jan. 2012.

SILVA, O. J. **Caracterização tecnológica de carvões para coqueria**. 2008. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

SOARES, P. S. M.; SANTOS, D. C.; POSSA, M. V. **Carvão brasileiro: Tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 300p.

SPEIGHT, J.G. **Handbook of coal analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.

STACH, E. *et al.* **Stach's textbook of coal petrology**. Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1982.

SUÁREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J.C. **Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization**. United States of America: Elsevier. 2008

SÜFFERT, T.; CAYE, B. R.; DAEMON, R. F. **Projeto carvão bonito gaseificável: Relatório final, v.1**. Porto Alegre: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – Superintendência de Porto Alegre, Nov. 1977.

TANAKA, M. T. **Estudo experimental de briquetes autorredutores e auto-aglomerantes de minério de ferro e carvão fóssil**. 2014. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2014.

THOMAS, L. **Coal Geology**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2002.

TOLMASQUIM, M. T. **Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear**. 1. ed. Rio de Janeiro: EPE, 2016.
Disponível em:

<<http://www.epe.gov.br/Documents/Energia%20Termel%C3%A9trica%20-%20Online%2013maio2016.pdf>> Acesso em: 15 out. 2016.

VAMVUKA, D. **Gasification of coal**. Energy exploration and exploitation, v. 17, p. 515-581, 1999.

WILLIAMS, A. *et al.* **Combustion and gasification of coal: Applied energy technology series.** Nova York: Taylor & Francis, 2000.