CONFORME SOLICITAÇÃO DO AUTOR, ESTA PRODUÇÃO INTELECTUAL POSSUI RESTRIÇÃO DE ACESSO

CAXIAS DO SUL
2018

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E TECNOLOGIAS

GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO DA FRAÇÃO POLIMÉRICA CONTIDA NO REJEITO (FPR) PROVENIENTE DA TRIAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

Ivan Pedro Lazzarotto Machado

Caxias do Sul, 2018.

Ivan Pedro Lazzarotto Machado

GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO DA FRAÇÃO POLIMÉRICA CONTIDA NO REJEITO (FPR) PROVENIENTE DA TRIAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof. Dr. Marcelo Godinho.

Caxias do Sul, 2018.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

M149g Machado, Ivan Pedro Lazzarotto
Gaseificação em leito fluidizado da fração polimérica contida no rejeito(FPR) proveniente da triagem de resíduos sólidos urbanos (RSU) / Ivan Pedro Lazzarotto Machado. – 2018.
xiv, 71 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2018.
Orientação: Marcelo Godinho.

1. Resíduos sólidos. 2. Polímeros. 3. Vapor d'água. 4. Cal. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 628.4

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

Ivan Pedro Lazzarotto Machado

GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO DA FRAÇÃO POLIMÉRICA CONTIDA NO REJEITO (FPR) PROVENIENTE DA TRIAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof. Dr. Marcelo Godinho.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 09 DE AGOSTO DE 2018.

Orientador: _____
Prof. Dr. Marcelo Godinho

Banca Examinadora:

_____
Prof. Dr. Ademir José Zattera
Universidade de Caxias do Sul

_____
Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini
Universidade de Caxias do Sul

_____
Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo.

Agradeço ao amor da minha vida por toda a paciência e compreensão nos momentos que mais precisei, sempre me apoiando e me incentivando, fazendo com que confiasse na minha capacidade. Angela Cristina Schmitz, NEOQAV.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Godinho, que desde a primeira reunião me acolheu como orientando, investindo boa parte de seu tempo a me repassar seu interminável conhecimento e me encorajando frente as dificuldades encontradas ao longo do caminho. Godinho, saiba que além de mestre o levarei como um grande amigo ao longo de minha jornada.

Agradeço ao grande tesouro que conquistei ao longo destes dois anos de trajetória. Janaína Junges e Suelem Ferreira, a amizade de vocês fez com que eu não me sentisse tão sozinho durante a caminhada. Vocês estarão sempre em meu coração.

Agradeço aos melhores amigos que alguém poderia ter, Camila Barcarolo e Roger Castro, que me aguentaram durante dias e noites, entre surtos e pirações. Amigos, vocês foram fundamentais para que esse meu sonho se concretizasse.

Agradeço a bolsista de iniciação científica Gabriela Bassanesi por ter me aturado durante todos os ensaios. Gabi, sem a tua ajuda nada disso seria possível.

Agradeço a Prof. Dra. Aline Dettmer, que me auxiliou, como co-orientadora, nos primeiros passos deste trabalho.

Agradeço a toda a equipe do Laboratório de Energia e Bioprocessos (Lebio) da Universidade de Caxias do Sul, em especial aos colegas Christian Manera e Daniele Perondi.

Agradeço aos colegas de mestrado e aos professores e colaboradores do PGEPROTEC, pelo convívio e pelos momentos de interação, estudos e descontração. Foi muito bom ter conhecido cada um de vocês.

Aos membros da banca, por terem aceito o convite e por contribuírem com este estudo.

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para que as ideias que estavam em minha mente fossem postas em prática e se transformassem nesse trabalho.

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e a Universidade de Caxias do Sul.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS ..... **VII**
LISTA DE FIGURAS ..... **VIII**
NOMENCLATURA ..... **X**
1 INTRODUÇÃO **1**
2 OBJETIVOS **5**
2.1 OBJETIVO GERAL 5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **6**
3.1 PANORAMA DA GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE RESÍDUOS (*WASTE TO ENERGY-WtE*) 6
3.2 TRATAMENTO TÉRMICO 10
3.2.1 Incineração **10**
3.2.2 Pirólise **11**
3.2.3 Gaseificação **12**
3.2.4 Reatores de Gaseificação **15**
3.2.4.1 Reator de Leito Fixo *16*
3.2.4.2 Reator de Leito Fluidizado *18*
3.2.5 Alcatrão (*tar*) **25**
3.2.6 Gás de síntese **28**
3.2.7 Estado da Arte **30**
4 MATERIAIS E MÉTODOS **33**
4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS RSU/FPR 33
4.2 ENSAIOS DE GASEIFICAÇÃO 35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO **38**
5.1 CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA FPR DA TRIAGEM DA COLETA SELETIVA 38
5.2 GASEIFICAÇÃO DA FPR COM VAPOR DE ÁGUA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO 42
5.2.1 Parâmetros do processo de fluidização **42**
5.2.2 Rendimentos do processo de gaseificação **44**
5.2.2.1 Rendimentos totais do processo de gaseificação *44*
5.2.2.2 Rendimentos de gás não condensável *53*
5.2.3 Poder Calorífico **58**
5.2.4 Potencial Energético do processo de gaseificação da FPR com vapor d'água **59**
6 CONCLUSÕES **61**
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS **63**
REFERÊNCIAS **64**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização dos resíduos sólidos contidos no rejeito da triagem. 39
Tabela 2. Resultados (em base seca) das análises imediata e elementar da FPR utilizada nos experimentos de gaseificação. 41
Tabela 3. Resultados da distribuição granulométrica. 42
Tabela 4. Parâmetros de fluidização. 43
Tabela 5. Propriedades do fluido e das partículas. 43
Tabela 6. Rendimentos dos ensaios de gaseificação a vapor d'água da FPR. 46
Tabela 7. Potencial energético do processo de gaseificação da FPR. 60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta interna de energia elétrica por fonte (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2017). 8

Figura 2. Fluxograma esquemático de um sistema de coleta e destinação de RSU. Fonte: do Autor. 9

Figura 3. Esquema de incineração de RSU (Adaptado de: BEYENE; WERKNEH; AMBAYE, 2018)..... 11

Figura 4. Principais etapas da gaseificação de materiais poliméricos (LOPEZ et al., 2018). 13

Figura 5. Fluxograma genérico de reator de gaseificação (Adaptado de: MAHINPEY; GOMEZ, 2016)..... 16

Figura 6. Configuração típica de gaseificadores, onde (a) Ascendente e (b) Contracorrente (BASU, 2010). 17

Figura 7. Regimes de fluidização (Adaptado de: PERRY; GREEN, 2008). 19

Figura 8. Condições de operação e regimes de fluidização (Adaptado de: PASSOS; BARROZO; MUJUMDAR, 2013). 20

Figura 9. Diagrama de Geldart. Adaptado de (PERRY; GREEN, 2008). 22

Figura 10. Processo de gaseificação em leito fluidizado. Adaptado de Leckner (2010). 23

Figura 11. Esquema comparativo entre gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e circulante (Adaptado de: SIKARWAR et al., 2017). 23

Figura 12. Composição típica do alcatrão (Adaptado de: VALDERRAMA et al., 2018). 25

Figura 13. Mecanismo de formação e evolução do alcatrão (Adatpado de: LOPEZ et al., 2018). 26

Figura 14. Produção de alcatrão a partir de diferentes catalisadores (Adaptado de: RAMOS et al., 2018). 28

Figura 15. Esquema simplificado das reações envolvidas na conversão térmica de hidrocarbonetos aromáticos em presença de hidrogênio e vapor (JESS (1996) citado por GUAN et al. (2016)). 28

Figura 16. Fluxograma das etapas de preparação para a obtenção da FPR. 33

Figura 17. Fluxograma do processo de quarteamento. 35

Figura 18. Fluxograma dos experimentos realizados. Adaptado de (FERREIRA *et al.*, 2017) 36
Figura 19. Esquema do reator utilizado para os experimentos de gaseificação. 36
Figura 20. Esteira de triagem de resíduos da Coleta Seletiva do município de Garibaldi – RS..... 38
Figura 21. Amostragem, onde (a) composição da Fração Polimérica contida no Rejeito (FPR) e (b) FPR utilizada no processo de gaseificação. 40
Figura 22. Rendimento de gás seco ($Y_{gás\ seco}$) em função da temperatura. 45
Figura 23. Representação esquemática da estrutura química do *char* proveniente da pirólise (DU et al., 2014)..... 46
Figura 24. Deposição de carbono sobre o *char* produzido a partir da gaseificação com vapor d'água sem CaO (a) 800 °C, (b) 850 °C, e (c) 900 °C. 48
Figura 25. Difração de Raios-X (DRX) nas amostras de *char* provenientes da gaseificação com uso de CaO..... 52
Figura 26. Rendimento molar do H_2 nas temperaturas estudadas, com e sem o uso de óxido de cálcio..... 54
Figura 27. Rendimento molar do CO nas temperaturas estudadas, com e sem o uso de óxido de cálcio..... 55
Figura 28. Rendimento molar do CH_4 nas temperaturas estudadas, com e sem o uso de óxido de cálcio..... 56
Figura 29. Rendimento molar do CO_2 nas temperaturas estudadas, com e sem o uso de óxido de cálcio..... 57
Figura 30. Taxas molares de H_2..... 58
Figura 31. Poder Calorífico Superior (PCS) em função da temperatura. 59

NOMENCLATURA

ΔP	Perda de carga
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno (*Acrylonitrile-butadiene-styrene*)
Ar	Número de *Arquimedes*
A_s	Área da seção transversal do reator (m²)
ASTM	*American Society for Testing and Materials* (norma técnica)
BFB	Reator de Leito Fluidizado Borbulhante (*Bubbling Fluidized Bed*)
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio (*Calcium carbonate*)
CaO	Óxido de cálcio (*Calcium oxide*)
C_D	Coeficiente de arraste
CEN BT/TF	*European Commitee for Standardization Technical Board Task Force* (norma técnica)
CEWEP	*Confederation of European Waste-to-Energy Plants*
CFB	Reator de Leito Fluidizado Circulante (*Circulating Fluidized Bed*)
CG	Cromatografia gasosa
CH_4	Metano (*Methane*)
CO	Monóxido de carbono (*Carbon monoxide*)
CO_2	Dióxido de carbono (*Carbon dioxide*)
COD	*Crystallography Open Database* (Banco de dados cristalográficos)
COOCAMREG	Cooperativa de Catadores de Materiais Recicláveis de Garibaldi
COREDE	Conselho Regional de Desenvolvimento
CRVR	Companhia Rio-grandense de Valorização de Resíduos
D	Diâmetro do reator (m)
d_p	Diâmetro da partícula (m)
DRX	Difração de raios-X
EDS	*Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia de Dispersão de Energia)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FEE	Fundação de Economia e Estatística - RS
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental - RS
FID	*Flame Ionization Detector* (Detector de ionização de chama)
FPR	Fração Polimérica contida no Rejeito
g	Força da gravidade (m/s²)
GNS	Gás Natural Sintético
H	Entalpia (*Enthalpy*)

H_2	Hidrogênio (*Hydrogen*)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IRENA	*International Renewable Energy Agency* (Agência Internacional de Energias Renováveis)
ISWA	*International Solid Waste Associatio*n (Associação Internacional de Resíduos Sólidos)
J	Joule
K	Kelvin
L	Litro
LCMic	Laboratório Central de Microscopia - UCS
LEBio	Laboratório de Energia e Bioprocessos - UCS
LPol	Laboratório de Polímeros - UCS
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração - UNICAMP
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEVEC	Microscópio de Varredura por Emissão de Campo
m_{FPR}	Massa de FPR alimentada no reator (kg)
MM	Massa molar do agente de gaseificação (kg/mol)
mol	Quantidade de substância (átomos, moléculas ou íons)
N_2	Nitrogênio (*Nitrogen*)
n_i	Rendimento molar do gás *i* (mol gás *i*/kg_{fpr})
P	Pressão atmosférica (101.325 Pa)
p.a.	Para análise
PAH	*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)
PC	Policarbonato (*Polycarbonate*)
PCS	Poder Calorífico Superior (*Higher Heating Value - HHV*)
PE	Polietileno (*Polyethylene*)
PEAD	Polietileno de Alta Densidade (*High Density Polyethylene - HDPE*)
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade (*Low Density Polyethylene - LDPE*)
PERS-RS	Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul
PET	Politereftalato de etileno (*Polyethylene terephthalate*)
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno (*Polypropylene*)
PS	Poliestireno (*Polystyrene*)
PVC	Policloreto de vinila (*Polyvinyl chloride*)
Q	Vazão do agente de gaseificação (kg/h)
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol·K)
Re_{mf}	Número de *Reynolds* na condição de mínima fluidização
Re_p	Número de *Reynolds* da partícula
r_i	Taxa molar de formação do gás *i* (mol gás *i*/kg_{fpr}.min)

RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
STF	Síntese de Fischer-Tropsch
t	Tempo
T	Temperatura
TCD	Detector por condutividade térmica (*Thermal Conductivity Detector*)
u_0	Velocidade superficial do fluido (m/s)
u_{mf}	Velocidade mínima de fluidização (m/s)
u_s	Velocidade superficial (m/s)
u_t	Velocidade terminal (m/s)
V	Volume
V_i	Volume de gás não condensável produzido no tempo *t* (Nm^3)
V_t	Volume de gás produzido no tempo *t* (Nm^3)
V_T	Volume total de gás produzido (Nm^3)
W	Watt
WtE	*Waste to Energy*
Y	Rendimento
y_i	Fração molar do gás *i* no tempo *t* (mol gás *i*/mol gás)
ΔH^0_c	Calor de combustão do gás combustível (MJ/mol)
ε	Porosidade
ε_{mf}	Porosidade na condição de mínima fluidização
μ	Viscosidade dinâmica do fluido (Pa·s)
ρ	Massa específica (kg/m^3)
ρ_g	Massa específica do fluido (kg/m^3)
ρ_p	Massa específica da partícula (kg/m^3)
Φ	Esfericidade da partícula

RESUMO

A composição dos resíduos sólidos a nível mundial indica que os materiais poliméricos representam uma parcela de aproximadamente 10% dos resíduos sólidos urbanos (RSU). A fração polimérica contida no rejeito (FPR) da triagem dos resíduos recicláveis apresenta-se como uma matéria-prima em potencial para processos termoquímicos. Dentre os processos termoquímicos destacam-se a combustão, a pirólise e a gaseificação. A gaseificação vem sendo utilizada para a conversão de resíduos poliméricos em gás combustível. Este estudo reporta o processo de gaseificação a vapor d'água, da FPR da triagem de RSU provenientes da coleta seletiva no município de Garibaldi – RS. As amostras foram obtidas na Cooperativa de Catadores de Materiais Recicláveis de Garibaldi. Verificou-se que 29,8% dos rejeitos da triagem são materiais poliméricos, enviados incorretamente para aterro sanitário. A FPR foi caracterizada por composição gravimétrica, distribuição granulométrica e análises imediata e elementar. Os resíduos com maior participação na FPR são o polipropileno (28,77%), poliestireno (23,53%) e polietileno (16,67%). Os experimentos de gaseificação foram executados em reator de leito fluidizado em três diferentes temperaturas (800, 850 e 900 °C) utilizando vapor d'água (7 bar; 0,3 kg/h) como agente de gaseificação. Também foram executados experimentos de gaseificação com ou sem a utilização de óxido de cálcio. O sólido remanescente da gaseificação teve sua morfologia analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X. Os gases produzidos foram coletados entre os tempos 0–90 min, totalizando doze coletas por experimento e analisados por Cromatografia Gasosa para a determinação de suas concentrações e potencial energético. No decorrer dos experimentos, as temperaturas elevadas demonstraram um melhor desempenho tanto no rendimento de gás como na sua qualidade e composição. Na temperatura de 900 °C foram obtidos rendimentos em gás de síntese de 3,12 Nm^3/kg_{FPR}, com concentração de hidrogênio de 104,0 $g_{H2}/100g_{FPR}$. Foi observado que o poder calorífico do gás produzido ultrapassa 30 GJ/dia a partir da FPR utilizada, o que representa um potencial de geração de energia de cerca de 8,5 MWh. Esta possibilidade de reaproveitamento energético pode auxiliar na redução dos gargalos de demanda de energia, além da diminuição de aterros sanitários.

Palavras-chave: Resíduos Sólidos Urbanos, polímeros, gaseificação, vapor d'água, óxido de cálcio.

ABSTRACT

The worldwide solid waste composition indicates that polymeric materials account for, approximately, 10% of municipal solid waste (MSW). The MSW after sorting still contain a plastic fraction (FPR) made of recyclable waste, which is a potential raw material for thermochemical processes. Among the thermochemical processes, combustion, pyrolysis and gasification are the most important. Gasification has been use for the conversion of polymeric residues to combustible gas. This study reports the steam gasification process of the FPR after the MSW sorting from the differentiated collection in the city of Garibaldi - RS. The samples were obtain from Garibaldi Cooperative of Recyclable Material Collectors. It was found that 29.8% of the MSW after sorting are polymeric materials, incorrectly sent to landfill. The FPR was characterized by gravimetric composition, particle size distribution, ultimate and proximate analyzes. The residues with the highest participation in FPR are polypropylene (28.77%), polystyrene (23.53%) and polyethylene (16.67%). The gasification experiments were run in a fluidized bed reactor at three different temperatures (800, 850 and 900 °C) using steam as the gasification agent (7 bar, 0.3 kg/h). Gasification experiments were also perform with or without the use of calcium oxide. The gasification solid residue had its morphology analyzed by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction. The gases produced were collect between 0-90 min, totaling 12 samples per experiment and analyzed by Gas Chromatography for the determination of their concentrations and energy potential. During the experiments, elevated temperatures demonstrated a better performance both in the gas yield as in its quality and composition. At 900 °C, syngas yields were 3.12 Nm^3/kg_{FPR}, with a hydrogen concentration of 104.0 $gH_2/100g_{FPR}$. It was observed that the higher heat value of the gas produced exceeds 30 GJ/day from the FPR used, which represents a power generation potential of around 8.5 MWh. This possibility of energy reuse can help to reduce energy demand bottlenecks, as well as the decrease of landfills.

Keywords: municipal solid waste, polymer, gasification, steam, calcium oxide.