

DESCONTAMINAÇÃO DE SYNGAS: ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ENXOFRE ATRAVÉS DE CLORETO FÉRRICO

Jonas Massaneiro¹

Ilgner Dorneles Miller²

Fernando Sá³

Ana Rosa Costa Muniz⁴

Resumo:

O termo syngas provém do inglês cuja a etimologia é formada pela junção das palavras synthetic gas. Em português optou-se pelo termo gás de síntese, que abrange o conceito de uma miscelânea combustível de gases, obtida a partir de uma matéria prima orgânica, rica em carbono, pelo processo de gaseificação. O objetivo deste trabalho foi propor um método econômico e tecnicamente viável para precipitar enxofre elementar da corrente de syngas. Foi variado os parâmetros termodinâmicos da reação, como temperatura e acidez, com o intuito de obter um maior rendimento do produto esperado. A coleta de gás foi realizada na temperatura de gaseificação entre 650 e 900°C, tendo sido pré-aquecida anteriormente a uma temperatura de 40°C, borbulhando syngas por 10 min em um frasco erlenmeyer de 250 mL. A próxima etapa consistiu na evaporação completa, de cada solução amostrada, na temperatura de 110°C, usando chapa de aquecimento, seguida da coleta do sólido restante, em um tubo de eppendorf, para posterior análise por difração de raios-X. Esse resultado inesperado indicou que a solução de FeCl₃ foi capaz de absorver o enxofre orgânico (SO_x) e o enxofre sulfático (SO₄) presente na corrente de syngas e indicou a possibilidade de não formação de H₂S na reação de gaseificação. A presença de SO_x no lugar de H₂S, indica uma razão de equivalência de oxigênio, ou seja, a relação entre a vazão real de oxigênio e vazão de oxigênio estequiométrica, muito alta. Nas condições de operação do gaseificador, não foi possível formar e absorver o H₂S. Entretanto, o método de precipitação com solução férrica foi capaz de absorver outros tipos de enxofre da corrente gasosa, como o enxofre orgânico e o enxofre sulfático, verificado pela formação de sulfato ferroso, mostrado em análise de DRX.

Palavras-chave: Enxofre, syngas, gaseificação, absorção

Modalidade de Participação: Iniciação Científica

DESCONTAMINAÇÃO DE SYNGAS: ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ENXOFRE ATRAVÉS DE CLORETO FÉRRICO

¹ Aluno de graduação. jonasmassaneiro13@gmail.com. Autor principal

² Estudante de graduação. illgnerdm2@gmail.com. Co-autor

³ Estudante de graduação. fe.dias.sa@gmail.com. Co-autor

⁴ Docente. anamuniz@unipampa.edu.br. Orientador

DESCONTAMINAÇÃO DE SYNGAS: ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ENXOFRE ATRAVÉS DE CLORETO FÉRRICO

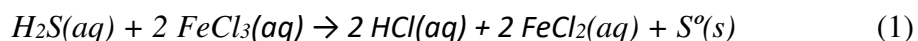
1 INTRODUÇÃO

O termo *syngas* provém do inglês cuja a etimologia é formada pela junção das palavras *synthetic gas* (SIKARWAR et al., 2017). Em português optou-se pelo termo gás de síntese, que abrange o conceito de uma miscelânea combustível de gases, obtida a partir de uma matéria prima orgânica, rica em carbono, pelo processo de gaseificação (HOFFMANN, 2010).

Dentre os gases que compõem o *syngas*, os compostos sulfurados são os mais indesejáveis, sendo o sulfeto de hidrogênio (H_2S) particularmente um fator de risco devido a sua toxicidade. É um gás incolor de cheiro desagradável que confere o característico odor de “ovo podre” à corrente gasosa do processo de gaseificação, onde altas concentrações desse composto geram danos ao meio ambiente e podem levar um homem adulto à óbito em poucos minutos (EPA, 1985).

O H_2S na atmosfera facilmente se oxida em dióxido de enxofre (SO_2), que ao reagir com a água do meio forma ácido sulfúrico (H_2SO_4), ocasionando a “chuva-ácida”, altamente prejudicial para plantações, edificações e estruturas metálicas (ROCHA; SILVA, 2007). Segundo Mainier e Viola (2005), o efeito do sulfeto de hidrogênio na saúde humana varia de acordo com a concentração no ambiente e o tempo de exposição.

A absorção é um fenômeno físico ou químico em que átomos, moléculas ou íons introduzem-se em outra fase, normalmente mais massiva, e fixam-se (SZARBLEWSKI, 2002). Isso pode acontecer entre um gás e um sólido/líquido. Neste trabalho buscou-se fixar gás sulfídrico (H_2S) em cloreto férrico ($FeCl_3$) em meio aquoso, por meio da Reação 1. Nessa reação, o Fe^{+3} é reduzido para Fe^{+2} , o cloro reage com o hidrogênio formando ácido clorídrico (HCl) e o enxofre é precipitado na sua forma elementar (S^0).



O objetivo deste trabalho foi propor um método econômico e tecnicamente viável para precipitar enxofre elementar da corrente de *syngas*. Foi variado os parâmetros termodinâmicos da reação, como temperatura e acidez, com o intuito de obter um maior rendimento do produto esperado. Foi também induzida a regeneração da solução absorvedora, através do contato forçado com ar comprimido, para oxidação do Fe^{+2} para Fe^{+3} . O sólido precipitado foi caracterizado por difração de raios-X. Essa é uma técnica que possui ampla aplicação na caracterização de materiais pois fornece a composição mineralógica do material, o arranjo dos átomos e o estudo de detalhes do reticulado cristalino de vários materiais, como se fosse uma impressão digital do material (BERNARDES, 2017).

2 METODOLOGIA

A solução de $FeCl_3$ foi preparada em triplicata, na concentração de 0,02 mol/L e pH 1, baseado no trabalho de Nascimento (2017) que precipitou gás sulfídrico de *syngas*, usando soluções de nitrato de prata ($AgNO_3$). A gaseificação foi conduzida num reator piloto nas condições mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros da gaseificação.

Condições	Gaseificação
Regime de operação	Leito fluidizado borbulhante
Vazão de carvão (kg/h)	4
Vazão de ar (Nm ³ /h)	11
Temperatura inicial de operação autotérmica (°C)	350
Temperatura zona de reação (°C)	700 – 900
% de oxigênio estequiométrico	45

Fonte: Autores, 2018.

A coleta de gás foi realizada na temperatura de gaseificação entre 650 e 900°C, tendo sido pré-aquecida anteriormente a uma temperatura de 40°C, borbulhando *syngas* por 10 min em um frasco erlenmeyer de 250 mL, contendo a solução de FeCl₃, na concentração de 0,02 mol/L como é mostrado na Figura 1. Este procedimento foi repetido três vezes com cada solução.

A próxima etapa consistiu na evaporação completa, de cada solução amostrada, na temperatura de 110°C, usando chapa de aquecimento, seguida da coleta do sólido restante, em um tubo de *ependorf*, para posterior análise por difração de raios-X.

Figura 1 – Sistema de coleta de *syngas*

a) pré-aquecimento, b) absorção de *syngas* e c) regeneração da solução de FeCl₃.



Fonte: Autores, 2018.

A estrutura cristalina do precipitado obtido foi determinada utilizando o difratômetro de raios-X, marca Rigaku ULTIMA IV, empregando a radiação K α do cobre, no intervalo angular de 2 θ de 10° a 70°, com passo de 0,05°, tempo de passo de 1 segundo, tensão de 40kV e corrente de 20 mA.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As triplicatas das amostras apresentaram diferentes coloração, pH e turbidez, como pode-se ver na Figura 2. Essa diferença provavelmente foi causada pela variação de temperatura no gaseificador, durante a coleta, chegando a variar aproximadamente 250°C, implicando na composição do *syngas*.

Figura 2 - Soluções de cloreto férrico após a reação.



Fonte: Autores, 2018.

A Tabela 2 mostra os ângulos de difração de acordo com os compostos encontrados nos sólidos das três amostras, usando a base de dados do sistema ICDD. A análise indicou a presença de cinzas nas três amostras, caracterizada por óxidos de Si e Al. O sulfato ferroso (FeSO_4) foi encontrado nas amostras 1 e 2, e o cloreto ferroso (FeCl_2) na amostra três.

Tabela 2 – Compostos obtidos por DRX a partir das amostras sólidas.

Compostos	2 θ (°)
FeSO_4	18,3; 20,7; 27,2; 27,8; 34,9; 39,3
$\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$	13,1; 18,2; 25,7; 25,8; 43,3
FeCl_2	15,9; 20,7; 25,8; 26,2; 27,1; 32,3

Fonte: Autores, 2018.

Esse resultado inesperado indicou que a solução de FeCl_3 foi capaz de absorver o enxofre orgânico (SO_x) e o enxofre sulfático (SO_4) presente na corrente de *syngas* (CHOU, 2012) e indicou a possibilidade de não formação de H_2S na reação de gaseificação. A presença de SO_x no lugar de H_2S , indica uma razão de equivalência de oxigênio, ou seja, a relação entre a vazão real de oxigênio e vazão de oxigênio estequiométrica, muito alta. Segundo Cerone e Zimbardi (2018), é necessária uma baixa razão de equivalência para a produção de *syngas*. Filipe (2017) constatou a necessidade de calibração da vazão de ar lida no rotâmetro existente no gaseificador usado neste trabalho, mostrando que a vazão lida pode ser de até 45,48% mais alta, comparada a vazão real. Deste modo, provavelmente a maior vazão de oxigênio utilizada deve ter favorecido as reações de oxidação, em detrimento das reações de redução, diminuindo a produção de H_2S no *syngas*, durante o experimento de gaseificação. A proposta de usar ar comprimido para regeneração da solução gerou uma mudança de coloração das soluções, indicando a oxidação do ferro. Isso comprovou a importância econômica de regenerar a solução inicial.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas condições de operação do gaseificador, não foi possível formar e absorver o H_2S . Entretanto, o método de precipitação com solução férrica foi capaz de absorver outros tipos de enxofre da corrente gasosa, como o enxofre orgânico e o enxofre sulfático, verificado pela formação de sulfato ferroso, mostrado em análise de DRX. Desse modo, o método proposto pode ser considerado numa forma econômica para a determinação de enxofre total presente no *syngas*, além de prospectar a obtenção de enxofre elementar, se operar o gaseificador em condições ideais para a produção de H_2S .

REFERÊNCIAS

BERNARDES, L. H. **Síntese e caracterização de diferentes tipos de zeólitas a partir das cinzas leves oriundas da gaseificação do carvão mineral**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

CERONE, N.; ZIMBARDI, F. Gasification of Agro residues for Syngas Production. **Energies**, Rotondella, Italy, v. 11, n. 5, p. 1280, may 2018.

CHOU, C. L. Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins. **International Journal of Coal Geology**, Champaign, USA, v. 100, p. 1–13, may 2012.

EPA. Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants. **Design Manual**. Cincinnati, USA, October 1985.

HOFFMANN, B. S. **O ciclo combinado com gaseificação integrada e a captura de CO_2 : Uma solução para mitigar as emissões de CO_2 em termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo?** Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 0–128, 2010.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o Meio Ambiente. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, p. 612–618, 2005.

NASCIMENTO, R. S. **Remoção de H_2S da corrente de *Syngas* proveniente da gaseificação de carvão mineral da jazida de Candiota-RS bagé**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

ROCHA, A. P.; SILVA, E. L. DESEMPENHO DE FILTRO BIOLÓGICO NA DEPURAÇÃO E DESODORIZAÇÃO DE EMISSÕES DE SULFETO DE HIDROGÊNIO. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

RODRIGUES, F. C. A. **Análise experimental e computacional da fluidodinâmica de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

SIKARWAR, V. S. et al. Progress in biofuel production from gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**. Beijing, China, v. 61, p. 189–248, april 2017.

SZARBLEWSKI, M. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; MACHADO, E. L. Método para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, n.1, p. 62-74, 2002.