

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Tratamento Térmico de Resíduos da
Indústria Calçadista: Estudo da
Gaseificação, Tratamento dos Gases e
Aproveitamento das Cinzas**

TESE DE DOUTORADO

Bruno München Wenzel

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Tratamento Térmico de Resíduos da
Indústria Calçadista: Estudo da
Gaseificação, Tratamento dos Gases e
Aproveitamento das Cinzas**

Bruno München Wenzel

Tese de Doutorado apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Área de concentração: Catálise e reatores
químicos

Orientador:
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado intitulada *Tratamento Térmico de Resíduos da Indústria Calçadista: Estudo da Gaseificação, Tratamento dos Gases e Aproveitamento das Cinzas*, elaborada por Bruno München Wenzel, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Mariliz Gutterres Soares

(Departamento de Engenharia Química – UFRGS)

Prof. Dr. Paulo Smith Schneider

(Departamento de Engenharia Mecânica – UFRGS)

Prof. Dr. Leandro Dalla Zen

(Universidade do Vale dos Sinos – UNISINOS e Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC)

Agradecimentos

À família: meus filhos Marina e Lucas, e minha esposa Janaína – obrigado pelo apoio e paciência durante todos estes anos. Aos meus pais, Bronildo e Margarida pelo apoio e incentivo e ao meu irmão Guilherme.

Ao professor Nilson Marcilio pelo apoio, amizade, orientação e compreensão, desde minha entrada no PPGEQ. Aos professores Marcelo Godinho, Leonardo Masotti e Celso Martins, que compartilharam e oportunizaram diversas experiências profissionais. Aos professores Nivaldo Módenes e Alexander Kroumov que despertaram meu interesse pela pesquisa em engenharia.

Aos professores do PPGEQ e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Aos colegas do PPGEQ, que muito ajudaram: Guilherme Priebe, Guilherme de Souza e Cleiton Porciúncula.

Aos engenheiros químicos Tomaz Zimmer e Cesar Soria, e aos alunos de graduação Henrique Menegolo e Guilherme Doremann pelo auxílio na execução da parte experimental.

À CAPES, pela concessão da bolsa em parte do tempo de doutoramento.

Às agências de fomento que financiaram parte do projeto.

Resumo

Na gestão dos resíduos sólidos prioriza-se o emprego de técnicas capazes valorizarem os resíduos. Dentre as tecnologias para recuperação energética de resíduos (*waste-to-energy*), a gaseificação com posterior combustão dos gases vem sendo investigada para o tratamento térmico de resíduos de couro curtidos com sais de cromo, que possibilita a reciclagem do cromo contido nas cinzas. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo geral de contribuir com a qualificação, valorização e viabilização do emprego desta tecnologia. Foram realizados testes experimentais de gaseificação de aparas de couro acabadas curtidas ao cromo (resíduos perigosos da indústria calçadista) em um reator piloto de leito fixo, atmosférico, co-corrente. Os resultados possibilitaram uma caracterização completa das operações, servindo de base para o planejamento de formas para o aproveitamento energético. Foram determinadas as concentrações de material particulado (MP), alcatrão e gases leves, bem como os parâmetros característicos de reatores de gaseificação (produtividade de gás, conversão de carbono, poder calorífico inferior, eficiência de gás frio, eficiência de gás quente e potência térmica do gás e do reator), sob a influência de diferentes razões de equivalência de ar. A caracterização do MP oriundo do gaseificador mostrou que 90% das partículas possuem tamanhos menores que 10 μm , com elevadas concentrações de carbono (68,67%) e cloro (8,27%). Foram obtidos valores do poder calorífico inferior do gás entre 0,69 e 5,96 MJ/Nm^3 , correspondendo a eficiências de gás frio de 23 até 55%. A partir dos resultados experimentais obtidos no gaseificador piloto, foram investigadas, através de simulações, as condições operacionais adequadas ao reator de combustão da planta piloto, visando controlar a emissão de poluentes atmosféricos através da adição de combustível auxiliar (GLP). As condições adequadas de temperatura, tempo de residência e turbulência (os três T's da combustão) para prevenir a formação de dioxinas e furanos foram atingidas com alimentações de no máximo 0,3 kg de GLP/kg de resíduo. O gás efluente do reator de combustão nestas condições, possui potência térmica de até 365 kW_{th} . Foram ainda analisadas as condições necessárias ao emprego do gás proveniente do gaseificador em turbinas e motores de combustão interna, tendo como principais limitantes as concentrações de alcatrão e de MP. Para tanto, foi investigada a filtração de MP em um filtro granular de fluxo cruzado com leito móvel intermitente, com a utilização de ar em condições ambiente. Obtiveram-se eficiências totais de remoção na faixa entre 82,0 e 99,8%, em diversas condições experimentais. Com base em uma descrição macroscópica do sistema, foram determinados modelos para a queda de pressão média relativa e o coeficiente de filtro médio relativo em função do depósito específico. Foi proposta com sucesso uma estratégia para a simulação

das situações de renovação parcial do material granular do filtro. Os resultados experimentais obtidos no gaseificador piloto foram utilizados para simular a operação do filtro granular em elevadas temperaturas. Foi possível obter uma operação de 120 h sem saturação do material granular, com 12 renovações parciais do material granular, na qual as concentrações de MP e alcatrão obtidas na saída permitem a utilização do gás em motores de combustão interna e turbinas. Neste trabalho foi ainda proposta a utilização das cinzas oriundas do processo de gaseificação dos resíduos (com alto teor de cromo) como matéria-prima para a produção de ligas ferro-cromo de baixo teor de carbono (Fe-Cr-LC). A redução aluminotérmica foi investigada através de um planejamento fatorial completo 2^4 , a partir do qual um modelo de superfície de resposta foi validado e o processo foi otimizado, resultando em: conversão de cromo de $76,8 \pm 12,3\%$ e margem bruta de lucro de $1,65 \pm 0,52$ USD/(kg de cinzas). A qualidade da liga obtida em alguns experimentos foi investigada: o principal problema foram os níveis de P e S. A partir disto, foi investigado um método para desfosforação seletiva da cinza através lixiviação com solução de ácido sulfúrico. A investigação foi conduzida com um planejamento composto central de face centrada para ajuste de um modelo linear de segunda ordem, cujas condições ótimas (remoções de $99,2 \pm 2,5\%$ do fósforo, com pequenas perdas de cromo) mostraram-se suficientes para obtenção de Fe-Cr-LC com teores adequados de P. Assim, foi possível elaborar um processo para a reciclagem do cromo proveniente das cinzas do gaseificador, que consiste em duas etapas gerais: preparação/purificação das cinzas e redução aluminotérmica do Cr_2O_3 .

Abstract

In the management of the solid waste, the priority is the use of techniques that could add value to the waste. Among the waste-to-energy technologies, the gasification with subsequent combustion of the gasses has been investigated for the thermal treatment of leather waste tanned with chromium salts, which also allows the recycling of chromium contained in the ashes. This work was developed with the overall objective of contributing to the qualification, valorization and feasibility of using this technology. There were performed experimental runs for gasification of finished leather shavings tanned with chromium (hazardous waste from footwear industry) in an atmospheric, co-current, fixed-bed pilot reactor. The results allowed a complete characterization of the operations, serving as the basis for energy recuperation planning. There were determined the concentrations of particulate matter (PM), tar and light gasses, as well as the characteristic parameters of gasification reactors (gas yield, carbon conversion, net calorific value, cold gas efficiency, efficiency of hot gas, thermal power of the gas and thermal power of the reactor) under different air equivalence ratios. The characterization of the PM from the gasifier shows that 90% of the particles are smaller than 10 μm and contains high concentration of carbon (68.67%) and chlorine (8.27%). There were obtained lower heating values of the gas in the range from 0.69 to 5.96 MJ/Nm³, bs, that corresponds to cold gas efficiencies of 23 to 55%. From the experimental results obtained in the pilot gasifier (through simulations), the appropriate operating conditions for an efficient combustion in the pilot plant reactor were investigated in order to prevent the emission of atmospheric pollutants by adding auxiliary fuel (LPG). Appropriate temperature, residence time and turbulence conditions – to prevent the formation of dioxins and furans – were obtained with a maximum feed of 0,3 kg of LPG/kg of waste. The effluent gas from the combustion reactor, under these conditions, has a thermal power up to 365 kWth. Also, the requisites to the use of gas from the gasifier to feed a turbine and an internal combustion engine were analyzed. The main limiting factors are the tar and PM concentrations. Thus, the filtration of PM was investigated using a cross-flow intermittent moving granular bed filter with air at ambient conditions. Total removal efficiencies in the range between 82.0 and 99.8% were obtained. Based on a macroscopic description of the system, models were determined for the average relative pressure drop and for the relative filter coefficient in function of the average mass specific deposit. It was successfully proposed a strategy for the simulation of different situations of partial replacement of the granular filter material. The experimental results obtained in the pilot gasifier were used to simulate the operation of the granular filter at high temperatures. It was possible to obtain an operation for 120 h without saturation of the granular material, with 12 partial renewals of the granular material in which the MP and tar concentrations allowed to use of gas in internal combustion engines and turbines. In this work, it was also proposed the use of the ashes from the gasification of footwear leather waste (with high chromium content) as feedstock for the production of

ferroalloys - low carbon ferrochromium alloy (Fe-Cr-LC). The Aluminothermic reduction was investigated using a 2^4 full factorial design, from which a model of response surface has been validated and the process was optimized, resulting in: chrome conversion of $76.8 \pm 12.3\%$ and gross margin of 1.65 ± 0.52 USD/(kg of ash). The quality of the obtained alloy was investigated in some experiments: the main problem was the concentration of P and S. From this, it was investigated a method for the selective dephosphorization by leaching the ash with sulfuric acid. The investigation was conducted with a face-centered central composite design to fit a linear second-order model. Under the optimum conditions, $99.2 \pm 2.5\%$ of phosphorus was removed with small chromium loss. This value is sufficient to obtain Fe-Cr-LC with suitable phosphorus contents. From these investigations it was possible to develop a process for recycling chromium from the ashes of the gasifier, which consists of two general steps: preparation/purification of ashes and aluminothermic reduction of Cr_2O_3 .

Sumário

Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Histórico das pesquisas no LPR/DEQUI/UFRGS	2
1.3 Descrição da planta-piloto de tratamento térmico de resíduos do setor calçadista e da central de resíduos	4
1.3.1 Gaseificação	5
1.3.2 Combustão	6
1.3.3 Recuperação de energia.....	6
1.3.4 Sistema de tratamento dos gases	6
1.3.5 Reciclagem das cinzas	7
1.3.6 Informações sobre a gestão de resíduos sólidos na Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda.	7
1.4 Objetivos e estrutura do trabalho	8
1.4.1 Objetivos	8
1.4.2 Estrutura do trabalho	9
Revisão Bibliográfica	13
2.1 Recuperação energética de resíduos.....	13
2.2 Formação de dioxinas e furanos em processos de combustão	15
2.2 Gaseificação	17
2.2.1 Tipos de gaseificadores	18
2.2.2 Gaseificadores de leito fixo.....	19
2.2.3 Gaseificadores de leito fixo co-corrente	20
2.2.4 Processo de gaseificação	21
2.2.5 Utilização e limpeza dos gases.....	22
2.3 Filtros granulares.....	25
2.3.1 Mecanismos de remoção de partículas.....	26
2.3.2 Tipos de filtros granulares.....	27
2.4 Cromo: compostos, produção e recuperação	30
2.4.1 Produção de compostos de cromo	30
2.4.2 Minério de cromo	31
2.4.3 Compostos químicos de cromo	33
2.4.4 Uso do cromo na siderurgia	33
2.4.5 Produção de ligas ferro-cromo	34
2.4.6 Redução Carbotérmica	34
2.4.7 Uso de Cr ₂ O ₃ como pigmento na indústria cerâmica.....	35
Gaseificação de resíduos da indústria calçadista e recuperação energética.....	37
3.1 Gaseificação de resíduos da indústria calçadista em um gaseificador de leito fixo em escala piloto	37
3.1.1 Introdução	38
3.1.2 Reator de Gaseificação.....	39
3.1.3 Materiais e métodos	41
3.1.4 Resultados	52
3.1.5 Conclusões	69
3.2 Combustão do gás proveniente do gaseificador.....	70

3.2.1	Introdução.....	70
3.2.2	Reator de combustão	71
3.2.3	Balancos de massa e de energia e os 3 T's da combustão.....	72
3.2.4	Resultados das simulações	74
3.2.5	Conclusões	78
3.3	Diagnóstico sobre a adequação do gás para uso em motores de combustão interna e turbinas	79
Tratamento dos gases – Filtração granular de material particulado		81
4.1	Filtration of dust in an intermittent moving granular bed filter: performance and modeling	82
4.1.1	Introduction	83
4.1.2	The cross-flow intermittent moving granular bed filter	84
4.1.3	Theoretical background.....	86
4.1.4	Materials and methods	89
4.1.5	Results and discussion.....	94
4.1.6	Conclusions	107
4.1.7	References	108
4.2	Utilização do filtro granular para remoção do particulado presente no gás de gaseificação	110
Aproveitamento das cinzas		115
5.1	Introdução.....	115
5.2	Aluminothermic reduction of Cr ₂ O ₃ contained in the ash of thermally treated leather waste.....	116
5.2.1	Introduction	117
5.2.2	Experimental	119
5.2.3	Results and discussion.....	126
5.2.4	Conclusions	137
5.2.5	References	139
5.3	Dephosphorization of chromium-rich ashes from thermally-treated leather waste for utilization in pyrometallurgical process	141
5.3.1	Introduction	142
5.3.2	Materials and methods	144
5.3.3	Results and discussion.....	147
5.3.4	Conclusions	155
5.3.5	References	155
5.4	Processo para a reciclagem do cromo contido nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro.....	158
Considerações finais		163
6.1	Conclusões	163
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	165
Referências Bibliográficas.....		167

Lista de Figuras

Figura 1.1: Visão geral da planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro curtido ao cromo. (a) fluxograma esquemático; (b) fotografia da planta piloto. 5	
Figura 1.2: Fluxograma de resíduos na central da empresa Preservar: tipos, separação e destino..... 8	8
Figura 1.4: Visualização gráfica dos assuntos abordados neste trabalho. 10	10
Figura 2.1: Rotas tecnológicas de recuperação energética de resíduos (e biomassas). Fonte: Adaptado de Boyle (2004). 14	14
Figura 2.2: Gaseificadores de leito fixo: (a) contra-corrente (<i>updraft gasifier</i>); (b) co-corrente (<i>downdraft gasifier</i>). Fonte: adaptado de Neeft <i>et al.</i> (2002). 19	19
Figura 2.3: Tecnologias para a limpeza dos gases. Fonte: adaptado de Milne <i>et al.</i> (1998).24	24
Figura 2.4: Representação esquemática de filtros granulares de leito fixo: (a) com suporte; (b) de venezianas. Fonte: adaptado de Xiao <i>et al.</i> (2013). 28	28
Figura 2.5: Características de diversos tipos de filtros granulares de fluxo cruzado com leito móvel. Fonte: Smid <i>et al.</i> (2005) e Xiao <i>et al.</i> (2013). 29	29
Figura 2.6: Filtro granular de leito móvel: (a) de fluxo cruzado com venezianas internas; (b) contra-corrente. Fonte: adaptado de Xiao <i>et al.</i> (2013). 29	29
Figura 2.7: Filtros granulares de leito móvel: (a) contra-corrente; (b) co-corrente. Fonte: Smid <i>et al.</i> (2005). 30	30
Figura 2.8: Rotas de obtenção de compostos de cromo. Fonte: adaptado de Winnacker e Weingartner (1953). 31	31
Figura 3.1: Reator de gaseificação – visualização de duas laterais (medidas em mm). Adaptado de Martins <i>et al.</i> (2010). 40	40
Figura 3.2: Detalhes da adição de ar primário e grelha do gaseificador. Adaptado de Martins <i>et al.</i> (2010). 41	41
Figura 3.3: Sistema de amostragem utilizado para coleta de alcatrão, material particulado e gás. 47	47
Figura 3.4: Compostos a serem quantificados, separados em grupos analitos determinados em cada uma das três análises. 49	49
Figura 3.5: Experiência 1 no reator de gaseificação: (a) alimentação de ar e de combustível; (b) perfil de temperaturas no reator ao longo do tempo. 56	56
Figura 3.6: Concentração de material particulado e alcatrão durante a gaseificação, corrida experimental 1. 57	57
Figura 3.7: Dados obtidos no gaseificador, experiência 1: (a) produtividade e conversão de carbono; (b) PCI do gás e eficiência de gás frio; (c) eficiência de gás quente e potencia térmica do gás. 60	60
Figura 3.8: Experiência 2 no reator de gaseificação: (a) alimentação de ar e de combustível; (b) perfil de temperaturas no reator, ao longo do tempo. 61	61
Figura 3.9: Concentração alcatrão durante a gaseificação, corrida experimental 2. ... 62	62
Figura 3.10: Dados do processo de gaseificação em função do tempo, corrida experimental 2: (a) produtividade e conversão de carbono, (b) poder calorífico inferior e eficiência de gás frio. 63	63

Figura 3.11:	Fotografias microestruturais do material particulado: (a), (b) e (c) – coleta 1 (amplitude: 100x, 180x e 550x, respectivamente); (d), (e) e (f) – coleta 2 (amplitude: 110x, 300x e 450x, respectivamente).....	65
Figura 3.12:	Distribuição granulométrica do material particulado obtido na saída do gaseificador: (a) Coleta 1; (b) Coleta 2.....	68
Figura 3.13:	Reator de combustão da planta-piloto. Fonte: adaptado de Martins <i>et. al.</i> (2010).	71
Figura 3.14:	Os três T's da combustão em função da vazão de GLP adicionada ao reator: (a) temperatura, (b) tempo de residência e (c) número de Reynolds. ...	75
Figura 3.15:	Vazão mássica de ar no processo de combustão em função da quantidade de combustível auxiliar empregada.	76
Figura 3.16:	Potência térmica do gás proveniente da etapa de combustão em função da vazão de combustível auxiliar utilizada.....	77
Fig. 4.1:	Graphical abstract.....	83
Fig. 4.2:	Details of the granular bed filter used in this work (dimensions in mm).....	85
Fig. 4.3:	Particle size distribution of the particulate matter used in the filter inlet: (a) glass microsphere, (b) precipitated silica.....	90
Fig. 4.4:	Experimental apparatus used in this work (dimensions in mm).	91
Fig. 4.5:	Adjustment of the pressure drop model for the clean granular media.	95
Fig. 4.6:	Model and experimental results of the average pressure drop ratio in function of the average mass specific deposit: (a) precipitated silica ($d_p = 14.32 \mu\text{m}$); (b), (c): glass microspheres ($d_p = 16.84\mu\text{m}$).	97
Fig. 4.7:	Model and experimental results of the average filter coefficient in function of the average mass specific deposit: (a) precipitated silica ($d_p = 14.32 \mu\text{m}$); (b) glass microspheres ($d_p = 16.84 \mu\text{m}$).	99
Fig. 4.8:	Experimental calculations and numerical solution from de macroscopic model: (a) Runs 1, 2 and 3; (b) Runs 4, 5 and 6.....	101
Fig. 4.9:	Model and experimental data of the pressure drop and total efficiency: (a) Run 1, (b) Run 2, (c) Run 3, (d) Run 4, (e) Run (5), (f) Run 6.	104
Fig. 4.10:	Total collection efficiency according to particle size of the run 3.	107
Figura 4.11:	Variáveis do processo de filtração granular ao longo do tempo de operação: (a) depósito específico e queda de pressão; (b) eficiência de filtração e concentração no efluente.....	113
Figure 5.1:	Photograph of a typical alloy obtained in the experiments.	127
Figure 5.2:	Pareto chart of standardised effects for a 2^4 full factorial design.....	129
Figure 5.3:	Comparison of the measured conversions results and the predicted results calculated using the proposed model.	131
Figure 5.4:	Chromium conversion response surfaces as a function of: (a) Al amount and iron quantity, using Fe_2O_3 as iron font (metallic iron mass fraction = 0) and no chromic acid addition; (b) Al amount and metallic iron mass fraction, for maximum iron addition (50 wt% of chromium in hypothetical alloy) and no chromic acid addition; (c) iron quantity and chromic acid addition, for maximum Al utilisation and Fe_2O_3 as the iron font. .	132
Figure 5.5:	Microstructure photographs of Fe-Cr-LC samples: (a) and (b) – experiment n° 4 (magnifications: 400x and 190x, respectively); (c), (d) and (e) – experiment n° 13 (magnifications: 2000x, 900x and 300x).	135
Figure 5.6:	Comparison of experimental phosphorus removal with values predicted by the model.	152

Figure 5.7:	Response surfaces of phosphorus removal as a function of: (a) temperature and H ₂ SO ₄ concentration; acid/ash ratio = 3.5 ml g ⁻¹ and particle mean diameter = 0.127±0.022 mm. (b) acid/ash ratio and particle mean diameter; temperature set at 45°C and sulfuric acid concentration = 11 wt%....	153
Figura 5.8:	Fluxograma simplificado do processo proposto.	158
Figura 5.9:	Curvas de nível para a remoção percentual de P: (a) em função de G e R, com C = 13,9wt% e T = 60°C; (b) em função de C e T, com G = 0,037±0,037 mm e R = 4,8 ml/g; (c) em função de R e C, com G = 0,037±0,037 mm e T = 60°C; (d) em função de G e T, com R = 4,8 ml/g e C = 13,9 wt%.....	160
Figura 5.10:	Curvas de nível para a conversão de cromo [(a) e (c)] em %, e margem de lucro bruta [(b) e (d)], em USD/(kg de cinza). (a) e (b): em função da adição de CrO ₃ e da fonte de ferro (ferro metálico e/ou óxido de ferro III), com utilização de 30% de excesso de alumínio e máxima utilização de ferro (50% de cromo em uma liga hipotética). (c) e (d): em função da quantidade de alumínio (% de excesso) e da quantidade de ferro utilizadas, com utilização de Fe ₂ O ₃ como fonte de ferro e sem utilização de CrO ₃	161

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Parâmetros de qualidade do gás para motores de combustão interna e turbinas à gás. Fonte: Hasler & Nussbaumer (1999)	23
Tabela 2.2: Eficiências de remoção de partículas e alcatrão observadas em vários sistemas de limpeza de gases. Fonte: Hasler & Nussbaumer (1999).	25
Tabela 2.3: Composição da cromita obtida em diferentes locais geográficos em comparação com a cinza de resíduos de couro.	32
Tabela 2.5: Tipos de ligas ferrocromo (Fe-Cr) e as suas respectivas faixas em porcentagem mássica dos elementos, segundo a norma ABNT NBR 6837 (1989)	34
Tabela 3.1: Análise imediata, elementar e térmica do resíduo processado.....	42
Tabela 3.2: Identificação dos compostos: tempo de retenção aproximado do pico (min) com injeção de 0,3 ml de gás.	50
Tabela 3.3: Fatores de resposta utilizados nos cálculos. Fonte: Dietz (1967).	51
Tabela 3.4: Composição (vol%) e PCI da corrente gasosa durante os testes no gaseificador.	58
Tabela 3.5: Resultados do EDS (wt%) dos pontos indicados na Figura 3.11 e dados médios das análises realizadas do material particulado das coletas 1 e 2.	66
Tabela 3.6: Parâmetros granulométricos característicos das amostras de material particulado.....	69
Tabela 3.7: Condições de combustão apresentada por diversos autores para a prevenção da formação de dioxinas e furanos.	77
Tabela 3.8: Avaliações teóricas das condições de combustão para diversas temperaturas de chama adiabática.....	78
Tabela 3.9: Comparação entre os requisitos de qualidade do gás para uso em MCI e turbinas com os valores obtidos neste trabalho.....	79
Table 4.1: Conditions of the experimental runs.....	93
Table 4.2: Parameters values of the average relative pressure drop model.	97
Table 4.3: Parameters values and conditions of the average relative filter coefficient model.....	100
Table 4.4: Total collection efficiencies by size range.....	106
Tabela 4.5: Características do gás efluente do gaseificador.	110
Tabela 4.6: Condições operacionais.....	111
Table 5.1: Ash composition.	120
Table 5.2: Real variables values of factors and respective levels in codified form.	124
Tabela 5.3: Prices and specification of raw materials used in gross margin optimization.	125
Table 5.4: Experiments of 2 ⁴ factorial design with central points.	126
Table 5.5: Analysis of variance (ANOVA) for effects of full factorial design and quadratic curvature.....	128
Table 5.6: Variance analysis of the models.	130
Table 5.7: Optimisation results.	134
Table 5.8: EDS results of Fe-Cr-LC alloys (wt%) of Figure 5.5, mean of various observation and approximate conversions.	136
Table 5.9: Chemical characterization of ash raw-material.....	145

Table 5.10: Independent variables studied – real values and levels (codified form).	146
Table 5.11: Experimental and predicted results for codified matrix: runs 1 to 16 corresponds to 2^4 full factorial design; run 17 is the central point; 18 to 25 is the axial points of face-centered composite design.....	148
Table 5.12: Chromium loss in some experiments.	149
Table 5.13: Analysis of variance (ANOVA) of factors and their interactions in 2^4 full factorial design, and quadratic curvature test.	150
Table 5.14: Analysis of variance (ANOVA) for face-centered central composite design and for proposed model.	151
Table 5.15: Optimization results.	154

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

Uma adequada gestão dos resíduos sólidos, tanto industriais quanto urbanos, tem sido preocupação constante em nossa sociedade, a exemplo da recente aprovação da Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) no Brasil. No mundo, em geral, há o desafio da busca de uma gestão mais sustentável para os resíduos sólidos, com foco em técnicas capazes de valorizar os resíduos. Desta forma, são introduzidas algumas etapas de tratamentos antes do seu descarte final, como separação para reciclagem e recuperação de energia.

Atualmente as estratégias de gestão de resíduos sólidos tendem a instituir planos mais aceitáveis ambientalmente. Países como a Holanda (MORRIS & WALDHEIM, 1998) e os EUA adotaram estratégias de gestão de resíduos sólidos que segue a seguinte ordem de prioridade:

- 1) redução na origem;
- 2) reciclagem;
- 3) destruição térmica com recuperação de energia;
- 4) disposição em aterros.

Para os resíduos sólidos perigosos mantém-se o mesmo raciocínio (BAHILLO et al., 2004; HOFFMANN et al., 2007; MISRA & PANDEY, 2005; DUAN et al., 2008).

Uma das atividades industriais com grande potencial poluidor é o setor do couro – indústria de curtumes e calçadista. Conforme dados do Guia Brasileiro do Couro da ABQ TIC (2011), são produzidos anualmente no Brasil 40 milhões de couros, destes 10 milhões são

exportados no estágio de pele salgada ou couro *wet blue*. Gutterres *et al.* (2011) estimam que cada couro gera aproximadamente 2 kg de farelo ao ser rebaixado. Assim, seriam geradas 60 mil toneladas de resíduos contendo cromo, apenas durante a etapa de rebaixamento. Oficialmente, no Brasil, apesar da sua última publicação ser datada de 2003 (dados referentes à 2002), o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais (instituído pelo CONAMA através da Resolução 313/02), etapa Rio Grande do Sul (FEPAM, 2002), dá uma ideia acerca da geração de resíduos por setores industriais no Estado. Entre os setores englobados neste inventário o setor do couro foi responsável por 21,60% de todo o resíduo sólido industrial gerado em 2002 no RS – terceiro maior gerador. A FEPAM publicou também um relatório (FEPAM, 2003) que incluiu a geração de resíduos sólidos industriais por empresas que não possuíam o porte mínimo estabelecido no Inventário Nacional. O setor do couro destaca-se por ser o maior gerador de resíduos sólidos industriais perigosos (Classe I, de acordo com a norma NBR 10.004, 2004) em 2002, 62% do total de resíduos, ou seja, cerca de 118 mil toneladas de resíduos do setor geradas no Rio Grande do Sul.

O relatório da FEPAM apresenta de forma mais completa a destinação dos resíduos: 49,4% destes resíduos são destinados para centrais de resíduos, 32,9% são destinados para aterros industriais próprios e o restante para outras destinações. Observa-se que apenas 3,40% destes resíduos são reaproveitados e/ou reciclados (FEPAM, 2003).

Os resíduos gerados a partir da inserção do cromo (sais de cromo trivalente, utilizados como curtentes) no processo produtivo são classificados como Classe I. O cromo, principalmente no estado hexavalente, é considerado prejudicial para as células vivas, podendo causar cancer (LANGARD, 1990; TSOU *et al.*, 1997) e morte celular (BLANKENSHIP *et al.*, 1994). Em condições ambientais específicas, compostos de cromo (III) podem ser convertidos à cromo (VI) (FATHIMA *et al.*, 2001) e causar consideráveis impactos ambientais.

A destinação destes resíduos à Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP's), devido aos custos e a necessidade de manutenção e monitoramento contínuo, têm fomentado a busca por tecnologias viáveis para o seu tratamento. Como alternativa à prática atual (disposição dos resíduos em aterros), o tratamento térmico (decomposição térmica) pode ser aplicado na gestão destes resíduos.

Para o tratamento térmico de resíduos da indústria coureiro-calçadista Bahillo *et al.* (2004) e Dalla Zen (2000) investigaram a combustão em um reator de leito fluidizado. Outra alternativa é a gaseificação como primeira etapa de uma tecnologia com dois estágios, onde, segundo Bébar *et al.* (2005), tem-se as seguintes vantagens: baixas temperaturas no reator de gaseificação e uma substancial redução no consumo de combustível auxiliar na câmara de combustão (segunda etapa, ou pós-combustão) para atingir as temperaturas adequadas para a minimização da formação de poluentes.

1.2 Histórico das pesquisas no LPR/DEQUI/UFRGS

O Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI/UFRGS) tem sido pioneiro no estudo da gaseificação de resíduos da

indústria calçadista no Brasil. As pesquisas iniciaram-se em 1997, com o projeto, construção e operação de dois reatores de gaseificação em bancada, um de leito fixo e outro de leito fluidizado, com o gás resultante sendo encaminhados para uma etapa de combustão. Estas plantas possuíam capacidade de processamento de cerca de 1 kg/h. Estas atividades ocorreram até o ano de 2000 e resultaram nos trabalhos de Godolphim (2000) e Vieiro (2000).

Utilizando as cinzas provenientes destes gaseificadores em diversas temperaturas, Martins (2001) apresentou uma comparação dos teores de cromo trivalente e hexavalente presentes nestas cinzas, visando propor soluções adequadas para seu descarte e/ou utilização. A autora constatou que as cinzas resultantes do processo de gaseificação em leito fixo produz cinzas com teores de Cr (VI) abaixo dos limites de detecção dos métodos utilizados. As cinzas provenientes dos reatores de leito fluidizado, que utilizaram maiores quantidades de ar, apresentaram baixos valores de cromo hexavalente em temperaturas até 700°C e, acima destes valores, foram percebidas concentrações de até 0,2%.

Também, tendo em vista preocupações acerca da possível formação de Dioxinas e Furanos (PCDD/F) no processo e, especialmente, nesta etapa, sua presença nas cinzas resultantes do processo foi investigada por Hoff (2002), não obtendo, em nenhuma condição operacional, concentrações acima do limite de detecção do método (10 ppm). Nesta mesma época, Godinho *et al.* (2007a) (dados publicados posteriormente) determinaram os parâmetros cinéticos da reação de aparas de couro com O₂ e CO₂.

A partir dos dados obtidos por Godolphim (2000), Vieiro (2000) e Godinho (2007a), iniciou-se uma segunda fase do projeto, na qual foi realizado um *scale-up* da planta de bancada. Desta forma, em 2003, foi instalada uma planta piloto em parceria com órgãos de fomento (FAPERGS, FINEP e CNPq) e empresas privadas (Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda. e LUFTECH Soluções Ambientais Ltda.). Esta planta contava com um reator de gaseificação em leito fixo atmosférico, com posterior combustão do gás e sistema de controle de emissões atmosféricas. Detalhes a respeito desta primeira planta piloto podem ser conferidos nos trabalhos de Godinho (2006) e Godinho *et al.* (2007b). Nestes trabalhos são relatados os resultados obtidos acerca da avaliação das emissões atmosféricas da planta. Posteriormente, Godinho *et al.* (2009) investigaram o mecanismo de formação de PCDD/F no tratamento térmico de resíduos de couro acabado curtido ao cromo na planta-piloto (*de novo synthesis*). Os resultados mostraram que a grande maioria destes poluentes está presente na fase particulada e que a presença de teores elevados de SO₂ contribui para a diminuição dos teores de PCDD/F na fase gás, devido ao deslocamento do equilíbrio na reação Deacon. Também foi provada a grande dependência da emissão de PCDD/F com a qualidade do processo de combustão. Em outro estudo realizado por Godinho *et al.* (2010) foi avaliada a taxa de corrosão de diversos materiais metálicos na planta, concluindo que a corrosão é menor neste ambiente devido à deposição de cinzas com alto teores de cromo na superfície dos materiais que atuam como inibidoras do processo corrosivo.

Tendo em vista os elevados teores de cromo presentes nas cinzas resultantes do processo de gaseificação dos resíduos de couro curtido ao cromo, foram realizadas pesquisas visando a reciclagem deste metal presente nas cinzas. Vieira (2004) investigou a produção de

cromato de sódio (VI) a partir das cinzas, obtendo conversões de até 99,5%, utilizando carbonato de sódio como oxidante. Pereira (2006) investigou a obtenção de cromato de sódio através da fusão alcalina com hidróxido de sódio, que possibilitou o emprego de menores temperaturas no processo, obtendo conversão de até 82%. Também, a partir do cromato de sódio obtido, foi produzido sulfato básico de cromo (agente curtente) através de uma redução em meio ácido do produto intermediário formado - dicromato de sódio.

Dettmer (2008) utilizou nitrato de sódio, um agente oxidante mais barato, para produzir cromato de sódio a partir das cinzas, onde foram obtidas conversões de 94% à 750°C. Também, Dettmer (2008) investigou a obtenção de sulfato básico de cromo com sua efetiva utilização no processo de curtimento de peles, resultando em couros com propriedades satisfatórias.

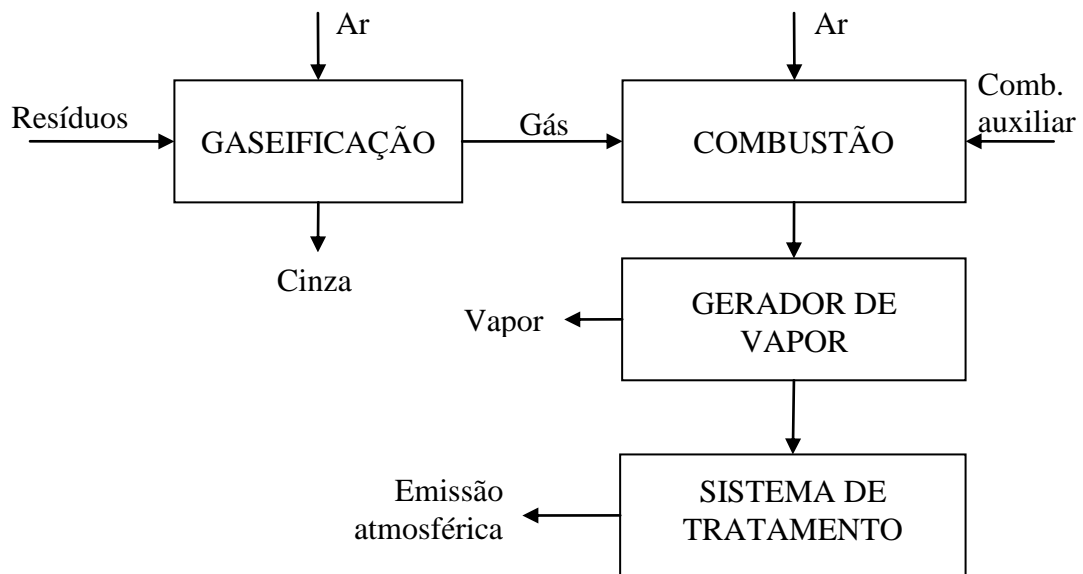
Outro trabalho que visou a utilização da cinza em processos produtivos foi o realizado por Wenzel (2008), onde foi investigada a obtenção de ligas metálicas ferro-cromo com alto teor de carbono através do processo de redução carbotérmica, obtendo até 96% de conversão. Adicionalmente, foi proposta a utilização de ligas metálicas para a produção de uma solução de sulfato de cromo com finalidade de ser utilizada como curtente.

A partir destes trabalhos uma nova planta piloto, instalada na empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda., localizada no município de Dois Irmãos – RS, foi projetada e construída, encontrando-se em operação desde outubro de 2010. Esta planta conta com diversas modificações e inovações em relação ao projeto anterior e processa basicamente resíduos de empresas do setor calçadista – aparas de couro curtidas ao cromo, geradas na operação de corte. Uma sucinta descrição da planta piloto pode ser conferida no item subsequente.

1.3 Descrição da planta-piloto de tratamento térmico de resíduos do setor calçadista e da central de resíduos

A Figura 1.1 (a) apresenta um fluxograma esquemático do processo de tratamento térmico de resíduos e a Figura 1.1 (b), uma fotografia da planta piloto.

Os resíduos de couro são transportados por uma correia transportadora até a câmara de alimentação, que possui duas comportas tipo guilhotinha. Em seguida é alimentado no reator de gaseificação – atmosférico, de leito fixo co-corrente. A cinza deposita-se na parte inferior do reator, de onde é removida através de transportadores helicoidais. O gás gerado na etapa de gaseificação alimenta o reator de combustão. Este reator é do tipo *plug-flow* com alimentação de ar pré-aquecido. A energia térmica é recuperada em um gerador de vapor (caldeira de recuperação) alimentada pelos gases quentes provenientes do reator de combustão. Atualmente, está sendo desenvolvida uma turbina à vapor tipo Tesla para conversão à energia elétrica. O projeto da turbina foi relatado por Vieira (2010) e desenvolvido em colaboração com a equipe do LPR. Por fim, os gases de combustão seguem para um lavador tipo Venturi, coluna de recheio e separador *demister*. Estas etapas visam remover compostos ácidos e particulados presentes na corrente gasosa.



(a)



(b)

Figura 1.1: Visão geral da planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro curtido ao cromo. (a) fluxograma esquemático; (b) fotografia da planta piloto.

1.3.1 Gaseificação

O processo de gaseificação vem sendo bastante estudado para conversão energética de matérias primas alternativas, como a biomassa. No tratamento térmico de resíduos curtidos com sais de cromo, a gaseificação consolidou-se como parte do processo, principalmente por proporcionar um ambiente redutor, de onde o cromo pode ser removido nas cinzas em seu estado trivalente (menos tóxico).

O reator presente na planta piloto foi dimensionado com auxílio de simulações fluidodinâmicas computacionais (CFD), conforme relatado por Porciúncula *et al.* (2009).

No reator de gaseificação ocorre inicialmente o processo de secagem do resíduo, seguido da perda de matéria volátil, a injeção do agente gaseificante (ar) e a produção do gás combustível. O reator classifica-se como leito fixo, atmosférico, co-corrente (por introduzir o agente de gaseificação na parte lateral do reator – ventaneiras). Internamente, o gaseificador é revestido com sílica-alumina (refratário). O reator é parcialmente automatizado e controlado. Visando a partida da planta, este reator possui um queimador de querosene. No topo do reator de gaseificação está localizada a câmara de alimentação dos resíduos, composta por duas tampas tipo guilhotina.

1.3.2 Combustão

O reator de combustão é responsável pela oxidação do gás combustível. Silva *et. al.* (2009) desenvolveram um estudo numérico do processo de combustão do gás combustível gerado na etapa de gaseificação de resíduos da indústria calçadista visando o dimensionamento adequado do equipamento. Os estudos relacionados à queima do gás visaram minimizar a formação de poluentes, tais como CO e dioxinas e furanos.

O reator possui dois queimadores para partida e manutenção das temperaturas desejadas no equipamento.

1.3.3 Recuperação de energia

A energia térmica produzida no processo é recuperada em uma caldeira flamotubular de dois passes que gera vapor saturado. Estão sendo desenvolvidos estudos com a finalidade de utilizar o vapor para geração energia elétrica em uma turbina tipo Tesla. Este tipo de turbina foi selecionado devido a seu baixo custo de fabricação em comparação com turbinas a vapor tradicionais com palhetas. O dimensionamento baseou-se em cálculos termodinâmicos que nortearam o projeto mecânico. Este dimensionamento e especificações da turbina estão relatados no relatório de estágio supervisionado de Vieira (2010).

1.3.4 Sistema de tratamento dos gases

O sistema de limpeza de gases possui um lavador tipo venturi, para a neutralização com solução alcalina de NaOH dos gases ácidos formados durante a combustão do resíduo, e um lavador decantador, para a separação da corrente líquido-gás. Na seqüência o gás passa por uma coluna contendo dois tipos de recheios, com o objetivo de remover material particulado, seguido por um *demister* que remove as gotículas de água-particulado contidos na corrente gasosa. Na chaminé foi instalado também um eliminador de névoa.

1.3.5 Reciclagem das cinzas

Atualmente as cinzas geradas na planta-piloto estão sendo armazenadas para uma futura utilização. Possuem altos teores de óxido de cromo, entre 55 e 62 % em peso. As concentrações de cromo hexavalente observadas são menores que 10 ppmw (VIEIRA, 2004; GODINHO, 2007). Desta forma a cinza pode servir de matéria prima, substituindo o minério de cromo (cromita), nos processos que utilizam este minério (fabricação de aços inoxidáveis, fabricação de vidro de cor verde, pigmentos da indústria cerâmica, fabricação de sal curtente, entre outros).

A cromita, fonte para produção dos compostos de cromo consumidos atualmente, possui composição que, dependendo da região geográfica em que é minerada, apresenta teores de Cr_2O_3 de 41,6 (VARDAR et al., 1994) e 49,6 wt% (GEVECI et al., 2002), por exemplo. É minerada principalmente na África do Sul, onde encontram-se 73% das reservas mundiais (o Brasil possui apenas 0,1% das reservas mundiais, DNPM, 2001). Sua produção e reservas no Brasil, concentram-se principalmente no Estado da Bahia e é destinada à produção de ligas ferro-cromo e ferro-silício-cromo (DNPM, 2006). Quanto ao teor de cromo, a cinza de resíduos de couro acabado (curtido com sais de cromo) é comparável à cromita e apresenta-se como uma matéria-prima alternativa à utilização da mesma.

1.3.6 Informações sobre a gestão de resíduos sólidos na Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda.

As informações aqui apresentadas foram obtidas através de um questionário ao gerente da empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda. (PRESERVAR, 2013), onde a planta piloto de decomposição térmica de resíduos está instalada.

De acordo com Preservar (2013), a central de resíduos atende atualmente 4 empresas do setor calçadista. Os resíduos são transportados em caminhões licenciados da empresa até a central de resíduos. Nas empresas calçadistas os resíduos são pré-separados, armazenados em sacos de diferentes cores, de acordo com o local onde ocorre a geração (PRESERVAR, 2013).

Diversos tipos de resíduos sólidos chegam frequentemente à central de resíduos da Preservar: resíduos Classe I, representados basicamente por aparas de couro e, resíduos Classe II B (não inertes), que englobam materiais como papelão, plásticos, sintéticos, espumas dubladas, espumas vinílicas acetinadas (EVA) e panos sujos (PRESERVAR, 2013).

A Figura 1.2 apresenta um fluxograma da separação que ocorre na central de resíduos e seus respectivos destinos (PRESERVAR, 2013). Entre os resíduos Classe II B, ocorre a separação de papelões e plásticos, que são armazenados em um dos pavilhões da empresa e são vendidos para reciclagem. Outro pavilhão recebe os demais resíduos Classe II (materiais sintéticos, espumas, EVAs, panos sujos), que são enfardados e enviados para uma empresa em São Paulo para co-processamento e/ou beneficiamento (blendagem). Neste mesmo pavilhão, são armazenados e separados os resíduos de couro acabado curtidos com sais de cromo

(Classe I). Dentre os resíduos Classe I, as aparas de couro consideradas “limpas” (sem estampas, dublagens, costuras, vernizes) são separadas e encaminhadas para uma empresa que realiza a hidrólise visando a produção de fertilizante. Os demais resíduos de couro acabado são processados na planta-piloto de tratamento térmico ou encaminhado para disposição final em aterro de resíduos industriais perigosos (ARIP).

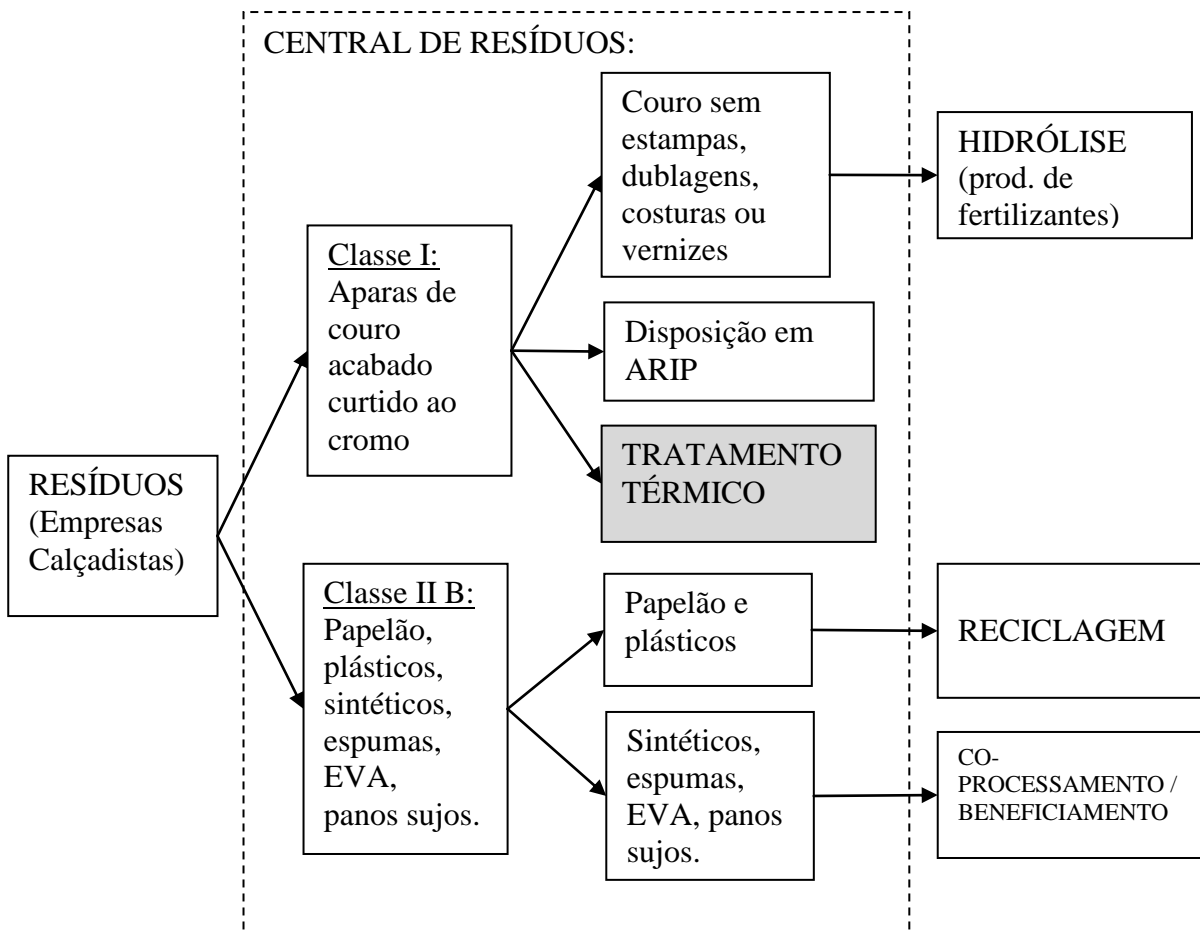


Figura 1.2: Fluxograma de resíduos na central da empresa Preservar: tipos, separação e destino.

1.4 Objetivos e estrutura do trabalho

1.4.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi contribuir com a qualificação, valorização e viabilização do emprego da tecnologia de decomposição térmica de resíduos de couro acabado curtido ao cromo com recuperação de energia (*waste to energy*) e reciclagem das cinzas. Para isto, parte do trabalho foi realizada em um gaseificador piloto (de leito fixo, atmosférico, co-corrente), onde foram conduzidos experimentos com o intuito de investigar e avaliar o desempenho da etapa de gaseificação de resíduos da indústria calçadista. A partir do reator de combustão presente nesta planta-piloto, foram realizadas simulações, com base nos

dados obtidos no gaseificador, com o objetivo de determinar as condições operacionais capazes de promover uma combustão eficiente, isto é, visando minimizar a emissão de poluentes. Outro objetivo específico também foi o de avaliar uma possível utilização do gás proveniente do gaseificador em ciclos termodinâmicos de maior eficiência, como é o caso dos que ocorrem em motores de combustão interna e turbinas a gás. Tendo em vista os requisitos de pureza do gás para estas aplicações, foi evidenciada a necessidade de remoção de material particulado e alcatrão. Com este objetivo, o emprego de uma etapa de filtração granular dos gases foi investigada. Foram realizados experimentos utilizando uma corrente de ar com material particulado, em condições ambiente, com a finalidade de modelar a operação de um novo filtro granular (de fluxo cruzado com leito móvel intermitente) e possibilitar a realização de simulações para o projeto de um equipamento para ser testado em elevadas temperaturas, na saída do gaseificador piloto. Outro objetivo específico deste trabalho foi o de investigar o emprego das cinzas oriundas do gaseificador, com elevados teores de cromo, para produção de liga metálica ferrocromo de baixo teor de carbono.

1.4.2 Estrutura do trabalho

A fim de atender os objetivos elencados, o trabalho foi estruturado e desenvolvido de forma modular, onde cada Capítulo apresenta objetivos específicos distintos, e que, como um todo, cumpre o objetivo geral apresentado. A Figura 1.3 mostra um esquema gráfico dos assuntos a serem apresentados nesta tese. Uma descrição resumida de cada capítulo pode ser conferida nos parágrafos subseqüentes.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica acerca dos assuntos tratados na presente tese.

No Capítulo 3 são abordadas as etapas de gaseificação de resíduos da indústria calçadista e combustão do gás de gaseificação na planta piloto e também um diagnóstico sobre a adequação do gás para uso em motores de combustão interna e turbinas a gás e apresentado. A avaliação o desempenho do reator de gaseificação é apresentada na forma de artigo, intitulado “Gaseificação de resíduo da indústria calçadista em um gaseificador piloto de leito fixo” (item 3.1). O item 3.2 (Combustão do gás proveniente do gaseificador) apresenta resultados de simulações (a partir dos resultados experimentais obtidos no gaseificador) acerca da combustão do gás no reator de combustão piloto, avaliando as condições operacionais adequadas a uma combustão eficiente, visando a diminuição da formação de dioxinas e furanos e a recuperação energética do efluente. Na seqüência, item 3.3 (Diagnóstico sobre a adequação do gás para uso em motores de combustão interna e turbinas), é apresentada uma comparação entre a qualidade do gás obtido no gaseificador piloto com as necessárias para uso energético em em motores de combustão interna e turbinas a gás.

No Capítulo 4 é apresentado um estudo acerca da filtração de material particulado em um filtro granular de fluxo cruzado com leito móvel intermitente com a finalidade de determinar seu desempenho e servir de base para o projeto de um protótipo a ser testado no gaseificador piloto. Os resultados acerca da descrição macroscópica do filtro em condições ambiente são apresentados na forma de um artigo intitulado “*Filtration of dust in an*

intermittent moving granular bed filter: performance and modeling” (item 4.1). No item 4.2 (Utilização do filtro granular para remoção do particulado presente no gás de gaseificação) os resultados obtidos foram tomados como base para o projeto de um filtro a ser testado em altas temperaturas (utilizando os dados obtidos no gaseificador – parâmetros e características do particulado).

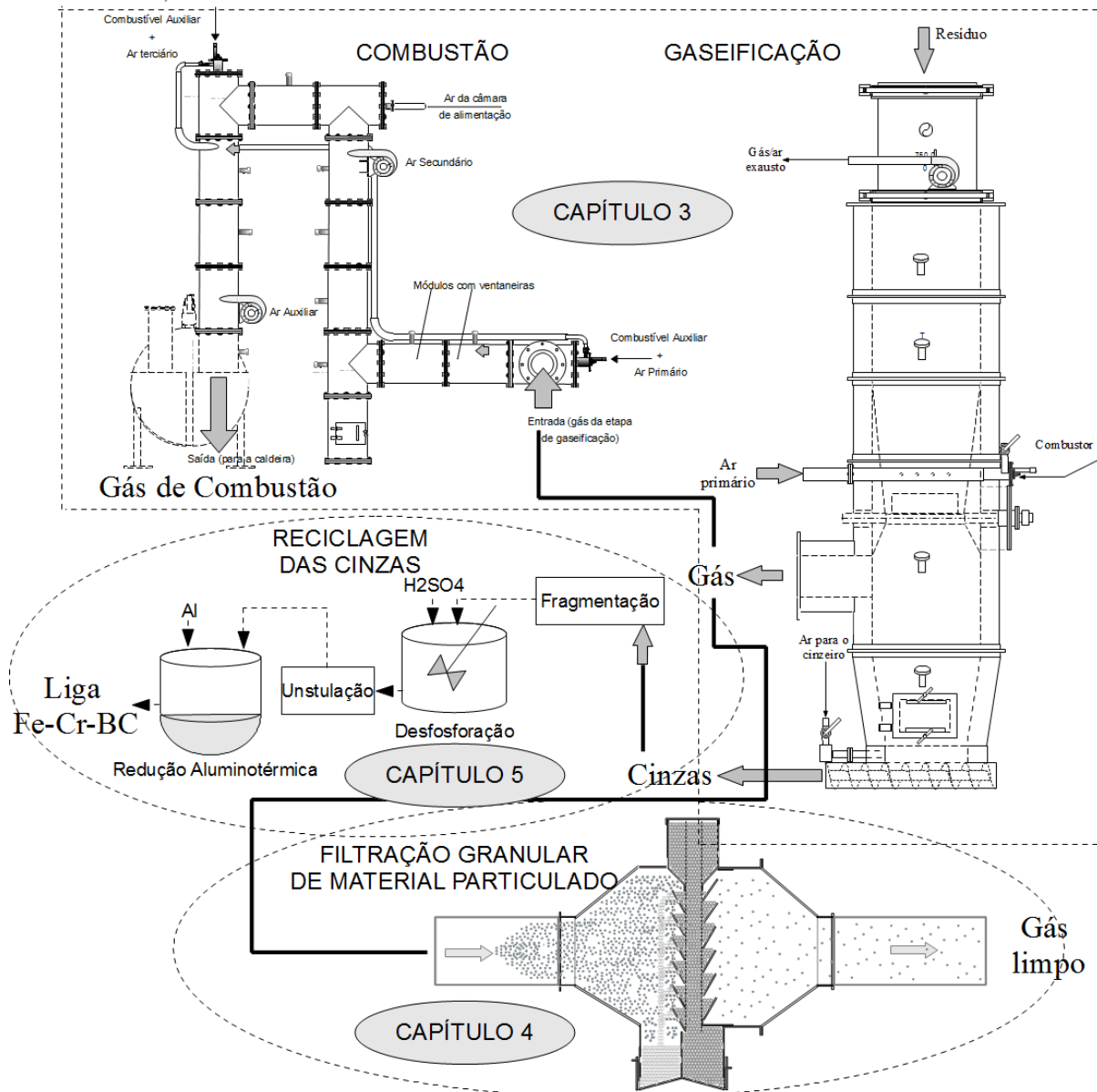


Figura 1.3: Visualização gráfica dos assuntos abordados neste trabalho.

Apresenta-se, no Capítulo 5, uma rota alternativa para o aproveitamento/reciclagem do cromo contido nas cinzas, através da adoção de uma rota metalúrgica de transformação. O capítulo inicia-se com uma breve introdução (5.1), seguido por um estudo acerca da redução do óxido de cromo presente nas cinzas com uso de alumínio como redutor. Este assunto é apresentado na forma de um artigo intitulado “*Aluminothermic reduction of Cr_2O_3 contained in the ash of thermally treated leather waste*” (item 5.2). Neste estudo foram identificados elevados teores de fósforo nas ligas obtidas. Assim, a remoção de fósforo das cinzas por

lixiviação ácida foi investigada. Os resultados desta etapa estão relatados em um artigo intitulado “*Dephosphorization of chromium-rich ashes from thermally-treated leather waste for utilization in pyrometallurgical process*” (item 5.3). No fim do capítulo, é proposto, a partir dos resultados obtidos, um processo para obtenção de ligas ferrocromo com qualidade adequada (item 5.4 - “Processo para a reciclagem do cromo contido nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro”).

O Capítulo 6 apresenta as considerações finais, onde são apresentadas as conclusões de cada parte do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica, que trata de uma visão geral a respeito da gaseificação de resíduos carbonosos, limpeza de gases por filtros granulares e compostos de cromo (produção e recuperação).

2.1 Recuperação energética de resíduos

A recuperação energética de resíduos (*waste-to-energy*) é o processo de aproveitamento de energia a partir de resíduos sob a forma de algum vetor energético (calor, energia elétrica ou combustível). No passado, a combustão de resíduos visava somente reduzir o volume dos mesmos e destruir eventuais substâncias nocivas. Atualmente, os processos de decomposição térmica devem ser combinados com a recuperação de energia. A importância desta recuperação de energia tem aumentado ao longo do tempo. Na Dinamarca, por exemplo, em 2005, a incineração de resíduos contribuiu com 4,8% do consumo total de energia elétrica e 13,7% do consumo total de calor (KLEIS e DALAGAR, 2007 *apud* BOSMANS *et al.*, 2013).

Para a valorização energética de resíduos, atualmente diversas tecnologias estão disponíveis, como pode ser visto na Figura 2.1. Elas se baseiam principalmente nos seguintes tipos de processos (BOSMANS *et al.*, 2013): (i) processos de conversão termoquímica (principalmente a combustão, gaseificação, pirólise e liquefação); (ii) processos de conversão bioquímica (digestão anaeróbia e fermentação); (iii) processos extrativos ou físico-químicos. A tecnologia convencionalmente utilizada para recuperação energética de resíduos sólidos (principalmente para resíduos urbanos) consiste na combustão direta.

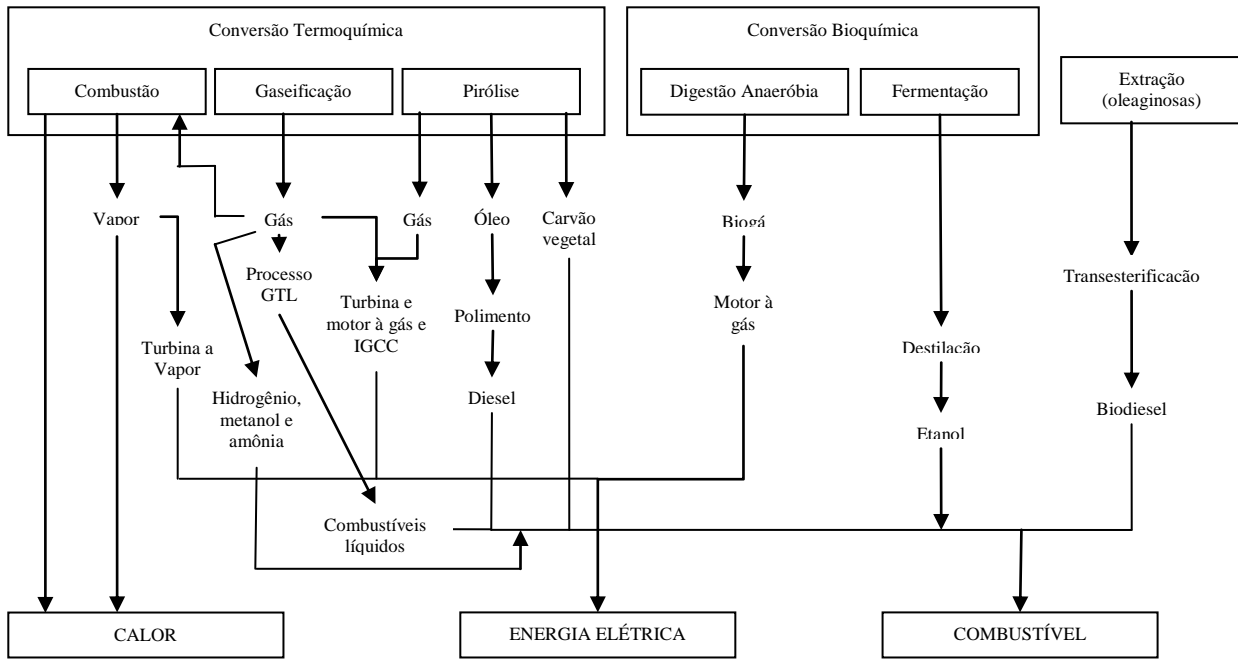


Figura 2.1: Rotas tecnológicas de recuperação energética de resíduos (e biomassas). Fonte: Adaptado de Boyle (2004).

A combustão consiste, basicamente, na oxidação dos materiais carbonosos contidos nos resíduos. Durante a combustão, os componentes gasosos (majoritariamente CO_2 , H_2O , O_2 , N_2) contêm a energia do combustível disponível como energia sensível. Os principais poluentes envolvidos no processo consistem em material particulado, CO , HCl , HF , metais, NO_x , SO_x , compostos orgânicos voláteis, dioxinas e furanos, e outros produtos de combustão incompleta (GODINHO, 2006; BOSMANS *et al.*, 2013). Dependendo da composição do combustível, e as condições de funcionamento dos fornos, pequenas quantidades destes poluentes são emitidas. No entanto, a combustão de resíduos pode ser um método ambientalmente amigável se for combinado com recuperação de energia, controle de emissões e um método de destinação adequada para os resíduos sólidos da combustão (BOSMANS *et al.*, 2013).

Em comparação com sistemas que trabalham com condições sub-estequiométricas de oxigênio, como a pirólise e a gaseificação, a combustão produz um volume de gás maior para a mesma taxa de processamento de resíduos (BOSMANS *et al.*, 2013). Os três principais tipos de tecnologias para a combustão de resíduos são os incineradores de grelha, fornos rotativos e reatores de leito fluidizado (TABASOVÁ *et al.*, 2012).

Utilizando resíduos do setor calçadista (aparas de couro), Bahillo *et al.* (2004) investigaram a combustão em um reator de leito fluidizado ($100 \text{ kW}_{\text{th}}$). Os principais objetivos foram a avaliação da viabilidade técnica do processo e das emissões de compostos nitrogenados – N_2O e NO_x , já que os resíduos de couro apresentam elevadas quantidades de nitrogênio em sua composição. Acerca dos óxidos de nitrogênio, não foi observada correlação entre a concentração de NO_x e a temperatura de combustão. Entretanto, a emissão de N_2O diminuiu com o aumento da temperatura de combustão. Os autores reportam também a baixa

formação de NO_x combustível (em torno de 5%). Não foi detectada a presença de Cr (VI) nas cinzas volantes coletadas no ciclone. As emissões de NO_x, expressas como NO, ficaram entre 1.360 mg/Nm³ (900°C) e 1.400 mg/Nm³ (800°C) (valores corrigidos para 11% O₂, base seca).

Outro estudo acerca da combustão do resíduo sólido da indústria coureira (serragem da operação de rebaixamento) foi desenvolvido por Dalla Zen (2000) *apud* Godinho (2006). Neste estudo, foi empregado um reator de leito fluidizado utilizando areia como suporte. As emissões de NO_x relatadas foram de cerca de 280 mg/Nm³ (corrigidos para 7% de O₂ em base seca). Neste trabalho, nas condições ótimas, houve um processamento de 53 kg/h de resíduo, com emissões de CO de 79 ppm, 980 mg/Nm³ de SO₂ e 390 mg/Nm³ de NO_x.

2.2 Formação de dioxinas e furanos em processos de combustão

Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF), conhecidos simplesmente como dioxinas e furanos, ou pela sigla PCDD/F constituem um grupo de poluentes orgânicos persistentes, que são formados em processos de combustão quando alguma fonte de cloro está presente no combustível.

A formação de dioxinas e furanos (PCDD/F) pode se dar através de dois caminhos, um deles de reações homogêneas e o outro, heterogêneas. O caminho homogêneo envolve a reação de precursores na fase gasosa em temperaturas na faixa entre 400 e 800 °C (MOHAMMEDNOOR *et al.*, 2000; STANMORE, 2004). A formação de PCDD/F heterogênea, por sua vez, envolve duas rotas: a primeira, conhecida como “*de novo síntese*” e a segunda corresponde a rota de acoplamento catalítico de precursores. Ambas ocorrem em temperaturas entre 200 a 400 °C (MOHAMMEDNOOR *et al.*, 2000).

Na literatura há um consenso de opiniões de que há uma contribuição substancialmente maior da rota heterogênea de formação de dioxinas e furanos em comparação com a rota homogênea (MOHAMMEDNOOR *et al.*, 2009).

No tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista através da gaseificação e posterior combustão dos gases, Godinho *et al.* (2009) constataram que mais de 95% das dioxinas e furanos estão presentes na fase particulada. Também, foi determinado que o mecanismo de formação de PCDD/F é o “*de novo síntese*”. No citado trabalho, os autores obtiveram em média 7,3 ng/Nm³ de dioxinas e furanos na corrente gasosa (sem qualquer tratamento). A temperatura da câmara de combustão manteve-se em torno de 900°C.

As reações relativas à rota heterogênea “*de novo síntese*” se dão em partículas de carbono não queimadas – uma matriz carbonosa, onde ocorrem simultaneamente uma série de reações de cloração e oxidação, na presença de oxigênio (MOHAMMEDNOOR *et al.*, 2009). Em sistemas de combustão, a rota *de novo síntese* se dá na(s) etapa(s) de resfriamento do gás, que passa de elevadas temperaturas até ~200°C. Os principais fatores, que influenciam a formação de PCDD/F são a concentração de cinzas volantes (material particulado), temperatura de combustão e conteúdo de oxigênio presente no gás (MOHAMMEDNOOR *et*

al., 2009). Outro parâmetro importante relacionado com a formação de dioxinas e furanos é a razão Cl/S presente no resíduo. Gullet *et al.* (1992) mostram que a presença de dióxido de enxofre nos gases de combustão tende a reduzir a formação de PCDD/F devido a o efeito de desativação do catalisador da reação, principalmente o cobre (Cu).

Luthe e Prahacs (1993) *apud* Leclerc *et al.* (2006) indicam que destruições significativas de PCDD/Fs e/ou seus precursores ocorrem quando a temperatura de combustão excede 950°C por 3 s ou 1050 °C por 1,5 s. Entretanto, estas temperaturas, em sistemas de incineração de resíduos, são difíceis de serem obtidas sem o uso de algum combustível auxiliar. Também, insuficientes quantidades de ar e/ou pequenos tempos de residência, devido a erro de projeto ou taxas de processamento acima do recomendado no projeto, levam a elevadas concentrações de CO, que contribuem com a formação de precursores da formação de PCDD/F, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e outros produtos de combustão incompleta (PICs).

McKay (2002) apresenta uma revisão acerca da formação e condições para a redução de dioxinas e furanos em incineradores de resíduos sólidos urbanos. Neste trabalho são abordados dois tipos de sistemas diferentes para capazes de reduzir a formação de dioxinas e furanos: (i) o projeto de sistemas para alcançar uma completa combustão, diminuindo a possibilidade de formação e (ii) sistemas de tratamento dos gases efluentes da combustão para remoção de dioxinas.

Para promover a diminuição de PCDD/F através de uma adequada combustão, McKay (2002) indica que a temperatura de combustão deve estar acima de 1000°C, o tempo de residência acima de 1 s, a turbulência do sistema, representada como número de Reynolds, deve ser superior a 5×10^4 . Na operação do sistema, portanto, a alimentação deve ser homogênea e em taxas adequadas. Outro fator importante para manter estes parâmetros em valores adequados, diz respeito à quantidade de excesso de ar, que deve ser suficiente alta para garantir a combustão completa, mas suficientemente baixa para evitar o resfriamento das reações de combustão. McKay (2002) indica quantidades entre 3 e 6 vol% de excesso de O₂.

O efeito destes principais parâmetros do processo de combustão na formação de PCDD/F foram investigados por Leclerc *et al.* (2006), Luthe e Prahacs (1993) e Luthe *et al.* (1997), entre outros. Leclerc *et al.* (2006) mostram que há uma tendência de diminuição exponencial da concentração de PCDD/F com um aumento linear da temperatura de combustão. Entretanto, neste trabalho, de forma contrária à recomendação de McKay (2002), é mostrada uma diminuição linear entre a concentração de PCDD/F com o aumento do teor de oxigênio (investigado entre 3 e 7,8 vol%) no gás efluente.

McKay (2002) cita ainda alguns métodos empregados para o tratamento de correntes gasosas capazes de reduzir as emissões de PCDD/F: um rápido resfriamento da corrente gasosa de 400 para 250°C; lavagem semi-seca com CaO; e filtração acoplada com a injeção de carvão ativado para adsorção de dioxinas.

De forma a manter teores adequados de emissão de poluentes atmosféricos, desde o final da década de 80 e início da década de 90, diversos países tem adotado limites permissíveis de emissão de PCDD/F para sistemas de combustão de resíduos. No Brasil, os limites estabelecidos para emissões atmosféricas em sistemas de tratamento térmico de resíduos foram estabelecidos pela Resolução CONAMA 316/02. Para a emissão de dioxinas e furanos, o limite máximo é de 0,5 ng/Nm³ bs, corrigido para 7% de O₂. Entretanto, no Brasil, desde 1990, através da norma NBR 11175 “Incineração de resíduos perigosos – padrões de desempenho”, um padrão mínimo de desempenho de equipamentos destinado à destruição térmica de resíduos já estava estabelecido. Esta norma exige, entre outros, que haja um excesso de ar na combustão dos gases, que a temperatura mínima dos gases de saída da etapa de pós-combustão sejam de 1200°C, além de que os mesmos devam ter um tempo de residência mínimo de 2 s nesta temperatura e, na chaminé, deve ser mantido um teor mínimo de 7 vol% de O₂ nos gases exaustos do sistema.

Estas exigências estão de acordo com as condições adequadas para a não formação de grande parte dos poluentes atmosféricos, como CO, material particulado (carbono não queimado) e PCDD/F.

2.3 Gaseificação

A gaseificação pode ser definida como um processo termoquímico de conversão de um sólido carbonoso ou líquido carbonoso em um gás combustível através da sua oxidação parcial. Como agente de gaseificação, podem ser utilizados ar atmosférico, oxigênio puro, vapor de água ou ar + vapor.

A gaseificação pode ocorrer de maneira direta ou indireta, em reatores atmosféricos ou pressurizados. Na forma direta, o agente de gaseificação é utilizado para oxidar parcialmente o material, fornecendo energia para manter a temperatura do processo. Na gaseificação indireta, o processo é conduzido com agentes de gaseificação isentos de O₂, sendo que é necessário fornecer calor através de uma fonte externa. Vapor é o agente de gaseificação indireta mais comum por ser facilmente produzido e aumentar o conteúdo de hidrogênio do gás combustível.

Os gases oriundos do processo de gaseificação podem ser aplicados na geração de energia elétrica por meio de turbinas a gás, motores de combustão interna e células de combustível; também podem ser empregados na geração de energia térmica mediante a combustão, e utilizados em caldeiras, fornos, entre outros. O gás também pode ser empregado para a obtenção de produtos químicos, como metanol, amônia, e outros combustíveis líquidos (através do processo denominado síntese de Fischer-Tropsch). Neste caso o gás é chamado gás de síntese e possui altas concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono.

A gaseificação atualmente vem sendo muito investigada para o tratamento e geração de energia a partir de resíduos (LOMBARDI *et al.*, 2012; BOSMANS *et al.*, 2013; DOGRU *et al.*, 2002; POZIO *et al.*, 2006; AZNAR *et al.*, 2006). Bébar *et al.* (2005) discutem a possibilidade de utilização da gaseificação como primeira etapa de tecnologias com dois

estágios para o tratamento térmico de resíduos. Os autores citam as seguintes vantagens: temperaturas abaixo da temperatura de liquefação das cinzas na etapa de gaseificação e a substancial redução no consumo de combustível auxiliar na câmara de combustão (segunda etapa, ou pós-combustão) para atingir as temperaturas desejadas.

2.3.1 Tipos de gaseificadores

Existem três tipos fundamentais de gaseificadores: os de leito fixo, de leito fluidizado e os de leito de arraste (HIGMAN & VAN DER BURGT, 2003).

Gaseificadores de leito fixo (também chamados de leito móvel descendente) são caracterizadas por um leito suportado por uma grelha, no qual o sólido move-se lentamente para baixo, por gravidade, conforme sua cinética de gaseificação. Mais detalhes acerca deste tipo de reator serão vistos mais adiante.

Os gaseificadores de leito fluidizado proporcionam boas misturas entre a alimentação e o oxidante, melhorando os aspectos de transferência de calor e de massa. Isto assegura uma distribuição uniforme do material no leito e, portanto, uma certa quantidade de combustível parcialmente reagida é, inevitavelmente, removida com as cinzas. Com isto, há uma limitação no que diz respeito à conversão de carbono (HIGMAN & VAN DER BURGT, 2003). Os gaseificadores de leito fluidizado apresentam viabilidade de implantação apenas para reatores com potência térmica acima de 11 MWth (REED & DAS, 1988). Neste tipo de reator, uma operação adequada depende muito das dimensões das partículas alimentadas, pois materiais demasiadamente finos tendem a serem arrastados pelo gás produzido, enquanto que materiais de maiores dimensões tendem a precipitar no leito e não reagirem completamente. Devido à fluidização do leito, os gaseificadores de leito fluidizado não possuem zonas distintas no seu interior, ou seja, não possuem gradiente interno de temperatura.

Os reatores de leito fluidizado podem ser classificados de maneira geral como de leito fluidizado borbulhante e de leito fluidizado circulante. Os de leito fluidizado borbulhante operam com velocidades de fluidização moderadas e partículas maiores, mas apresentam elutriação de finos que causam baixo tempo de residência das partículas (HIGMAN & VAN DER BURGT, 2003). Os reatores de leito fluidizado circulante operam com velocidades mais altas e recirculação de sólidos, abatidos em um ciclone localizado no topo do reator. Isto aumenta o tempo de residência das partículas. A cinza neste tipo de reator, pode ser retirada seca ou então levemente aglomerada. Os processos comerciais que empregam reatores de leito fluidizado são Winkler, HTW, CFB (cinza seca) e KRW, U-Gas (cinza aglomerada).

Os gaseificadores de leito de arraste operam com alimentação de sólido e agente de gaseificação em fluxo co-corrente (HIGMAN & VAN DER BURGT, 2003). O tempo de residência nestes reatores é em torno de alguns segundos. A alimentação de sólidos deve ser fragmentada até tamanhos de 100 μm ou menos. Dado o curto tempo de residência, são necessárias temperaturas elevadas, que asseguram uma boa conversão. Portanto, tendo em vista as elevadas temperaturas, estes gaseificadores funcionam com cinzas escorificadas (parcialmente fundidas). A operação em alta temperatura cria uma alta demanda de oxigênio

para este tipo de processo. Processos comerciais que operam com este tipo de reator são exemplificados pelos processos Shell, Texaco, E-Gas, Noell e KT.

2.3.2 Gaseificadores de leito fixo

Os gaseificadores de leito fixo (também chamados de leito móvel descendente) consistem em um leito de partículas combustíveis sólidas no qual o agente gaseificante passa pelo leito. Este é o tipo mais simples de gaseificador e é adequado para pequena escala. Este tipo de reator opera à pressões atmosférica.

Os reatores de leito fixo podem ser classificados como de contra-corrente (*updraft gasifier*) e co-corrente (*downdraft gasifier*). A Figura 2.2 apresenta um esquema destes gaseificadores. No gaseificador contra-corrente a alimentação do combustível é realizada no topo do reator e o agente de gaseificação é introduzido na sua base. A saída dos gases é realizada próximo ao topo do reator. Quando o material é alimentado a partir do topo do reator e o agente de gaseificação é introduzido pela lateral, sobre a grelha, tem-se um gaseificador chamado co-corrente. Neste tipo de operação o gás combustível é retirado debaixo da grelha.

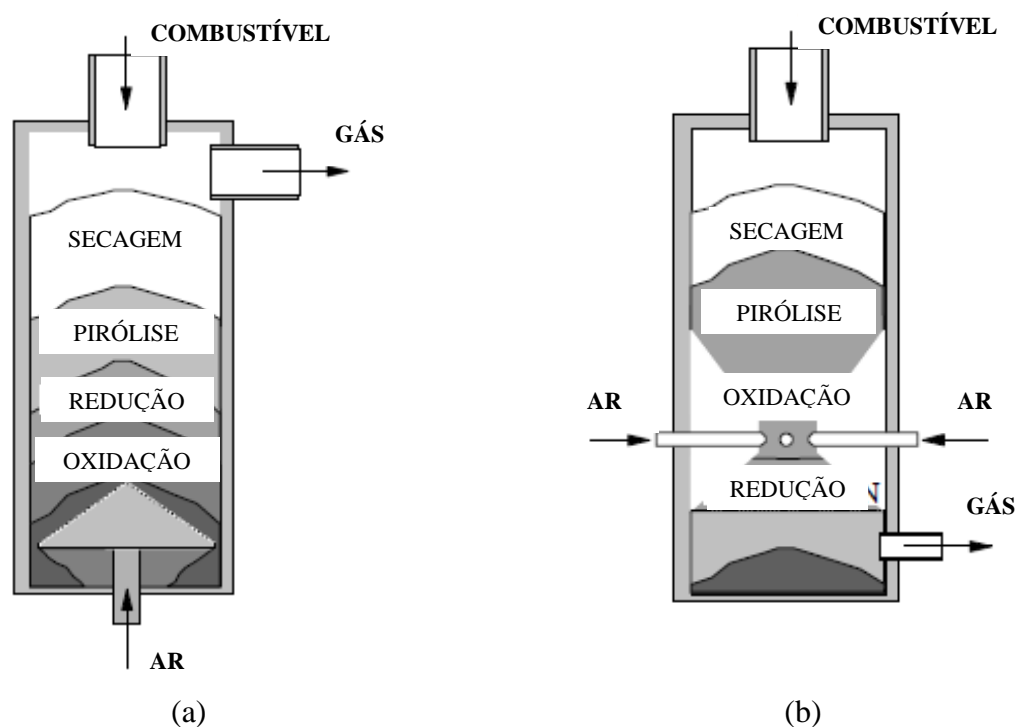


Figura 2.2: Gaseificadores de leito fixo: (a) contra-corrente (*updraft gasifier*); (b) co-corrente (*downdraft gasifier*). Fonte: adaptado de Neeft *et al.* (2002).

Nos gaseificadores de leito fixo são observadas diferentes zonas, onde ocorrem os processos de secagem, pirólise, redução e oxidação – ver Figura 2.2. Na zona de secagem ocorre a perda da umidade; na zona de pirólise há a formação do *char* (resíduo carbonoso) e a liberação da matéria volátil presente no material; na zona de redução produz-se o gás combustível; e na zona de oxidação ocorrem as reações exotérmicas, que manterão a temperatura do reator em patamares adequados.

Como consequência dos diferentes tipos de configuração, nos gaseificadores contracorrente, o alcatrão formado na zona de pirólise é arrastado pela corrente de gás quente, formando assim, um gás com alto conteúdo de alcatrão (BELGIORNO, 2003). Este tipo de gaseificador, portanto, foi desenvolvido para o processamento de sólidos com baixo teor de matéria volátil (REED & DAS, 1988).

Os gaseificadores de leito fixo co-corrente foram desenvolvidos para a conversão de combustíveis com alto teor de matéria volátil (REED & DAS, 1988). Embora a troca de calor interna não seja tão eficiente, o que aumenta a altura correspondente às zonas citadas, a vantagem consiste no fato de haver um efetivo craqueamento térmico do alcatrão formado na zona de pirólise, pois este ainda deve atravessar as zonas de oxidação e redução (com elevadas temperaturas) antes de sair do sistema.

2.3.3 Gaseificadores de leito fixo co-corrente

Os gaseificadores de leito fixo co-corrente possuem algumas diferenças geométricas, tendo em vista o processamento de diferentes materiais. Um exemplo é o gaseificador de fluxo cruzado (*crossdraft*). Possui as características gerais de um reator co-corrente, entretanto a saída do gás é realizada na lateral do reator, no nível do local de injeção do agente gaseificante, que ocorre com alta velocidade. Este reator é indicado para o processamento de materiais com baixos teores de voláteis e o tamanho de partícula é crucial para uma boa operação (REED & DAS, 1988).

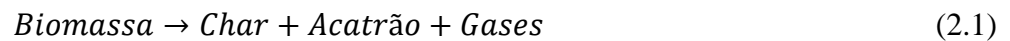
Os gaseificadores de leito fixo co-corrente Imbert (em homenagem ao seu inventor, Jacques Imbert) possuem uma redução da seção interna do reator na região da zona de combustão, chamada garganta, acima da zona de redução, onde estão posicionados os injetores de ar. Com isto, há uma maior turbulência nesta área, com temperatura homogênea e, conseqüentemente um melhor craqueamento do alcatrão (BEENACKERS, 1999). Neste tipo de reator, o adequado dimensionamento da área da garganta é crucial. Garcia-Bacaicoa (1994), baseado na análise da literatura e de algumas instalações de reatores tipo Imbert, cita que a taxa de processamento por área da garganta deve estar na faixa entre 0,05 e 1,0 kg/(s m²). Outra recomendação citada por aquele autor é que o volume da zona de redução (abaixo da garganta) deve ser maior ou igual a 0,5 m³/m² da garganta.

Outro tipo de reator de leito fixo co-corrente é o gaseificador de topo aberto (*stratified* ou *open-top*). Neste tipo de reator o ar e o combustível (biomassa) passam uniformemente por todas as zonas do reator. O topo aberto proporciona que a biomassa possua acesso homogêneo ao agente de gaseificação (que pode ser ar ou oxigênio). A grande diferença para os outros modelos de gaseificador co-corrente é que não há presença de garganta, ou seja, sem redução da seção interna, além do fato de que há disponibilidade de oxigênio na zona de pirólise. Desta forma, não há uma região clara de oxidação, e as zonas que constituem o reator são as seguintes: secagem, pirólise (com maiores quantidades de O₂, o que o faz ser conhecido pelo termo *flaming pyrolysis*), redução. A região de máxima temperatura, portanto, ocorre na zona de pirólise. O gás produzido por este tipo de reator tende a possuir maiores teores de alcatrão, em comparação aos reatores Imbert (REED & DAS, 1988).

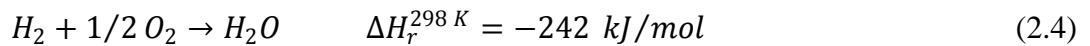
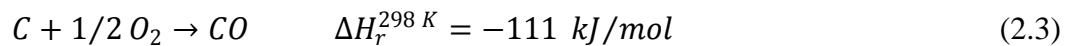
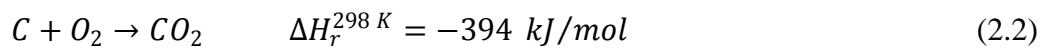
2.3.4 Processo de gaseificação

Como comentado anteriormente, em gaseificadores de leito fixo co-corrente, a matéria carbonosa inicialmente é submetida a uma zona de secagem, cuja temperatura varia bastante, de autor por autor. Lv *et al.* (2007) citam temperaturas entre 150 e 300°C, enquanto que García-Bacaicoa *et al.* (2008) citam valores entre 90 e 122°C. Estes valores dependem do material que está sendo gaseificado, do tipo de reator e do agente de gaseificação utilizado.

Na região de pirólise há a carbonização ou desvolatilização, onde há a formação de *char* (resíduo carbonoso), alcatrão e gás, genericamente representada pela conversão (2.1). Os gases formados dizem respeito ao CO₂, CO, H₂O, H₂, CH₄, C_nH_m. As temperaturas nesta região, relatadas por Lv *et al.* (2007), por exemplo, estão em torno de 600°C, enquanto que Bacaicoa *et al.* (2008) relatam valores entre 221 e 361°C.

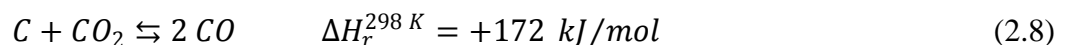
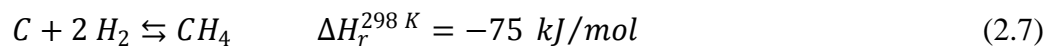
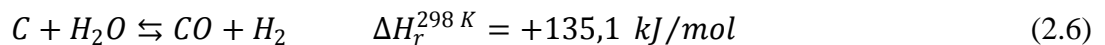


Na zona de combustão, há a presença de O₂ e assim, ocorrem as reações exotérmicas (2.2), (2.3) e (2.4) (Lv *et al.*, 2007; Kaneko *et al.*, 2012; Higman & Van der Burgt, 2003).

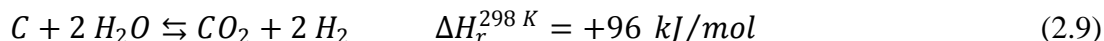


Além destas reações, outras reações endotérmicas características da zona de redução também são passíveis de ocorrer.

Na zona de redução ocorre a decomposição e craqueamento do alcatrão, de acordo com a conversão genérica (2.5). Outras reações que ocorrem tipicamente nesta zona são as reações conhecidas como gaseificação com vapor da água (*water gas*) (2.6); metanação (2.7); Boudouard (2.8) (Higman & Van der Burgt, 2003; Lv *et al.*, 2007; Kaneko *et al.*, 2012).

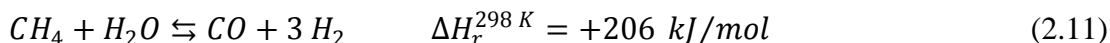
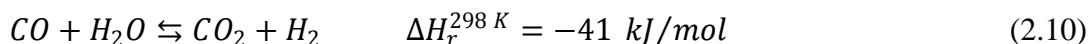


Outra reação reportada na literatura é a reação de gaseificação com vapor da água secundária (2.9) (sendo a equação (2.6) referida como reação de gaseificação com vapor da água primária) (García-Bacaicoa *et al.*, 2008; Kaneko *et al.*, 2012).



Segundo Higman & Van der Burgt (2003), em processos de gaseificação, onde as reações de combustão são essencialmente completas (irreversíveis), tendo em vista a baixa disponibilidade de oxigênio na zona de combustão, as reações (2.2), (2.3) e (2.4) não necessitam ser levadas em consideração para fins de determinação da composição de equilíbrio químico. Assim, as reações heterogêneas (2.6), (2.7) e (2.8) são suficientes para tal finalidade.

Ainda, na situação em que todo carbono é convertido, Higman & Van der Burgt (2003) citam que as equações químicas (2.6), (2.7) e (2.8) podem ser reduzidas a duas reações homogêneas: a reação conhecida como de deslocamento gás-água ou reação de *shift* (2.10) e a reação de reforma à vapor do metano (2.11).



Para gaseificadores com conversão parcial do carbono, Sharma (2008) propõe a descrição da composição de equilíbrio químico levando em consideração de que ocorrem as reações de gaseificação com vapor da água primária (2.6), metanação (2.7), Boudouard (2.8) e de reforma à vapor (2.11).

2.3.5 Utilização e limpeza dos gases

Existem diversas técnicas que podem ser empregadas na remoção de componentes indesejados presentes no gás produzido por gaseificação. Estes componentes incluem material particulado, alcatrão, enxofre, álcalis e amônia. A necessidade em remover determinados compostos depende da sua concentração e do uso do gás.

De acordo com Rezaiyan & Cheremisinoff (2005), o gás com baixo poder calorífico (3,5 a 10 MJ/Nm³), que é o caso do produto obtido nos processos que utilizam ar como agente de gaseificação, pode ser utilizado como combustível em turbinas à gás (em processos de gaseificação envolvendo ciclos combinados IGCC – *integrated gasifier combined cycle*), na obtenção de calor (produção de vapor em caldeiras), e em processos de redução de minérios (redução carbotérmica). Também, é indicado para utilização em motores de combustão interna (Ángel, 2009). Entretanto, para obtenção de compostos químicos e em aplicações em células combustíveis, devido ao alto teor de nitrogênio, o gás não se apresenta como matéria prima adequada.

Quando o gás é utilizado para obtenção de calor, a limpeza não é necessária, pois o mesmo, após a etapa de troca térmica, deve passar por um sistema de controle das emissões atmosféricas. Nos sistemas onde o gás é utilizado para produção de energia elétrica – motores de combustão interna e turbinas a gás, devem ser observados os limites toleráveis dos

contaminantes presentes. Por exemplo, Hasler & Nussbaumer (1999) citam os limites apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros de qualidade do gás para motores de combustão interna e turbinas à gás. Fonte: Hasler & Nussbaumer (1999)

Parâmetros	Unidades	Motor de combustão interna	Turbina a gás
Material particulado	mg/Nm ³	<50	<30
Tamanho das partículas	Mm	<10	<5
Alcatrão	mg/Nm ³	<100	
Metais alcalinos	mg/Nm ³		0,24

O alcatrão é um dos principais problemas relativos à utilização do gás proveniente da gaseificação de biomassas ou carvão mineral. Em temperaturas baixas, o alcatrão condensa, provocando bloqueios e incrustações nos equipamentos do processo, tais como motores e turbinas. Segundo Devi et al. (2003) as tecnologias de remoção de alcatrão podem ser divididas em métodos secundários, que consistem na limpeza do gás quente após o gaseificador, e métodos primários, focados na sua redução no interior do gaseificador.

Os métodos primários, por possibilitarem a eliminação de etapas subsequentes de limpeza, são cada vez mais investigados. Incluem também estudos relativos à minimização da formação de alcatrão (prevenção), pela seleção apropriada dos parâmetros de operação, como temperatura, agente de gaseificação, razão de equivalência, tempo de residência, tamanho das partículas, tipo e *design* do reator, etc. A utilização de aditivos no interior do leito de gaseificação, tais como a dolomita, olivina, zeólitas, etc., são métodos bastante promissores (Shen & Yoshikawa, 2013). A utilização de catalisadores de níquel mostra-se bastante eficaz para a redução do conteúdo de alcatrão no gás, e também na redução das quantidades de compostos de nitrogênio, como a amônia (Shen & Yoshikawa, 2013; Chaiprasert & Vitidsant, 2009). A injeção de ar secundário também está relacionada com a diminuição do conteúdo de alcatrão.

Os métodos secundários de remoção de alcatrão são convencionalmente utilizados no tratamento do gás quente proveniente do gaseificador. São utilizados métodos químicos como o craqueamento térmico ou catalítico à jusante do gaseificador (Devi et al., 2003); ou métodos físicos, como o uso de ciclone, câmaras de impacto, filtros cerâmicos ou de tecido, separador eletrostático, separadores rotacionais (descrito primeiramente por Brouwers, 1996) e lavadores de gases (Devi et al., 2003). Dependendo da escala de aplicação, muitos destes métodos não são economicamente viáveis.

Devi et al. (2003) apresentam uma revisão acerca da utilização de métodos primários de remoção de alcatrão. Mais especificamente, em relação aos processos catalíticos, Shen &

Yoshikawa (2013) relatam os mais recentes progressos, em termos de pesquisa e desenvolvimento. Os métodos secundários são descritos por Milne *et al.* (1998).

Muitos dos métodos aplicados para remoção de alcatrão também são utilizados para a remoção de materiais particulados de correntes gasosas. Uma apresentação geral das tecnologias disponíveis para a limpeza dos gases é apresentada na Figura 2.3.

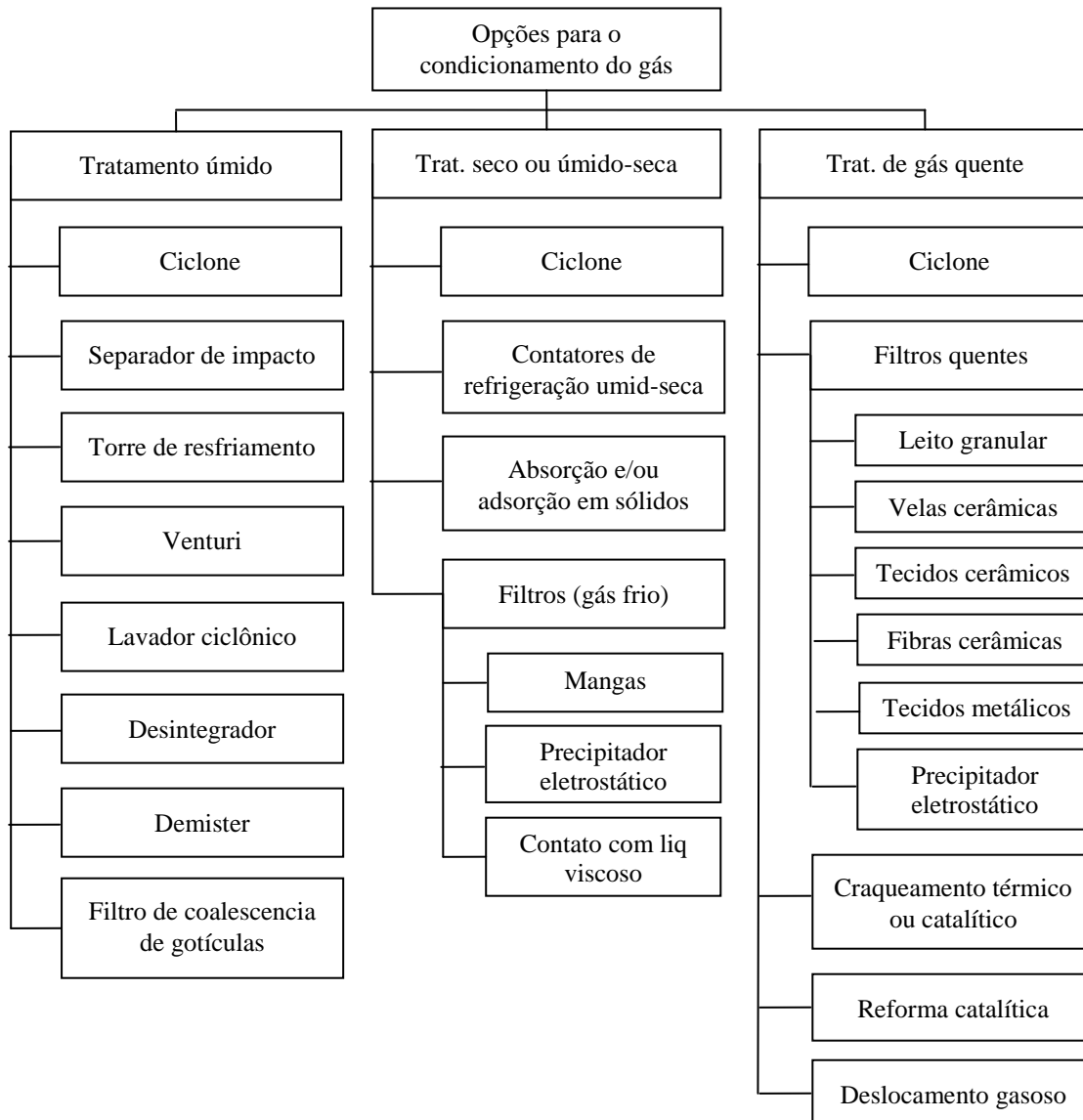


Figura 2.3: Tecnologias para a limpeza dos gases. Fonte: adaptado de Milne *et al.* (1998).

Como pode ser observado na Figura 2.3, o ciclone, além de ser um equipamento barato, serve para aplicação tanto para correntes gasosas úmidas ou secas quanto no tratamento de gases quentes. Entretanto, devido ao reduzido tamanho das partículas provenientes de sistemas de gaseificação em leito fixo (Hasler & Nussbaumer, 1999) e, tendo em vista a correlação de Lapple para a eficiência dos ciclones (Schnelle & Brown, 2000), observa-se que um equipamento adicional para a remoção das partículas menores deve ser incorporado ao sistema de limpeza dos gases.

Hasler & Nussbaumer (1999) apresentam em seu trabalho uma revisão de vários sistemas para a limpeza do gás proveniente de gaseificação em leito fixo. A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos equipamentos utilizados, onde são apresentadas as faixas de eficiência de remoção de material particulado e de alcatrão observadas na literatura.

Tabela 2.2: Eficiências de remoção de partículas e alcatrão observadas em vários sistemas de limpeza de gases. Fonte: Hasler & Nussbaumer (1999).

Tecnologia	Temperatura (°C)	Remoção de partículas (%)	Remoção de alcatrão (%)
Filtro de leito de areia (filtro ganular)	10-20	70-99	50-97
Torre de lavagem	50-60	60-98	10-25
Lavador Venturi			50-90
Atomizador rotacional	<100	95-99	
Precipitador eletrostático úmido	40-50	>99	0-60
Filtro de tecido	130	70-95	0-50
Separador rotacional	130	85-90	30-70
Absorvedor de leito fixo	80		50
Craqueamento catalítico	900		>95

As eficiências apresentadas na Tabela 2.2 mostram que, para se atingir os patamares necessários de concentração de material particulado e alcatrão para sua aplicação em turbinas a gás e motores de combustão interna (ver Tabela 2.1), a remoção de material particulado é menos crítica que a de alcatrão. Assim, deve-se dar uma especial atenção à sistemas capazes de prevenir a formação de alcatrão.

Os filtros de leitos de areia (leito granular) destacam-se dos demais equipamentos por apresentarem as maiores eficiências de remoção de alcatrão dentre as tecnologias elencadas na Tabela 2.2 e apresentar elevadas eficiências de remoção de material particulado. Além disto, como pode ser visto na Figura 2.3, eles podem ser empregados também na filtração de material particulado de gases quentes.

2.4 Filtros granulares

Filtros granulares (FG) são dispositivos nos quais partículas são removidas de um fluido pela passagem do mesmo através de um leito composto de material granular. Tem sido

investigada sua utilização nos quatro modos operacionais possíveis: leito fixo, leito móvel intermitente, leito móvel contínuo e com fluidização do leito (SAXENA et al., 1985).

As principais vantagens da aplicação dos FG para remoção de material particulado de correntes gasosas, em relação às operações unitárias tradicionais, são as seguintes: (i) possibilidade de remoção de partículas de pequeno tamanho (5 a 10 μm) (COURY et al., 1987); (ii) utilização em temperaturas e pressões elevadas (SAXENA et al., 1985; STANGHELLE et al., 2007); (iii) operação a seco; (iv) possibilidade de remoção simultânea de particulados (cinzas volantes) e alcatrão; (v) possibilidade de utilização de material granular para a desulfurização dos gases (CHOU & CHEN, 2007); (vi) alta eficiência de remoção de material particulado (CHEN et al., 2009); (vii) baixa perda de carga.

Saxena et al. (1985) citam alguns estudos que apontam os sistemas mais promissores para geração de energia limpa a partir do carvão mineral. A adoção de sistemas de gaseificação e combustão pressurizados tem ganhado destaque pelas elevadas eficiências de conversão energética capazes de serem alcançadas. Entretanto, para isto, devem ser desenvolvidas tecnologias para a remoção de material particulado em elevadas pressões e temperaturas. A utilização de filtros granulares é um dos sistemas mais promissores na área de limpeza de gases.

Várias tecnologias de filtração granular têm sido desenvolvidas para as mais diversas aplicações. Os equipamentos de leito móvel contínuos são os mais investigados, principalmente para aplicação em processos de gaseificação com utilização de ciclos combinados – turbina a gás e a vapor (processo IGCC – integrated gasification combined cycle system) e combustão em leito fluidizado pressurizado (PFBC – pressurized fluidized bed combustion) (CHOU & CHEN, 2007; BAI et al., 2007; CHEN et al., 2009; SMID et al., 2005).

2.4.1 Mecanismos de remoção de partículas

A remoção de partículas de uma suspensão pela passagem através de um leito composto de material granular dá-se através dos seguintes mecanismos (XIAO *et al.* 2013): (i) intercepção, (ii) impacto inercial, (iii) difusão, (iv) sedimentação gravitacional e, (v) atração eletrostática. Cada um destes mecanismos possui maior ou menor influência sobre a eficiência de remoção de partículas.

Assim, as eficiências normalmente são dadas em função dos números adimensionais dos fenômenos de transporte, que representam cada um destes mecanismos e das características do leito e do fluxo de fluido: número de Reynolds, número de intercepção, número de Peclet da transferência de massa, número gravitacional (ou de Galileo), número de Stokes (e número de Stokes efetivo), porosidade do leito, constante elétrica positiva, profundidade do leito, entre outros.

Em grande parte das aplicações, a influência de alguns destes mecanismos pode ser negligenciada e correlações empíricas são desenvolvidas com base no tamanho das partículas

a serem filtradas. De acordo com Xiao *et al.* (2013) o efeito da difusão Browniana aumenta na ordem de grandeza do μm e é o mecanismo dominante para nano-partículas. A interceptação é importante desde partículas pequenas, de 1 μm até vários μm . Para partículas com tamanhos acima de 10 μm o impacto inercial e a sedimentação gravitacional devem ser consideradas. Para os efeitos eletrostáticos, Pfeffer *et al.* (1981) *apud* Xiao *et al.* (2013) desenvolveram um critério para verificar a importância deste mecanismo, através da comparação com os demais mecanismos de remoção de partículas.

Tien e Ramarao (2007) apresentam uma lista de expressões para as eficiências iniciais de remoção de partículas em leitos granulares desenvolvidas por diversos autores.

2.4.2 Tipos de filtros granulares

A Figura 2.4 mostra dois tipos de filtros granulares de leito fixo. O primeiro deles, (a), representa o tipo mais simples, em que um suporte mantém o leito suspenso. O gás flui através do meio poroso, onde as partículas suspensas no fluido são depositadas, até que se forme uma torta e a eficiência, com isto, aumenta, assim como a queda de pressão. Para regeneração do leito, um fluxo no sentido inverso faz com que o material granular fluidize e a corrente carrega consigo as partículas que foram retidas no meio filtrante.

A Figura 2.4 (b) mostra um filtro de leito fixo com fluxo cruzado de gás, onde duas séries de venezianas adjacentes, que constituem painéis, sustentam os grânulos do meio filtrante. No caso mostrado na Figura 2.4 (b), o leito é constituído de duas camadas com materiais de diferentes granulometrias. Durante a filtração, a torta é formada na superfície de entrada do leito. A limpeza do leito é realizada de forma semelhante à do modelo anterior.

A grande desvantagem dos filtros granulares de leito fixo, entretanto, é a necessidade periódica de limpeza, onde o fluxo de gás deve ser interrompido (XIAO *et al.* 2013).

Os filtros granulares de leito fluidizado possuem como vantagem o funcionamento contínuo e com regeneração (XIAO *et al.* 2013; SAXENA *et al.*, 1985). São indicados para utilização em processos que necessitam a captura de gases ácidos, compostos orgânicos, metais pesados – em processos de adsorção – e, com menores eficiências, as partículas – principalmente as de menor tamanho. As partículas são removidas por meio da colisão com os grânulos. Material granular limpo é continuamente alimentado pelo topo, enquanto que os grânulos sujos são removidos na base (SAXENA *et al.*, 1985).

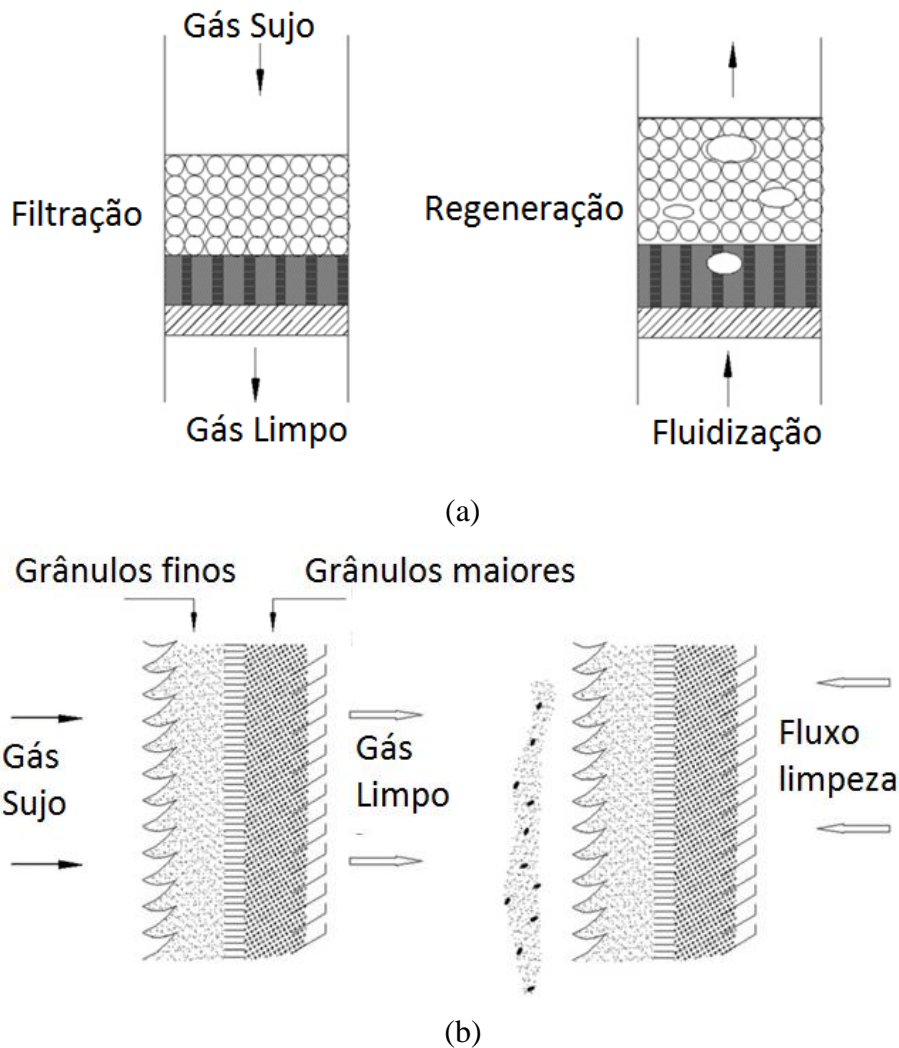


Figura 2.4: Representação esquemática de filtros granulares de leito fixo: (a) com suporte; (b) de venezianas. Fonte: adaptado de Xiao *et al.* (2013).

Os filtros granulares de leito móvel possuem maiores eficiências do que os de leito fluidizado, mas menores do que os de leito fixo (SMID *et al.*, 2005). Além de material particulado, também podem ser utilizados para a captura de outros contaminantes, através do uso de materiais adsorventes. São classificados, em termos do fluxo de gás e do material granular, como de fluxo cruzado, co-corrente e contra-corrente. Smid *et al.* (2005) relatam que neste tipo de filtro granular não há formação de torta na superfície devido ao movimento contínuo do leito. Entretanto, diversas propostas de filtros granulares buscam propor tecnologias que explorem esta vantagem dos filtros de leito fixo. Alguns tipos de filtros granulares de fluxo cruzado com leito móvel são apresentados na Figura 2.5.

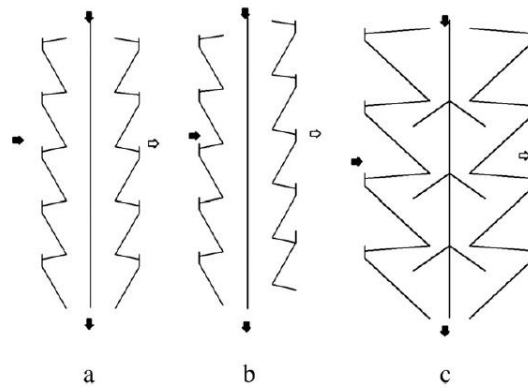


Figura 2.5: Características de diversos tipos de filtros granulares de fluxo cruzado com leito móvel. Fonte: Smid *et al.* (2005) e Xiao *et al.* (2013).

Entre os filtros granulares de fluxo cruzado com leito móvel apresentados na Figura 2.5, estão incluídos os seguintes: (a) com venezianas simétricas; (b) com venezianas assimétricas, de forma a aumentar percurso do gás no leito; (c) com a inserção de elementos para a correção do fluxo do material granular.

Na Figura 2.6 são apresentados outros dois tipos de filtros. O primeiro deles (Figura 2.6 (a)) corresponde a um filtro granular de fluxo cruzado, onde são inseridas venezianas internas para que o material granular siga em um canal de escoamento, fazendo com que haja uma menor formação de zonas estagnadas. O segundo tipo (Figura 2.6 (b)) corresponde a um filtro em contra-corrente, testado por El-Hedok *et al.* (2011), onde o material granular escoar por gravidade. A maior parte do material particulado é removida na interface, onde ocorre a formação de torta. Outros modelos de filtros granulares de leito móvel podem ser conferidos na Figura 2.7. Correspondem a filtros contra-corrente (Figura 2.7 a) e co-corrente (Figura 2.7 b).

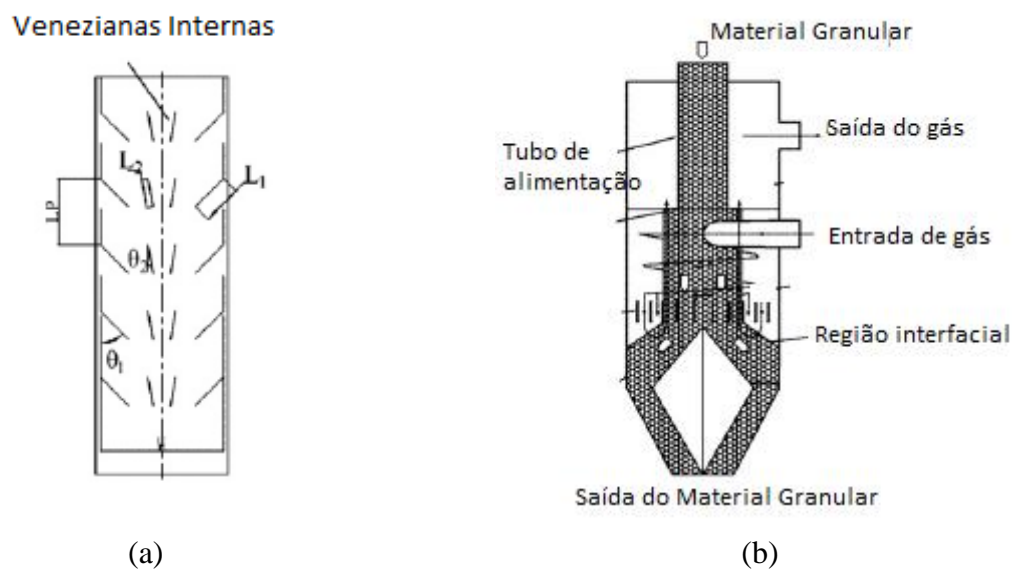


Figura 2.6: Filtro granular de leito móvel: (a) de fluxo cruzado com venezianas internas; (b) contra-corrente. Fonte: adaptado de Xiao *et al.* (2013).

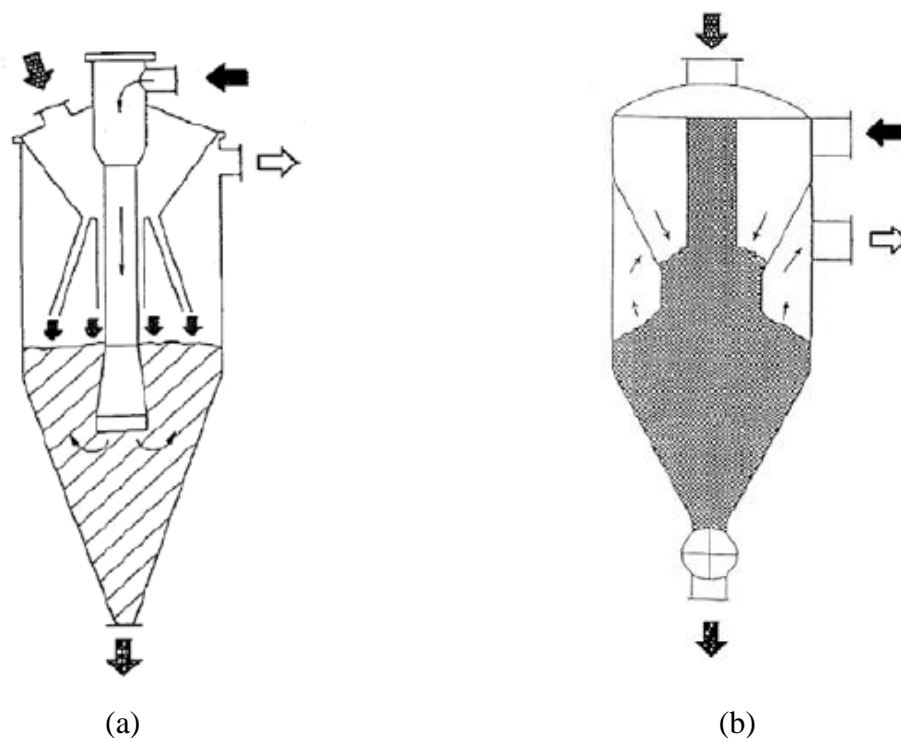


Figura 2.7: Filtros granulares de leito móvel: (a) contra-corrente; (b) co-corrente. Fonte: Smid et al. (2005).

2.5 Cromo: compostos, produção e recuperação

2.5.1 Produção de compostos de cromo

A matéria base para a fabricação de compostos de cromo é o minério de cromo (cromita). A Figura 2.8 exhibe, de forma simplificada, as rotas para obtenção de compostos de cromo a partir da cromita.

A redução do óxido de cromo com a utilização de alumínio ou silício produz ligas ferro-cromo com baixo teor de carbono. Utilizando-se carbono como redutor, são obtidas ligas ferro-cromo com alto teor de carbono. Estas são, de forma simplificada, as rotas metalúrgicas de processamento da cromita.

Através da oxidação do Cr_2O_3 presente na cromita, do seu estado trivalente ao hexavalente, obtém-se o composto base para produção de uma série de compostos químicos à base de cromo (ver Figura 2.8). Um dos compostos produzidos comercialmente a partir desta rota é o sulfato básico de cromo, que é utilizado como curtente para a produção de couro *wet blue*.

Uma forma alternativa para produção de sulfato básico de cromo é apresentada por Vadar *et al.* (1994) e que também foi investigada por Geveci *et al.* (2002). Esta rota está apresentada na Figura 2.8 e consiste em um processo de lixiviação da cromita com ácido

sulfúrico e pequenas adições de ácido perclórico em ambiente pressurizado (temperatura de 210°C).

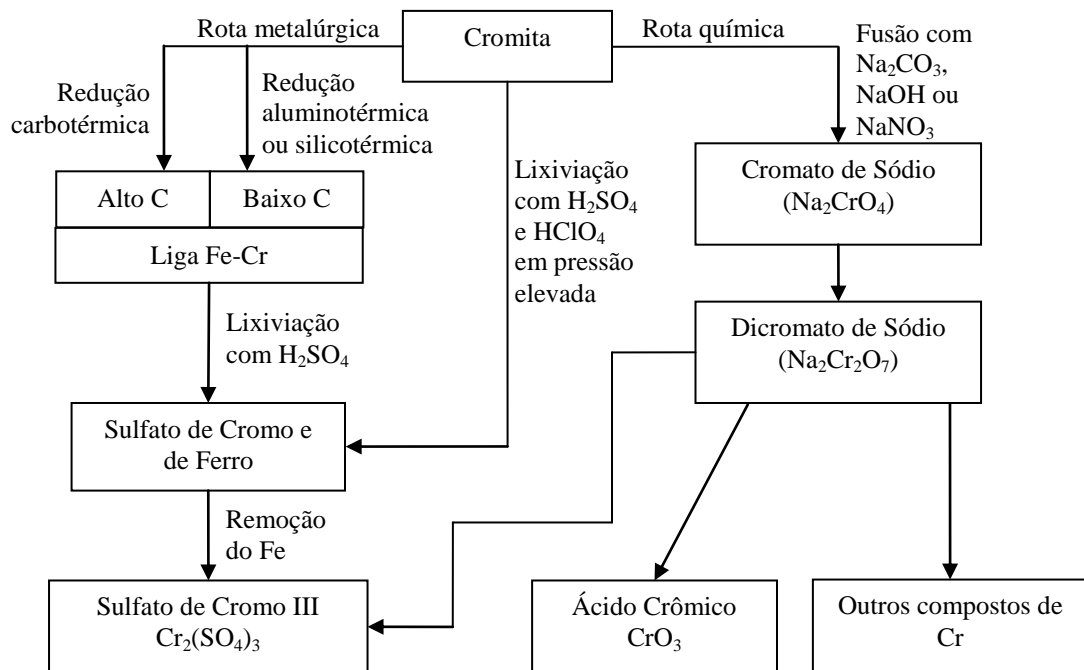


Figura 2.8: Rotas de obtenção de compostos de cromo. Fonte: adaptado de Winnacker e Weingartner (1953)

2.5.2 Minério de cromo

O minério de cromo (cromita) é a fonte para a produção de diversos compostos de cromo. É um óxido duplo de ferro e cromo ($FeCr_2O_4$), pertencente ao grupo dos espinélios e apresenta composição variável dependendo da região geográfica onde é obtido. A Tabela 2.3 mostra a composição de dois tipos de cromita, uma obtida da camada complexa UG2 de Bushvel na África do Sul (VADAR *et al.*, 1994) e outra obtida na região de Pinarbasei-Kayseri na Turquia (GEVECI *et al.*, 2002) em comparação com a cinza caracterizada por Godinho (2006) – obtida no reator de gaseificação da planta piloto de tratamento térmico de resíduos de couro acabado curtido com cromo, instalada na empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda. no município de Dois Irmãos - RS. Quanto ao teor de cromo, a cinza de resíduos de couro curtido ao cromo é comparável à cromita e apresenta-se como uma matéria-prima alternativa à utilização da mesma.

Tabela 2.3: Composição da cromita obtida em diferentes locais geográficos em comparação com a cinza de resíduos de couro.

Composto	Camada complexa UG2 de Bushvel na África do Sul*	Região de Pinarbasei-Kayseri na Turquia**	Cinza de couro***
Cr ₂ O ₃	41,6	49,6	55,91
FeO	20,6	6,4	-
Al ₂ O ₃	16,0	10,8	7,35
MgO	9,0	15,9	-
Fe ₂ O ₃	7,5	7,8	2,59
TiO ₂	0,9	-	1,53
SiO ₂	0,6	2,7	23,58
CaO	0,2	0,1	1,20
Outros óxidos	3,7	6,7	7,84

Fonte: * Vadar *et al.*, 1994; ** Geveci *et al.*, 2002; *** Godinho *et al.*, 2007

De acordo com o teor em Cr₂O₃ e a razão mássica Cr/Fe, a cromita é classificada como: metalúrgica, química ou refratária. A Tabela 2.4 apresenta a classificação da cromita de acordo com estas variáveis.

Tabela 2.4: Tipos de cromita.

Cromita	Teor de Cr ₂ O ₃ (%)		Razão Mássica Cr/Fe	
Grau metalúrgico	45 a 56%		2,5 e 4,3	
Grau químico	40 a 46%		1,5 a 2	
	Teor de Cr ₂ O ₃ (%)	Teor de Al ₂ O ₃ (%)	Teor de FeO + Fe ₂ O ₃ (%)	Teor de Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ (%)
Grau refratário	30-40	25-32	<15	>58

Fonte: adaptado de GONÇALVES (2001) e HABASHI (1997).

No setor metalúrgico, utiliza-se o minério compacto (*lump*) ou concentrado de alto teor de Cr₂O₃, também conhecido por cromita de grau metalúrgico. Além desse tipo de minério, a indústria metalúrgica também consome areia de cromita, utilizada na área de revestimento de moldes de peças. Na indústria química, o minério de cromo utilizado é a

cromita de grau químico ou cromita de alto-ferro. No setor de refratários, utiliza-se cromita de alto teor de alumínio, também conhecida por cromita de grau refratário (GONÇALVES, 2006).

2.5.3 Compostos químicos de cromo

Na obtenção de compostos químicos de cromo a cromita é, inicialmente, convertida à cromatos e dicromatos de sódio ou potássio, geralmente o dicromato de sódio e, a partir destes, são produzidos os demais compostos como ácido crômico, curtentes, óxido crômico, pigmentos, entre outros (UDY, 1956). Serão abordados neste item alguns usos das cinzas proveniente da incineração de resíduos de couro, investigados até o momento, para a produção de compostos químicos de cromo.

Vieira (2004) estudou a produção de cromato de sódio (VI) a partir de cinzas de incineração de resíduos calçadistas através do processo “clássico” utilizado para produção deste composto a partir da cromita. Neste processo o autor realizou uma fusão com carbonato de sódio em condições oxidativas e com temperaturas na faixa entre 1100 e 1200°C, obtendo conversões superiores a 96% de Cr_2O_3 em CrO_4^{2-} .

Pereira (2006) estudou a produção do cromato de sódio utilizando fusão alcalina das cinzas com hidróxido de sódio em temperaturas na faixa entre 600 e 800°C obtendo uma conversão de 82%, aproximadamente, de Cr_2O_3 em CrO_4^{2-} . Pereira (2006) também produziu, a partir do cromato obtido, sulfato básico de cromo (agente curtente) através de uma redução do intermediário dicromato de sódio em meio ácido.

Dettmer *et al.* (2010a) utilizaram nitrato de sódio, um agente oxidante mais barato, para produzir cromato de sódio a partir das cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro acabado curtido ao cromo. Os pesquisadores obtiveram conversões de 94% de Cr_2O_3 em CrO_4^{2-} à 750°C, utilizando 2,2 g NaNO_3/g de cinzas em 90 min de reação. O cromato de sódio produzido foi considerado semelhante ao produto comercial. Posteriormente Dettmer *et al.* (2010b) investigaram a obtenção de sulfato básico de sódio com o objetivo de ser utilizado como curtente de peles. Nas melhores condições experimentais o produto obtido possui as propriedades desejadas aos curtentes. Os mesmos autores testaram ainda a aplicação do produto para o curtimento de peles (DETTMER *et al.*, 2010c), que resultou em couros com satisfatória estabilidade hidrotérmica e distâncias interfibrilares adequadas.

2.5.4 Uso do cromo na siderurgia

O cromo é um metal usado como elemento de liga na siderurgia. Seu emprego garante elevada resistência à corrosão, formando uma fina camada de óxidos na superfície do metal, camada passivadora, que protege contra ação do ambiente (CHIAVERINI, 2005).

Na produção de aços especiais, o cromo é adicionado ao aço sob a forma de uma liga com ferro, a liga ferro-cromo. O aço inoxidável é constituído por uma liga contendo, principalmente, ferro, cromo e níquel. Vários tipos de aços para as mais diversas aplicações

são elaborados com cromo, entre eles os aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos e austeníticos (CHIAVERINI, 2005), amplamente utilizados para diversas finalidades.

Na indústria siderúrgica, o cromo é incorporado aos diversos tipos de aços elaborados através da adição de diferentes tipos de ligas ferro-cromo.

2.5.5 Produção de ligas ferro-cromo

Na produção de ferro-ligas de cromo (ferro-cromo) a cromita apresenta-se como matéria-prima, fonte do metal cromo. As ligas ferro-cromo são obtidas, principalmente, a partir de uma redução silicotérmica, produzindo a liga ferro-cromo de baixo teor de carbono ou por meio do processo de redução carbotérmica, produzindo liga ferro-cromo de alto teor de carbono (HABASHI, 1997).

Outra forma de se produzir ligas ferro-cromo de baixo teor de carbono é através do emprego de alumínio como redutor (redução aluminotérmica). Em larga escala o processo torna-se oneroso devido ao preço relativo entre as ligas ferro-silício (empregada na redução silicotérmica) e o alumínio. Entretanto, a redução aluminotérmica exige instalações físicas e equipamentos de processo bem mais simples.

As ligas ferro-cromo são classificadas, de acordo com a norma ABNT NBR 6837/89, em: ferro-cromo de alto teor de carbono (AC), baixo teor de carbono normal (BC/N) e baixo teor carbono inoxidável (BC/I). O critério de classificação diz respeito à porcentagem mássica de carbono em sua composição. A Tabela 2.5 apresenta as faixas de porcentagens mássicas dos elementos presentes nas ligas, de acordo com sua classificação.

Tabela 2.5: Tipos de ligas ferrocromo (Fe-Cr) e as suas respectivas faixas em porcentagem mássica dos elementos, segundo a norma ABNT NBR 6837 (1989)

Tipos de Fe-Cr ^a	Cr	C	Si (máximo)	P (máximo)	S (máximo)
AC	50,0 - 56,0	6,0 - 9,0	5,0	0,035	0,025
BC/N	50,0 - 56,0	< 0,15	1,0	0,035	0,025
BC/I	50,0 - 56,0	< 0,06	1,0	0,035	0,025

^a AC – alto teor de carbono; BC/N – baixo carbono normal e BC/I – baixo carbono inoxidável.

2.5.6 Redução Carbotérmica

A conversão de uma substância óxida mineral à forma metálica com o emprego de carbono é denominada redução carbotérmica. O carbono empregado industrialmente está na forma de coque ou carvão vegetal. Este processo emprega altas temperaturas, de forma que a

carga funde e os produtos de interesse são removidos no estado líquido. Nesta fusão, a parte que não é reduzida, forma a escória que, devido à diferença de densidade e imiscibilidade separa-se da fase metálica. A alta temperatura empregada, acima dos pontos de fusão do metal e dos componentes da escória, é requerida para facilitar a separação das fases.

Na produção de ligas ferro-cromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC) os fornos elétricos de redução submersos são os mais utilizados (JANSSON *et al.*, 2002). A recuperação do cromo da matéria-prima utilizada é determinada, principalmente, pelo conteúdo de cromo da escória descartada. Jansson *et al.* (2002) mostraram a importância do ajuste da composição da escória para obtenção de recuperações de cromo maiores e menor consumo de eletrodo no processo.

Wenzel *et al.* (2012a) investigaram a produção de ligas Fe-Cr-AC a partir das cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro acabado, curtido ao cromo. Foram investigados alguns parâmetros em experimentos realizados à 1600°C, onde a liga obtida e a escória foram analisadas por diversas técnicas. Diferentes ajustes de escórias foram utilizados, de forma a comparar os resultados experimentais com os resultados da termodinâmica computacional, que apresentaram, excetuando alguns elementos, boa correlação entre os dados. Em comparação com as especificações das ligas Fe-Cr-AC, as principais dificuldades encontradas foram as quantidades de fósforo e enxofre presentes na liga.

2.5.7 Uso de Cr_2O_3 como pigmento na indústria cerâmica

Baseado no processo convencional de produção de vidros de cor verde, que utiliza cromita para gerar a coloração desejada, a utilização das cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos do setor calçadista em substituição à cromita vem despertando interesse.

Nesta linha, estudos preliminares vêm sendo executados, a exemplo da utilização do lodo de curtumes como pigmento cerâmico (ABREU & TOFFOLI, 2009). Neste estudo, o material resultante foi testado com sucesso em uma composição esmalte convencional, normalmente utilizado na obtenção de revestimentos cerâmicos.

Capítulo 3

Gaseificação de resíduos da indústria calçadista e recuperação energética

Neste capítulo é apresentado um estudo da gaseificação de resíduos da indústria calçadista (aparas de couro acabado curtido ao cromo) em um gaseificador piloto de leito fixo atmosférico co-corrente. Este assunto é apresentado na forma de um artigo intitulado “Gaseificação de resíduo da indústria calçadista em um gaseificador piloto de leito fixo” (item 3.1). A partir dos resultados experimentais obtidos no gaseificador, foram realizadas simulações acerca da combustão do gás no reator de combustão piloto, avaliando as condições operacionais adequadas a uma combustão eficiente, visando a diminuição da formação de dioxinas e furanos e a recuperação energética do efluente (item 3.2 – “Combustão do gás proveniente do gaseificador”). Tendo em vista outras possíveis utilizações energéticas do gás de gaseificação, os dados obtidos no gaseificador foram comparados às condições de pureza necessárias para seu uso em motores de combustão interna e turbinas a gás (item 3.3 – “Diagnóstico sobre a adequação do gás para uso em motores de combustão interna e turbinas”).

3.1 Gaseificação de resíduos da indústria calçadista em um gaseificador de leito fixo em escala piloto

NOTA: Este item é apresentado em forma de um artigo, decorrente da pesquisa realizada, a ser submetido para publicação em periódico científico.

Bruno M. Wenzel^{1,2,*}, Nilson R. Marcilio^{1,*}, Guilherme de Souza¹, Marcelo Godinho³, Celso B. Martins¹

¹*Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS, Brazil*

²*Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Cerro Largo – RS, Brazil*

¹*Departamento de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul – RS, Brazil*

*Contato. Tel.: +55 51 3308 3956; Endereço de *e-mail*: bruno.wenzel@uffs.edu.br (B.M. Wenzel); nilson@enq.ufrgs.br (N.R. Marcilio).

Resumo

Neste trabalho foi avaliado o desempenho do processo de gaseificação de resíduos sólidos perigosos da indústria calçadista (aparas de couro acabado curtidas com sais de cromo) em reator de leito fixo atmosférico co-corrente em escala piloto, utilizando ar como agente de gaseificação. Foram realizadas corridas experimentais que possibilitaram uma caracterização completa da operação, incluindo a avaliação da razão de equivalência de ar, a produtividade de gás, seu poder calorífico, eficiência de gás frio, conversão de carbono, eficiência de gás quente, além das concentrações de alcatrão e de material particulado. As amostragens foram realizadas na saída do reator (sujeito à influência de ar primário e secundário) e ao longo da altura (sujeito à influência do ar primário, apenas). Foi obtido poder calorífico inferior do gás de até 5,96 MJ/Nm³, bs com taxa de processamento de 56,2 kg, bu/h com o uso de razão de equivalência 0,258. Amostras do material particulado presente no gás de saída do reator apresentaram elevadas concentrações de carbono e de cloro, e pequenos tamanhos de partícula (90% abaixo de 10 µm).

3.1.1 Introdução

A gaseificação de resíduos sólidos é uma alternativa promissora frente à incineração (combustão direta), que é o processo convencionalmente utilizado para a recuperação energética de resíduos. Autores como Bébar *et al.* (2005) discutem a possibilidade de utilização da gaseificação como primeira etapa de tecnologias com dois estágios para o tratamento térmico de resíduos. Os autores citam as seguintes vantagens: temperaturas abaixo da temperatura de fusão das cinzas na etapa de gaseificação e a substancial redução no consumo de combustível auxiliar na câmara de combustão (segunda etapa, ou pós-combustão) para atingir as temperaturas desejadas.

Ainda, após tratamento adequado, o gás produzido pode ser usado para muitas aplicações, como na geração de calor para o setor industrial, geração de energia elétrica e matéria prima para produção de compostos químicos e de combustíveis líquidos. Para a geração de energia elétrica, além da utilização de turbinas à vapor, ganham destaque alternativas capazes de proporcionar maiores eficiências de conversão, como a utilização de motores de combustão interna e turbinas a gás. Em particular, os processos envolvendo ciclos combinados, IGCC (*integrated gasifier combined cycle*), mostram-se como alternativas promissoras tendo em vista as elevadas eficiências alcançadas, como por exemplo, a eficiência de 46,2% em energia elétrica alcançada pela planta de demonstração Värnamo, utilizando madeira peletizada como combustível (Stahl, 2001).

Tendo em vista a elevada quantidade de resíduos provenientes do setor coureiro e calçadista, no estado do Rio Grande do Sul, que são classificados como Classe I, em 2003 foi

posta em operação uma planta piloto de gaseificação/combustão dos gases. Após a realização de alguns estudos (Godinho et al., 2007, 2009, 2010), foram feitas modificações no projeto original que culminaram, em 2012, com o início do funcionamento de uma nova planta piloto. O reator é atmosférico de leito fixo co-corrente. As principais mudanças em relação ao projeto anterior foram: sistema de extração contínua das cinzas, sistema de alimentação com tampas tipo “guilhotina”, alimentação semi-automática, nova geometria interna do reator de gaseificação além da combustão do gás, onde foi proposta a utilização de um reator tubular. A planta-piloto está instalada junto à empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda. e processa aparas de couro acabado curtido com sais de cromo, provenientes de empresas do setor calçadista.

O objetivo do presente trabalho consiste na avaliação do desempenho do reator de gaseificação. Para isto, foram realizados testes experimentais, onde foram controladas a alimentação de combustível e ar (agente de gaseificação) e monitoradas as temperaturas internas do reator, bem como a qualidade do gás produzido. Foram medidas as concentrações de alcatrão e material particulado (via gravimétrica), as características do particulado oriundo do sistema (composição química e distribuição granulométrica), concentração dos compostos leves e determinação de diversos parâmetros característicos de reatores de gaseificação, como: produtividade de gás, conversão de carbono, poder calorífico inferior, eficiência de gás frio, eficiência de gás quente, potência térmica do gás e do reator.

3.1.2 Reator de Gaseificação

A Figura 3.1 mostra detalhes do reator de gaseificação. O resíduo é transportado por uma correia, que o leva até o topo do reator. Conta com uma câmara de alimentação com duas tampas tipo guilhotina, que funcionam da seguinte forma: com a tampa externa aberta o resíduo é alimentado na câmara; após a alimentação, a tampa externa é fechada e abre-se a tampa interna, fazendo com que o resíduo caia na câmara de gaseificação. A câmara de alimentação é provida de um exaustor para retirada do gás que entra quando a tampa interna se abre. O sistema opera em pressão atmosférica, com pequenas variações em relação a esta.

O gaseificador é classificado como de leito fixo co-corrente (*fixed bed downdraft gasifier*) por apresentar a saída dos gases abaixo da grelha de sustentação do resíduo, o que diminui a quantidade de alcatrão no gás efluente (REED & DAS, 1988). A câmara de gaseificação possui altura de 2,36 m a partir da grelha. Apresenta área perpendicular ao fluxo de resíduos constante (retângulo de 82,5/53,2 cm) do topo até 1,04 m acima da grelha. Foi construído em aço carbono, com parede interna revestida com uma camada de 14 cm de concreto refratário sílico-aluminoso. A partir daí há um afunilamento até a grelha, onde as dimensões são também retangulares com 60/46 cm.

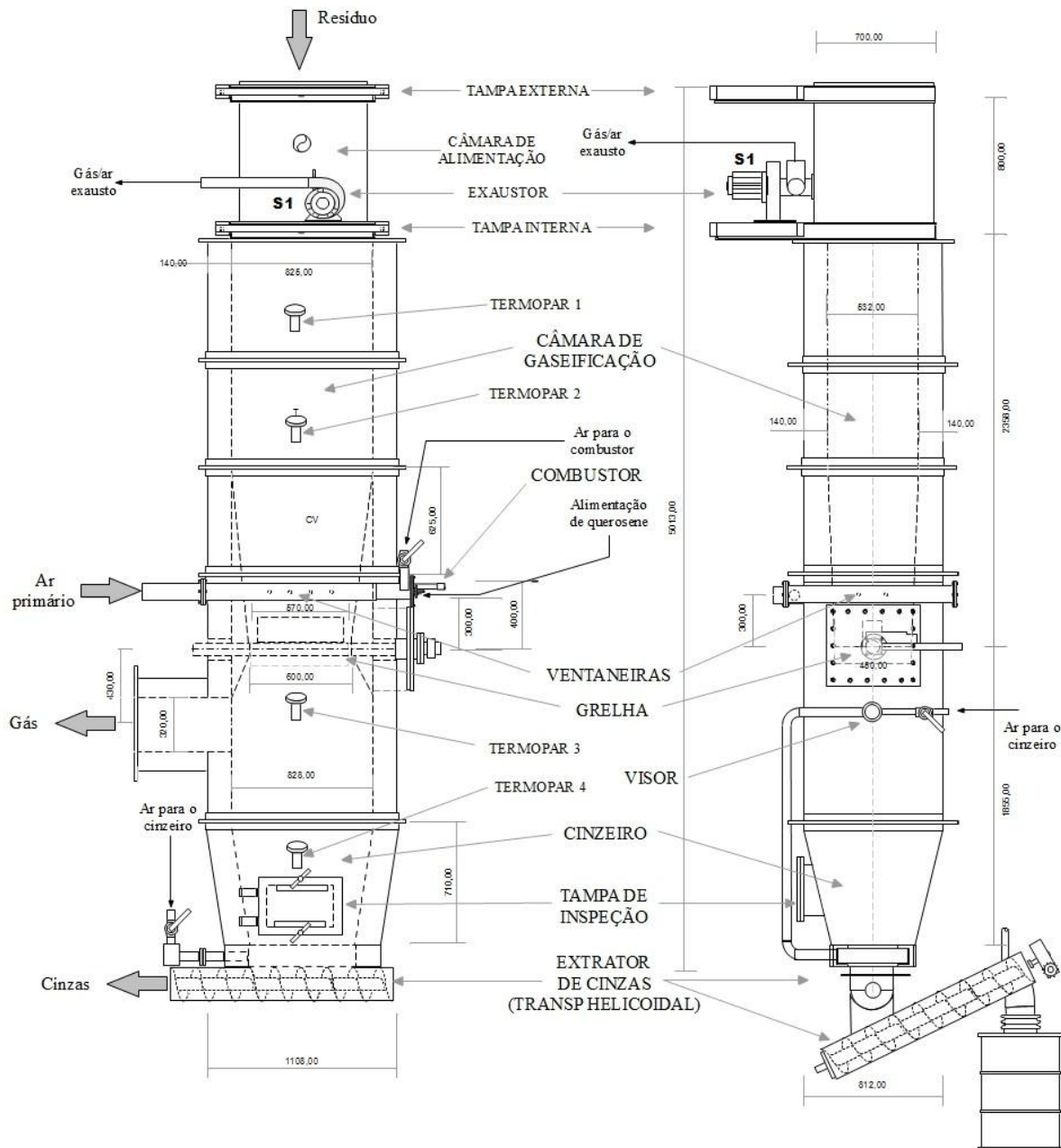


Figura 3.1: Reator de gaseificação – visualização de duas laterais (medidas em mm). Adaptado de Martins *et al.* (2010).

Numa distância de 30 cm acima da grelha localiza-se o ponto de adição de ar primário. Esta adição é feita por meio de uma caixa de ar com furos (distanciados em 12 cm) ao longo do perímetro (ventaneiras), alimentada por um ventilador centrífugo equipado com inversor de frequência. A Figura 3.2 apresenta um desenho da grelha e ventaneiras. A grelha é feita de aço carbono e possui um eixo para possibilitar movimentações de 30°, conforme Figura 3.2. Em posição de repouso, vista de cima, a grelha apresenta largura/comprimento de 57/39 cm.

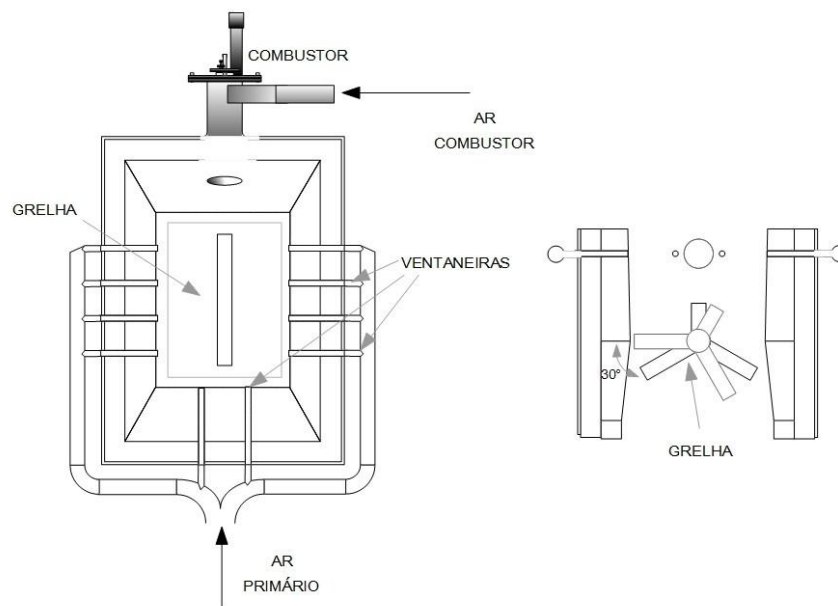


Figura 3.2: Detalhes da adição de ar primário e grelha do gaseificador. Adaptado de Martins *et al.* (2010).

As Figura 3.1 e Figura 3.2 também mostram o combustor utilizado na partida do equipamento, que possibilita alcançar a temperatura desejada no interior do reator. O combustor é alimentado com querosene e possui controle tipo liga-desliga, no qual é ajustado um *set-point* para a temperatura no termopar 3.

Abaixo da grelha, no fundo do reator, são depositadas as cinzas geradas. O cinzeiro é provido de um sistema de retirada das cinzas através de transportadores helicoidais. Há também neste local a adição de ar secundário para proporcionar um craqueamento adicional ao alcatrão e para resfriamento das cinzas e combustão de carbono residual que eventualmente possa estar presente no material.

Na lateral do reator, os gases formados são retirados do gaseificador e encaminhados para o reator de combustão.

3.1.3 Materiais e métodos

3.1.4.1. Material

O reator de gaseificação foi operado com aparas de couro acabado curtido ao cromo como combustível. O resíduo processado apresenta diversos tamanhos e formas, decorrentes da operação de corte do couro durante a confecção de calçados. O resíduo passou pela etapa de triagem relatada anteriormente, e foi alimentado ao reator da forma geométrica com que ele chegou à central de resíduos da Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda.

Foram coletadas amostras, a fim de caracterizar o material utilizado nas operações do equipamento. A Tabela 3.1 apresenta os resultados da análise imediata, elementar e térmica do resíduo processado.

Tabela 3.1: Análise imediata, elementar e térmica do resíduo processado.

Parâmetro	Valor
Umidade ^a (%)	11,67
Análise Imediata (wt%, base seca)	
Matéria volátil ^a	77,02
Carbono fixo ^a	17,20
Cinzas ^a	5,78
Análise Elementar (wt%, base seca)	
Carbono (C) ^b	54,87
Hidrogênio (H) ^b	5,94
Nitrogênio (N) ^b	11,82
Enxofre (S) ^c	1,62
Oxigênio + halogênios (O) ^d	19,97
Poder calorífico (MJ/kg)	
Poder calorífico superior, base seca ^e	22,30
Poder calorífico inferior, base seca ^e	21,02
Poder calorífico inferior, base úmida ^f	18,28

^aASTM D7582/12; ^bASTM D5373/08; ^cASTM D4239/12; ^dASTM D3176/09; ^eASTM D5865/12; ^fcalculado.

3.1.4.2. Instrumentação e alimentação de ar

O reator de gaseificação foi operado com 3 termopares situados ao longo de sua altura, conforme indica a Figura 3.1. Dois deles localizados acima da grelha e o outro, abaixo da grelha de sustentação dos resíduos. Os termopares acima da grelha (1 e 2) foram inseridos com uma inclinação negativa em relação à horizontal de aproximadamente 40°, de forma que sua extremidade atingisse o centro do reator. Assim, as alturas em relação à grelha de sustentação dos resíduos sólidos foram:

- Termopar 1 – localizado a 166 cm acima da grelha e 136 cm acima das ventaneiras de adição de ar primário;
- Termopar 2 – localizado a 39 cm acima da grelha e 9 cm acima das ventaneiras;
- Termopar 3 – localizado a 45,6 cm abaixo da grelha.

O reator de gaseificação possui 3 entradas de ar, sendo que a adição de ar primário ocorre nas ventaneiras descritas anteriormente. Ainda, há a adição de ar no visor/cinzeiro do reator (ar secundário) e no queimador do reator de gaseificação (ar primário, utilizado na partida do equipamento). Os locais de adição de ar podem ser visualizados na Figura 3.1.

A alimentação de ar é feita através de ventiladores centrífugos calibrados com um anemômetro (instalado na sucção da carcaça do ventilador). Na calibração foi considerada a admissão de ar à 25°C e 1 atm. A vazão do ventilador que alimenta ar no visor/cinzeiro foi de 250 kg/h. Um dos ventiladores fornece ar pré-aquecido (à cerca de 80°C – medido com pirômetro na carcaça do tubo de entrada, em um operação típica do sistema) para todos os 3 queimadores presentes na planta (dois no reator de combustão e um no gaseificador). Este ventilador teve sua vazão estimada como sendo 327 kg/h. A partir da localização dos queimadores em relação a este ventilador, é possível estimar que cada queimador recebe cerca de 1/3 da quantidade total de ar, resultando em 109 kg/h de ar em cada um.

O ventilador que alimenta as ventaneiras (ar primário) possui um inversor de frequência (0-100%). A calibração resultou em uma reta que passa pela origem, em função da frequência ajustada (em porcentagem), com coeficiente angular de 4,83 e coeficiente de correlação igual a 0,968.

3.1.4.3. Procedimento experimental

Inicialmente, foram realizadas duas corridas experimentais no reator de gaseificação descrito anteriormente. Ambas foram realizadas com o ajuste da frequência do ventilador de ar primário em 20%, ou seja, alimentação de 96 kg/h de ar nas ventaneiras. Durante os testes, também foi mantida uma vazão de 250 kg/h de ar no cinzeiro/visor do reator.

O resíduo foi alimentado no reator e o processamento térmico iniciou com o auxílio de um queimador com querosene (localizado logo acima da grelha de sustentação de resíduos sólidos). O queimador manteve-se ligado até que fosse atingida a temperatura de 800°C no termopar 3 (abaixo da grelha). Neste momento o combustor foi desligado e sua entrada de ar fechada. A partir daí iniciou-se a coleta de dados experimentais de temperaturas, vazão de alimentação de resíduo, coletas de amostras de alcatrão, material particulado e gás efluente.

A grande diferença entre as duas corridas experimentais efetuadas foram os locais de tomada de amostras. Na primeira corrida foram efetuadas coletas na saída do gaseificador, de

forma a verificar a qualidade do gás, incluindo a quantidade de alcatrão, e a quantidade e características do material particulado exausto do sistema. Na segunda corrida experimental, foram feitas coletas em dois pontos acima da grelha, utilizando as aberturas onde normalmente se encontram os termopares. Assim, as alturas correspondentes às coletas de amostras foram as seguintes: ponto 1 – cerca de 41 cm acima da grelha (11 cm acima das ventaneiras); ponto 2 – cerca de 180 cm acima da grelha (150 cm acima das ventaneiras).

Tendo em vista que as coletas foram realizadas em locais diferentes, as amostras foram submetidas a diferentes quantidades de ar, ou seja, a razão de equivalência (razão entre a quantidade de ar alimentada e a quantidade estequiométrica) foi diferente nas coletas. Além disto, a coleta no topo do reator dá uma ideia acerca da distribuição dos produtos reacionais em função da altura do reator.

3.1.4.4. Coleta de alcatrão, material particulado e gás efluente

O nível de informações acerca do gás produzido na etapa de gaseificação diz respeito aos seguintes dados: concentração de alcatrão e de material particulado (determinação gravimétrica), concentração dos compostos leves presentes no gás e determinação da distribuição granulométrica do material particulado. Estes dados possibilitam a determinação do poder calorífico do gás e podem ser tomados como base para o planejamento da purificação deste gás visando utilizações mais nobres, como, por exemplo, seu uso em motores de combustão interna e turbinas a gás.

A metodologia de coleta e determinação de alcatrão e material particulado, bem como a coleta de gás foi executada com base no documento conhecido como “*Tar Protocol*” e suas revisões e especificações, descritas, entre outros, por Neeft *et al.* (2002) e Good *et al.* (2005).

Tendo em vista que o gás a ser coletado apresentou temperatura maior que 350°C e que o diâmetro do tubo de coleta do gaseificador piloto atmosférico é de 300 mm, a coleta do gás foi realizada em condições não-isocinéticas, conforme Good *et al.* (2005), para a determinação de material particulado e de alcatrão (compostos orgânicos com 5 ou mais átomos de carbono). Em temperaturas elevadas, é relatado que os compostos orgânicos do alcatrão estão todos na fase gás (GOOD *et al.* 2005). Também, em tubulações de maiores diâmetros, além de haver certa dificuldade de coleta ao longo do tubo, o particulado presente na corrente apresenta concentração mais homogênea devido à turbulência.

O princípio do método consiste na coleta de uma amostra do gás contendo partículas e compostos orgânicos (alcatrão), que passa por um sistema de amostragem, mostrado na Figura 3.3. Consiste nas seguintes partes principais:

- coleta de amostra – foi utilizada uma sonda de aço inoxidável envolvida em material refratário e resistência elétrica, equipada com um termopar. Com isto, foi possível controlar a temperatura do equipamento através de um controlador do tipo liga-desliga. A sonda foi posicionada no centro da tubulação, com sua boquilha virada em direção ao fluxo de gás a ser coletado (quando coletado na

saída do gaseificador). Tendo em vista a temperatura do gás no ponto de coleta e que o equipamento deve prevenir a condensação do alcatrão nesta etapa, foi selecionada a temperatura de 120 °C neste módulo. Após passagem pela sonda, o gás foi encaminhado para a próxima etapa através uma mangueira de teflon (com o menor comprimento possível a fim de evitar condensação);

- filtração - após ser coletado, o gás foi encaminhado para filtração. A filtração foi feita em microfiltro de fibra de vidro (11 cm de diâmetro), marca Macherey-Nagel tipo GF-6, capaz de promover a retenção de particulados finos em temperaturas relativamente altas (superiores à 100°C) e com alta eficiência. Foi utilizado um porta-filtro de vidro em ambiente aquecido, para evitar a condensação de alcatrão. O porta-filtro foi colocado em um forno, especialmente desenhado para esta finalidade, provido de isolamento térmico, resistência elétrica e termopar, que possibilitaram o controle da temperatura interna do módulo. Assim como na sonda, foi selecionada a temperatura de 120 °C para evitar condensação. O gás, após passagem por este módulo, encontra-se isento de partículas, sendo encaminhado para a próxima etapa através de uma mangueira de teflon. Decorrido o tempo de amostragem, o filtro foi retirado e armazenado para posterior determinação gravimétrica de material particulado na corrente gasosa;
- condensação de alcatrão - a condensação do alcatrão e da água presentes na corrente gasosa ocorre em uma série de borbulhadores imersos em um banho de gelo e salmoura em temperatura próxima a -25°C. Foi utilizado isopropanol como solvente em 5 borbulhadores, com 90 ml em cada, e ainda um último borbulhador vazio. No final desta série, foi inserido um termopar para verificação da temperatura de saída dos gases, atuando apenas como diagnóstico de eventuais problemas. Ao passar por este módulo o gás encontra-se isento de partículas e alcatrão, ou seja, contém apenas compostos inorgânicos e hidrocarbonetos leves, com menos de 5 átomos de carbono. Ao final do tempo de amostragem, o isopropanol com alcatrão foi armazenado para posterior determinação gravimétrica da concentração do mesmo;
- coleta de gases leves - após a filtração de partículas e condensação de alcatrão foi instalada uma derivação na tubulação, de forma a viabilizar a retirada de alíquotas para análise dos compostos leves presentes no gás. Assim, ao longo do tempo de coleta foram retiradas amostras de cerca de 1 L de gás, em *bags* (tipo FlexFoil), descrito no item “Cromatografia gasosa”. Para a retirada destas amostras, foi necessária a utilização de uma “caixa de vácuo”, já que o gás presente na linha de amostragem está sob vácuo. Desta forma, para viabilizar o enchimento do *bag* com gás, foi preciso submetê-lo a pressões externas mais baixas que as da linha de amostragem. Assim, a caixa foi provida de duas ligações com o lado externo, uma com uma válvula e que internamente liga o *bag*, através de uma pequena mangueira, a esta válvula, e

outra ligada a alguma fonte externa de vácuo. O procedimento foi o seguinte: a) com a válvula que liga a caixa à linha de amostragem fechada, foi acoplado o *bag* vazio à caixa e abriu-se a válvula presente no próprio *bag*; b) a válvula que liga a caixa (*bag*) à linha de amostragem foi aberta e foi acionado o vácuo externo, através do segundo orifício da caixa. Com isto, o *bag* se expandiu, admitindo o gás presente na linha de amostragem; c) após o enchimento do *bag*, fechou-se a válvula externa; a fonte de vácuo foi cessada, deixando a caixa em pressão ambiente; abriu-se a caixa e a válvula presente no *bag* foi fechada, possibilitando o desacoplamento do *bag*. Desta forma o *bag* com a amostra do gás pôde ser armazenado para posterior análise por cromatografia gasosa. A metodologia utilizada para esta quantificação é abordada posteriormente;

- sucção e medição de volume - após a série de borbulhadores encontra-se uma bomba, que succiona o gás a partir do local de coleta e faz com que ele passe por todos os módulos do sistema de amostragem. Foi utilizada uma bomba centrífuga de carcaça selada provida de válvulas para a regulação da vazão, sendo uma na saída da bomba e outra para ajuste fino. A bomba descarrega o gás na entrada de um medidor de vazão (gasômetro) calibrado. O gasômetro possui dois termopares acoplados, sendo um na entrada e outro na saída do gasômetro, a fim de permitir a conversão do volume para as condições normais de pressão e temperatura (1 atm e 0°C). Na saída do gasômetro o gás passa ainda por uma placa de orifício calibrada, cuja diferença de pressão foi lida em um manômetro em U, e que descarrega o gás para o ambiente. Durante a coleta, por não ser realizada de forma isocinética, como comentado anteriormente, buscou-se manter uma vazão constante no sistema de amostragem, através da manutenção da queda de pressão na placa de orifício em níveis pré-determinados. A pressão do gás no gasômetro, para permitir a conversão para as condições normais, foi obtida a partir do conhecimento da diferença de pressão na placa de orifício e a pressão ambiente. Estes equipamentos juntamente com um registrador de temperatura e os controladores de temperatura do forno e da sonda, estão contidos em uma caixa denominada “caixa de instrumentos”.

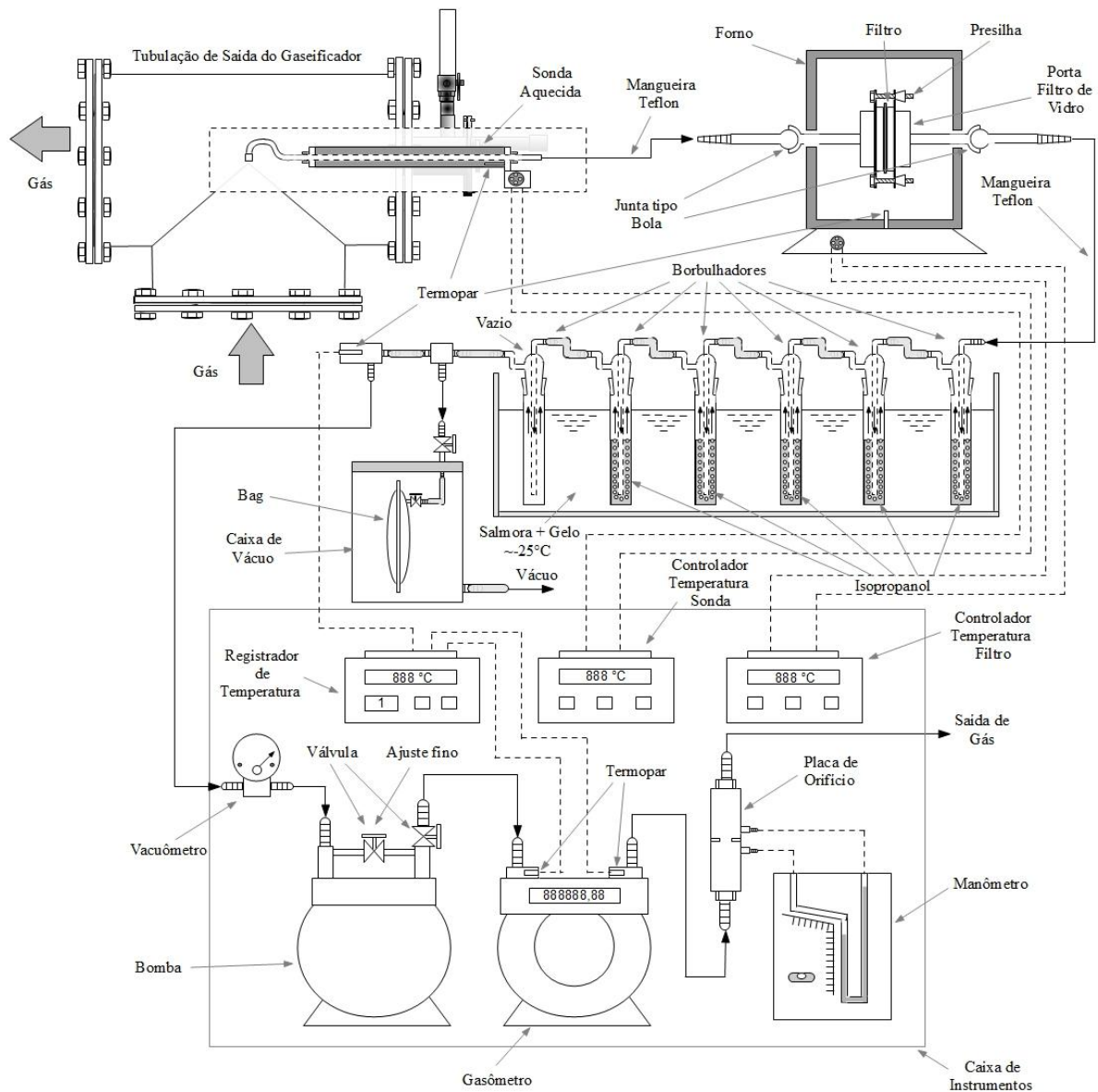


Figura 3.3: Sistema de amostragem utilizado para coleta de alcatrão, material particulado e gás.

3.1.4.5. Determinação gravimétrica de alcatrão e de material particulado e sua caracterização

As coletas de amostras foram realizadas em diferentes tempos, que dependeram do local de amostragem. Antes do início de cada coleta, o volume registrado no gasômetro foi anotado. Durante as amostragens, em pequenos períodos de tempo, as temperaturas na entrada e na saída do gasômetro foram registradas, assim como a pressão diferencial na placa de orifício. Ao final da coleta, o volume de gás registrado no contador do gasômetro foi anotado. O volume coletado foi considerado como sendo a diferença entre os valores anotados no final e no início da coleta. Os resultados foram expressos nas condições normais de temperatura e pressão, Nm^3 ($0^\circ C$ e 1 atm). Para a transformação dos valores de volume para as condições

normais foram consideradas a temperatura média (entrada e saída durante todo o tempo de coleta) e a pressão média no gasômetro (pressão atmosférica somada à diferença de pressão média na placa de orifício).

O filtro contendo material particulado foi submetido a um processo de lavagem com isopropanol para a remoção de compostos orgânicos do alcatrão, eventualmente presentes no filtro. Para este fim foi utilizada filtração a vácuo com quitasato e funil de Buckihan. Foram utilizados cerca de 300 ml de isopropanol e a solução proveniente da lavagem foi juntada à amostra coletada na planta piloto para determinação de alcatrão. O filtro foi secado em estufa à 110°C e armazenado em dessecador. Após estabilização, a massa do filtro contendo material particulado foi pesada em balança analítica. O filtro, antes da coleta, foi submetido ao processo de secagem (em dessecador), determinação da massa e marcação do filtro. Desta forma, a massa de material particulado coletada foi calculada pela diferença de massa do filtro, depois e antes da coleta. A concentração de material particulado na corrente gasosa foi obtida através da divisão entre a massa de particulado e o volume de gás coletado, e foi expressa em g/Nm³.

Para investigar possíveis formas de purificação do gás gerado, em algumas coletas o filtro com o material particulado retido foi armazenado para posterior análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e distribuição granulométrica do material particulado. Foi empregado um microscópio JEOL JSM 5800, o qual, além das análises de SEM (20 kV de voltagem de aceleração), possui uma sonda de EDS acoplada. Foram realizadas investigações microestruturais em diferentes regiões das partículas, onde foi feito um mapeamento da composição química em diferentes pontos através da sonda de EDS. A distribuição granulométrica do material particulado foi realizada por difração de laser (equipamento Cilas 1180, 0.04-2500.00 µm) em água.

A solução resultante da etapa de extração de alcatrão, juntada ao solvente (isopropanol) utilizado na lavagem do aparato e do filtro foi usada para determinação da massa de alcatrão coletada. Foi utilizado um evaporador rotativo à vácuo (~100 mBar de pressão absoluta) ajustado em temperatura de 55°C através de um banho com água. Com o balão do evaporador seco e pesado, foram adicionados 100 ml da solução de isopropanol mais alcatrão e o processo foi iniciado. Após a evaporação do isopropanol, foram adicionados 20 ml de etanol para remoção da água presente na amostra. A evaporação continuou até que toda a água foi removida e restou apenas alcatrão no balão. A massa do balão contendo alcatrão foi determinada e, por diferença, a massa de alcatrão presente na solução foi avaliada. Foram feitas sucessivas bateladas até que toda a amostra foi processada. A massa total de alcatrão da coleta foi tomada como a soma das massas de alcatrão de todas as bateladas. Com isto, pôde-se determinar a concentração gravimétrica de alcatrão na corrente gasosa, através da divisão entre a massa de alcatrão e o volume de gás coletado (g/Nm³).

3.1.4.6. Cromatografia gasosa

No sistema de amostragem, após a coleta de alcatrão e material particulado, foram retiradas alíquotas do gás em *bags*. Foram utilizados FlexFoil® *bags* (SKC), descritos por

Kuhlman et al. (2011), Kuhlman (2011), e Dowis (2011), que são capazes de preservar os compostos gasosos, inclusive H_2 , por vários dias. O gás, conforme relatado no protocolo de quantificação de alcatrão (NEEFT et al., 2002), após passar pelos borbulhadores com isopropanol em baixas temperaturas, é esperado que contenha apenas hidrocarbonetos com menos de 5 átomos de carbono (ou seja, menores que C_5). Após a coleta, as amostras foram submetidas a uma quantificação dos hidrocarbonetos leves por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Shimadzu.

Foram necessárias 3 análises cromatográficas para caracterização completa de cada amostra. A Figura 3.4 apresenta o grupo de compostos que foram identificados. Eles são apresentados em grupos de analitos para cada uma das análises, conforme misturas 1, 2 e 3.

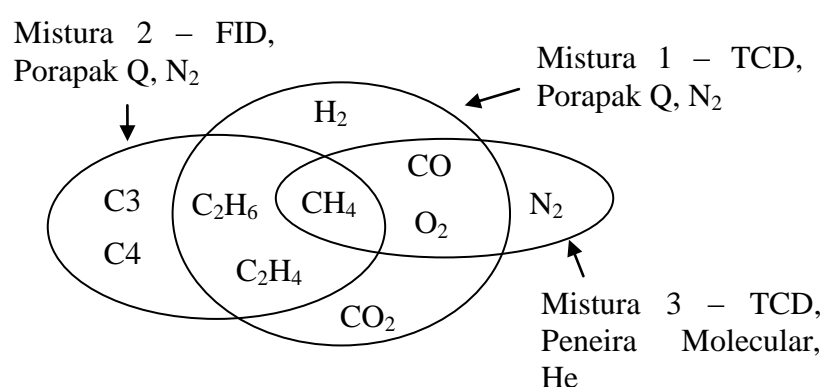


Figura 3.4: Compostos a serem quantificados, separados em grupos analitos determinados em cada uma das três análises.

Mistura 1 (H_2 , CO_2 , CH_4 , $CO+O_2$, C_2H_4 , C_2H_6): Para a quantificação destes compostos foi utilizado N_2 como gás de arraste em coluna Porapak Q (3,6 m) com o uso de detector de condutividade térmica (TCD) em temperatura de $80^\circ C$. Nestas condições os compostos CO e O_2 apresentam um único pico, ou seja, a área corresponde à soma destes compostos. O volume de gás injetado no cromatógrafo foi de 0,3 ml. Para identificação destes compostos foi adotado o tempo de retenção correspondente aos picos, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Mistura 2 (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3 e C_4): Estes compostos foram quantificados/detectados com a utilização de N_2 como gás de arraste em coluna Porapak Q (3,6 m) com o uso de detector de ionização de chama (FID) em temperatura de $70^\circ C$. O volume de gás injetado no cromatógrafo foi de 0,3 ml. Para identificação destes compostos foi adotado o tempo de retenção correspondente aos picos, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Mistura 3 (CH_4 , CO , O_2 , N_2): Para a identificação destes compostos foi utilizado He como gás de arraste em peneira molecular 13x com o uso de detector de condutividade térmica (TCD) em temperatura de $80^\circ C$. O volume de gás injetado no cromatógrafo foi de 0,3 ml. Para identificação destes compostos foi adotado o tempo de retenção correspondente aos picos, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Identificação dos compostos: tempo de retenção aproximado do pico (min) com injeção de 0,3 ml de gás.

Composto	Análise Cromatográfica		
	1*	2***	3
H ₂ Hidrogênio	0,65	-	-
O ₂ Oxigênio	0,77**	-	1,64
N ₂ Nitrogênio	-	-	2,4
CH ₄ Metano	1,05	0,9	3,7
CO Monóxido de carbono	0,77**	-	5,1
CO ₂ Dióxido de carbono	1,6	-	-
C ₂ H ₄ Eteno (etileno)	2,5	1,6	-
C ₂ H ₆ Etano	3,3	1,7	-
C ₃ Hidrocarbonetos com 3 átomos de carbono	-	3,5	-
C ₄ Hidrocarbonetos com 4 átomos de carbono	-	8,1	-

* Em aproximadamente 5 min, há um pico correspondente à contaminação por álcool isopropílico utilizado na coleta do gás. Este pico deve ser desconsiderado.

** Na corrida 1, a soma O₂ e CO apresentam um único pico.

*** Pico correspondente ao isopropanol manifesta-se por volta de 16 min.

A identificação dos compostos de baixa massa molar (H₂, O₂, CO e N₂) apresentados na Tabela 3.2 foi realizada com a aplicação de misturas padrão [(79vol% N₂, 21vol% O₂) e (60vol% H₂, 30vol% CO e 10 vol% N₂)]. Para os demais gases os picos foram identificados seguindo a ordem crescente de suas massas molares e experiências anteriores.

Para a determinação da porcentagem molar dos compostos nas misturas, utilizou-se a equação (3.1) quando o detector foi o TCD.

$$x_i^j = \frac{(A_i^j / FR_i^{TCD})}{\sum_{k=1}^l (A_k^j / FR_k^{TCD})} \quad (3.1)$$

Quando utilizado o detector FID, a equação (3.2) foi utilizada para o cálculo da fração molar dos compostos:

$$x_i^j = \frac{[A_i^j / (FR_i^{FID} MM_i)]}{\sum_{k=1}^l [A_k^j / (FR_k^{FID} MM_k)]} \quad (3.2)$$

Onde: x_i^j se refere à fração molar do componente “i” na mistura “j”; A_i^j é a área referente ao composto “i” calculada a partir do cromatograma da corrida “j” (mistura “j”); FR_i^m é o fator de resposta do componente “i” para o detector “m” (m = TCD ou FID); MM_i é a massa molar do composto “i”; o subscrito “k” também se refere aos compostos e “l” é o número total de compostos analitos da corrida “j” (mistura “j”).

Os fatores de resposta utilizados podem ser verificados na Tabela 3.3, que foi construída com base nos dados apresentados por Dietz (1967), e verificados, para os compostos de baixa massa molar, através da quantificação de misturas padrão. O fator de resposta referente ao hidrogênio foi calculado a partir da quantificação das misturas-padrão.

Tabela 3.3: Fatores de resposta utilizados nos cálculos. Fonte: Dietz (1967).

Composto	Massa Molar (g/mol)	Fatores de resposta (FR)	
		TCD Resposta Relativa (Térmica)	FID Sensibilidade Relativa
H ₂ Hidrogênio	2	107*	-
O ₂ Oxigênio	32	40	-
N ₂ Nitrogênio	28	42	-
CH ₄ Metano	16	35,7	0,97
CO Monóxido de Carbono	28	42	-
CO ₂ Dióxido de Carbono	44	48	-
C ₂ H ₄ Eteno (etileno)	28	48	1,02
C ₂ H ₆ Etano	30	51,2	0,97
C3 Hidrocarbonetos com 3 átomos de carbono	42**	-	1,0***
C4 Hidrocarbonetos com 4 átomos de carbono	56**	-	1,0***

* Calculado através do uso de mistura padrão de gases (60 vol% H₂, 30 vol% CO e 10 vol% N₂).

** Média das massas molares de hidrocarbonetos saturados (C_nH_{2n+2}), insaturados com ligação dupla (C_nH_{2n}) e insaturados com ligação tripla (C_nH_{2n-2}).

*** Valor aproximado para hidrocarbonetos.

A análise 3 foi utilizada, basicamente, para verificar a presença de oxigênio no gás, já que nos resultados não foi expressa a quantidade de nitrogênio, sendo que as quantidades de CO e CH₄ foram determinadas nas demais análises.

Quando não foi identificada a presença de O₂ (análise cromatográfica 3) no gás, o pico CO+O₂ da análise 1 representa a quantidade de CO. Assim, foi possível calcular as frações molares dos compostos analitos da análise 1 (H₂, CO₂, CH₄, CO, O₂, C₂H₄, C₂H₆) com a utilização da equação (3.1). Adotou-se uma base de cálculo para a análise 1 (100 mols), de forma que o número de mols de cada um dos compostos presentes nesta mistura 1 puderam ser determinados.

Foram calculadas as frações molares dos compostos na mistura 2 através da equação (3.2). Entre os compostos CH₄, C₂H₄ ou C₂H₆, que são identificados em ambas as análises cromatográficas (1 e 2), escolheu-se o metano, por apresentar as maiores frações molares, para servir de referência nos cálculos. Igualando o número de mols deste composto calculado na mistura 1, com o número de mols deste composto presente na mistura 2, foi calculado o número de mols total dos compostos da mistura 2.

Os seguintes compostos de interesse no gás efluente foram selecionados: H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C3 e C4. Foi calculado o número total de mols a partir do número de mols individuais dos compostos e, desta forma, a fração molar de cada um deles pôde ser calculada. Para os componentes CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C3 e C4 foram adotados os resultados obtidos a partir da análise 2 (detector FID). O composto de referência nesta análise apresenta número de mols idêntico ao obtido na análise 1. A comparação entre o número de mols de etano e eteno entre as análises 1 e 2 puderam ser utilizados como indicativos de qualidade dos resultados, ou seja quanto mais próximos os valores, mais confiável foi o procedimento. Para os compostos H₂, CO e CO₂ foram adotados os resultados obtidos na análise 1.

3.1.4 Resultados

3.1.5.1. Cálculo de dados representativos do processo

A partir da caracterização do gás produzido através da composição dos gases leves (até C5), alcatrão e material particulado, associados à caracterização do combustível utilizado (aparas de couro), além dos dados operacionais do processo (taxa de alimentação de ar e resíduo) foi possível quantificar diversos parâmetros característicos de reatores de gaseificação.

Uma das variáveis independentes mais importantes do processo de gaseificação é a razão de equivalência, dada pela relação entre a quantidade de ar alimentada e a quantidade estequiométrica de ar necessária para a completa oxidação do combustível ($C \rightarrow CO_2$; $H_2 \rightarrow H_2O$; $S \rightarrow SO_2$) e que considera o conteúdo de oxigênio presente no mesmo (HIGMAN, 2003). A razão de equivalência (ER) foi calculada de acordo com a equação (3.3), onde \dot{m}_{ar} é vazão mássica de ar alimentada ao reator (kg ar/h), E é a quantidade estequiométrica de ar (kg de ar/kg combustível, base úmida (bu)) e \dot{m}_F é a vazão mássica de combustível processada no reator (kg combustível, bu/h). Tendo em vista os dados da Tabela 3.1, foi obtida uma quantidade estequiométrica de $E = 6.65$ kg ar/kg combustível, bu.

$$ER = \frac{\dot{m}_{ar}}{E \dot{m}_F} \quad (3.3)$$

A produtividade de gás (Y , Nm³/kg, bs) foi obtida a partir de um balanço de massa para o carbono, de acordo com Neeft (2002). A equação (3.4) foi utilizada para os cálculos.

$$Y = \frac{X_C^F - X_A^F X_C^A}{C_C^G + C_T^G X_C^T + C_P^G X_C^P} \quad (3.4)$$

Onde: X_C^F é a fração mássica, em base seca, de carbono no combustível (0,5487, de acordo com a Tabela 3.1), X_A^F é a fração mássica de cinzas, em base seca, presente no combustível (0,0578 - Tabela 3.1), X_C^A é fração mássica de carbono nas cinzas oriundas do processo (0,0003, de acordo com a caracterização das cinzas apresentada Tabela 5.1), C_C^G é a concentração de carbono (kg C/Nm³) presente no gás, em base seca, considerando apenas os compostos leves, não condensáveis (hidrocarbonetos com até 5 átomos de carbonos – <C5). O valor de C_C^G foi calculado pela equação (3.5), onde x_i é a fração volumétrica (molar), em base seca, do composto “i” na mistura gasosa, os coeficientes numéricos são: número de mols de gás por unidade de volume de gás, nas condições normais, a massa molar do carbono e os números de mols de C por mol dos compostos (no parêntese). C_T^G é a concentração de alcatrão presente no gás, em base seca (kg alcatrão/Nm³). X_C^T é a fração mássica de carbono presente no alcatrão; foi utilizado valor de 0,864, conforme composição apresentada por Elliott & Baker (1986). C_P^G – concentração de material particulado na corrente gasosa, em base seca (kg partículas/Nm³). X_C^P é a fração mássica de carbono presente no material particulado; foram utilizados os resultados apresentados na Tabela 3.5.

$$C_C^G = (0.04462)(12.01) (x_{CH_4} + x_{CO} + x_{CO_2} + 2 x_{C_2H_4} + 2 x_{C_2H_6} + 3 x_{C_3} + 4 x_{C_4}) \quad (3.5)$$

A eficiência de conversão de carbono (η_C), em %, foi calculada conforme a equação (3.6) (HE *et al.*, 2009).

$$\eta_C = 100 \frac{Y C_C^G}{X_C^F} \quad (3.6)$$

O poder calorífico inferior do gás em base seca (PCI_G , MJ/Nm³) foi calculado a partir da equação (3.7) (HE *et al.*, 2009), onde os coeficientes numéricos são os PCIs dos componentes individuais, em MJ/Nm³.

$$PCI_G = 35.82 x_{CH_4} + 12.64 x_{CO} + 10.80 x_{H_2} + 5.90 x_{C_2H_4} + 6.38 x_{C_2H_6} \quad (3.7)$$

A eficiência de gás frio (η_F , %) foi calculada pela equação (3.8) (HE *et al.*, 2009), onde PCI_F é o poder calorífico inferior do combustível (MJ/kg) – da Tabela 3.1.

$$\eta_F = 100 \frac{Y PCI_G}{PCI_F} \quad (3.8)$$

A equação (3.9) foi utilizada para o cálculo da eficiência de gás quente (η_Q). No cálculo da eficiência de gás quente, onde se adota como energia útil, além do poder calorífico de gás frio (considerado no cálculo de η_F), o calor sensível carregado pelos compostos. Nesta equação Cp_i é a capacidade calorífica do composto “i” (MJ/(mol·K)), que foi representada por uma equação do tipo $Cp_i = R(A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i/T^2)$, cujos valores dos coeficientes podem ser vistos no livro de Smith & Van Ness (2010). T_{gas} é a temperatura do gás.

$$\eta_Q = 100 \frac{Y \left(PCI_G + 0.04462 \sum_i x_i \int_{298}^{T_{gas}} Cp_i dT \right)}{PCI_F} \quad (3.9)$$

Ainda, foi calculada a potencia térmica do gás (P_G , kW_{th}), baseada no gás gerado. A equação (3.10) foi utilizada para o cálculo, onde $PCI_{F, bu}$ é o poder calorífico inferior do gás, em base úmida.

$$P_G = \eta_Q PCI_{F, bu} \dot{m}_F \quad (3.10)$$

Outro dado característico dos reatores empregados em processos de conversão termoquímica é a potência térmica do reator, dada pelo produto do entre a taxa mássica processada e o poder calorífico inferior do combustível.

3.1.5.2. Performance do processo de gaseificação

A performance do processo de gaseificação foi avaliada através da realização de duas corridas experimentais. Na primeira delas, objetivou-se a análise e avaliação da qualidade do gás produzido na saída do reator e na segunda, foram realizadas análises em dois pontos ao logo da altura do reator. A seguir são descritos os dados obtidos.

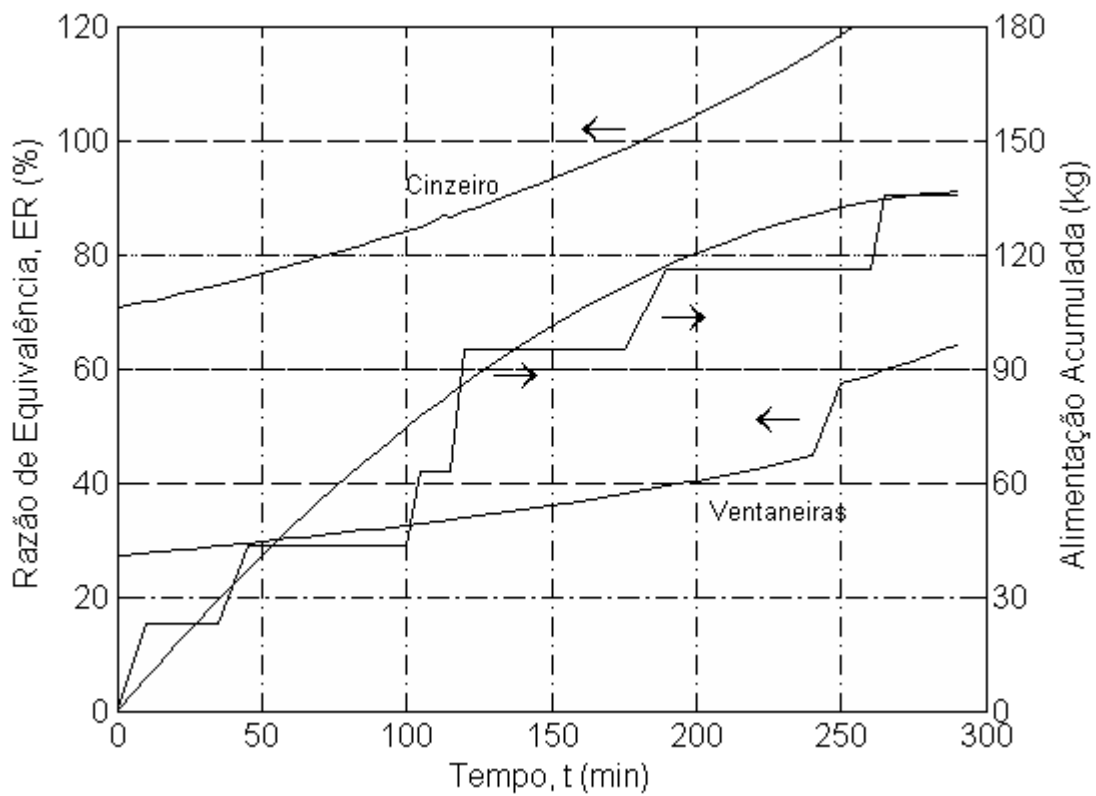
As alimentações de ar (representada pela razão de equivalência ER) e de combustível (resíduo) durante a corrida 1 podem ser conferidas na Figura 3.5 (a). A alimentação de combustível foi realizada de forma intermitente e apresentada em termos da massa total processada. Considerando todo o tempo de operação, a taxa de processamento média foi de 35,0 kg, bu/h. Entretanto, um ajuste linear (que passa pela origem) massa acumulada em função do tempo, não resultou em um coeficiente de correlação satisfatório (0,890). Através do ajuste de uma equação de segundo grau, foi possível observar um coeficiente de correlação melhor, de 0,963. Este comportamento pode ser explicado por alguma falha operacional na alimentação dos resíduos, que não manteve o reator adequadamente alimentado.

Com o ajuste de uma equação quadrática, observam-se taxas de processamento (\dot{m}_F , calculadas a partir da derivada da curva ajustada) decrescentes no reator, iniciando com ~53,3 kg/h (potência térmica de 271 kW_{th}) nos 20 primeiros minutos e, tendo valores decrescentes até chegar à 28,3 kg/h (144 kW_{th}) no final da operação.

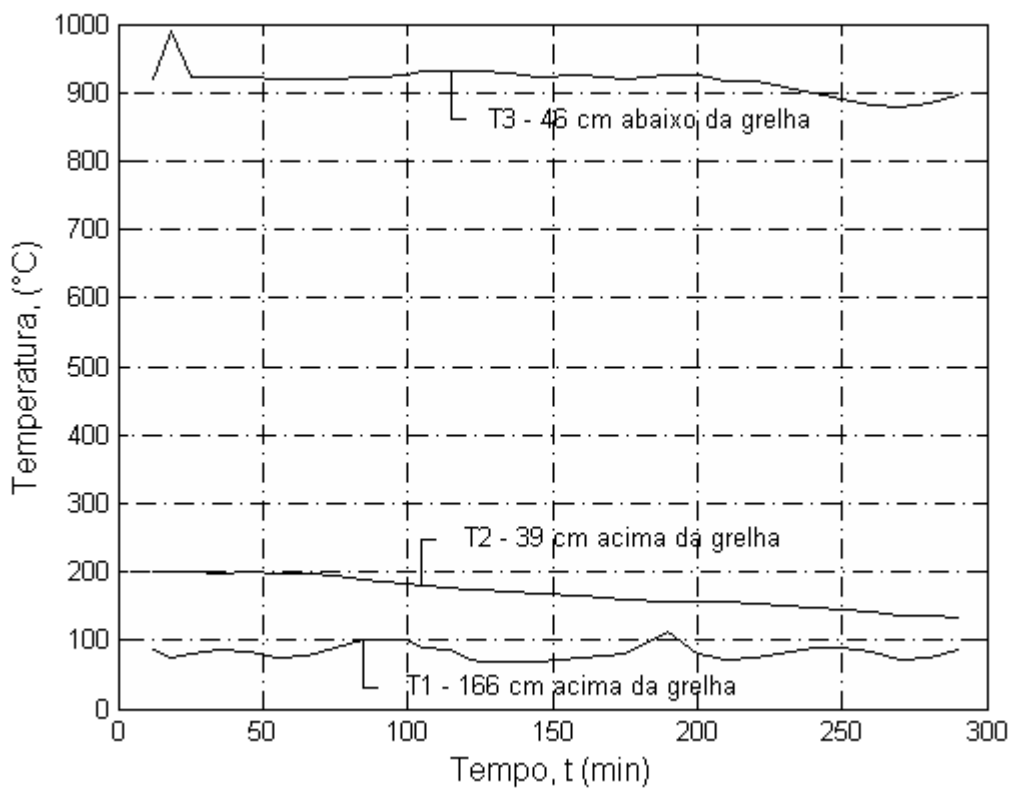
Esta possibilidade (taxa de processamento variável ao longo da operação) pode ser fundamentada através da observação do perfil de temperatura do reator de gaseificação,

conforme apresentado na Figura 3.5 (b). O termopar 2 (posicionado 39 cm acima da grelha de sustentação do resíduo) indicou temperaturas levemente decrescentes a partir de, aproximadamente, 65 min de operação, passando de 199 °C para 134 °C. Assim, com a diluição do gás, a temperatura observada no termopar 3 (abaixo da grelha), que se manteve próximo a uma média de 929 °C até os 125 min de operação, passou a decrescer a partir daí. O fato de que a mudança neste valor só foi perceptível a partir dos 125 min deve-se à inércia térmica do reator. O termopar 1 (topo do reator – 166 cm acima da grelha) apresentou uma temperatura média de 83°C, com algumas flutuações inerentes, já que está próximo ao local de alimentação do resíduo.

Nas ventaneiras, a experiência 1 foi conduzida com uma vazão de 96,6 kg ar/h até os 250 min de operação. Após, a vazão de ar foi aumentada para 120,8 kg/h, através do aumento da frequência do ventilador. Adicionalmente, no cinzeiro do reator, foram adicionados 250 kg ar/h. A Figura 3.5 (a) apresenta a vazão de ar em termos de razão de equivalência (ER, equação (3.3)). Desta forma, apesar da manutenção dos níveis de vazão, tendo a taxa mássica variável (\dot{m}_F , que é a derivada com relação ao tempo da curva ajustada para a massa acumulada em função do tempo), a ER também foi variável. Assim, nas ventaneiras a razão de equivalência inicial foi de 0,27 com aumento até 0,45 em 240 min de operação e um aumento brusco para 0,57 (com o aumento na vazão do ventilador). A partir deste ponto observa-se um aumento mais pronunciado da variação do ER das ventaneiras. Isto ocorre em virtude do efeito combinado entre baixa taxa de processamento (baixa taxa de alimentação) e alta quantidade de ar frio, que acabou diminuindo ainda mais a temperatura. No cinzeiro do reator, inicialmente observam-se razões de equivalência de 0,71. Tendo em vista a diminuição da taxa de processamento, este valor passou para valores maiores que 1 ao final da operação.



(a)



(b)

Figura 3.5: Experiência 1 no reator de gaseificação: (a) alimentação de ar e de combustível; (b) perfil de temperaturas no reator ao longo do tempo.

Durante a realização da experiência 1, foram realizadas duas coletas de material particulado e alcatrão, conforme a metodologia apresentada anteriormente. Os resultados podem ser visualizados na Figura 3.6 e são apresentados como a média observada no intervalo de tempo em que ocorreu a coleta. As concentrações de alcatrão nestas duas amostragens tiveram valores muito próximos, apresentando um valor médio de 909 mg/Nm³, base seca. Entretanto, as concentrações de material particulado foram bastante diferentes, apresentando valores de 681 e 78 mg/Nm³, bs. Esta diferença também corrobora com a consideração de que a taxa de processamento de resíduo nesta experiência foi variável. Assim, com a diminuição no processamento, uma menor quantidade de partículas foi observada na referida coleta. As características do material particulado coletado nestas amostragens foram investigadas por SEM/EDS e por distribuição granulométrica. Os resultados podem ser observados no item “Caracterização do material particulado”, apresentado mais adiante.

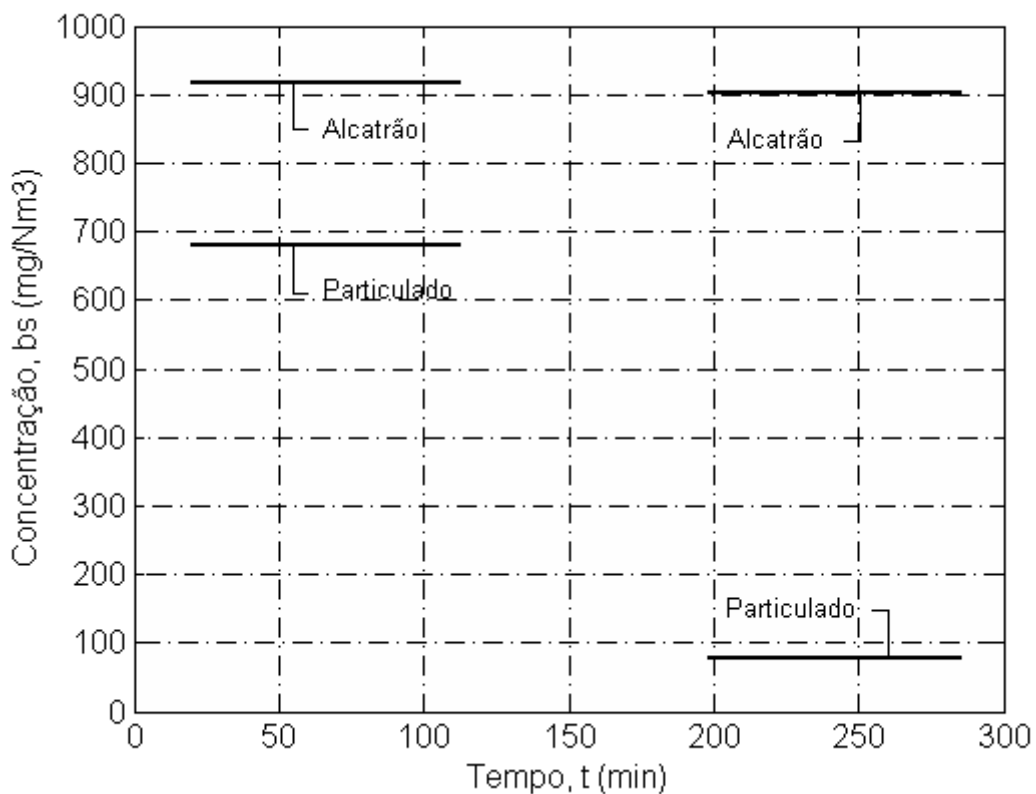


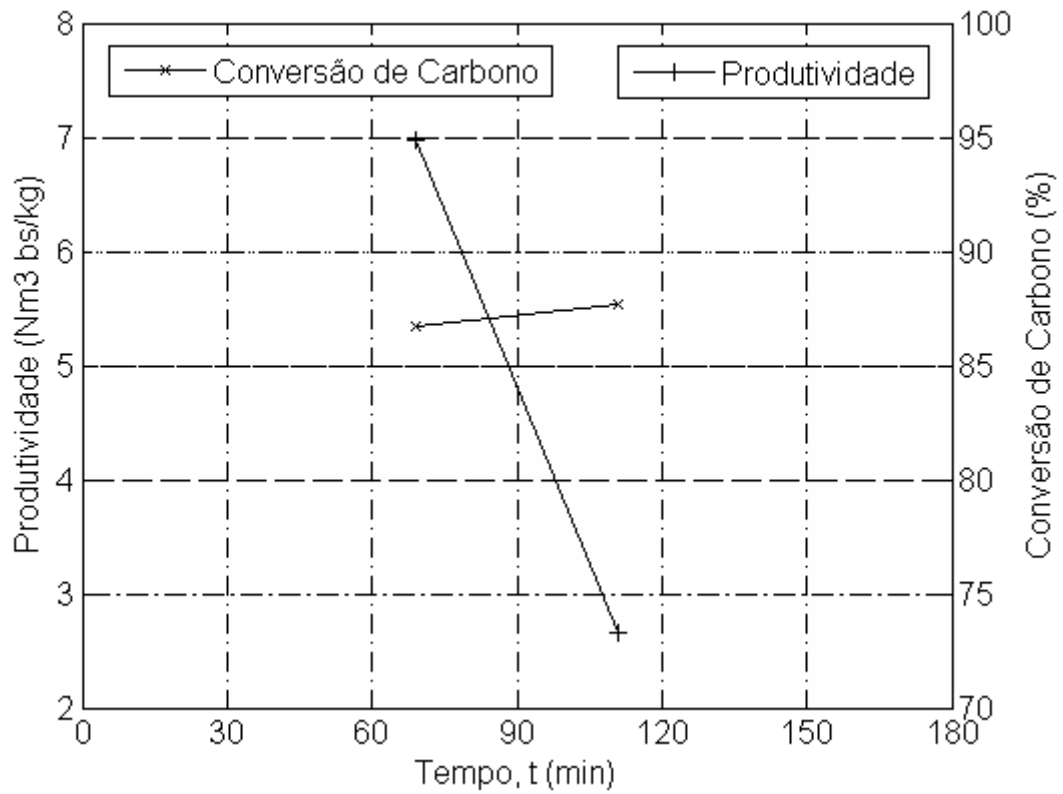
Figura 3.6: Concentração de material particulado e alcatrão durante a gaseificação, corrida experimental 1.

Durante as amostragens de material particulado e alcatrão, conforme metodologia apresentada anteriormente, foram realizadas coletas de amostras de gás para determinação da sua composição. A Tabela 3.4 apresenta os resultados da composição do gás, por meio da retirada de duas amostras durante a coleta 1. Observam-se composições diferentes, principalmente tendo em vista a quantidade de CH₄ (0,47 para 9,76%), CO₂ (7,73 para 3,44%), O₂ (13,98 para 7,00%), e C₂H₄ (0,13 para 4,15%). Desta forma, o poder calorífico inferior do gás, como mostra a Figura 3.7 (b), aumentou consideravelmente (de 0,69 para 4,06 MJ/Nm³, bs), assim como a eficiência de gás frio (de 23,1 para 51,2%). A produtividade de

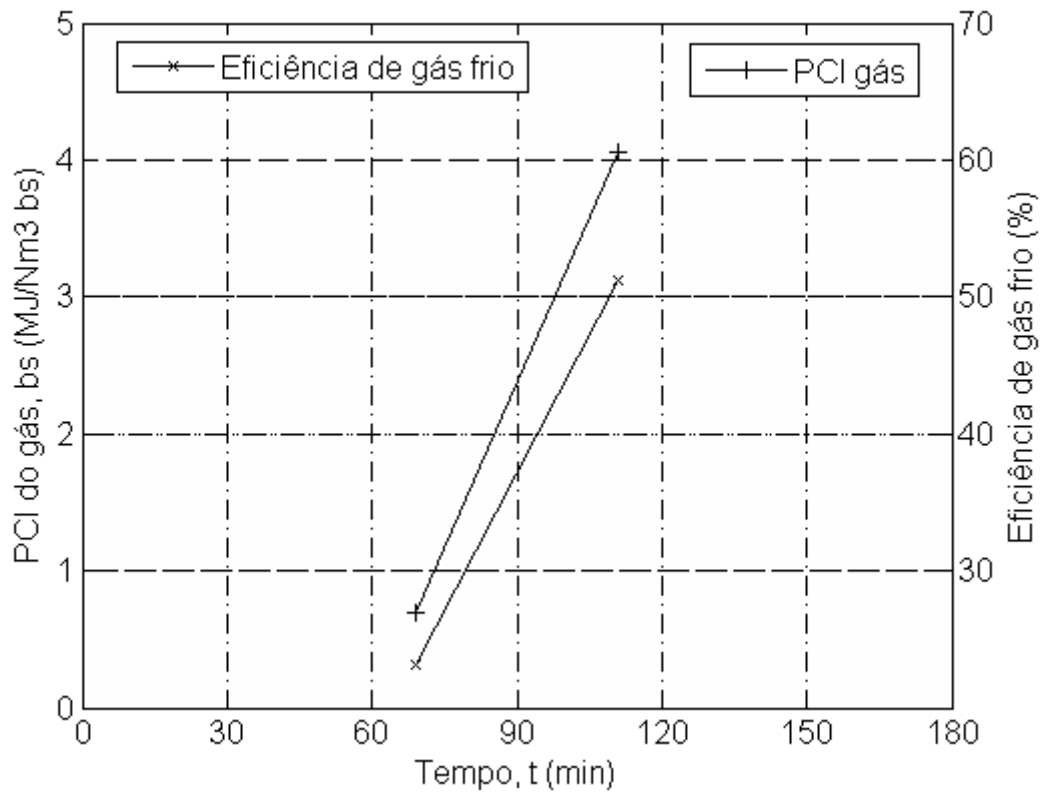
gás, por outro lado, diminuiu (de 6,98 para 2,65 Nm³/kg) - Figura 3.7 (a). A conversão de carbono nestas duas situações foi aproximadamente a mesma, ou seja, média de 87,2%. Nestas duas situações, observa-se uma coerência nos dados, já que a eficiência de gás quente foi aproximadamente a mesma, ou seja, média de 67,2%, conforme Figura 3.7 (d). A potência térmica dos gases oriundos do processo, tendo em vista o processamento variável, comentado anteriormente, passou de 160 kW_{th} para 150 kW_{th}.

Tabela 3.4: Composição (vol%) e PCI da corrente gasosa durante os testes no gaseificador.

Tempo (min)	Corrida 1		Corrida 2				
	69	111	141	168	296	311	329
H ₂	0,11	0,10	1,93	1,36	4,93	4,10	5,12
O ₂	13,98	7,00	11,28	11,43	0,00	0,00	2,54
N ₂	73,48	70,18	58,76	58,88	57,99	58,08	56,15
CH ₄	0,47	9,77	4,78	4,77	10,62	11,14	13,01
CO	4,01	2,13	12,25	11,58	1,42	1,33	2,45
CO ₂	7,74	3,45	8,29	6,53	15,41	14,36	11,86
C ₂ H ₄	0,13	4,15	2,33	3,30	6,75	7,84	6,84
C ₂ H ₆	0,03	0,57	0,12	0,72	0,87	0,81	0,57
C ₃	0,04	1,57	0,17	1,30	1,47	1,70	1,04
C ₄	0,01	1,09	0,08	0,12	0,55	0,64	0,41
PCI, bs (MJ/Nm ³)	0.69	4.06	3.62	3.56	4.97	5.11	5.96



(a)



(b)

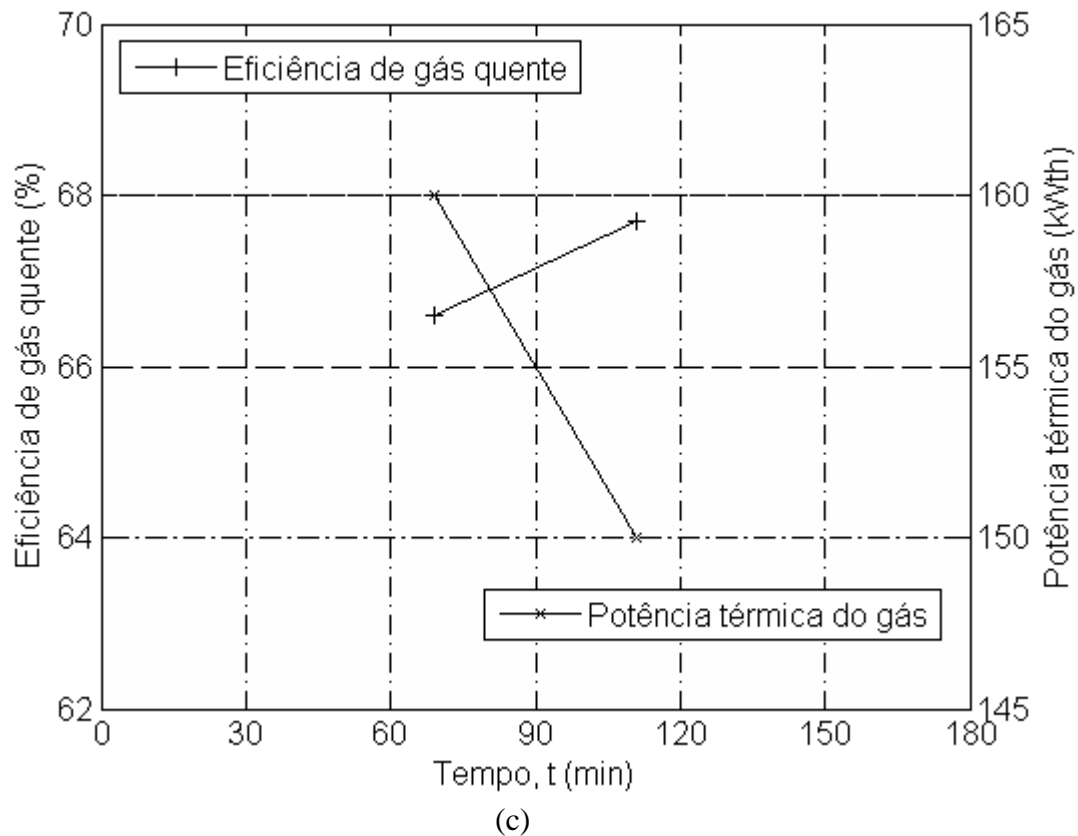


Figura 3.7: Dados obtidos no gaseificador, experiência 1: (a) produtividade e conversão de carbono; (b) PCI do gás e eficiência de gás frio; (c) eficiência de gás quente e potencia térmica do gás.

Na experiência 2 observa-se uma alimentação homogênea de resíduo – ver Figura 3.8 (a), que corresponde a uma taxa de processamento de 56,2 kg/h (potência térmica de 286 kW_{th}), valor semelhante ao obtido no início da experiência 1 (53,3 kg/h). Esta operação foi conduzida com 96,6 kg de ar/h nas ventaneiras (ER=0,258). A vazão de ar no visor/cinzeiro, também foi de 250 kg de ar/h. Entretanto, nesta experiência foram feitas coletas de gás em dois pontos acima da grelha: ponto 1 – cerca de 41 cm acima da grelha (11 cm acima das ventaneiras); ponto 2 – cerca de 180 cm acima da grelha (150 cm acima das ventaneiras). Estas coletas caracterizaram-se por não ter influência do ar secundário. Assim, na Figura 3.8 (a) foi apresentada apenas a razão de equivalência adicionada através das ventaneiras.

As coletas das amostras foram realizadas através da inserção da sonda no local destinado aos termopares. Em virtude disto, as temperaturas nestes pontos não puderam ser medidas durante toda a corrida experimental - ver Figura 3.8 (b). As temperaturas médias foram as seguintes nestes locais: no termopar 3 (abaixo da grelha), 966°C; no termopar 2 (39 cm acima da grelha), 150°C; e no termopar 1 (166 cm acima da grelha) foi de 79°C. Valores estes levemente abaixo dos observados na corrida experimental n° 1.

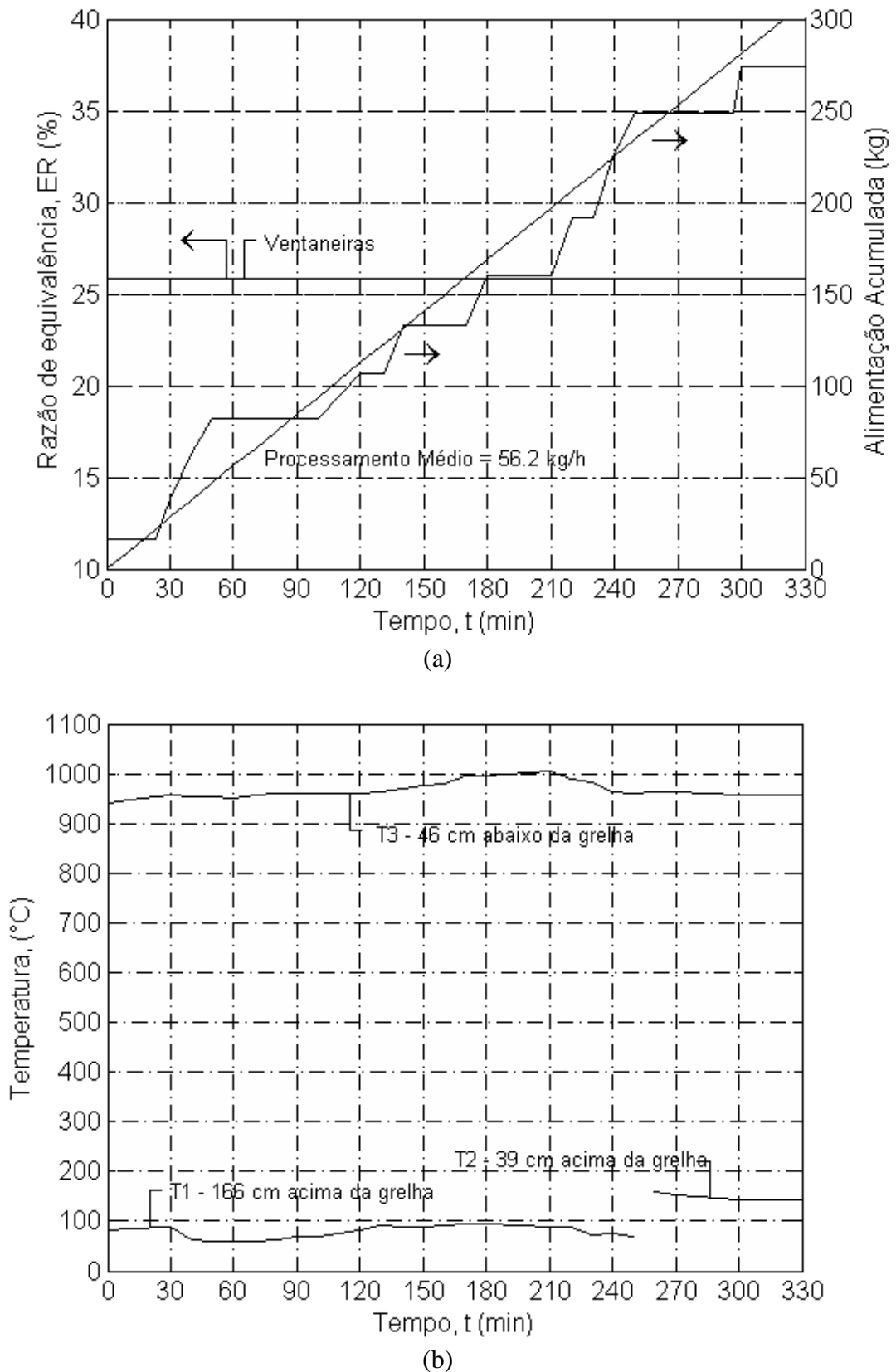


Figura 3.8: Experiência 2 no reator de gaseificação: (a) alimentação de ar e de combustível; (b) perfil de temperaturas no reator, ao longo do tempo.

Foram realizadas 3 coletas de alcatrão durante a realização da corrida experimental 2. Os resultados podem ser verificados na Figura 3.9 (a), onde se observam elevadas concentrações de alcatrão neste gás, tendo em vista que as coletas foram realizadas próximas à região onde ocorrem as reações de pirólise. As duas primeiras coletas, realizadas no mesmo local (ponto 1 – 41 cm acima da grelha) evidenciam elevada variabilidade dos dados, ou seja 93 e 58 g/Nm³. Acompanhando esta tendência, são observadas temperaturas médias abaixo da grelha (T3) de 953°C e 985°C, respectivamente, provavelmente devido ao maior poder calorífico do gás obtido na segunda situação. Posteriormente, foram realizadas coletas de alcatrão no topo do reator (180 cm acima da grelha), onde a concentração de alcatrão foi ainda mais baixa (38 g/Nm³).

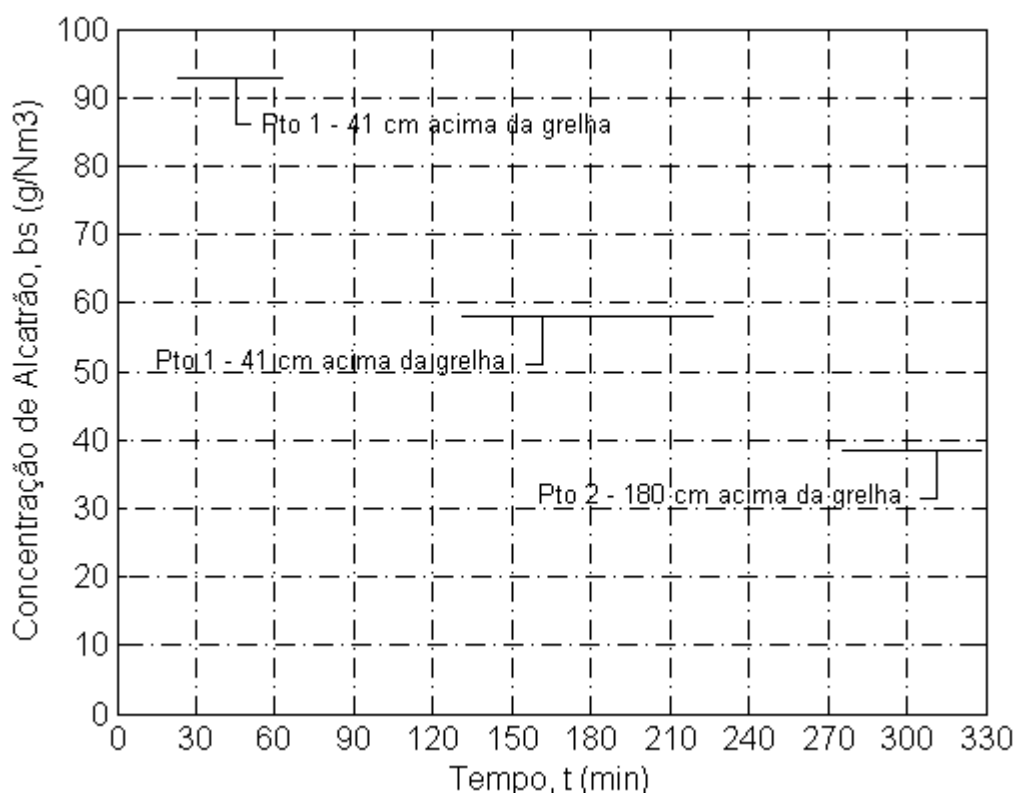
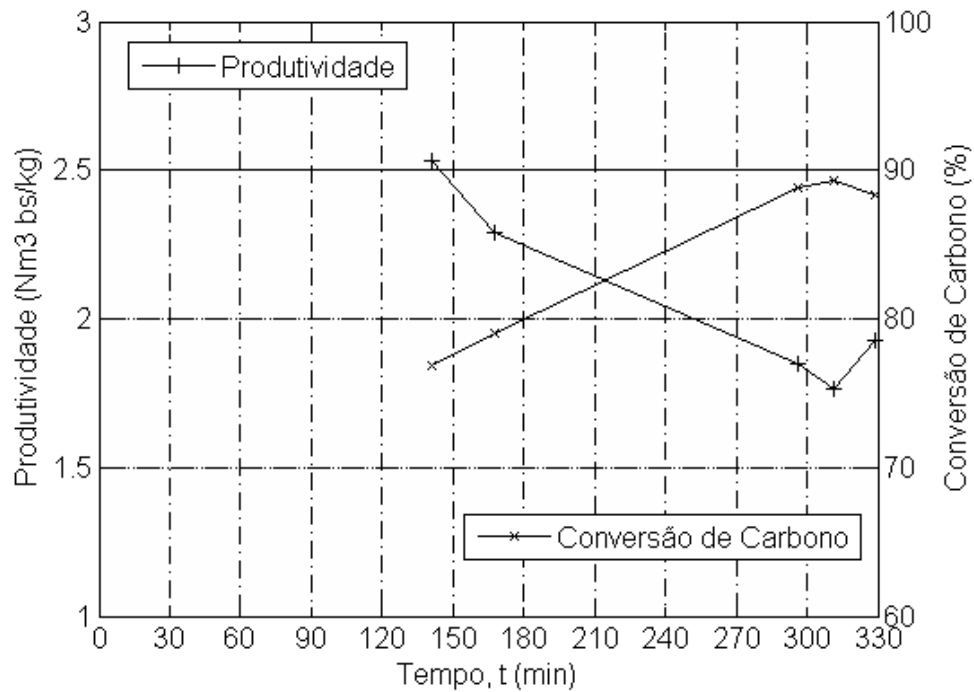


Figura 3.9: Concentração alcatrão durante a gaseificação, corrida experimental 2.

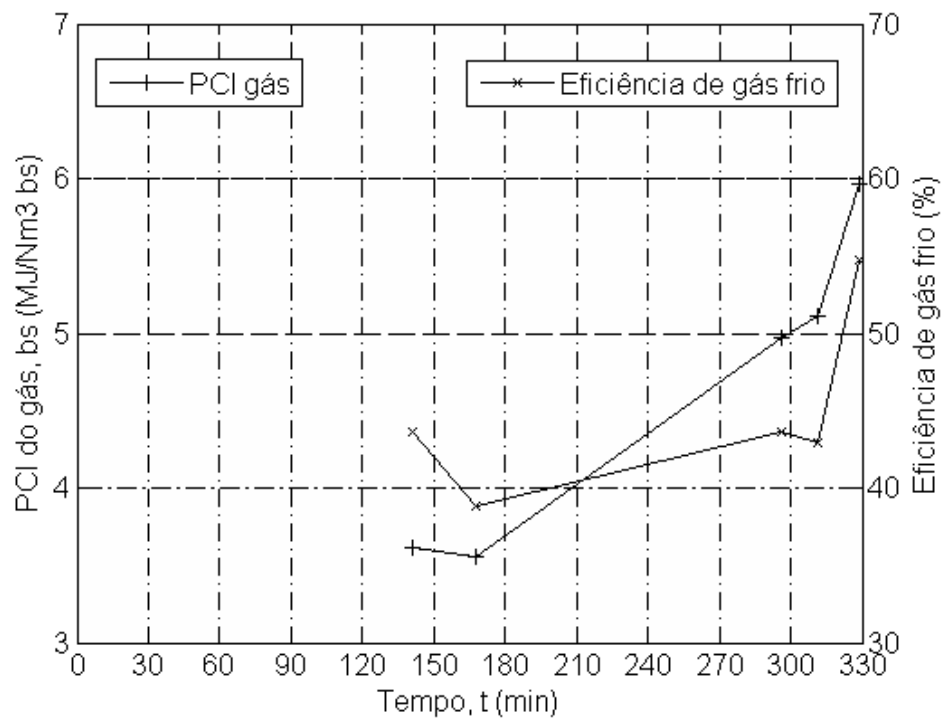
Durante a realização das coletas de alcatrão, foram retiradas amostras do gás para análise por cromatografia gasosa. A composição do gás pode ser observada na Tabela 3.4 – Corrida 2. Os dados obtidos nestas coletas em 141 e 168 min de operação (no ponto 1) tiveram resultados bastante semelhantes entre si. A produtividade de gás média obtida nestas amostras foi de 2,41 Nm³/kg de combustível, bs, e conversão de carbono de 78%. Estes dados podem ser conferidos na Figura 3.10 (a). A eficiência de gás frio média, 41 cm acima da grelha, foi de 41,2% e o poder calorífico inferior do gás foi de 3,59 MJ/Nm³ – dados apresentados na Figura 3.10 (b).

Foi realizada uma coleta de alcatrão no topo do reator (180 cm acima da grelha). Durante a realização desta amostragem foram coletadas 3 amostras para análise por CG.

Neste ponto foi obtido gás com PCI médio de 5,35 MJ/Nm³ - Figura 3.10 (b) e eficiência de gás frio média de 47,1%.



(a)



(b)

Figura 3.10: Dados do processo de gaseificação em função do tempo, corrida experimental 2: (a) produtividade e conversão de carbono, (b) poder calorífico inferior e eficiência de gás frio.

3.1.5.3. Caracterização do material particulado

Para a caracterização do material particulado oriundo do gaseificador, foram realizadas investigações microestruturais por microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS). Também, a distribuição granulométrica do material particulado foi determinada por difração de raios *laser* em água. Foram utilizadas amostras das coletas efetuadas na saída do gaseificador (corrida experimental 1, coletas 1 e 2).

Foram realizadas investigações microestruturais em diferentes regiões das partículas, onde foi feito um mapeamento da composição química em diferentes pontos através da sonda de EDS. A Figura 3.11 mostra micrografias típicas do material particulado obtido na saída do gaseificador (micrografias (a), (b) e (c) correspondentes à coleta 1; micrografias (d), (e) e (f) correspondentes à coleta 2).

A partir da observação de várias superfícies no filtro proveniente das coletas de material particulado, foi feito um mapeamento da composição química do material particulado. A Tabela 3.5 apresenta os resultados dos pontos marcados na Figura 3.11 e também a média de várias análises na superfície das partículas. A porcentagem mássica de oxigênio na amostra foi calculada considerando que os compostos dos elementos metálicos são os óxidos mais estáveis (Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_4 , K_2O , CaO , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 e CuO). É possível observar grandes quantidades de carbono não queimado presente nas amostras. Os demais metais identificados nas amostras foram os mesmos presentes na cinza (ver Capítulo 5). De acordo com as concentrações obtidas, destacam-se as elevadas concentrações de cloro, que foi o terceiro elemento mais abundante na amostra. A presença de cloro juntamente com material particulado (cinzas e carbono não queimado), em determinadas condições operacionais, favorece a formação dos precursores das dioxinas e furanos pelo mecanismo “*de novo synthesis*” (Godinho *et al.*, 2009).

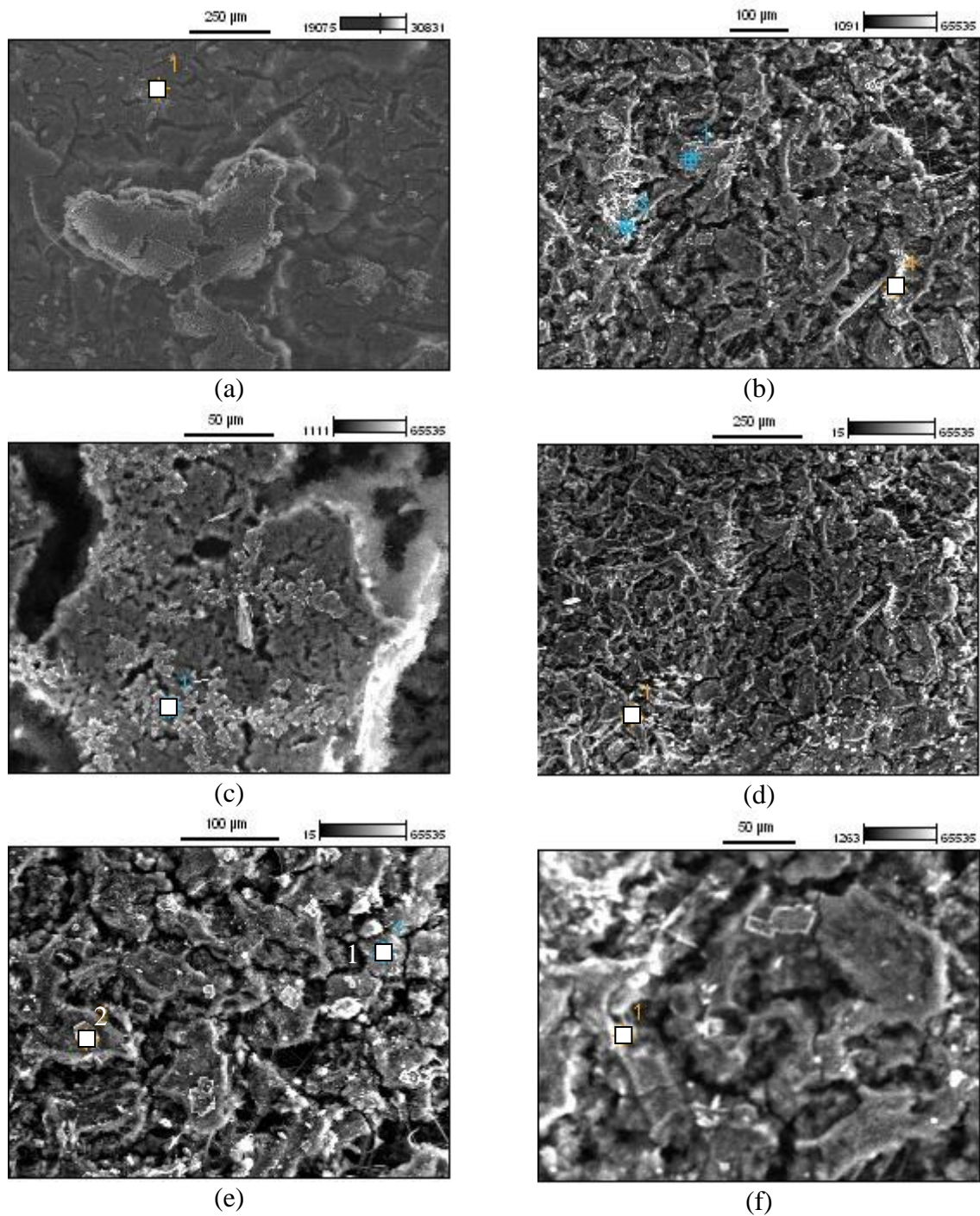


Figura 3.11: Fotografias microestruturais do material particulado: (a), (b) e (c) – coleta 1 (amplitude: 100x, 180x e 550x, respectivamente); (d), (e) e (f) – coleta 2 (amplitude: 110x, 300x e 450x, respectivamente).

Tabela 3.5: Resultados do EDS (wt%) dos pontos indicados na Figura 3.11 e dados médios das análises realizadas do material particulado das coletas 1 e 2.

Elemento	Coleta 1				Coleta 2				
	Figura 3.11 (a)	Figura 3.11 (b)	Figura 3.11 (c)	Média ^a	Figura 3.11 (d)	Figura 3.11 (e), ponto 1	Figura 3.11 (e), ponto 2	Figura 3.11 (f)	Média ^a
C	73,03	41,44	57,67	68,67	71,38	44,22	39,57	64,48	68,67
Al	0,03	0,00	0,00	0,02	0,15	0,03	0,38	0,00	0,10
Si	0,48	1,92	4,35	3,19	5,08	4,81	4,17	2,26	3,48
P	0,24	1,28	2,13	1,43	0,26	0,71	0,85	0,20	0,54
S	5,65	0,47	4,01	2,52	2,13	8,28	1,15	5,52	3,15
Cl	1,54	41,58	7,11	8,27	3,79	2,27	39,75	3,77	5,60
K	5,42	1,94	3,98	1,60	1,65	8,48	1,27	3,06	2,29
Ca	0,00	0,28	0,19	0,09	1,50	0,18	0,18	0,05	0,22
Ti	0,00	0,04	0,00	0,01	0,69	0,05	0,00	0,00	0,08
Cr	0,14	3,74	2,60	2,14	0,73	3,87	2,40	3,84	2,64
Fe	0,00	0,18	0,11	0,09	0,26	0,33	0,25	0,38	0,25
Cu	0,10	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ^b	13,38	7,13	17,85	11,95	12,37	26,76	10,03	16,45	12,98

^a média de várias superfícies observadas; ^b o oxigênio foi calculado com base na formação dos óxidos mais estáveis dos metais apresentados.

A presença de elevadas quantidades de cloro no material particulado oriundo do gaseificador, como visto na Tabela 3.5, pode ser explicado através da ação combinada de dois fatores: i) a presença de cloro na composição do resíduo e ii) a possível presença de material sintético junto às aparas de couro acabado curtido ao cromo alimentadas ao reator.

Hoff (2002) caracterizou a serragem proveniente da operação de rebaixamento do couro, após a etapa de acabamento molhado das peles curtidas com sais de cromo. O teor de cloretos foi determinado pela norma ASTM D4653-87 (ASTM, 1987), resultando em 1,14 wt%, em base seca. Neste mesmo trabalho, foram realizadas análises de superfície sobre diversos fragmentos da serragem da operação de rebaixamento utilizando a técnica *Rutherford Back-Scattering Spectrometry*, onde foram identificados, entre outros, os elementos Na e Cl. Além disto, Hoff (2002) realizou análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em cinzas de serragem da operação de rebaixamento do couro curtido ao cromo. Foi identificada

a presença de cristais de coloração branca, os quais, segundo a autora, são de cloreto de sódio. Godinho (2006) indica que a presença de cloreto de sódio no couro deve-se às etapas de preservação das peles e no piquéel. Gutterres (2008), em “Balanço de massa nos processos de ribeira e curtimento”, realizou um estudo onde é apresentada a variação de diversas características químicas da pele durante todo o processo da indústria coureiro, desde o estágio de pele salgada até sua transformação em couro *wet-blue*. As análises de cloretos totais indicaram valores decrescentes até a pele sair da operação de remolho, antes da etapa de caleiro, onde o sal NaCl é completamente removido. Tendo isto em vista, e também o fato de Hoff (2002), através de análises de MEV, não ter encontrado cristais de NaCl na serragem da operação de rebaixamento do couro, pode-se atribuir estes resultados ao fato deste composto estar localizado nos interstícios das fibras de colágeno do couro. Também, segundo Godinho (2006), na operação de engraxe na indústria calçadista pode haver o emprego de óleos sulfoclorados, sendo esta, outra possível fonte de inserção de cloro na composição das aparas de couro acabado curtidas ao cromo.

A outra possível fonte do cloro presente no material particulado é a possível alimentação de pequenas quantidades de materiais sintéticos misturadas às aparas de couro alimentadas ao reator. Diversos tipos de materiais sintéticos, que substituem o couro na fabricação de calçados podem ser encontrados no mercado. Entre eles, os *pleather* (materiais plásticos), que por sua vez podem ser compostos por diferentes materiais poliméricos. Os *breathable* (poliuretano com base de poliéster), *leatherette* (fibras naturais ou sintéticas recobertas com PVC), e o *Kydex* (liga de acrílico e PVC) são alguns exemplos de *pleathers*. Muitos destes materiais possuem polímeros clorados (PVC) em sua composição.

No setor calçadista, muitos calçados são, atualmente, fabricados total ou parcialmente com materiais sintéticos. A partir de uma análise da gestão de resíduos da empresa na qual o gaseificador abordado no presente trabalho está instalado, pode-se constatar que a mesma recebe quantidades significativas de resíduos de materiais sintéticos e outros plásticos. Os seguintes fatos (PRESERVAR, 2013) podem justificar a suposição de que há a presença de materiais sintéticos misturados ao resíduo de couro acabado alimentado ao reator: 1) Os resíduos nas empresas calçadistas são pré-separados, de acordo com o local onde ocorre a geração dos mesmos. Portanto, caso ocorra produção de calçados que utilizam ambos os materiais, pequenas parcelas de materiais sintéticos, até pela grande semelhança com o couro, podem ser destinadas erroneamente para estocagem junto aos resíduos de couro acabado. 2) A separação do grupo sintéticos/espumas/EVA/panos sujos, na central de resíduos, ocorre no mesmo pavilhão onde ocorre a separação dos resíduos de couro acabado. 3) Na separação manual dos resíduos Classe I são buscados couros considerados “limpos” (sem estampa, dublagens, costuras ou vernizes) para encaminhamento ao processo de hidrólise junto a outra empresa da região. Desta forma, a presença de sintéticos pode ser facilmente despercebida nesta etapa de separação.

Tendo em vista a presença de cloro nas partículas efluentes do gaseificador, em uma etapa posterior, deve-se garantir que não haja a formação de dioxinas e furanos. Assim, o processo empregado na planta piloto envolve gaseificação e combustão combinadas, procurando evitar a formação destes. A gaseificação (primeira etapa) é realizada em

condições redutoras as quais diminuem a probabilidade de formação destes compostos. A etapa seguinte de combustão dos gases gerados durante a gasificação é realizada em altas temperaturas (geralmente superiores à 1000 °C), visando decompor os poluentes eventualmente formados na etapa anterior, além da possibilidade de gerar energia através da recuperação do calor contido nos gases de exaustão.

Ainda, na caracterização do material particulado, amostras obtidas nas coletas efetuadas na saída do gaseificador foram enviadas para análise granulométrica. A distribuição granulométrica realizada por difração de raios *laser* pode ser observada na Figura 3.12.

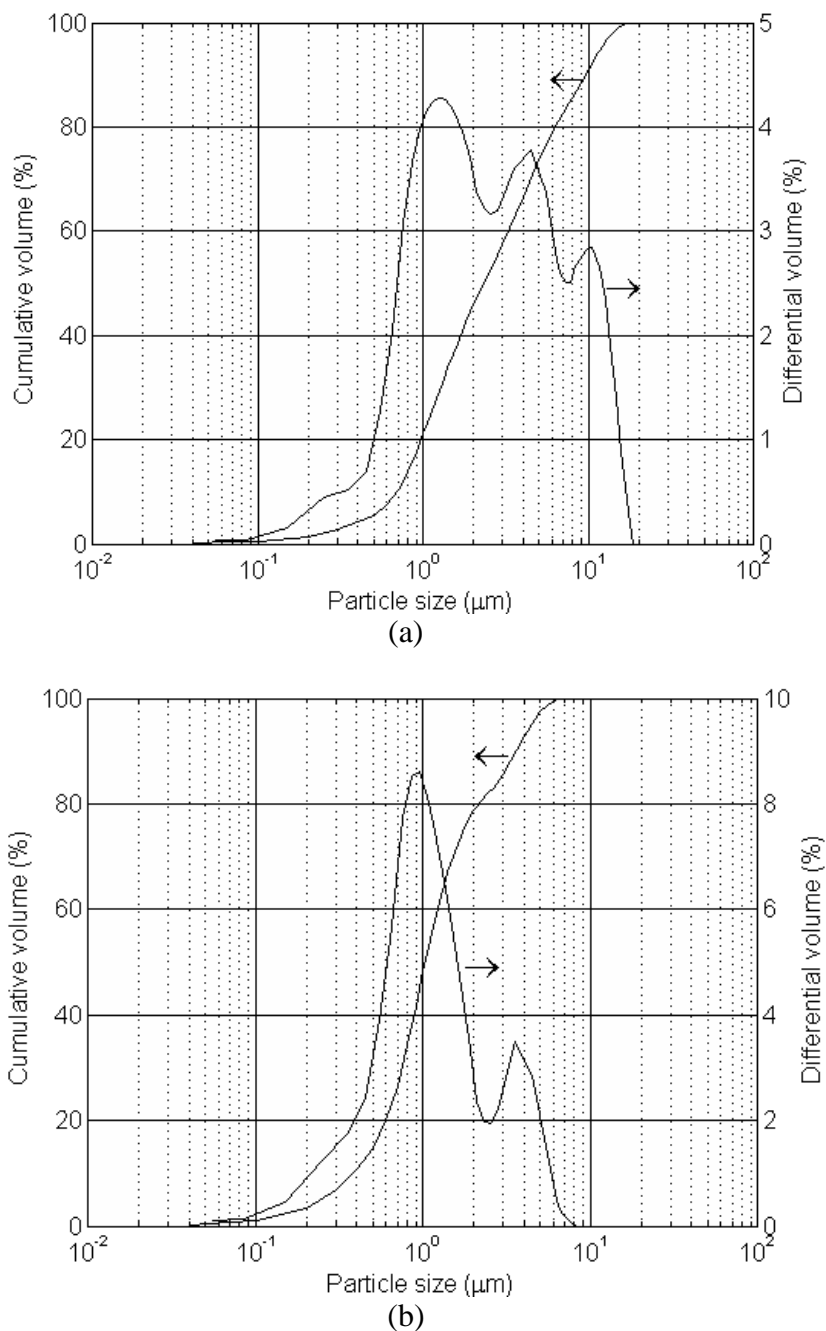


Figura 3.12: Distribuição granulométrica do material particulado obtido na saída do gaseificador: (a) Coleta 1; (b) Coleta 2.

A Tabela 3.6 apresenta alguns parâmetros de caracterização granulométrica, calculados a partir das análises apresentadas na Figura 3.12, que podem ser utilizados para fins de projeto de sistemas para o abatimento dos mesmos. Nestes dados, destacam-se os baixos tamanhos das partículas, com 90% das mesmas com tamanhos abaixo de 10 μm .

Tabela 3.6: Parâmetros granulométricos característicos das amostras de material particulado.

Parâmetro	Coleta 1	Coleta 2
Faixa granulométrica (μm)	0,04 - 18,0	0,04 - 8,50
Diâmetro até 10% das partículas (μm)	0,69	0,38
Diâmetro até 50% das partículas (μm)	2,30	1,02
Diâmetro até 90% das partículas (μm)	9,61	3,57
Diâmetro médio ponderado (μm)	3,77	1,49
Diâmetro médio de Sauter (μm)	1,34	0,73

3.1.5 Conclusões

Foram realizados testes em gaseificador piloto de leito fixo co-corrente, operando com resíduos de couro (aparas de couro acabado resultantes da operação de corte na fabricação de calçados) como combustível. Os resultados apresentados possibilitaram uma caracterização completa da operação. Em uma das amostragens realizadas na saída do gaseificador, o resíduo foi processado a uma taxa média de 47,4 kg, bu/h e utilizada uma razão de equivalência de 0,307 + 0,793 (ar primário + ar secundário). Nestas condições foram obtidos 681 mg/Nm³ de material particulado e 916 mg/Nm³ de alcatrão no gás oriundo do processo. O material particulado coletado na saída do gaseificador evidenciou elevadas concentrações de carbono (68,67%) e cloro (8,27%) e pequenos tamanhos de partícula (90% abaixo de 10 μm). Atribuiu-se as elevadas presenças de cloro à sua presença na composição da pele, assim como a eventuais contaminações do resíduo alimentado com a presença de materiais sintéticos. A composição dos gases leves das amostras variou em virtude de uma taxa de processamento decrescente. Obteve-se produtividade de gás de 2,65 Nm³, bs/kg de resíduo, poder calorífico inferior do gás de 4,06 MJ/Nm³, bs e a eficiência de gás frio foi de 51,2%. A conversão de carbono média de 87,2% e eficiência de gás quente média de 67,2%. Em corrida experimental com taxa de processamento homogênea de 56,2 kg/h e razão de equivalência de 0,258 (ar primário) as amostragens foram realizadas em dois pontos acima da grelha de sustentação de resíduos sólidos. As maiores concentrações de alcatrão foram obtidas em um ponto 41 cm acima da grelha, onde foram obtida produtividade média de gás de 2,41 Nm³/kg, bs, conversão de carbono de 78,0%, eficiência de gás frio de 41,2% e poder calorífico inferior do gás que foi 3,59 MJ/Nm³. Em outro ponto, cerca de 180 cm acima da grelha, a concentração de alcatrão foi de 38 g/Nm³, PCI médio de 5,35 MJ/Nm³, que corresponde a uma eficiência de

gás frio de 47,1%. Considerando as taxas de processamento observadas, a potência térmica média do reator foi de 286 kW_{th}.

3.2 Combustão do gás proveniente do gaseificador

3.2.1 Introdução

Uma das alternativas para destinação do gás proveniente do gaseificador consiste na sua combustão com posterior recuperação energética (como calor ou ciclo Rankine). A utilização do processo de gaseificação como primeira etapa de tecnologias com dois estágios para o tratamento térmico de resíduos foi discutida por Bébar *et al.* (2005). Os autores citam as seguintes vantagens: temperaturas abaixo da temperatura de fusão das cinzas e a substancial redução no consumo de combustível auxiliar na câmara de combustão (segunda etapa, ou pós-combustão) para atingir as temperaturas desejadas, devido ao poder calorífico do gás. Em processos convencionais de tratamento térmico de resíduos – combustão direta, com vistas a decompor ou prevenir a formação de poluentes atmosféricos, uma etapa de pós-combustão dos gases é necessária.

Esta parte do trabalho objetivou investigar os requisitos da etapa de combustão para que se obtenham as condições adequadas à uma conversão completa de poluentes atmosféricos, bem como prevenir sua formação. As dioxinas e furanos, além de severos poluentes, são reconhecidamente os compostos de mais difícil controle em processos de combustão (cujo combustível contenha alguma quantidade de cloro). Desta forma, foi realizada uma investigação na literatura acerca dos requisitos dos sistemas de combustão para diminuição da formação de dioxinas e furanos. Sendo atendidos estes requisitos, que resumidamente requerem uma combustão eficiente, vários outros poluentes, como material particulado e monóxido de carbono, também são minimizados.

A preocupação em relação à formação de dioxinas e furanos (PCDD/F) justificam-se tendo em vista as elevadas concentrações de material particulado e de cloro observadas nas partículas oriundas do reator de gaseificação de resíduos (Tabela 3.5). Reconhece-se o cloro como precursor da formação de dioxinas e furanos e o material particulado, uma matriz carbonosa (carbono não queimado) adequada para formação de PCDD/F pelo mecanismo *de novo* (MOHAMMEDNOOR *et al.*, 2000; GODINHO *et al.*, 2009).

As condições adequadas de combustão referem-se aos três T's da combustão: temperatura, turbulência e tempo de residência. Partindo do pré-suposto de que, mantendo as condições adequadas na etapa de combustão reduz-se a emissão de poluentes, o presente trabalho objetiva verificar a influência da alimentação de combustível auxiliar (adotado o gás liquefeito de petróleo – GLP) na obtenção destas condições. Foram utilizados como dados de entrada os resultados experimentais do desempenho do reator de gaseificação, apresentado anteriormente.

3.2.2 Reator de combustão

O reator de combustão instalado na planta-piloto é mostrado na Figura 3.13. Consiste em um reator tipo *plug-flow* e foi dimensionado com base no estudo numérico do processo de combustão, apresentado por Silva *et. al.* (2009). O reator possui dois queimadores, com adição de combustível auxiliar, para partida e manutenção das temperaturas desejadas no reator. Na entrada do reator, há a presença de um queimador, que alimenta ainda, ar primário, visando uma mistura adequada entre combustível e comburente. Para melhorar a turbulência no sistema, a adição de ar secundário é realizada através de ventaneiras e com o ar pré-aquecido. O ar secundário é aquecido a partir de módulos encamisados, por onde o ar escoa, até os módulos que possuem ventaneiras (dois primeiros módulos do reator). A partir daí estão presentes ainda, mais um queimador, além de uma entrada adicional de ar, a qual é pré-aquecida em módulos encamisados.

O reator de combustão possui um comprimento total de 13,81 m e diâmetro interno de 300 mm. Foi confeccionado com carcaça de aço carbono e revestimento interno de cimento refratário sílico-aluminoso, com exceção dos módulos que possuem ventaneiras e preaquecimento de ar.

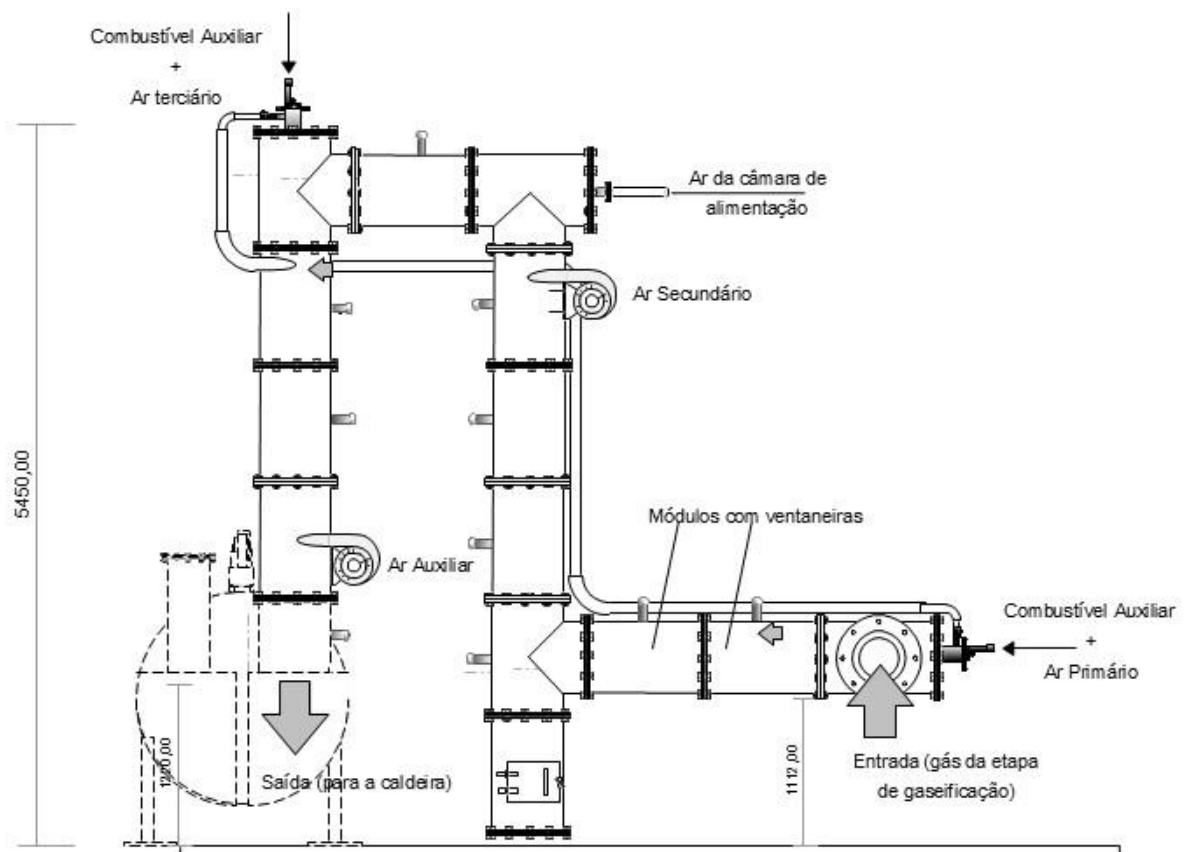


Figura 3.13: Reator de combustão da planta-piloto. Fonte: adaptado de Martins *et. al.* (2010).

3.2.3 Balanços de massa e de energia e os 3 T's da combustão

Um balanço de massa total no sistema de combustão resulta na Equação (3.11), onde: \dot{m}_i é a vazão mássica da corrente gasosa “i” envolvida no processo de combustão, com exceção de \dot{m}_F , que é a taxa mássica média de processamento do combustível (F, aparas de couro acabado curtidas ao cromo) na etapa de gaseificação. Neste caso, as correntes gasosas envolvidas no processo são: ar (i=Ar, utilizado como oxidante do combustível), gás liquefeito de petróleo (i=GLP, utilizado como combustível auxiliar) e o gás resultante do processo de combustão (i=C). \overline{MM}_C é massa molar média da correntes gasosa proveniente do gaseificador. Para qualquer corrente gasosa, tem-se que: $\overline{MM}_i = \sum_j x_j MM_j$. Y é a produtividade do gás. $X_{H_2O}^F$ é a umidade no combustível e MM_{H_2O} é a massa molar da água. O primeiro termo da Equação (3.11) corresponde, portanto, à massa de gás proveniente do gaseificador, alimentada ao reator de combustão. Tendo em vista que a produtividade de gás é expressa em base seca, foi adicionado o segundo termo, o qual representa a quantidade de água presente no gás proveniente do gaseificador.

$$(0.04462) Y \dot{m}_F (1 - X_{H_2O}^F) (\overline{MM}_G + MM_{H_2O} x_{H_2O}^G) + \dot{m}_{GLP} + \dot{m}_{Ar} = \dot{m}_C \quad (3.11)$$

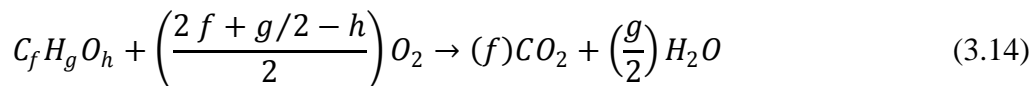
A fração molar de H₂O no gás proveniente do gaseificador, $x_{H_2O}^G$, foi expressa em base seca e obtida através de um balanço para o hidrogênio no gaseificador, que resultou na equação (3.12). Nesta equação, $x_{H_2}^G = \sum_j \left(\frac{g}{2}\right)_j x_j^G$ é a fração molar de H₂, considerando o hidrogênio presente em todos os hidrocarbonetos, ou seja, g corresponde à fórmula química de cada hidrocarboneto, como mostrado mais adiante.

$$x_{H_2O}^G = \frac{1}{(0.04462) Y} \left[\frac{1}{MM_{H_2O}} \left(\frac{X_{H_2O}^F}{1 - X_{H_2O}^F} \right) + \frac{X_{H_2}^F}{MM_{H_2}} \right] - MM_{H_2} x_{H_2}^G \quad (3.12)$$

Um balanço material para o oxigênio resulta na Equação (3.13). O segundo e o terceiro termos correspondem ao consumo de oxigênio para as reações de combustão. O símbolo $E_{O_2}^i$ representa a quantidade estequiométrica de O₂ necessária às reações de combustão de todos os compostos presentes na corrente gasosa i (i=GLP, G).

$$\frac{x_{O_2}^{Ar}}{\overline{MM}_{Ar}} \dot{m}_{Ar} + (0.04462) Y \dot{m}_F (1 - X_{H_2O}^F) E_{O_2}^G + \frac{\dot{m}_{GLP}}{\overline{MM}_{GLP}} E_{O_2}^{GLP} = \frac{x_{O_2}^C}{\overline{MM}_C} \dot{m}_C \quad (3.13)$$

Para o cálculo das quantidades estequiométricas de O₂ (reagente) ou CO₂ e H₂O (produtos), a equação química de combustão genérica (3.14) foi considerada.



As quantidades estequiométricas dos produtos e reagente, portanto, podem ser calculadas de acordo com a equação (3.15). Nesta, os coeficientes estequiométricos são: $\nu_{O_2} = -\frac{2f + g/2 - h}{2}$, $\nu_{CO_2} = f$, $\nu_{H_2O} = \frac{g}{2}$, que são calculados para cada reação de combustão “k” capaz de ocorrer com os componentes da corrente gasosa.

$$E_j^i = \sum_k v_j x_k^i \quad (3.15)$$

Para a corrente de entrada proveniente do processo de gaseificação, a quantidade de alcatrão e carbono não queimado nas partículas também foram levados em conta. Com base na composição do alcatrão apresentada por Elliott & Baker (1986), pôde-se obter a seguinte fórmula molecular média para o alcatrão: $C_{8,41}H_{7,64}O_{0,49}$ (massa molar média de 116,8 g/mol). Assim, $x_T^G = \frac{C_T^G}{(0.04462) MM_{Alc}}$. Para as partículas, foi considerada a quantidade de carbono não queimada presente, de acordo com a caracterização apresentada anteriormente. Portanto:

$$x_{C,partic}^G = \frac{C_P^G x_C^P}{(0.04462) MM_C}$$

Um balanço material para o CO_2 resulta na Equação (3.16).

$$(0.04462) Y \dot{m}_F (1 - X_{H_2O}^F) E_{CO_2}^G + \frac{\dot{m}_{GLP}}{MM_{GLP}} E_{CO_2}^{GLP} = \frac{x_{CO_2}^C}{MM_C} \dot{m}_C \quad (3.16)$$

Para a água, formada nas reações de combustão, o balanço material resulta na Equação (3.17).

$$(0.04462) Y \dot{m}_F (1 - X_{H_2O}^F) (E_{H_2O}^G + x_{H_2O}^G) + \frac{\dot{m}_{GLP}}{MM_{GLP}} E_{H_2O}^{GLP} = \frac{x_{H_2O}^C}{MM_C} \dot{m}_C \quad (3.17)$$

Um balanço de energia no processo de combustão resulta na Equação (3.18). Nesta equação, o primeiro termo refere-se a energia disponível no gás efluente do gaseificador. Corresponde à soma entre a energia química contida no gás, ou seja, seu poder calorífico inferior (produto entre a eficiência de gás frio, η_F , e o poder calorífico inferior, em base seca, do combustível, PCI_F) e a energia sensível presente no gás. O segundo termo da equação corresponde à energia química do combustível auxiliar alimentado (considerado GLP), PCI_{GLP} . Foi considerado que o ar alimentado ao processo, bem como o combustível auxiliar, são alimentados à 25°C (298 K), ou seja, não carregam consigo energia sensível. O lado direito da equação (3.18) refere-se ao calor sensível dos gases resultantes do processo de combustão (N_2 , CO_2 , O_2 , H_2O). Nesta equação Cp_i é a capacidade calorífica do composto “i” (MJ/(mol·K)), que foi representada por uma equação do tipo $Cp_i = R(A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i/T^2)$, cujos valores dos coeficientes podem ser vistos no livro de Smith & Van Ness (2010). T_G é a temperatura do gás alimentado e T_C é a temperatura dos gases exaustos do sistema – conhecida como temperatura teórica de combustão ou temperatura de chama adiabática.

$$\begin{aligned} \dot{m}_F (1 - X_{H_2O}^F) \left[\frac{\eta_F}{100} PCI_F + (0.04462) Y \sum_i x_i \int_{298}^{T_G} Cp_i dT \right] + PCI_{GLP} \dot{m}_{GLP} \\ = \frac{\dot{m}_C}{MM_C} \sum_i x_i \int_{298}^{T_C} Cp_i dT \end{aligned} \quad (3.18)$$

Tendo em vista que a turbulência do sistema é necessária a uma combustão eficiente, torna-se necessário o cálculo do número de Reynolds, visto na Equação (3.19). Nesta equação a viscosidade pode ser calculada por $\mu_C = 55 \times 10^{-9} \left(\frac{T_C}{300}\right)^{2/3}$ (T_C em K, μ_C em N/(m h)) (PURDOMO *et al.*, 1990).

$$Re = \frac{\rho_C v D}{\mu_C} = \frac{4 \dot{m}_C}{\pi D \mu_C} \quad (3.19)$$

Outro parâmetro importante ao processo de combustão, diz respeito ao tempo de residência do gás no reator – calculado de acordo com a Equação (3.20). O valor numérico corresponde à razão entre a pressão e a constante dos gases ideais, em kmol K/m³.

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{12,1873 \pi D^2 L \overline{MM}_C}{4 \dot{m}_C T_C} \quad (3.20)$$

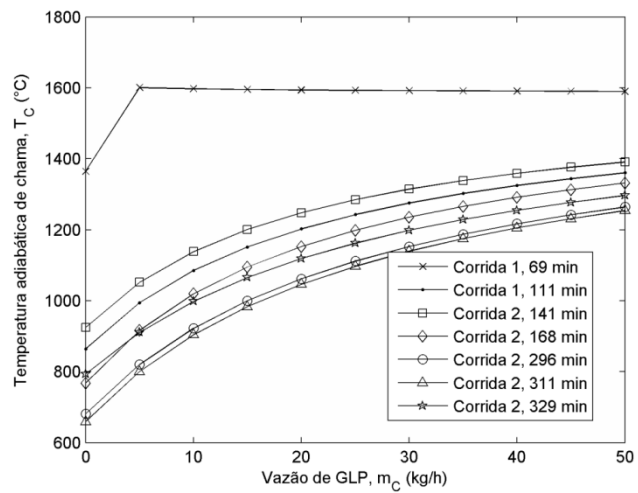
3.2.4 Resultados das simulações

O sistema de equações do balanço de massa (3.11) (global), (3.13) (oxigênio), (3.16) (dióxido de carbono) e (3.17) (água) foi resolvido para cada conjunto de dados experimentais obtidos no gaseificador, como apresentado anteriormente, e para diversas vazões mássicas de combustível auxiliar adicionadas à etapa de combustão. Foi estipulada uma fração molar de O₂ na saída de 0,07, de acordo com a norma NBR 11175. Considerou-se que o combustível auxiliar (GLP) possui poder calorífico inferior de 48,15 MJ/kg e composição de 30 vol% de butano e 70 vol% de propano .

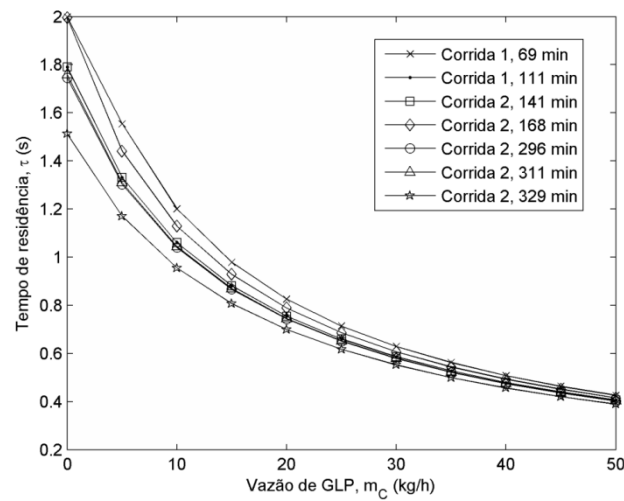
O sistema de equações não lineares do balanço de massa foi solucionado através da aplicação do algoritmo de otimização *Levenberg-Marquardt* descrito por Moré (1977). As incógnitas do sistema foram: \dot{m}_C (vazão mássica de gás do reator de combustão), \dot{m}_{Ar} (vazão mássica de ar), \overline{MM}_C (massa molar média do gás de combustão), $x_{CO_2}^C$ (fração molar de CO₂ no gás de combustão) e $x_{H_2O}^C$ (fração molar de H₂O no gás de combustão).

A solução do balanço de massa foi utilizada na Equação (3.18), do balanço de energia, onde a aplicação do algoritmo de otimização possibilitou a determinação da temperatura dos gases de combustão, T_C . Também, a partir destas soluções, pode-se determinar o tempo de residência do gás no reator, τ , bem como o número de Reynolds do escoamento, Re . Estas variáveis são chamadas de os 3 T's da combustão (temperatura, tempo de residência e turbulência).

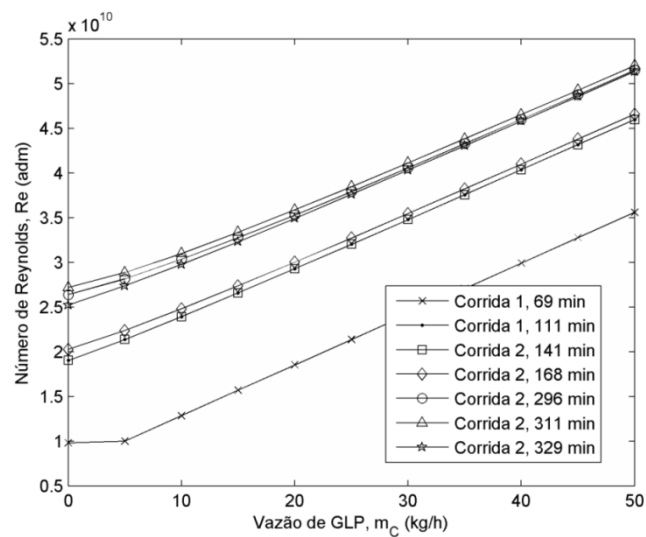
Os resultados para os 3 T's da combustão, podem ser conferidos na Figura 3.14. Pode-se observar que temperaturas teóricas de combustão acima de 1200°C, como especificado na norma NBR 11175, somente são possíveis de se obter com a adição de combustível auxiliar, com exceção a um dos dados experimentais (onde se obteve elevada produtividade de gás, apesar de seu baixo poder calorífico). Os tempos de residência do gás no reator foram todos abaixo de 2 s, mas em regime turbulento, com número de Reynolds acima de 1×10^{10} .



(a)



(b)



(c)

Figura 3.14: Os três T's da combustão em função da vazão de GLP adicionada ao reator: (a) temperatura, (b) tempo de residência e (c) número de Reynolds.

Outro dado importante acerca da combustão, diz respeito a vazão mássica de ar necessária. Esta variável pode ser observada, em função da massa de combustível auxiliar utilizada no processo de combustão, na Figura 3.15. Em um dos casos, a quantidade de oxigênio presente no gás de gaseificação, tendo em vista a adição de ar secundário, já foi suficiente para garantir as condições necessárias à combustão. Nos demais, há um aumento linear da quantidade de ar a ser adicionada, em função do aumento da adição de combustível auxiliar.

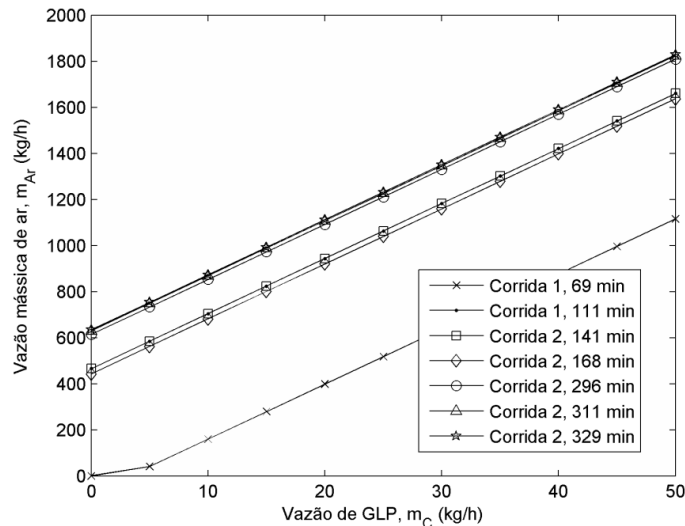


Figura 3.15: Vazão mássica de ar no processo de combustão em função da quantidade de combustível auxiliar empregada.

Tendo em vista uma possível utilização energética do gás proveniente da etapa de combustão, a potência térmica do gás, que corresponde ao lado direito da equação (3.18), foi calculada e sua variação em função da massa de combustível auxiliar empregada pode ser conferida na Figura 3.16. Como pode ser observado, a potência térmica do gás de combustão, relativa à combustão do gás proveniente da gaseificação está entre ~ 140 e 200 kW_{th} , tendo um aumento linear com o aumento na vazão de combustível auxiliar.

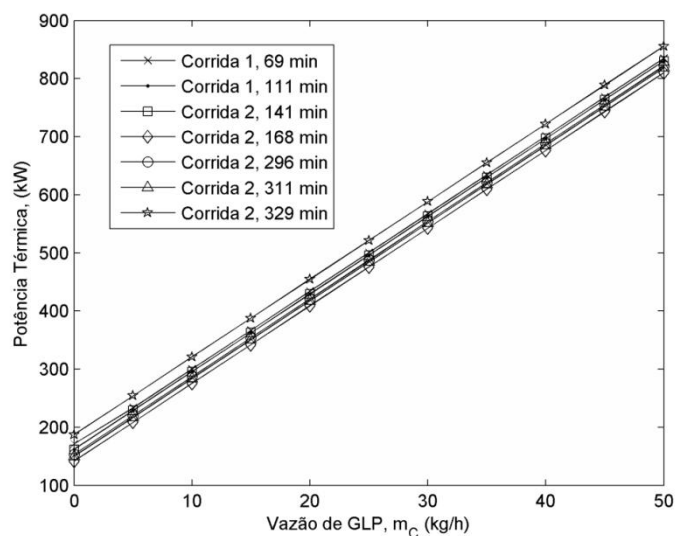


Figura 3.16: Potência térmica do gás proveniente da etapa de combustão em função da vazão de combustível auxiliar utilizada.

A partir de uma revisão bibliográfica, na Tabela 3.7 são apresentadas diversas recomendações da literatura para a diminuição da formação de dioxinas e furanos. Tendo em vista os dados obtidos nas operações do gaseificador piloto, foram buscadas as condições operacionais para obtenção de diversas temperaturas teóricas de combustão, como apresentado na Tabela 3.8.

Tabela 3.7: Condições de combustão apresentada por diversos autores para a prevenção da formação de dioxinas e furanos.

Autor	Temperatura (°C)	Tempo de residência (s)	Turbulência – Re	Excesso de oxigênio ^a (vol%)
Luthe e Prahacs (1993)	950	3	-	-
	1050	1,5	-	-
McKay (2002)	1000	1	5×10^4	3 a 6
NBR 11175	1200	2	-	7

^a expresso como fração molar de O₂ na saída.

Os dados experimentais obtidos na corrida 1, 69 min, satisfazem grande parte das condições apresentadas na Tabela 3.7. Os requisitos relativos à turbulência, recomendado por McKay (2002) são satisfeitos para todas as condições da Tabela 3.8. Tendo em vista a recomendação, pela norma NBR 11175, de manutenção de um teor de oxigênio nos gases efluentes de 7 vol%, este valor foi utilizado na geração de todos os dados apresentados, portanto é satisfeito em todas as situações apresentadas. Dentre os dados experimentais obtidos no gaseificador, a recomendação geral de McKay (2002) – temperatura de 1000°C, tempo de residência de 1 s e número de Reynolds maior que 5×10^4 – é uma das únicas recomendações possíveis de serem satisfeitas em quase todas as condições experimentais.

Tabela 3.8: Avaliações teóricas das condições de combustão para diversas temperaturas de chama adiabática.

Parâmetro	Unidades	Corrida 1			Corrida 2			
		69	111	141	168	296	311	329
Tempo	min							
Dados do Gaseificador								
\dot{m}_F	kg/h	47.4	43.7	56.2	56.2	56.2	56.2	56.2
T_G	°C	920	931	600	600	600	600	600
Y	Nm ³ /kg, bs	6.98	2.65	2.53	2.29	1.85	1.77	1.93
η_F	%	23.1	51.2	43.6	38.8	43.7	43.0	54.7
$x_{H_2O}^G$	-	0.02	0.06	0.06	0.07	0.09	0.09	0.09
Temperatura = 1200°C								
\dot{m}_{GLP}	kg/h	0.0	20.8	15.8	26.4	38.7	40.8	31.7
\dot{m}_{GLP}/\dot{m}_F	adm	0.000	0.476	0.281	0.470	0.689	0.726	0.564
τ	s	2.0	0.7	0.9	0.7	0.5	0.5	0.5
$Re \times (1 \times 10^{10})$	-	0.98	2.97	2.51	3.35	4.53	4.70	4.12
Temperatura = 1100°C								
\dot{m}_{GLP}	kg/h	0	11.6	8.1	16.1	24.7	26.3	19
\dot{m}_{GLP}/\dot{m}_F	adm	0.000	0.265	0.144	0.286	0.440	0.468	0.338
τ	s	2.0	1.0	1.2	0.9	0.7	0.6	0.7
$Re \times (1 \times 10^{10})$	-	0.98	2.4756	2.1006	2.7943	3.7748	3.9156	3.4392
Temperatura = 1050°C								
\dot{m}_{GLP}	kg/h	0	8.4	5.3	12.4	19.8	21.2	14.5
\dot{m}_{GLP}/\dot{m}_F	adm	0.000	0.192	0.094	0.221	0.352	0.377	0.258
τ	s	0	1.1	1.4	1.0	0.7	0.7	0.8
$Re \times (1 \times 10^{10})$	-	0.00	2.31	1.95	2.60	3.52	3.65	3.20
Temperatura = 1000°C								
\dot{m}_{GLP}	kg/h	0	5.7	3	9.4	15.7	16.9	10.7
\dot{m}_{GLP}/\dot{m}_F	adm	0.000	0.130	0.053	0.167	0.279	0.301	0.190
τ	s	2.0	1.3	1.6	1.2	0.8	0.8	0.9
$Re \times (1 \times 10^{10})$	-	0.98	2.17	1.84	2.45	3.31	3.43	3.01
Temperatura = 950°C								
\dot{m}_{GLP}	kg/h	0	3.4	1.1	6.8	12.2	13.3	7.6
\dot{m}_{GLP}/\dot{m}_F	adm	0.000	0.078	0.020	0.121	0.217	0.237	0.135
τ	s	2.0	1.4	1.8	1.3	1.0	0.9	1.0
$Re \times (1 \times 10^{10})$	-	0.98	2.06	1.75	2.32	3.14	3.25	2.86

3.2.5 Conclusões

Baseado nos dados experimentais obtidos no gaseificador (relatados em 3.1), o reator de combustão presente na planta-piloto foi apresentado e as condições operacionais adequadas à um processo de queima eficiente foram investigadas. Tendo em vista a elevada presença de cloro observada nas partículas oriundas do gaseificador e, sabendo que o cloro é um precursor da formação de dioxinas e furanos, e que estes, além de severos poluentes, requerem condições controladas para evitar sua formação, foram analisadas diversas situações de

combustão e comparadas com as condições adequadas, relatadas na literatura. Através de balanços de massa e de energia, considerando a adição, além do gás de gaseificação, GLP como combustível auxiliar e ar (oxidante), foram obtidos os três T's da combustão (temperatura, tempo de residência e turbulência). No reator de combustão presente na planta-piloto, dentre as recomendações encontradas na literatura, a única que foi satisfeita para praticamente todas as situações obtidas experimentalmente no gaseificador, foi a de McKay (2002): 1000°C por 1 s e número de Reynolds de 5×10^4 . A alimentação de combustível auxiliar nestas condições foi de até 0,3 kg de GLP/kg de resíduo processado (16,9 kg/h). O gás proveniente do reator de combustão, nestas condições, possui potência térmica de até 365 kW_{th}, podendo ser utilizado diretamente como calor ou então para geração elétrica em ciclo Rankine.

3.3 Diagnóstico sobre a adequação do gás para uso em motores de combustão interna e turbinas

O aproveitamento energético dos gases provenientes da etapa de gaseificação é de fundamental importância para a viabilização e consolidação da tecnologia de tratamento térmico de resíduos. A combustão dos gases, como apresentada anteriormente, gera um efluente gasoso, cujo aproveitamento energético pode ser diretamente como calor ou então em um ciclo Rankine para geração de energia elétrica. Entretanto, outras formas de aproveitamento energético, como motores de combustão interna (MCI, ciclo Otto ou Diesel) e turbinas a gás (ciclo Brayton) – com maiores eficiências de conversão – podem ser empregadas. Para isto, é necessário que o gás atinja alguns requisitos de qualidade.

A Tabela 3.9 apresenta os requisitos mínimos de pureza, de acordo com Rezaiyan & Cheremisinoff (2005), para uso do gás proveniente de processos de gaseificação em turbinas a gás e motores de combustão interna - MCIs. Esta tabela também apresenta os valores dos parâmetros obtidos no presente trabalho.

Tabela 3.9: Comparação entre os requisitos de qualidade do gás para uso em MCI e turbinas com os valores obtidos neste trabalho.

Parâmetros	Unidades	Requisitos (REZAIYAN & CHEREMISINOFF, 2005)		Valores obtidos neste trabalho
		MCI (Otto)	Turbina a gás	
Material particulado	mg/Nm ³	<50	<30	681 ^a
Tamanho das partículas	µm	<10	<5	1,03 ^b
Alcatrão	mg/Nm ³	<100		909 ^b
Metais alcalinos	mg/Nm ³		0,24	ND ^c
Poder calorífico inferior	MJ/Nm ³		3,5 a 10	2,38 ^b

^a valor obtido na primeira coleta da corrida experimental 1; ^b média entre a primeira e segunda coletas da corrida experimental 1; ^c ND – não determinado

Pode-se observar na Tabela 3.9 que o valor do PCI do gás obtido neste trabalho é inferior ao valor mínimo estabelecido. Entretanto, tendo em vista que este valor foi obtido da corrente de saída do gaseificador e que, no gaseificador, há adição de ar secundário (para a diminuição do conteúdo de alcatrão do gás), o valor do poder calorífico do gás pode ser aumentado, através da diminuição da adição de ar secundário. Esta interpretação pode ser embasada quando se observam os valores obtidos nas coletas de gás realizadas ao longo da altura do gaseificador (corrida experimental 2 – item 3.1), onde foram obtidos valores com média de 4,64 MJ/Nm³.

O alcatrão tem sido relatado como um dos principais problemas relativos à utilização do gás proveniente da gaseificação de biomassas ou carvão mineral. A comparação entre os valores obtidos neste trabalho com os requisitos exigidos do gás (Tabela 3.9) mostram que o seu conteúdo deve ser reduzido para possibilitar seu uso em MCI ou turbinas a gás. Dentre as tecnologias disponíveis, existem métodos primários e secundários (DEVI *et al.*, 2003). Os métodos primários, além do ajuste dos parâmetros operacionais e a utilização de aditivos no interior do leito de gaseificação (tais como a dolomita, olivina, zeólitas, etc.), incluem ainda a injeção de ar secundário, que promove o craqueamento dos compostos pesados do alcatrão. Dentre os métodos secundários, muitos também são capazes de remover partículas, em especial os métodos físicos.

Dentre os métodos apresentados por Hasler & Nussbaumer (1999) (Tabela 2.2), os filtros de leitos de areia (leito granular) destacam-se dos demais equipamentos por apresentarem as maiores eficiências de remoção de alcatrão dentre as tecnologias elencadas e apresentar elevadas eficiências de remoção de material particulado, além de outras vantagens e desvantagens técnicas, como apresentado no Capítulo 4.

Outro parâmetro importante a ser considerado são os tamanhos das partículas oriundas do gaseificador (Tabela 3.9). Consiste em partículas com diâmetro médio de Sauter bastante baixo, o que inviabiliza a utilização dos métodos físicos tradicionais (como ciclones, lavadores e câmaras de impacto). Neste aspecto, os filtros granulares também apresentam bom desempenho para partículas de pequeno tamanho.

Capítulo 4

Tratamento dos gases – Filtração granular de material particulado

Neste capítulo é apresentado um estudo acerca da filtração de material particulado em um filtro granular de fluxo cruzado com leito móvel intermitente. Uma investigação sob diferentes condições experimentais (velocidades superficiais, concentração de particulado na entrada do filtro e tipos de material particulado), com substituição parcial do material granular do leito durante a operação foi realizada utilizando ar à temperatura ambiente. Este assunto é apresentado na forma de um artigo intitulado “*Filtration of dust in an intermittent moving granular bed filter: performance and modeling*” (item 4.1). A partir da descrição macroscópica do processo de filtração, os dados obtidos no gaseificador (parâmetros e características do particulado) foram utilizados como base para simulações com a finalidade de projeto de um filtro a ser testado em altas temperaturas (item 4.2 - “Utilização do filtro granular para remoção do particulado presente no gás de gaseificação”).

4.1 Filtration of dust in an intermittent moving granular bed filter: performance and modeling

NOTA: Neste item, foi reproduzido, na íntegra, artigo decorrente da pesquisa realizada, submetido para publicação no periódico *Separation and Purification Technology*.

Bruno M. Wenzel^{1,2,*}, Cleiton B. Porciúncula¹, Nilson R. Marcilio^{1,*}, Henrique B. Menegolo¹, Guilherme M. Dornemann¹, Marcelo Godinho³, Celso B. Martins¹

¹*Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS, Brazil*

²*Environmental Engineering, Federal University of Fronteira Sul (UFFS), Cerro Largo – RS, Brazil*

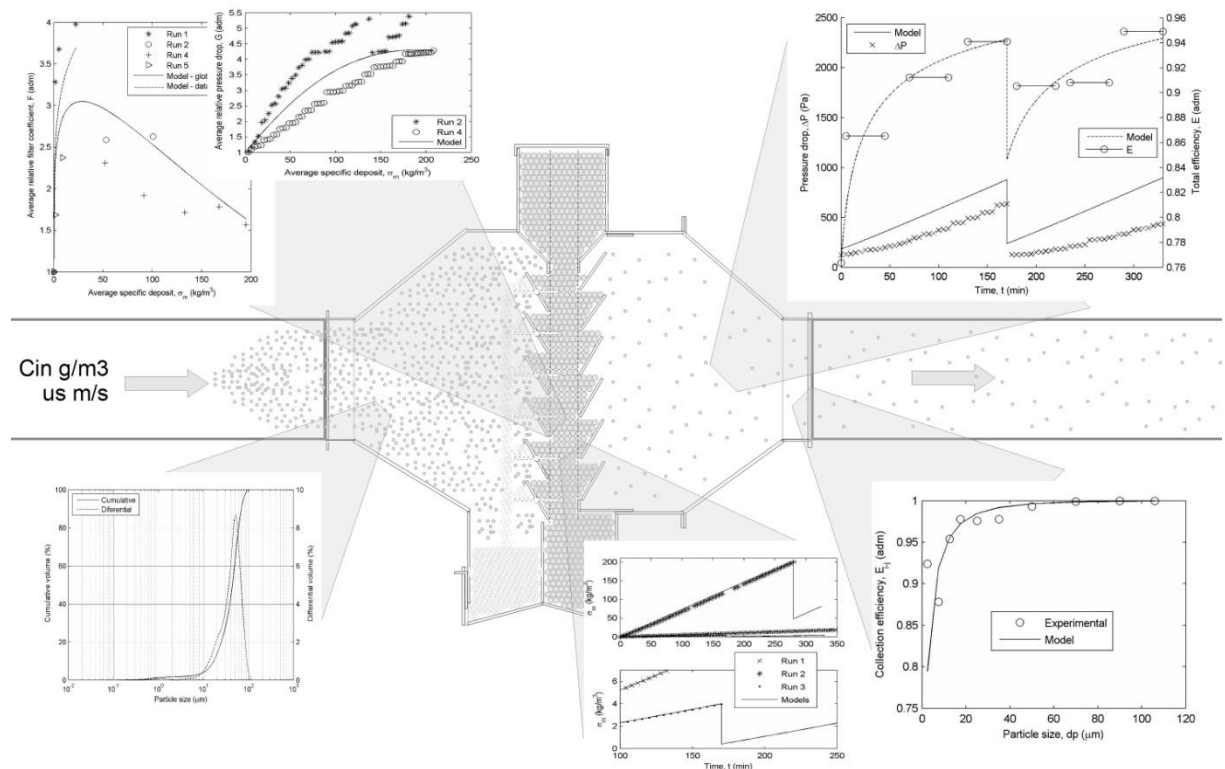
³*Department of Chemical Engineering, University of Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul – RS, Brazil*

*Corresponding authors. Tel.: +55 51 3308 3956; *E-mail addresses:* bruno.wenzel@uffs.edu.br (B.M. Wenzel); nilson@enq.ufrgs.br (N.R. Marcilio).

Abstract

In this work, a new cross-flow intermittent moving granular bed filter was developed and tested. The filter performance was investigated by using airflow at room temperature and under different experimental conditions. The total collection efficiencies obtained were in the range between 82.0 to 99.8%. It was employed different superficial velocities, inlet dust concentration and types of dust, with partial substitution of the granular material during the operation in some runs. Macroscopic models to describe the granular filtration based on the assumption of uniform particle deposition were utilized. The characteristic parameters of the filtration were obtained as a function of the average mass specific deposit, expressed as the average relative filter coefficient and the average pressure drop ratio. For the relative pressure drop ratio, the correlation proposed by Ives (1969), resulted in the best curve adjustment. For the relative average filter coefficient, it has been proposed a modified model from Ives (1969) correlation. The filtration parameters presented a dependence on the properties of each particulate employed. These models were used to simulate the filter operation for each experimental run, including the partial granular material substitution cases. The total collection efficiency for different particle size range was determined and used for a prediction test of the average relative filter coefficient.

Keywords: deep bed filtration; filter coefficient; pressure drop; collection efficiency; dust removal.

Graphical abstract:**Fig. 4.1:** Graphical abstract.**Highlights:**

- Novel cross-flow intermittent moving granular bed filter was developed and tested.
- Total collection efficiencies in the range between 82.0 to 99.8% were obtained.
- Models for the relative filter coefficient and pressure drop ratio were determined.
- Filtration performance exhibits a dependency of the type of particulate matter.
- Strategy to simulate the partial substitution of the bed granules.

4.1.1 Introduction

Granular bed filters (GBF) are equipments that remove particles from a fluid that pass through a bed. This bed may be constituted of several granular materials. There are four operational modes of GBF: fixed bed, intermittent moving bed, continuous moving bed and fluidized bed [1].

The main advantages of the GBF's for dust removal when compared with other separation processes, are: (i) possibility of removing small size particles (5 to 10 μm) [2]; (ii) use at high temperatures and pressures [1, 3, 4]; (iii) dry operation; (iv) simultaneous removal of particulate matter (fly ash) and tar in gasification processes; (v) possibility of using

granular material for desulfurization of gases [5, 6]; (vi) high efficiency removal of particulate matter [7]; (vii) low pressure drop.

Several technologies were developed for many applications. Equipments for continuous moving bed have been deeply investigated for uses such as: gasification processes by applying combined cycle with gas and steam turbines (IGCC process - Integrated Gasification Combined Cycle System) and in pressurized fluidized bed combustion (PFBC) [5, 7-11].

In this work, a new designed GBF proposed by Martins [12] were used. This equipment is classified as a cross-flow intermittent moving granular bed filter. The operation consists in sequential fixed bed mode operations.

The objective of this work is the evaluation of the performance of this new GBF and the determination of models for the average filter coefficient and pressure drop as a function of the specific deposit conditions. These models allow an appropriate scale-up. The experiments were done with air at room temperature. It was employed different superficial gas velocity and particle concentration for two different dust materials. In some experimental runs a partial renewal of the granular material was done. The pressure drop and efficiencies of particle collection were monitored during the operation time, as well as evaluated the particle size distributions of the dust at the effluent.

4.1.2 The cross-flow intermittent moving granular bed filter

The Fig. 4.2 illustrates the GBF used in this work. It consists of a series of six conical louvers plates vertically distributed, with angles of 60° from the horizontal. Similar equipments, but in continuous moving bed, had already been investigated in the literature [5, 7, 8, 13, 14]. The main differences in relation to these equipments are: (i) the position of the louvers; (ii) upstream-louvers are mobile devices fixed on the walls through a shaft.

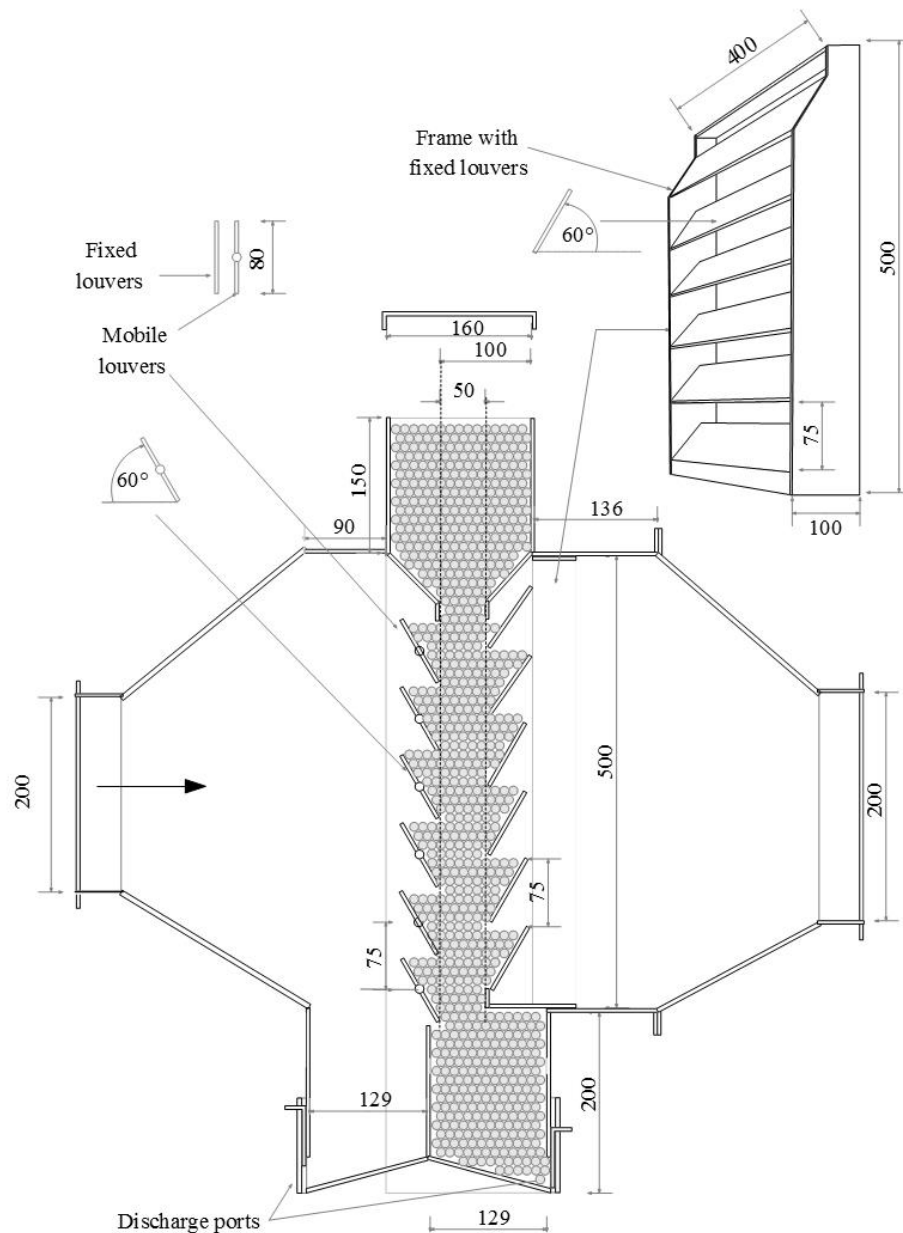


Fig. 4.2: Details of the granular bed filter used in this work (dimensions in mm).

This filter was designed to make an intermittent operation in the following steps: (i) starting from a clean granular material, the particles in the fluid are deposited along the path as time goes by. The interface is where the most deposition occurs because the inertial impact is the primary removal mechanism in this type of system, according to [1] and [15]. (ii) Thus, there is an increase of the particulate matter deposition, so occurring a continuous increase in the pressure drop through the bed. (iii) When the pressure drop reaches a pre-defined limit, the mobile louvers are moved to the horizontal position. So, the granular material close to interface that has more quantities of deposited particles, falls into the upstream compartment (see Fig. 4.2). (iv) Clean granular filter media (that are stored in the upper compartment) slides along the channel in order to occupy the empty spaces. (v) The gas treatment is continuous and the partial renewal of the granular material are made in an intermittently

mode, by withdrawing the particles from the dirty interface. Thus, the filter operation becomes a sequence of operations in fixed-bed mode.

4.1.3 Theoretical background

4.1.3.1. Macroscopic description of granular filtration in fixed-bed mode

Eq. (4.1) is obtained by applying the material conservation principle in a differential element in a GBF with constant transversal area and homogeneous velocity distribution. In Eq. (4.1), u_s is the superficial velocity, C is the mass concentration of particles in the gaseous flow, z is the axial direction, σ_m is the specific mass deposit, and t is the time.

$$u_s \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_m}{\partial t} = 0 \quad (4.1)$$

According to Tien and Ramarao [16], the filtration rate can be expressed by a first order law, according to Eq. (4.2). The parameter λ is known as the filter coefficient.

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\lambda C \quad (4.2)$$

The filter coefficient can vary in the axial direction, as reported by Walata et al. [17]. However, if assuming uniform particle deposition, and by combination of the Eqs. (4.1) and (4.2), the Eq. (4.3) can be obtained. In this expression, the local mass specific deposit, σ_m was replaced by an average mass specific deposit, $\bar{\sigma}_m$, between the inlet and the outlet of the bed. In this way, the filter coefficient is expressed as an average filter coefficient, $\bar{\lambda}$, as well as the concentration is now expressed as a logarithmic mean concentration, C_{ml} .

$$\frac{\partial \bar{\sigma}_m}{\partial t} = u_s C_{ml} \lambda_0 \bar{F} \quad (4.3)$$

The average filter coefficient $\bar{\lambda}$, is formulated as \bar{F} function, defined as a ratio of current and initial filter coefficient, λ_0 , according to Eq. (4.4). The average filter coefficient ratio, \bar{F} (or relative filter coefficient), varies with time and suggest, according to Tien and Ramarao [16], a function of the specific deposit, $f(\underline{\alpha}, \bar{\sigma}_m)$, were $\underline{\alpha}$ is the parameter vector of the model. The form and parameters value of the model depends on the filter to be used and the suspension to be filtered.

$$\bar{F} \equiv \frac{\bar{\lambda}}{\lambda_0} = \frac{\ln[1/(1-E)]}{\ln[1/(1-E_0)]} = f(\underline{\alpha}, \bar{\sigma}_m) \quad (4.4)$$

In the initial conditions, the integration of the Eq. (4.2) between the inlet and outlet of the filter, which the initial filter coefficient is constant along axial coordinate, results in the Eq. (4.5), were L is the total filter deep. Likewise, the average filter coefficient can be obtained, resulting in the right-hand-side of the Eq. (4.4).

$$\lambda_0 = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{1}{1 - E_0} \right) \quad (4.5)$$

The symbol E in the Eqs. (4.4) and (4.5) refers to the total collection efficiency. The subscript “0” indicates the initial conditions. The total efficiency E , was defined in the Eq. (4.6), where C_{eff} is the mass concentration of particles in the effluent of the filter, and C_{in} is the influent particle concentration:

$$E \equiv 1 - \frac{C_{eff}}{C_{in}} \quad (4.6)$$

From an overall mass balance in the filter, the Eq. (4.7) can be obtained and is expressed as:

$$\frac{\partial \bar{\sigma}_m}{\partial t} = \frac{u_s C_{in} E}{L} \quad (4.7)$$

The logarithmic mean of the concentrations C_{ml} , is defined in the Eq. (4.8). An equivalent expression in the right-hand-side can be obtained from the aforementioned equations.

$$C_{ml} \equiv \frac{C_{in} - C_{eff}}{\ln(C_{in}/C_{eff})} = \frac{C_{in}}{\lambda_0 \bar{F} L} [1 - e^{-\lambda_0 \bar{F} L}] \quad (4.8)$$

The combination of the Eqs. (4.3) and (4.8) results in the Eq.(4.9). If the specific form of the function \bar{F} is known, and also an adequate initial condition (commonly $\bar{\sigma}_m = 0$), this differential equation can be solved to determine the average particle deposition along the time.

$$\frac{\partial \bar{\sigma}_m}{\partial t} = \frac{u_s C_{in}}{L} (1 - e^{-\lambda_0 \bar{F} L}) \quad (4.9)$$

4.1.3.2. Estimation of the initial total collection efficiency

A homogeneous and randomly packed granular medium might be considered a number of unit bed elements (UBE) connected in series, with thickness ℓ , known as the length of the periodicity, calculated by Eq. (4.10) [16]. In this equation, ε is the filter porosity and d_g is the average granular media diameter.

$$\ell = \left[\frac{\pi}{6(1 - \varepsilon)} \right]^{1/3} d_g \quad (4.10)$$

In a granular bed filter, the number of UBE in series, N (an integer number), may be obtained by Eq. (4.11):

$$N = \frac{L}{\ell} \quad (4.11)$$

The total collection efficiency, E , is related to the unit collection efficiency (removal efficiency in each UBE), e_i , according to Eq. (4.12):

$$E = 1 - \prod_{i=1}^N (1 - e_i) \quad (4.12)$$

In the initial conditions, the efficiency of each UBE is the same in all the filter bed. So, the Eq. (12) is rewritten as Eq. (4.13):

$$E_0 = 1 - (1 - e_0)^N \quad (4.13)$$

In each UBE a number of collectors, with different sizes (hence with different efficiencies), are present [16]. The unit collection efficiency, e , is a weighted average efficiency of the individual collectors, η . To make a relation of these quantities, several porous media models have been proposed and classified. For the filtration purpose, Tien and Ramarao [16] indicate the following models: capillary model, spherical models (isolated-sphere model, Happel's model, Kuwabara's model, Brinkman's model and permeable sphere model) and constricted-tube model. Tien and Ramarao [16] argue that, except of the isolated sphere model, all of them can be used to well-defined representation of the granular media, although the constricted-tube model is more realistic to describe the filter clogging process. The Happel's model (which provided the same result that the Kuwabara's model) gives the relation showed in the Eq. (4.14), where η is the efficiency of the individual collectors (or single collection efficiency).

$$e = 1.209 \eta \quad (4.14)$$

For the determination of the initial single collection efficiency, η_0 , there are several models proposed, obtained in different operational conditions. Jung *et al.* [15] presents a list of several empirical models proposed by different authors. Recently, Chang *et al.* [18] proposed a new correlation. In the Jung *et al.* study [15] the authors proposed the Eq. (4.15), which is valid in the following range: $1.5 \times 10^{-4} < N_R < 4.5 \times 10^{-2}$, with N_R being the interception number, defined as the ratio of particle diameter d_p , and granular media diameter, d_g ($N_R = \frac{d_p}{d_g}$). $N_{St_{eff}}$ is the effective Stoke number ($N_{St_{eff}} = [A_s + 1.14 N_{Re}^{1/2} \varepsilon^{-3/2}] \frac{N_{St}}{2}$, being $A_s = \frac{2 [1 - (1 - \varepsilon)^{5/3}]}{2 - 3(1 - \varepsilon)^{1/3} + 3(1 - \varepsilon)^{5/3} - 2(1 - \varepsilon)^2}$, and Stoke number being $N_{St} = \frac{\rho_p d_p^2 u_s c_s}{9 \mu d_g}$). The Cunningham correction factor is $c_s = 1 + \left(\frac{6.635 \times 10^{-8}}{d_p/2} \right) \left(1.252 + 0.399 e^{-1.10 \left(\frac{d_p/2}{6.635 \times 10^{-8}} \right)} \right)$, available from Jennings data for air [19], with d_p in m; μ and ρ is the viscosity and density of

fluid, respectively; Reynolds number, is defined by $N_{Re} = \frac{\rho u_s d_g}{\mu}$. In the Eq. (4.15), γ is the adhesion probability.

$$\eta_0 = 0.2589 N_{St_{eff}}^{1.3437} N_R^{0.23} \gamma \quad (4.15)$$

For adhesion probability, Yoshida and Tien [20] obtained the Eq. (4.16) for $N_{St} \geq 0.01$:

$$\gamma = 0.00318 N_{St}^{-1.248} \quad (4.16)$$

From the previous described procedure, the initial total collection efficiency, E_0 , may be estimated for a granular filtration of a suspension.

4.1.3.3. Pressure gradient dynamic of granular filtration in fixed-bed mode

The dynamic of pressure drop in a GBF is an important information for project and application of the technology for dust removal. The increase of pressure drop during the granular filter operation can be attributed to the extent of deposit [16], or alternatively, to the average mass specific deposit. The Eq. (4.17) presents the definition of the average pressure drop ratio (ratio of the current and initial pressure drop in the GBF with depth L), where \bar{G} is a function of the model parameter vector $\underline{\beta}$ and the specific deposit, $\bar{\sigma}_m$, and depends on the filter and suspension characteristics:

$$\bar{G} \equiv \frac{(\Delta P/L)}{(\Delta P/L)_0} = f(\underline{\beta}, \bar{\sigma}_m) \quad (4.17)$$

The obtainment of the pressure drop dynamic in a specific situation (GBF type and suspension) requires, besides the \bar{G} model, information about the initial (or clear filter media) pressure drop.

The pressure drop in a clean filter media can be estimated by the generalized Ergun equation – Eq. (4.18) – proposed by McDonald *et al.* [21]. In this equation, the constants (150 and 1.75) were replaced by A and B adjustable parameters that provide information of the media type [22].

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_0 = A \frac{(1 - \varepsilon_0)^2 \mu}{\varepsilon_0^3 d_g^2} u_s + B \frac{\rho (1 - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0^3 d_g} u_s^2 \quad (4.18)$$

4.1.4 Materials and methods

4.1.4.1. Materials

To simulate the particulate matter present in the gaseous flow, it was used two types of materials: glass microspheres (2500 g cm⁻³) and precipitated silica (1400 g cm⁻³). The particle

size distribution of these materials is represented in the Fig. 4.3. This analysis was performed in a laser diffraction equipment (Cilas 1180, 0.04 to 2500.00 μm) in water. The glass microspheres presented a particle size between 0.1 and 112 μm ; mean diameter equal to 43.26 μm ; and Sauter mean diameter equal to 16.84 μm ; diameter up to 10, 50 and 90% of the particles of 16.73, 43.72 and 69.14 μm , respectively. The precipitated silica presented particle sizes between 1 and 71 μm ; mean diameter equal to 20.33 μm ; Sauter mean diameter equal to 14.32 μm ; diameter up to 10, 50 and 90% of particles of 8.39, 17.92, 35.93 μm , respectively.

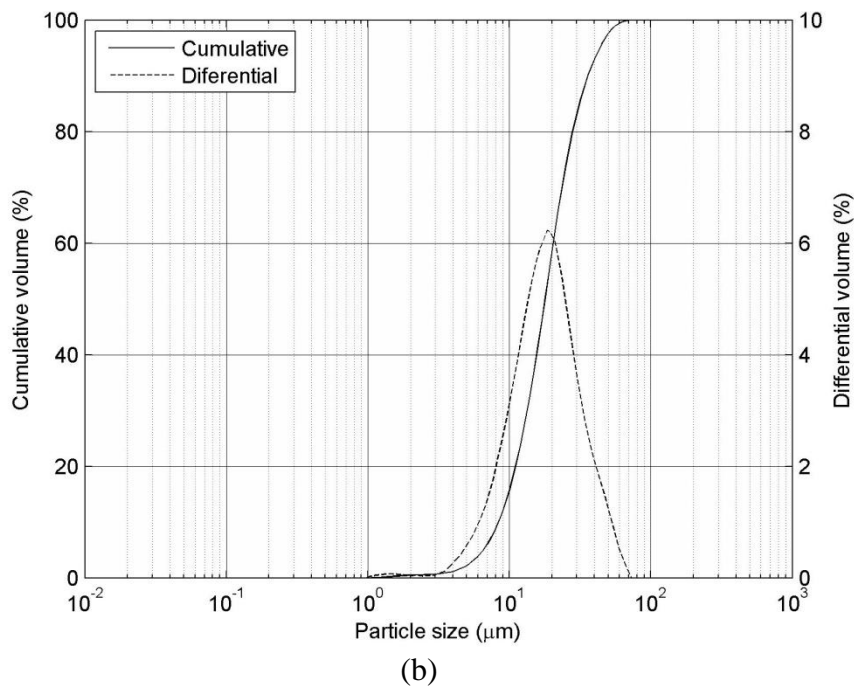
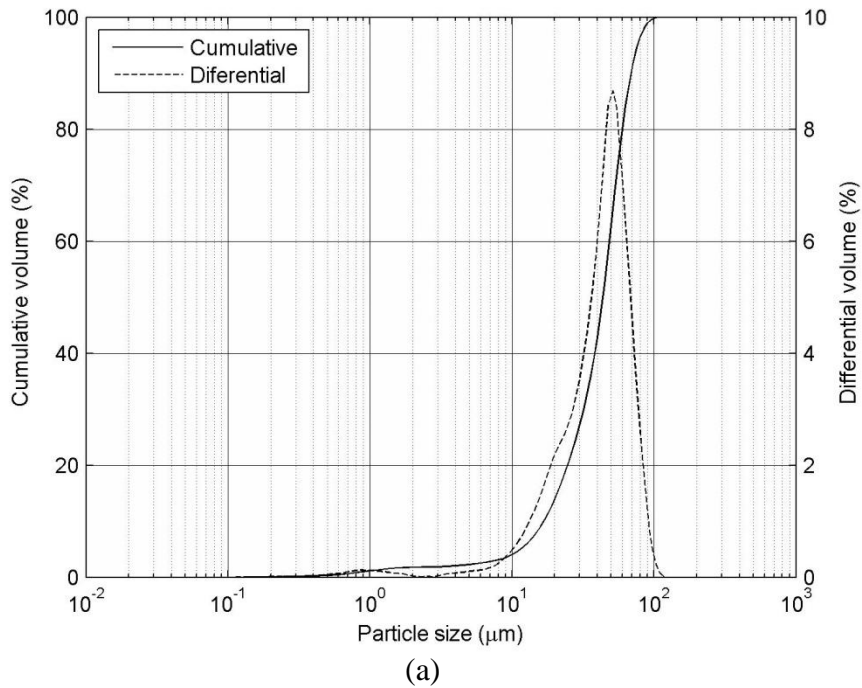


Fig. 4.3: Particle size distribution of the particulate matter used in the filter inlet: (a) glass microsphere, (b) precipitated silica.

Glass spheres (2.45 g cm^{-3}) with sizes between 1 and 2.83 mm were used as granular material in the filter. These particles presented Sauter mean diameter equal to 1.87 mm. The porosity of the bed formed by these spheres was 0.387 and the apparent bed density was 1.54 g cm^{-3} .

4.1.4.2. Experimental apparatus

A schematic overview of the experimental apparatus used in this work is illustrated in the Fig. 4.4. The apparatus consists of the following main parts: a) air flow control system, b) system for particulate matter injection inside the gas stream, c) cross-flow intermittent moving granular bed filter, and d) sampling system and data logging.

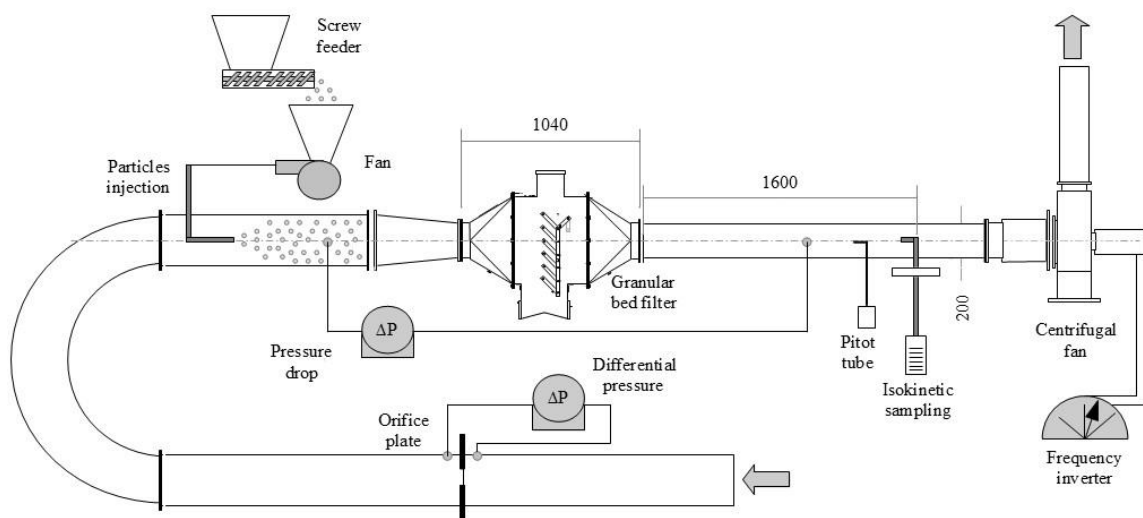


Fig. 4.4: Experimental apparatus used in this work (dimensions in mm).

The control of airflow was conducted by adjusting a frequency inverter coupled to the centrifugal fan motor. An orifice plate installed in the air intake duct was used to monitor the airflow. The frequency of the fan motor was adjusted in order to maintain a constant pressure drop across the orifice plate (*i.e.* constant superficial velocity). The orifice plate was concentric, stainless steel, with square edges and corner pressure tapings. The plate was calibrated using a standard Pitot tube, resulting in a discharge coefficient of 0.5993 ± 0.0421 for the mass flow between 53.1 to 236.2 kg h^{-1} .

The system for dust generation consists in a feeder screw, with a small fan (30.3 kg h^{-1}) with housing sealed and an injection tube in the gas stream. The feeder was calibrated with two different engines (12 V) and for the two different particulate matter used in the work, resulting in the following amounts: $57.98 \pm 3.61 \text{ g h}^{-1}$ (glass microsphere, engine 1); $803.07 \pm 55.98 \text{ g h}^{-1}$ (glass microsphere, engine 2); $27.98 \pm 4.61 \text{ g h}^{-1}$ (precipitated silica, engine 2). The screw feeder discharges the particulate material in the suction duct of the fan, which feeds the material into the duct. The injection of the particulate material was carried out by a 1 cm diameter tube positioned in the center of the main duct.

The GBF is positioned after the point of particulate matter injection. The pressure drop across the filter was measured by discrete points placed before and after the equipment. Data were recorded during the operating time of the experiments.

The system for isokinetic sampling of the effluent was positioned after the granular bed filter. The concentration of particulate matter was measured according to Method 5 of the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) and their dependents (Method 1 - Determination of sampling points; Method 2 - Determination of velocity and volumetric flow rate of gases (Pitot type S); Method 3 - Determination of molar mass on dry basis).

4.1.4.3. Procedure

The experiments consisted in loading the bed with glass spheres (granular material), preparation of the injection system of particles (selection of the particulate matter, and the motor coupled to the feeder-screw). The main centrifugal fan was turned on and the frequency inverter setting to the required flow (observed through the pressure drop in the calibrated orifice plate). The second blower and the screw-feeder were also turned on, so feeding the particulate matter to the experimental system. At this moment, the timer was initiated, indicating the start of the operation.

During each experimental run, the flow rate was maintained constant by the gradual increase of the frequency (except one experimental run). The data about pressure drop in the granular bed filter were recorded (~5 min interval) and several isokinetic samplings of the output particulate matter were taken.

In some experimental runs during the filter operation, it was performed a partial granular material renovation. In these cases, the mobile louvers were actuated to the horizontal position. The granular material went down to the upstream compartment of the GBF and clean granules (stored in the upper compartment) occupy their space (see Fig. 4.2). The volume of the granules removed in each experiment was also accounted.

The particulate matter samplings include the measuring velocity along the pipe by a calibrated S-type Pitot tube. In addition, the current humidity was recorded by a thermo-hygrometer, as well as the temperature and absolute pressure inside the duct. For calculations purpose, it was considered the average composition of the air in the atmosphere (79% v/v N₂ and 21% v/v O₂). It was used a heated probe coupled with 12.8 mm nozzle diameter, which enabled the collection of particulates effluent. The suspension sampled was sent to glass-fiber filters (involved in a heated filter holder) that collect the particles and allowed the measurement of the particulate matter (by a gravimetric method) present in the sampled suspension. The resulting gas was conducted to a series of two bottles. The first one contained water (for cooling and for a partial dehumidification), and the second one contained blue silica gel (for final dehumidification). The total volume of the gaseous sample was measured by a calibrated gas meter. To make isokinetic sampling collection, a small orifice plate (installed after the gas meter) indicated the volumetric gas flow that passed through the sampling train. With these data, the concentration and the rate of emission of particulate

matter could be obtained. More details about the methodology are described in the Method 5 (EPA).

A similar procedure without the actuation of the dust generation system were performed, with the aim of adjusting the initial pressure drop model (*i.e.* with clean granular media). The experiments were done simultaneously with the orifice plate calibration in a superficial velocity range from 0.07 to 0.23 m s⁻¹.

The gas viscosity was estimated by Sutherland's formula [23] of corresponding states. The gas density (by ideal gas assumption) was obtained by monitoring the temperature and absolute pressure of the gas at the filter inlet.

4.1.4.4. Experimental runs and variables

The experiments were started with clean granular material and one partial renewal in some runs. This resulted in a successive fixed bed-operating mode. Different superficial gas velocity, concentration, and particle size of the particulate matter (*i.e.* type of material: glass microspheres or precipitated silica) were employed, as reported in the Table 4.1. In the run 5, it was performed a variable superficial velocity and concentration test.

Table 4.1: Conditions of the experimental runs.

Run	u_s (m s ⁻¹) ^a	C_{in} (g m ⁻³) ^b	d_p (μm) ^c	t (min) ^d	Partial medium renovation ^e
1	0.2065	0.4334	16.84	448	-
2	0.2024	6.1262	16.84	325	280
3	0.1574	0.2745	14.32	330	170
4	0.1580	7.8466	16.84	300	-
5	0.2273 to 0.1403	0.3937 to 0.6376	16.84	252	-
6	0.1568	0.2760	14.32	192	65

^a superficial velocity; ^b inlet concentration; ^c Sauter mean diameter of the particulate matter; ^d operation time; ^e time at which medium was partially renewed.

The values of the variables of the Table 4.1 were obtained as follows: 1) the superficial gas velocity was calculated by the division of the volumetric flow rate of the gas stream by the perpendicular area of the filter (0.180 m²). The volumetric flow rate was determined from the measured mass flow rate given by the orifice plate and the gas density. 2) The concentration of particulate matter in the filter inlet was calculated based on the mass rate of particulate matter feeding according to calibrations previously reported, and volumetric flow rate of the air. 3) The Sauter mean diameter was calculated from the particle size distribution of the glass microspheres and precipitated silica, as previously reported. 4) The time adopted for each run depended on a pre-defined limit of the pressure drop. 5) In some

experiments was performed a partial renewal of the granular media (by the mobile louvers) during the experimental run.

4.1.4.5. Calculations

The performance of the granular bed filter to remove particulate matter was expressed in terms of total collection efficiency, E , calculated according to Eq. (4.6). The inlet and outlet concentrations (C_{in} and C_{eff}) were expressed as g m^{-3} . The macroscopic description of the granular filtration, as presented previously, is dependent upon the extent of the deposition. The integration of the Eq. (4.7) provides the Eq. (4.19), which was used to determine the average mass specific deposit during the operation time. The function to be integrated was calculated point to point (in view of little fluctuations of controlled variables) for posterior integration by the trapezoidal method. For the intermediate points between two consecutive measurements of the total efficiency, it was carried out a linear interpolation. The results the of initial total collection efficiency, E_0 , as described in 3.1.3.2 was used in this calculation.

$$\bar{\sigma}_m = \frac{1}{L} \int_0^t u_s C_{in} E dt \quad (4.19)$$

The determination of the filter ability to collect particulate matter was characterized by the filter coefficient (or average filter coefficient), alternatively described by the ratio \bar{F} . The experimental values of \bar{F} was calculated by the E and E_0 values, according to Eq. (4.4).

The dynamic of the pressure drop can be described from the ratio of the current and initial pressure drop in the system, \bar{G} . The \bar{G} values were calculated from the pressure drop history in the experimental run, according to the Eq. (4.17).

In some effluent samples, the particulate matter collected in the sample procedure was removed for the determination of particle size distribution by laser diffraction (Cilas 1180, from 0.04 to 2500.00 μm). This procedure allowed the determination of the removal efficiency for each particle size range as shown in the Eq. (4.20), where: E_{i-j} is the collection efficiency of particles with size between i and j μm ; $x_{i-j,eff}$ is the volume fraction of particles with sizes between i and j μm in the filter effluent; $x_{i-j,in}$ is the volume fraction of particles with size between i and j μm in the filter input.

$$E_{i-j} = 1 - \frac{x_{i-j,eff}}{x_{i-j,in}} (1 - E) \quad (4.20)$$

4.1.5 Results and discussion

4.1.5.1. Pressure drop model of the clean granular media

In view of the determination of the pressure drop of the granular bed filtration along the time, the information about the initial (or clean filter medium) pressure drop was necessary. In this work, the pressure drop of the clean porous media was correlated by

generalized Ergun equation proposed by McDonald [21], Eq. (4.18). The Fig. 4.5 presents the adjustment of initial pressure drop model for the superficial velocity in a range of 0.07 and 0.23 m s⁻¹ with constant viscosity (0.01851 cP), density (1.178 kg m⁻³), porosity of the bed (0.372) and equivalent diameter of the granules (1.873 mm).

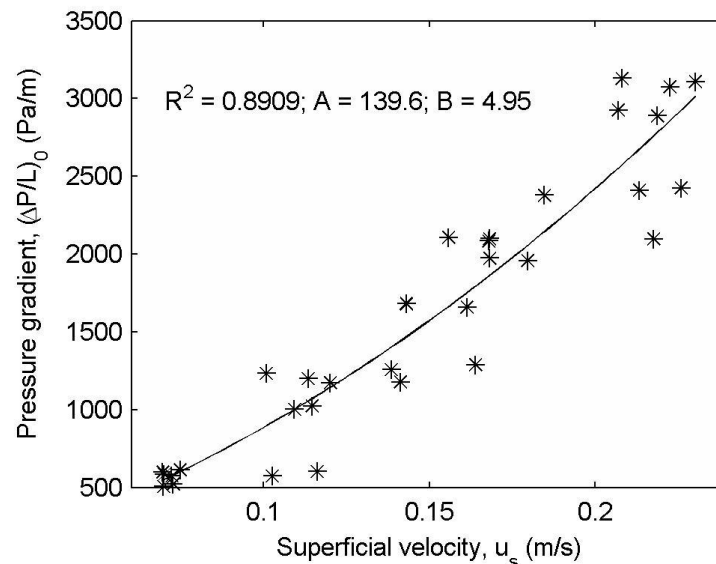


Fig. 4.5: Adjustment of the pressure drop model for the clean granular media.

The model parameters obtained were $A = 139.6$ and $B = 4.95$ with correlation coefficient (R^2) of 0.8909. The parameters values obtained are in accordance with the values obtained by McDonald *et al.* [21]. From data sets for glass beads, Tien and Ramarao [22] reported values for A in the range from 124 to 162 and values for B between 1.03 and 157 in the porosity range from 0.316 to 0.64.

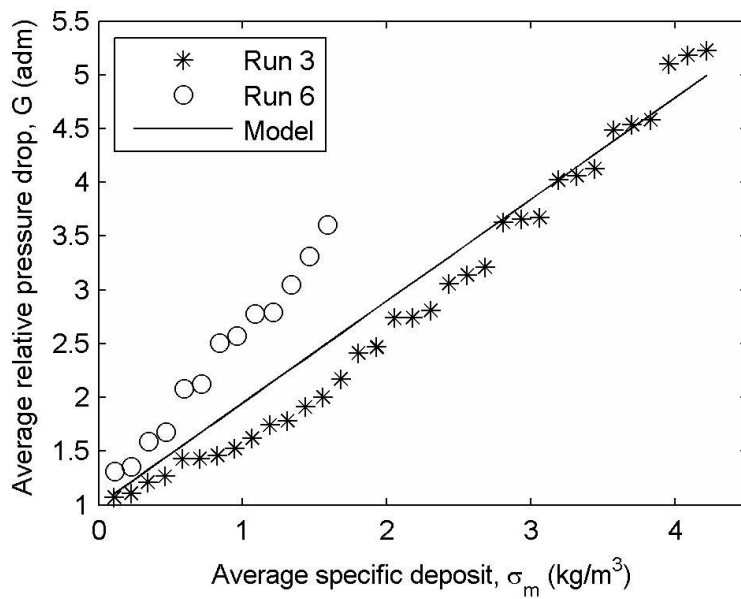
4.1.5.2. Relative pressure drop model in the granular filtration

The increase of the pressure drop of the fixed bed granular filtration may be attributed to the particle deposition. The estimation of the pressure drop history in the granular filtration can be performed by modeling the average pressure drop ratio (\bar{G}) coupled with the initial pressure drop estimation $(\Delta P/L)_0$. Several empirical models that account for the effect of deposition on the relative pressure drop during the filtration was proposed. Tien and Ramarao [16] presented some of this expressions.

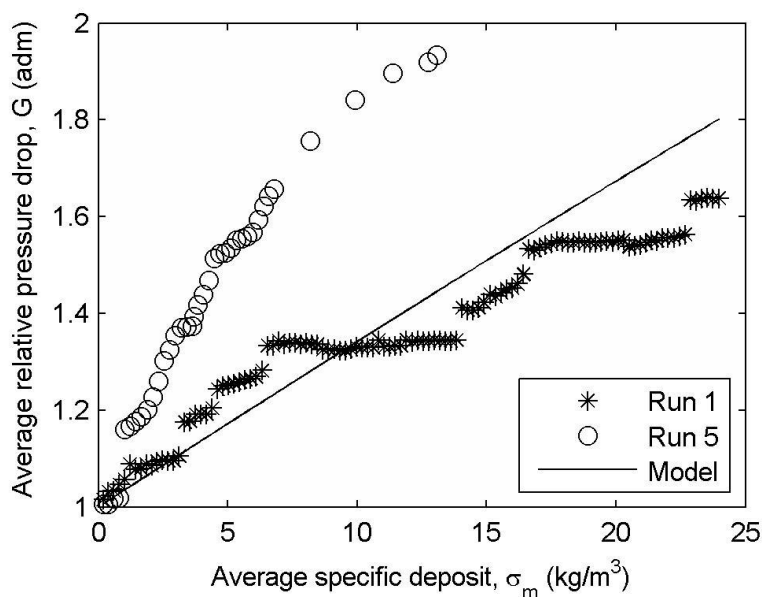
Based on the experimental data among all the runs in the present work, it was tested the prediction of some models. The parameters of the non-linear models was obtained from the application of the least-squares technique coupled with trust-region-reflective optimization algorithm described by Coleman and Li [24]. The best model obtained was proposed by Ives ([25] *apud* [16]). This model was adapted for the average mass specific deposit, according to Eq. (4.21).

$$\bar{G} = \left(1 + \beta_1 \frac{\bar{\sigma}_m / \rho_p}{\varepsilon_0}\right)^{\beta_2} \left(1 - \frac{\bar{\sigma}_m / \rho_p}{\varepsilon_0}\right)^{\beta_3} \quad (4.21)$$

The adjustment of the Ives correlation for all experimental data resulted in a weak correlation coefficient ($R^2 = 0.5412$). Nevertheless, the adjustment of the model separately for the two different types of particulate matter used in this work results in best correlation coefficients. This behavior suggests a dependency of the model parameters with the particulate matter. This dependency might be attributed to the porosity of the deposit (*i.e.* the combination of the particles size and/or morphology). In the Fig. 4.6 it is presented the adjustment of these models to the experimental data.



(a)



(b)

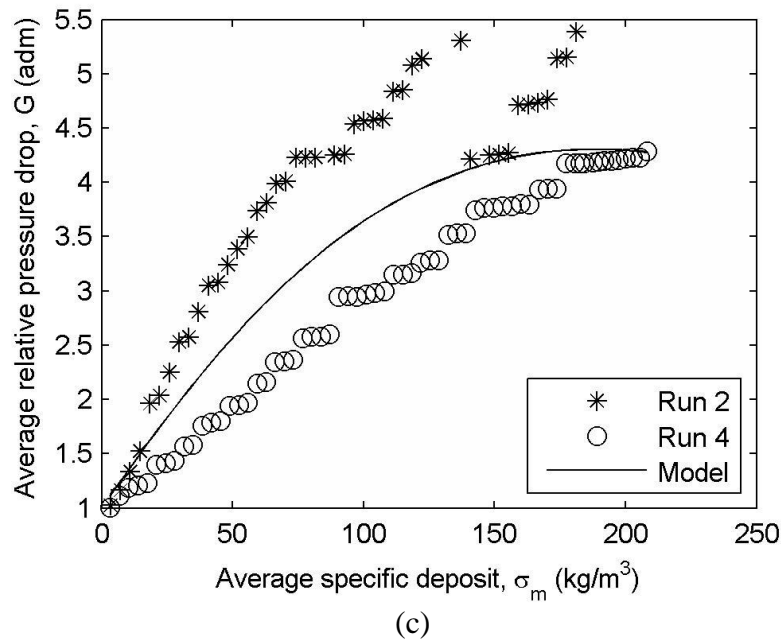


Fig. 4.6: Model and experimental results of the average pressure drop ratio in function of the average mass specific deposit: (a) precipitated silica ($d_p = 14.32 \mu\text{m}$); (b), (c): glass microspheres ($d_p = 16.84\mu\text{m}$).

From the Fig. 4.6 and the parameters values in the Table 4.2, one can verify that, for the smaller particles ($14.32 \mu\text{m}$) the pressure drop presents a linear increase, since $\beta_3 = 0$ and β_2 is close to 1. In this manner, the model is reduced to the form proposed by Mints [26] *apud* Tien and Ramarao [16]. The deposit formed by precipitated silica particle (smaller d_p) provides a more pronounced increase in the pressure drop as a function of the specific deposit.

Table 4.2: Parameters values of the average relative pressure drop model.

Runs	d_p (μm)	Parameters of the Eq. (21)			R^2
		β_1	β_2	β_3	
1, 2, 4, 5	16.84	28.92	1.254	4.2171	0.8802
3, 6	14.32	496.0	0.9972	0	0.8796

The comparison of the Fig. 4.6 (b) and (c), for glass microspheres ($d_p = 16.84\mu\text{m}$) shows a tendency of linear increase of the pressure drop in a range up to 25 kg m^{-3} . An indication of the filter saturation can only be verified about $\sim 200 \text{ kg m}^{-3}$. In the run 2, the abrupt pressure drop variation about $\sim 110 \text{ kg m}^{-3}$ can be attributed to the filter clog.

In the Fig. 4.6 it is verified a systematic difference between the relative pressure drop in different experimental runs. This behavior might be attributed due to different packing of the bed because analysis of the experimental conditions seems to have no influences in this tendency.

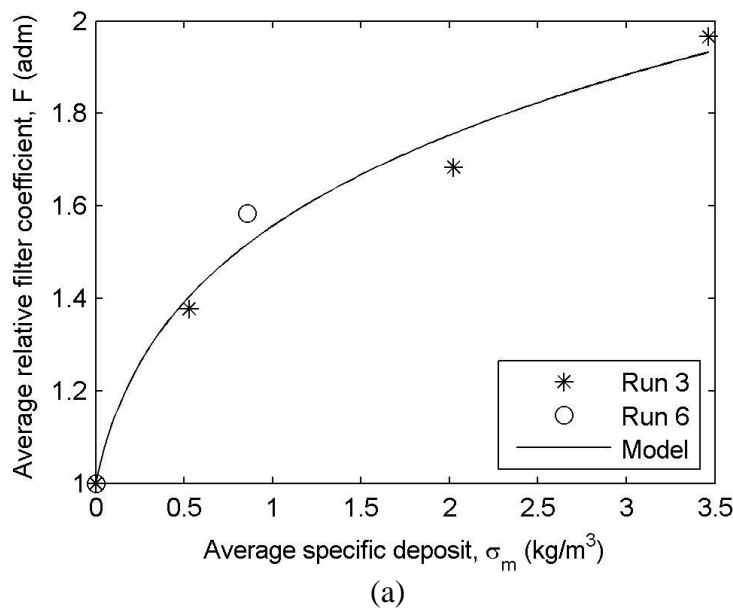
4.1.5.3. Relative filter coefficient model

The macroscopic description of the filter ability to collect particles was represented by the relative average filter coefficient (\bar{F}). According to Tien and Ramarao [16] the filter coefficient depends on the extent of deposition or, alternatively, the average mass specific deposit.

There are several models to establish a relationship of the relative filter coefficient and the specific deposit. Tien and Ramarao [16] presents a list of expressions that could be applied. In the present work, some of these correlations were tested. Based on the Ives model ([25] *apud* [16]) it was proposed the model described in the Eq. (4.22):

$$\bar{F} = \left(1 + \alpha_1 \frac{\bar{\sigma}_m / \rho_p}{\varepsilon_0}\right)^{\alpha_2} \left(1 - \frac{\bar{\sigma}_m / \rho_p}{\varepsilon_0}\right)^{\alpha_3} \quad (4.22)$$

The adjustment of the model in the Eq. (4.22) for the experimental data results in the behavior showed in the Fig. 4.7. Note: the removal efficiency used in this adjustment was considered in the mean time of the isokinetic sampling time.



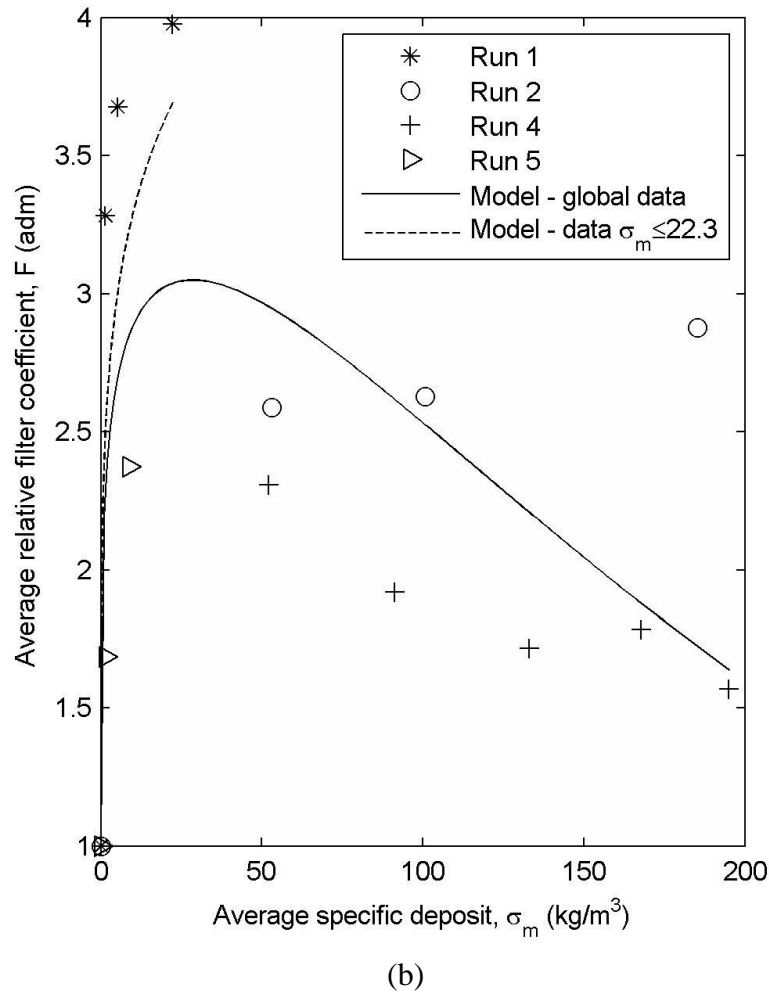


Fig. 4.7: Model and experimental results of the average filter coefficient in function of the average mass specific deposit: (a) precipitated silica ($d_p = 14.32 \mu\text{m}$); (b) glass microspheres ($d_p = 16.84 \mu\text{m}$).

As proceeded for \bar{G} , the \bar{F} model was adjusted separately for the different particulate matters (presented in the Fig. 4.7 (a) and (b)) used in the experiments. The Table 4.3 presented the models parameters and the respective correlation coefficients. The data for $d_p = 14.32 \mu\text{m}$ was adjusted for the $\bar{\sigma}_m$ values until 3.5 kg m^{-3} and presents a good correlation, as seen in the Fig. 4.7 (a). In this case, α_3 is close to zero and the model was reduced to the Mehter *et al.* model ([27] *apud* [16]). In other words, until this $\bar{\sigma}_m$ values, the GBF exhibits a monotonically increasing in its performance.

For the $d_p = 16.84 \mu\text{m}$ data, a similar behavior was obtained until $\bar{\sigma}_m$ values of 22.3 kg m^{-3} , as observed in the Fig. 4.7 (b) and in an isolated adjustment presented in the Table 4.3. Above this value the data presented a great experimental variability, but it shows a tendency to decrease the \bar{F} function, harming the performance. As shown in the Fig. 4.7 (b) and in the Table 4.3, the best model adjusted to the global experimental data was that one described by Eq. (4.22), which takes into account the mixed behavior: first increase with increase of $\bar{\sigma}_m$, and then decrease after reaching a maximum value. The maximization of the Eq. (4.22) with

parameters of the global data adjustment for $d_p = 16.84 \mu\text{m}$ results in a $\bar{\sigma}_m$ value equal to 26.6 kg m^{-3} , where the filter exhibits the best performance.

Table 4.3: Parameters values and conditions of the average relative filter coefficient model.

Runs	d_p (μm)	$\bar{\sigma}_m$ range (kg m^{-3})	Parameters of the Eq. (22)			R^2
			α_1	α_2	α_3	
1, 2, 4, 5	16.84	0 to 195	2.906×10^5	0.1374	4.338	0.5698
		0 to 22.3	3.932×10^5	0.1427	0	0.7218
3, 6	14.32	0 to 3.5	5.227×10^3	0.1842	0	0.9846

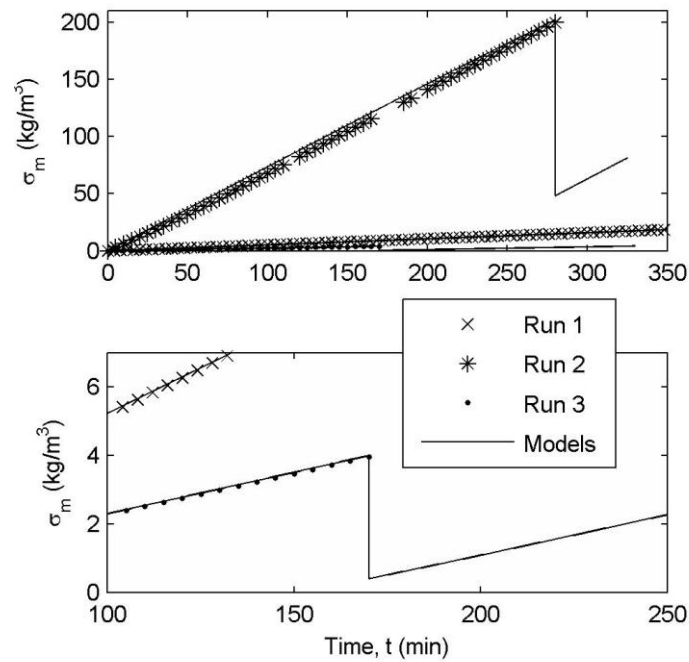
4.1.5.4. Consolidated results

Before obtaining the representative models of granular bed filtration in fixed bed mode, the \bar{F} function was applied in the differential equation of the macroscopic balance, Eq. (4.9), and solved by the explicit fourth-order Runge-Kutta method.

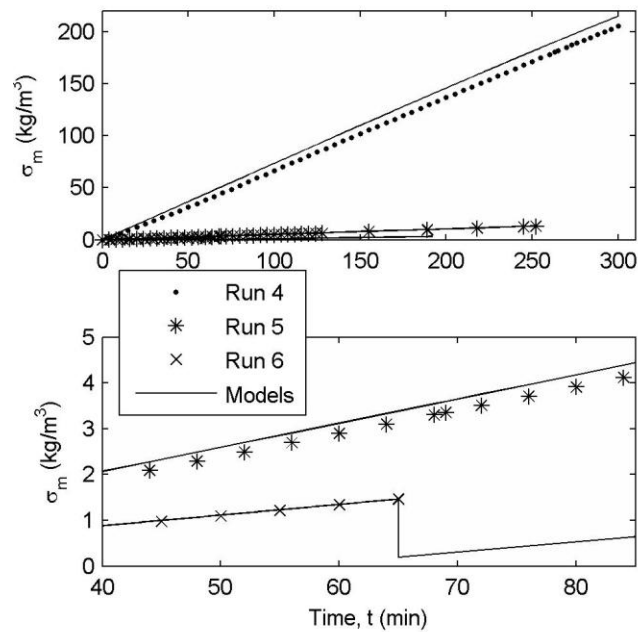
In some experimental runs (2, 3 and 6) during the total operation time, it was done a partial substitution of the bed granules (71, 73 and 88%, respectively). The \bar{F} and \bar{G} models was tested to predict the filter performance after the partial granular material renovation. For this, an estimation of the average mass specific deposit in the instant immediately after the bed renovation process, $\bar{\sigma}_{m,r}$, was carried out. The calculation process was made according to the following steps: (i) the volume of the filter granules removed was measured during the experiments; (ii) based on this results, a distance from de filter inlet (z_r) – considering an ideal removal where the granules are replaced only to z_r – was calculated; (iii) for estimation of $\bar{\sigma}_{m,r}$, was adopted the weighted average mean in which the application of the macroscopic balance (Eq. (4.9)) results in the Eq. (4.23), where t_r is the time to partially renovate the granules and $\lambda_{0,z}$ is the initial filter coefficient for z_r distance:

$$\bar{\sigma}_{m,r} = \frac{u_s C_{in}}{L} \int_0^{t_r} (e^{-\lambda_{0,z} \bar{F} z_r} - e^{-\lambda_0 \bar{F} L}) dt \quad (4.23)$$

The consolidated results obtained from experimental calculations and estimated by the model are shown in the Fig. 4.8.



(a)



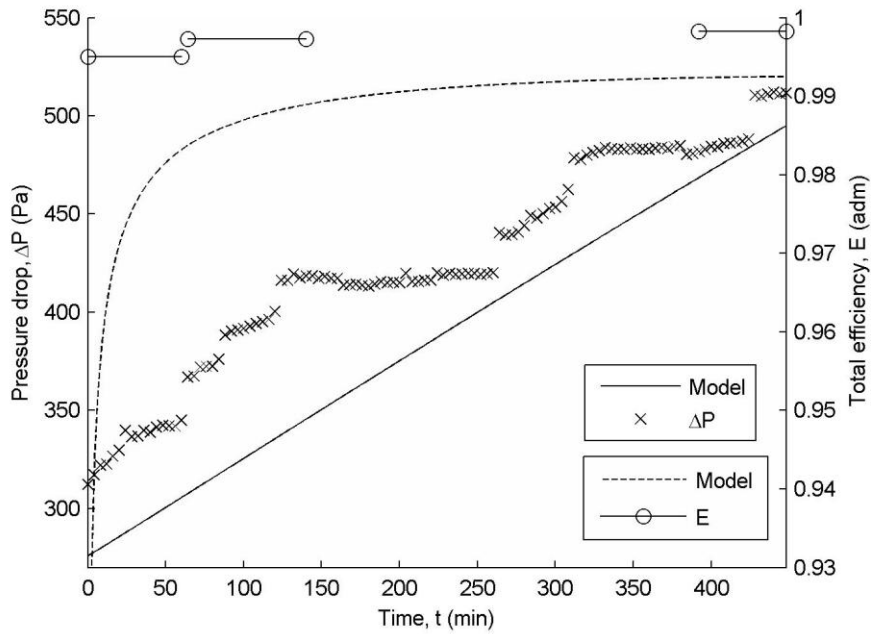
(b)

Fig. 4.8: Experimental calculations and numerical solution from de macroscopic model: (a) Runs 1, 2 and 3; (b) Runs 4, 5 and 6.

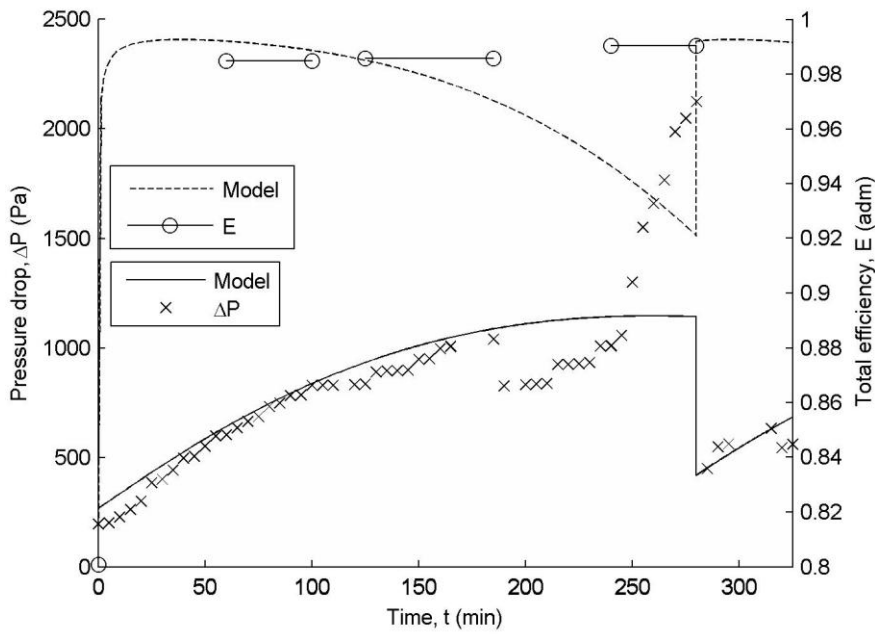
Based on the results of the average mass specific deposit (Fig. 4.8) the total efficiency was calculated by the use of the Eq. (4.24); the latter obtained from the combination of the Eqs. (4.7) and (4.9). The \bar{F} model used for particles with size equal to $16.84 \mu\text{m}$ is corresponding to the model adjusted for the global data (see Table 4.3 and Fig. 4.7 (b)). Also,

the filter pressure drop was calculated by using the Eqs. (4.18) and (4.21). The results are illustrated in the Fig. 4.9 for the six experimental runs.

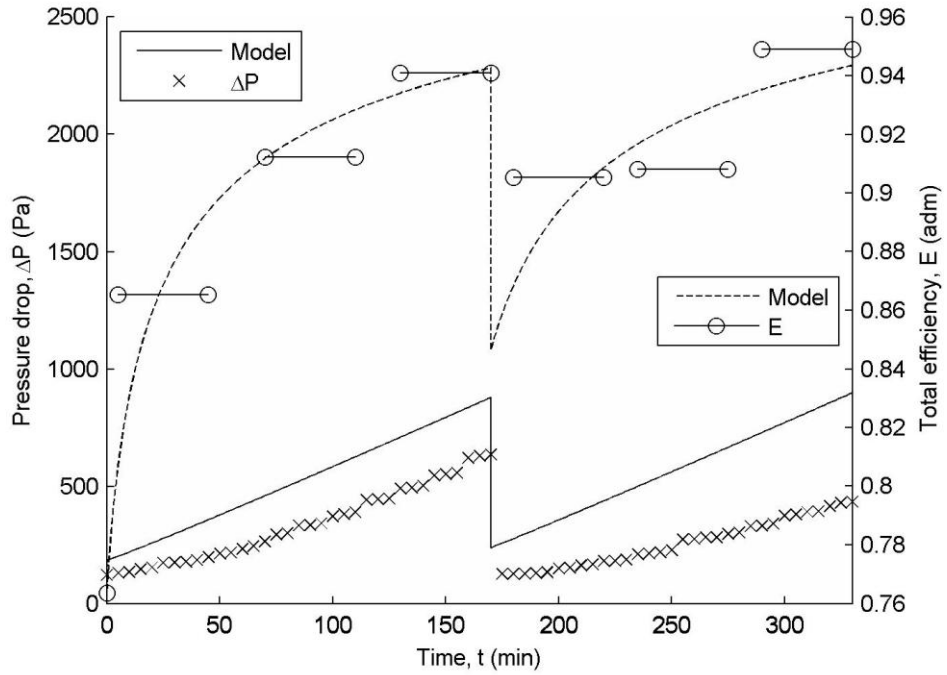
$$E = 1 - e^{-\lambda_0 \bar{F} L} \tag{4.24}$$



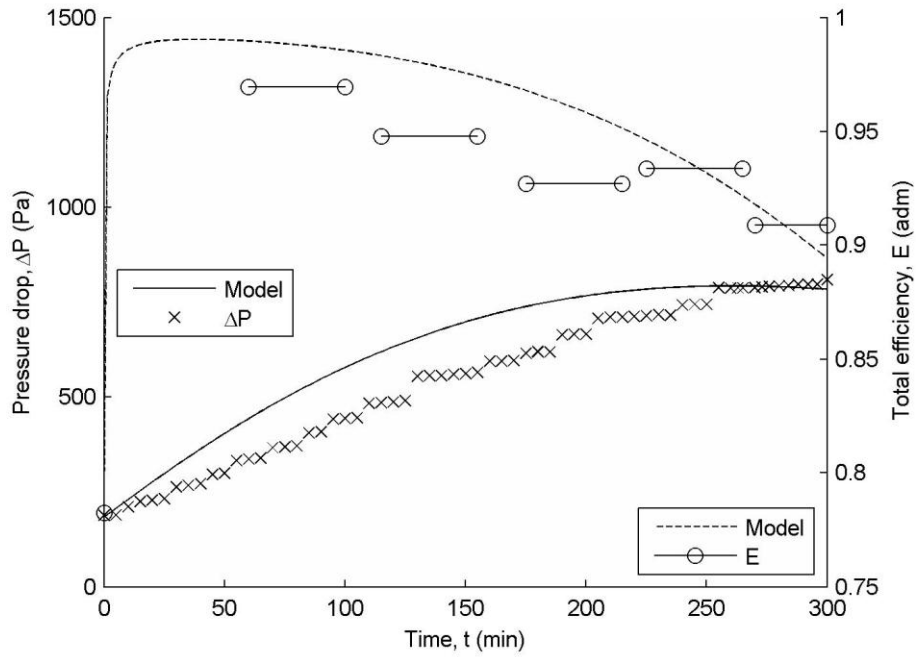
(a)



(b)



(c)



(d)

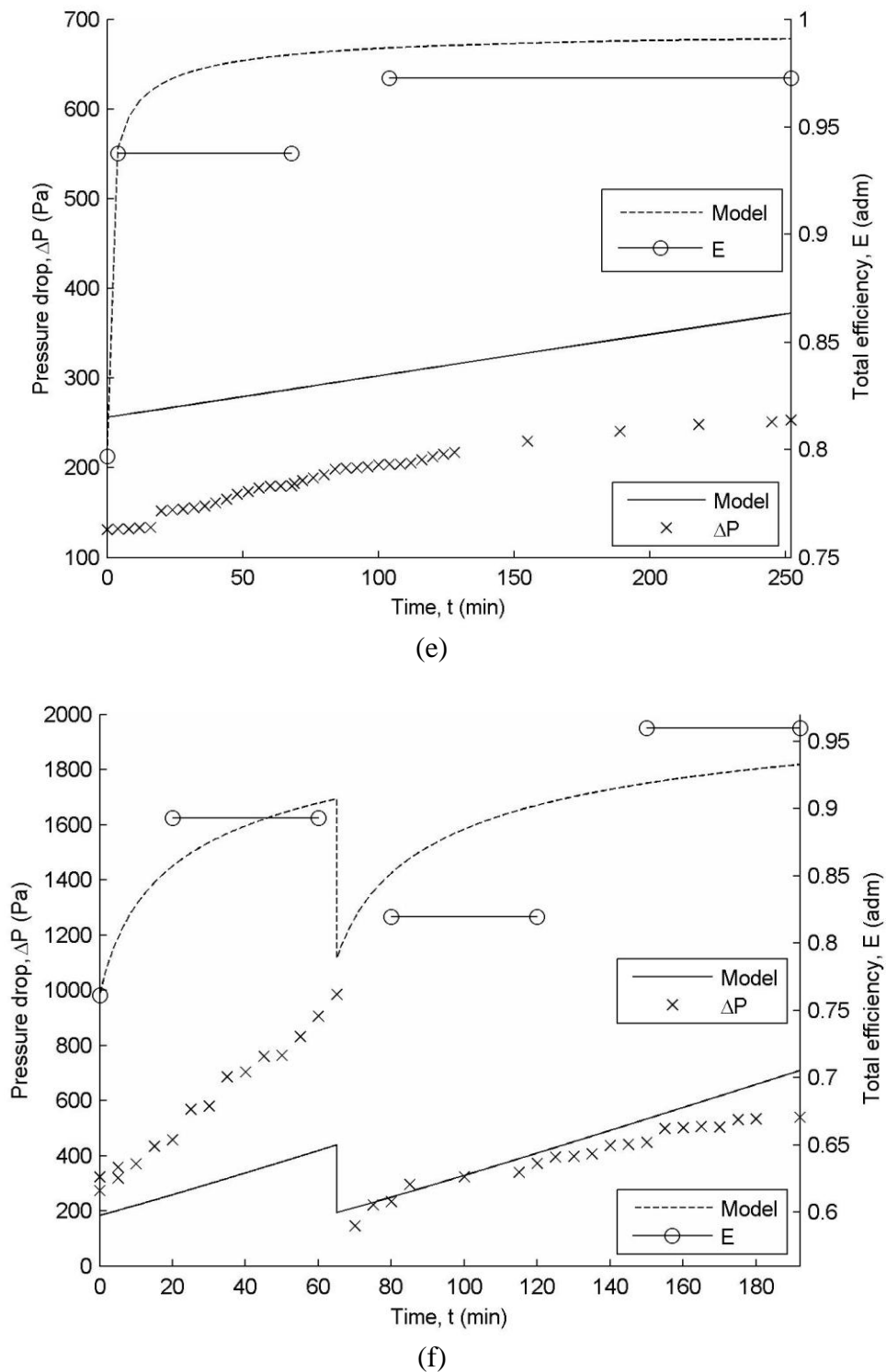


Fig. 4.9: Model and experimental data of the pressure drop and total efficiency: (a) Run 1, (b) Run 2, (c) Run 3, (d) Run 4, (e) Run (5), (f) Run 6.

In the run 1 (Fig. 4.9 (a)) one may verify that the pressure drop data keeps the same tendency for the experimental and predicted values. So, the difference between the data could be attributed to the initial pressure drop estimation. The same tendency was verified to the efficiency estimations. It is important to note that the concentration of the particles in the effluent was measured by the isokinetic sampling. In this way, the experimental efficiency is

an average value in the sampling time. The two efficiencies data of the run 2 (Fig. 4.9 (b)) were well described by the proposed model. The bad adjustment of the third efficiency data may be explained by the behavior for the times between ~230 and 280 min, where occurred an abrupt pressure drop increase attributed by the filter obstruction. In 280 min, a partial renovation of the filter granules was done. The \bar{G} model presents a good agreement with the experimental data obtained after the granular media substitution, since this data was not used in the adjustment.

The experimental efficiencies observed in the run 3 were well described by the proposed model, including the data after the partial bed renovation, as may be seen in the Fig. 4.9 (c). The pressure drop in this experimental run presented a more pronounced increase than the pressure drop described by the model. In the run 4 (Fig. 4.9 (d)) both pressure drop and the total collection efficiencies was well described, showing a decrease in the efficiencies by the high specific particle deposit. The run 5 (Fig. 4.9 (e)), that was performed with variable superficial velocity and inlet particle concentration, presented the worst prediction. However, the tendency of the efficiency and pressure drop curves was in conformity with the experimental data.

The run 6, showed in the Fig. 4.9 (f), exhibits a good correlation of the efficiency data before the partial substitution of the filter granules. After the renovation, the increase tendency was maintained. The pressure drop prediction presents a best correlation with the experimental data obtained after the granules renovation.

4.1.5.5. Effluent particle size distribution

In the experimental runs 2 and 4, the size distribution of the effluent particulate matter of some isokinetic samplings was measured. The data of the particle size distribution of the inlet particulate matter (Fig. 4.3 (a)) and the effluent size distribution was used for determination of the total efficiencies for various particle size ranges. The results are presented in the Table 4.4 and were evaluated by the Eq. (4.20).

In view of the definition of the relative average filter coefficient \bar{F} , it is expected that the collection efficiency for each particle size range would be dependent of initial total collection efficiency (calculated for this particle size range) and the average filter coefficient. This is done by rewriting the Eq. (4.4) as the Eq. (4.25), where the subscripts i - j refers to the particle size range. This model was adjusted considering several correlations for the efficiency of individual collectors, η_0 . A list of the available models can be found in Tien and Ramarao book [16] and/or in Jung *et al.* [15]. However, for the particles size used in the present work (and observing the validity range of the correlations) the Jung *et al.* [15] correlation (Eq. (4.15)) coupled with the adhesion probability proposed by Yoshida and Tien [20] (Eq. (4.16)) was the only model that provides results with physical meaning. This individual collection efficiency model also was coupled with the Happel's (or Kuwabara's) porous media model, as explained before. In this manner, the model described in the Eq. (4.25) was linearized to obtain an estimation of the \bar{F} value for each sampling, according to last lines of the Table 4.4.

$$E_{i-j} = 1 - (1 - E_{0,i-j})^{\bar{F}} \quad (4.25)$$

Table 4.4: Total collection efficiencies by size range.

Particle size range (μm)	Run 2			Run 4				
	2.1 ^a	2.2 ^b	2.3 ^c	4.1 ^d	4.2 ^e	4.3 ^f	4.4 ^g	4.5 ^h
Total collection efficiencies by size range (E_{i-j})								
<5	96.8	97.2	92.4	96.2	94.6	94.8	92.2	89.9
5-10	97.1	97.4	87.8	99.1	98.0	96.8	96.5	94.9
10-15	98.5	98.6	95.4	99.4	97.8	96.2	96.0	94.0
15-20	98.7	98.8	97.8	98.8	97.5	95.7	95.1	93.1
20-30	98.6	98.7	97.6	99.7	96.7	93.8	93.2	91.1
30-40	98.4	98.5	97.8	97.8	93.3	89.3	89.9	86.9
40-60	98.4	98.5	99.3	94.8	92.4	89.7	91.3	87.8
60-80	98.4	98.5	99.9	94.8	93.9	92.8	94.3	91.6
80-100	98.4	97.6	100	96.1	95.9	96.9	97.6	96.4
100-112	98.5	95.5	100	98.8	99.2	100	100	100
Global	98.4	98.5	98.4	96.5	94.2	91.8	92.6	89.8
Average relative filter coefficients (\bar{F})								
Experimental	2.59	2.63	2.88	2.31	1.92	1.72	1.78	1.57
From adjustment of Eq. (25)	2.79	2.80	2.65	2.92	2.39	2.38	2.31	2.07
Calculated by Eq. (22)	2.68	2.73	2.78	2.94	2.96	2.97	2.99	2.68

^a $t = 60$ to 100 min; ^b $t = 125$ to 185 min; ^c $t = 245$ to 285 min; ^d $t = 60$ to 100 min; ^e $t = 115$ to 165 min; ^f $t = 175$ to 215 min; ^g $t = 225$ to 265 min; ^h $t = 270$ to 300 min;

It was verified from Table 4.4 that the efficiencies for the smaller particles size were higher if compared with the tendency of the model presented in the Eq. (4.25). This fact may be explained in several ways, but in this work is attributed to the particle collection form, where the superficial material from the glass filter of the isokinetic sampling was removed. So, the smaller particles can diffuse itself into the filter, and the removal has not an adequate reliability. Especially for the data of the run 4, one can observe an increase in the efficiency according to the particle size up to about $10 \mu\text{m}$. Further, it is possible to verify a decrease of the efficiency up to about $40 \mu\text{m}$ and, from this point on, there is a return to the increasing tendency. The best representation of this procedure for the estimation of \bar{F} value was obtained in the point 2.3 in the Table 4.4, presented in the Fig. 4.10.

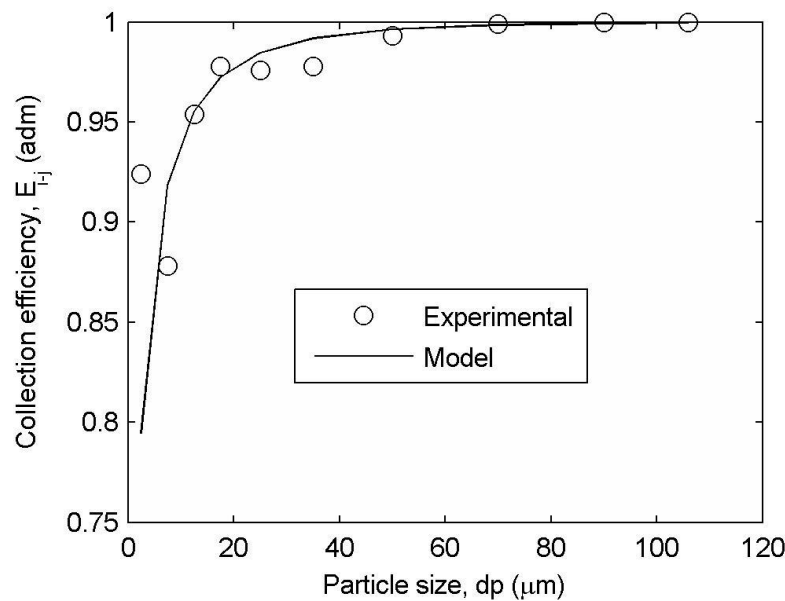


Fig. 4.10: Total collection efficiency according to particle size of the run 3.

For other works it is recommended the analysis of the effluent vs. influent particle size distribution to evaluate what is the most adequate initial total collection efficiency correlation to be used (in view of the different models available in the literature for porous media description and for efficiency of individual collectors) and the assumption of the uniform particle deposition hypothesis.

4.1.6 Conclusions

The performance of a cross-flow intermittent moving granular bed filter was evaluated in different experimental conditions with the use of air at room temperature. It was obtained total collection efficiencies that varied from 82.0 to 99.8%. The macroscopic description (based on the assumption of uniform particle deposition) allowed to obtain the average relative filter coefficient and the average pressure drop ratio. These characteristic parameters of the filtration were correlated with the average mass specific deposit. An estimation of the initial total collection efficiency considered the Happel's porous media model was only possible with the use of the correlation for efficiency of individual collectors proposed by Jung *et al.* [15] with adhesion probability correlation of Yoshida and Tien [20]. The initial pressure drop of the system was successfully experimentally adjusted with the generalized Ergun equation (McDonald equation). For the relative pressure drop ratio, the correlation proposed by Ives ([25] *apud* [16]), results in the best adjustment. For the relative average filter coefficient, it was proposed a modified model from the Ives ([25] *apud* [16]) correlation. For both characteristic filtration performance parameters was observed a stronger dependence on the particle used (*i.e.* the porosity of the deposit, a combination of the particles size and/or morphology). For one type of dust material, one could verify a mixed behavior of the filter ability to collect particles: first, there is an improvement with increase of the specific deposit until a maximum value (26.6 kg m^{-3}) is reached and followed by a decrease. The models were used with reasonable successful for the simulation of the filter performance in the

experimental runs. When a partial renewal of the granular material during the operation time was done, the models presented good results and could be applied to predict the intermittent operation. From the efficiency results for different particle size ranges, it has been shown great efficiencies for the particles with small size. Nonetheless, the results do not have an adequate reliability. From an analysis of the inlet and outlet size distributions, one may verify that it could be used for evaluation of what is the most adequate initial collection efficiency correlation to be used.

Acknowledgements:

The authors are very grateful to “*Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior*” (CAPES) and “*Rede Carvão*” of “*Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico*” (CNPq) for the financial support; to Prof. Paulo Smith Schneider by providing the physical space for the apparatus installations; and to mechanical technician João Batista da Rosa for their support on the experiments execution.

4.1.7 References

- [1] S.C. Saxena, R.F. Henry, W.F. Podolski, Particulate removal from high-temperature, high-pressure combustion gases, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 11 (1985) 193-251.
- [2] J.R. Coury, K.V. Thambimuthu, R. Clift, Capture and rebound of dust in granular bed gas filters, *Powder Technol.*, 50 (1987) 253-265.
- [3] D. Stanghelle, T. Slungaard, O.K. Sonju, Granular bed filtration of high temperature biomass gasification gas, *J. Hazard. Mater.*, 144 (2007) 668-672.
- [4] G. Xiao, X. Wang, J. Zhang, M. Ni, X. Gao, Z. Luo, K. Cen, Granular bed filter: A promising technology for hot gas clean-up, *Powder Technol.*, 244 (2013) 93-99.
- [5] C.-S. Chou, S.-H. Chen, Moving granular filter bed of quartz sand with louvered-walls and flow-corrective inserts, *Powder Technol.*, 172 (2007) 41-49.
- [6] J. Zhao, J. Huang, J. Wu, Y. Fang, Y. Wang, Modeling and optimization of the moving granular bed for combined hot gas desulfurization and dust removal, *Powder Technol.*, 180 (2008) 2-8.
- [7] Y.-S. Chen, S.-S. Hsiau, S.-C. Lai, Y.-P. Chyou, H.-Y. Li, C.-J. Hsu, Filtration of dust particulates with a moving granular bed filter, *J. Hazard. Mater.*, 171 (2009) 987-994.
- [8] J.-C. Bai, S.-Y. Wu, A.-S. Lee, C.-Y. Chu, Filtration of dust in a circulating granular bed filter with conical louver plates (CGBF-CLPs), *J. Hazard. Mater.*, 142 (2007) 324-331.
- [9] J. Smid, S.S. Hsiau, C.Y. Peng, H.T. Lee, Granular moving bed filters and adsorbers (GM-BF/A) - patent review: 1970-2000, *Advanced Powder Technol.*, 16 (2005) 301-345.

- [10] R.C. Brown, H. Shi, G. Colver, S.-C. Soo, Similitude study of a moving bed granular filter, *Powder Technol.*, 138 (2003) 201-210.
- [11] I.A. El-Hedok, L. Whitmer, R.C. Brown, The influence of granular flow rate on the performance of a moving bed granular filter, *Powder Technol.*, 214 (2011) 69-76.
- [12] C.B. Martins, Filtro granulado para gases, in: INPI, Patent Application Number: PI 0901853-0 A2, Brasil, 2009.
- [13] C.-J. Hsu, S.-S. Hsiau, Y.-S. Chen, J. Smid, Investigation of the gas inlet velocity distribution in a fixed granular bed filter, *Advanced Powder Technol.*, 21 (2010) 614-622.
- [14] Y.-S. Chen, S.-S. Hsiau, H.-Y. Lee, Y.-P. Chyou, Filtration of dust particulates using a new filter system with louvers and sublouvers, *Fuel*, 99 (2012) 118-128.
- [15] Y. Jung, S.A. Walata, C. Tien, Experimental Determination of the Initial Collection Efficiency of Granular Beds in the Inertial-Impaction-Dominated Region, *Aerosol Sci. Technol.*, 11 (1989) 168-182.
- [16] C. Tien, B.V. Ramarao, *Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols*, Second Edition ed., Elsevier/Butterworths, 2007.
- [17] S.A. Walata, T. Takahashi, C. Tien, Effect of Particle Deposition on Granular Aerosol Filtration: A Comparative Study of Methods in Evaluating and Interpreting Experimental Data, *Aerosol Sci. Technol.*, 5 (1986) 23-37.
- [18] Y.-I. Chang, W.-Y. Cheng, I.C. Wang, New correlation equations for predicting the initial collection efficiency of aerosols in granular media, *Sep. Purif. Technol.*, 72 (2010) 366-379.
- [19] S.G. Jennings, The mean free path in air, *J. Aerosol Sci.*, 19 (1988) 159-166.
- [20] H. Yoshida, C. Tien, A new correlation of the initial collection efficiency of granular aerosol filtration, *AIChE J.*, 31 (1985) 1752-1754.
- [21] I.F. Macdonald, M.S. El-Sayed, K. Mow, F.A.L. Dullien, Flow through Porous Media-the Ergun Equation Revisited, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18 (1979) 199-208.
- [22] C. Tien, B.V. Ramarao, Can filter cake porosity be estimated based on the Kozeny-Carman equation?, *Powder Technol.*, 237 (2013) 233-240.
- [23] W. Sutherland, LII. The viscosity of gases and molecular force, *Philosophical Magazine Series 5*, 36 (1893) 507-531.

[24] T. Coleman, Y. Li, An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds, *SIAM J. Optimiz.*, 6 (1996) 418-445.

[25] K.J. Ives, Theory of Filtration, in: *International Water Supply Congress and Exhibition*, Special subject No. 7, Viena, 1969.

[26] D.M. Mints, Modern Theory of Filtration, in: *International Water Supply Congress*, Special report No. 10, Barcelona, 1966.

[27] A.A. Mehter, R.M. Turian, C. Tien, Filtration in Deep Beds of Granular Activated Carbon, in, *Syracuse University*, 1970.

4.2 Utilização do filtro granular para remoção do particulado presente no gás de gaseificação

Tendo em vista uma possível utilização do filtro granular de leito móvel intermitente para testes em altas temperaturas na saída do gaseificador piloto, neste item são apresentadas simulações do comportamento do processo de filtração. Foram utilizados os dados obtidos na saída do gaseificador, apresentados na Tabela 4.5. A concentração utilizada diz respeito à soma entre particulado e alcatrão, apesar de não se dispor de informações seguras acerca do comportamento do alcatrão durante o processo de filtração granular. Entretanto, para fins de projeto de um sistema de filtração granular a ser testado em elevadas temperaturas, esta consideração pode evitar um possível sub-dimensionamento.

Tabela 4.5: Características do gás efluente do gaseificador.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Valor
Massa molar média do gás	\overline{MM}_G	g/mol	28.98 ^a
Temperatura do gás	T_G	°C	925 ^a
Diâmetro médio de Sauter das partículas	d_p	µm	1,03 ^a
Pressão do gás	P	atm	1
Concentração de material particulado + alcatrão	C	mg/Nm ³	681 ^b + 909 ^a
Vazão mássica de resíduo processada	$\dot{m}_F(1 - X_{H_2O}^F)$	kg, bs/h	40,2 ^a
Produtividade de gás	Y	Nm ³ /kg, bs	2,65 ^c

^a média entre as coletas 1 e 2, da corrida experimental 1; ^b valor obtido na primeira coleta da corrida experimental 1; ^c valor obtido na segunda coleta da corrida experimental 1; bs – base seca.

Foram utilizados os modelos de queda de pressão relativa (G) e o coeficiente relativo do filtro (F) dados pelas equações (4.21) e (4.22), respectivamente. Na utilização destes

modelos, foram considerados os parâmetros obtidos para as partículas de microesferas de vidro (com diâmetro médio de Sauter 16,84 μm). Ressalta-se que, mesmo as partículas tendo tamanhos diferentes, os efeitos de redução do diâmetro médio são incorporados nos dados de eficiência inicial de coleta (E_0), ou seja, a utilização de um modelo adequado para estimação de E_0 é de fundamental importância. Desta forma, os possíveis erros nas simulações realizadas, podem estar relacionados ou às diferenças morfológicas entre as partículas ou na utilização de um modelo inadequado para predição de E_0 .

O material granular considerado nas simulações foi o mesmo utilizado nos experimentos, ou seja, esferas de vidro ($d_g = 1,873 \text{ mm}$ e $\varepsilon = 0,372$). Os modelos utilizados nestas simulações foram os mesmos apresentados no item 4.1.3.

Foram variados diversos parâmetros de projeto, como a profundidade do leito (L), fração de material granular substituída ao longo da operação (z_r/L), velocidade superficial (u_s) e critérios para renovação parcial das partículas do leito (valores máximos para $\bar{\sigma}_m$ e ΔP).

Na Figura 4.11 são apresentadas as dinâmicas das variáveis envolvidas no processo de filtração. As condições operacionais empregadas na obtenção destes comportamentos estão resumidas na Tabela 4.6. As quedas bruscas observadas nos gráficos das Figura 4.11 (a) e (b), dizem respeito a situações onde é realizada uma renovação parcial do material granular no leito.

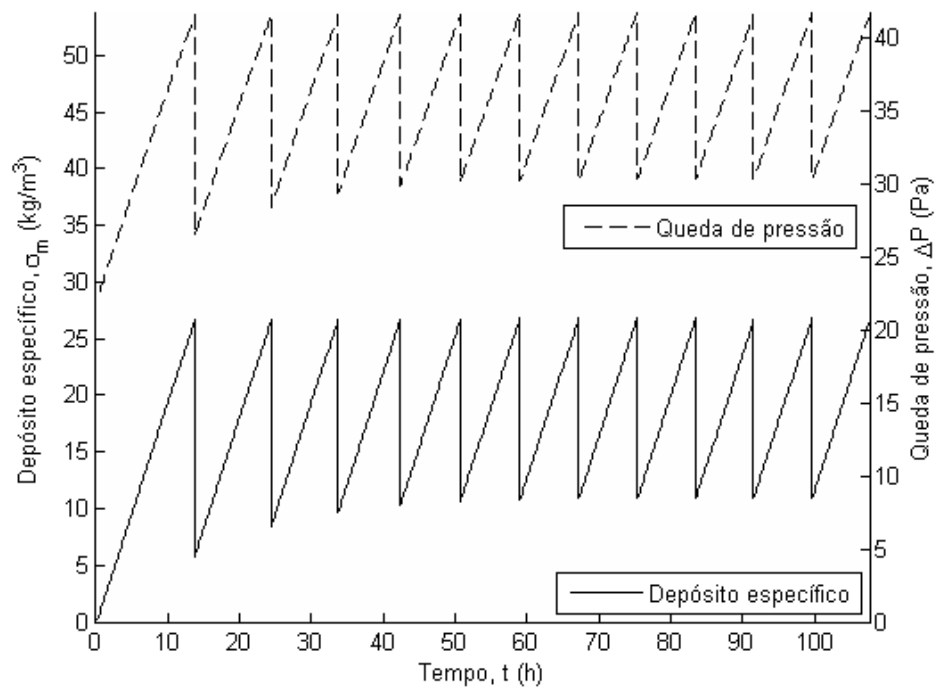
Tabela 4.6: Condições operacionais.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Valor
Profundidade do leito	L	m	0,10
Velocidade superficial	u_s	m/s	0,15
Fração de leito renovada	z_r/L	-	0,30
Área do filtro	A	m^2	0,866
Critérios para renovação parcial do material granular do leito			
Queda de pressão máxima	ΔP	Pa	150
Depósito específico máximo	$\bar{\sigma}_m$	kg/m^3	26,6

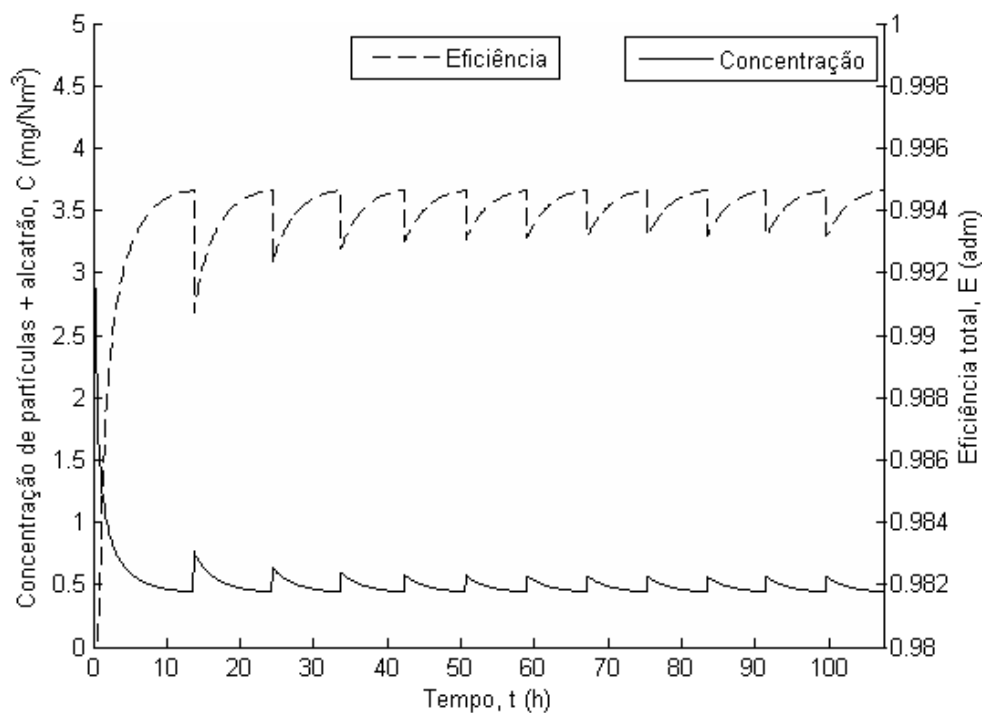
Pode-se observar na Figura 4.11 (a) que, partindo com material granular novo, o depósito específico aumenta com o passar do tempo, até atingir o teto pré-definido, sem que a queda de pressão atinja os patamares considerados máximos. Com isto, há uma renovação parcial do material granular (30%), que faz com que o depósito específico diminua. Novamente, com o passar do tempo o depósito de partículas e a queda de pressão tornam a aumentar. A operação segue a mesma tendência com sucessivas renovações do leito. Entretanto, pode-se observar que o depósito específico imediatamente após as renovações parciais do leito apresentam tendência de aumento, até que ocorre a saturação do leito e o

mesmo deve ser completamente substituído. Entretanto, no intervalo de tempo de operação apresentado na Figura 4.11, este comportamento não foi percebido. O intervalo de tempo apresentado corresponde a 5 dias de operação ininterrupta, onde foi preciso, com as condições aqui apresentadas, 12 renovações parciais do leito.

A eficiência de remoção de partículas, como pode ser observado na Figura 4.11 (b), aumenta até ~10 h de operação, tempo a partir do qual há a tendência de permanecer em patamares acima de 99 %. As remoções parciais de material granular promovem uma pequena diminuição da eficiência. A concentração de particulado mais alcatrão no efluente do sistema, na maior parte da operação, permanece com valores abaixo de $1,0 \text{ mg/Nm}^3$. Estes valores de concentração de material particulado e/ou alcatrão, habilitam o gás resultante deste processo a ser empregado em motores de combustão interna e turbinas à gás.



(a)



(b)

Figura 4.11: Variáveis do processo de filtração granular ao longo do tempo de operação: (a) depósito específico e queda de pressão; (b) eficiência de filtração e concentração no efluente.

Capítulo 5

Aproveitamento das cinzas

Neste capítulo é apresentada uma alternativa para a recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro. Trata-se da produção de ligas metálicas ferrocromo utilizando como matéria-prima as referidas cinzas. O capítulo inicia-se com uma breve introdução (5.1), seguido por um estudo acerca da redução do óxido de cromo presente nas cinzas com uso de alumínio como redutor. Este assunto é apresentado na forma de um artigo intitulado “*Aluminothermic reduction of Cr₂O₃ contained in the ash of thermally treated leather waste*” (item 5.2). Neste estudo foram identificados elevados teores de fósforo nas ligas obtidas. Assim, a remoção de fósforo das cinzas por lixiviação ácida foi investigada. Este trabalho é apresentado na forma de um artigo intitulado “*Dephosphorization of chromium-rich ashes from thermally-treated leather waste for utilization in pyrometallurgical process*” (item 5.3). No final do capítulo, é proposto, a partir dos resultados obtidos, um processo para obtenção de ligas ferrocromo com qualidade adequada (item 5.4 - “Processo para a reciclagem do cromo contido nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro”).

5.1 Introdução

As cinzas geradas no processo de tratamento térmico de resíduos de couro são ricas em cromo, com teores na faixa de 50 a 62% em massa, expressos como óxido de cromo (VIEIRA, 2004, GODINHO, 2006, WENZEL, 2008). São resíduos classificados como Resíduos Classe I – perigosos, segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), pois podem ocorrer diversos problemas decorrentes de atividades envolvendo o uso e manipulação de compostos de cromo.

Os compostos de cromo, tais como os sais de cromo utilizados como curtentes, pigmentos, ligas metálicas, entre outros, são produzidos a partir do minério de cromo, a cromita. O mineral cromita é um óxido duplo de ferro e cromo (FeCr₂O₄), pertencente ao grupo dos espinélios que apresenta em sua composição de 40 à 50% de Cr₂O₃. Portanto, quanto ao teor de cromo, a cinza obtida do tratamento térmico de resíduos de couro é

comparável à cromita e apresenta-se como uma matéria-prima alternativa à utilização deste minério.

Considerando o tratamento térmico da totalidade dos resíduos sólidos gerados pelo setor do couro no estado do Rio Grande do Sul em 2003 (118 mil toneladas, de acordo com a FEPAM, 2002 e 2003), e considerando também que 50% dos resíduos Classe I são efetivamente de couro curtido ao cromo (PRESERVAR, 2000 apud VIEIRA, 2004) e que estes possuem 4% em massa (base seca) de Cr_2O_3 (HOINACKI, 1994), poder-se-ia obter cerca de 2,36 mil toneladas de Cr_2O_3 por ano, que corresponde à, aproximadamente, 1% do total de Cr_2O_3 beneficiado no país em 2005 (229,5 mil toneladas de Cr_2O_3 , segundo DNPM, 2006).

Desta forma a substituição parcial do minério de cromo pelas cinzas de resíduos de couro torna-se interessante do ponto de vista da sustentabilidade dos processos produtivos e, possivelmente, econômico, já que a disposição destes resíduos tem um elevado custo.

Este capítulo da tese de doutorado teve como objetivo propor um processo para utilização do óxido de cromo presente nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro para produção de liga metálica ferro-cromo.

Optou-se por investigar a produção de ligas ferro-cromo de baixo teor de carbono (alto valor agregado em relação às ligas de alto carbono) através do processo de redução aluminotérmica do cromo presente nas cinzas. O emprego do alumínio como redutor levou em conta, principalmente, a simplicidade do processo em relação às demais alternativas (redução com liga ferro-silício ou redução com carbono), que demandam equipamentos mais complexos e onerosos, apesar do elevado preço do alumínio. Alguns parâmetros experimentais do processo de redução do cromo presente no óxido Cr_2O_3 por alumínio foram investigados e modelados, de forma a otimizar o processo de redução aluminotérmica.

Além do processo de redução, verificou-se a necessidade de remover o fósforo presente na cinza, de forma a obter liga ferro-cromo com baixo teor de carbono (Fe-Cr-BC) com as características apropriadas para seu emprego na siderurgia. Neste assunto específico, parte dos resultados foi apresentada na dissertação de mestrado de autoria de Denizia Padilha (2011). A desfosforação foi realizada por meio da lixiviação das cinzas com ácido sulfúrico, onde alguns parâmetros foram investigados. Um modelo de superfície de resposta foi ajustado objetivando a otimização do processo.

5.2 Aluminothermic reduction of Cr_2O_3 contained in the ash of thermally treated leather waste

NOTA: Neste item foi reproduzido, na íntegra, artigo decorrente da pesquisa realizada e que foi publicado no periódico *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 30 No. 01, 2013.

Bruno M. Wenzel^{1,2,*}, Tomás H. Zimmer¹, Cesar S. Fernandez¹, Nilson R. Marcilio^{1,*},
Marcelo Godinho³

¹Laboratory of Waste Treatment (LPR), Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Eng. Luiz Englert str., s/n°, 90040-040, Porto Alegre – RS, Brazil

²Federal University of Fronteira Sul (UFFS), Major Antônio Cardoso str., 590, 97900-000, Cerro Largo – RS, Brazil

³Department of Chemical Engineering, University of Caxias do Sul (UCS), Francisco Getúlio Vargas str., 130, 95070-560, Caxias do Sul – RS, Brazil

*Corresponding authors. Tel.: +55 55 3359 3979. E-mail addresses: bruno.wenzel@uffs.edu.br (B.M. Wenzel); nilson@enq.ufrgs.br (N.R. Marcilio).

Abstract – In this study the viability of utilising ashes with high chromium oxide content, obtained by thermal treatment of footwear leather waste, in the production of low-carbon ferrochromium alloy (Fe-Cr-LC) by aluminothermic reduction was investigated. The following key-factors were selected for process modelling: the quantity of aluminium (Al) employed in the reaction, the iron amount added, the iron compound (Fe and/or Fe₂O₃) used, and the chromic acid addition. The process was investigated using a 2⁴ full factorial design where the percentage of Cr₂O₃ reduced was used as the response. Variance analysis was employed to determine the significant effects and to validate the obtained model. The model was useful for finding the optimal operating conditions, including the maximisation of chromium conversion and the gross margin. Both resulted in similar process conditions, with 76.8±12.3% of chromium being reduced to the metallic phase, and 1.65±0.52 USD (kg ash)⁻¹ as the gross margin. The qualities of some alloys obtained were investigated by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (SEM/EDS). The results showed that the main problem for these alloys in a standard specification was the P and S content, suggesting that a pre-treatment is required.

Keywords: footwear leather waste, chromium oxide, aluminothermic reduction, low-carbon ferrochromium, statistical experimental design, optimisation.

5.2.1 Introduction

According to Brazilian governmental institutions (State Foundation of Environmental Protection – FEPAM), 118 thousand tonnes/year of hazardous solid wastes are generated from the leather industries in Rio Grande do Sul State, corresponding to 62% of the total hazardous wastes produced in this State (FEPAM, 2003). This solid waste is hazardous because it contains trivalent chromium derived from the salts used in tannery. Chromium is considered to be very harmful for living cells, and may cause cancer (Langard, 1990; Tsou et al., 1997) and cell death (Blankenship et al., 1994). The majority of these wastes are disposed in landfills, and only about 3% are recycled (FEPAM, 2003). In specific environmental conditions, chromium (III) can be converted to chromium (VI) (Fathima et al., 2001; Milacic and Stupar, 1995), thus causing environmental impacts.

As an alternative to the actual practice, thermal treatment can be applied as a suitable technology to mitigate this problem, producing energy (waste-to-energy process) as a by-product from the heat which is generated in the combustion process. Recently, a semi-pilot unit (350kWth), projected by the Laboratory of Waste Treatment, was built to study leather residue gasification and combustion (described by Godinho et al. (2007; 2009; 2010)). The thermal capacity of this unit will be increased in the near future, reaching a higher level of energy recovery (600kWth).

About 5.8 wt% (dry basis) of the leather waste is composed of ash (Godinho et al., 2007). The ash resulting from this process contains 50-62 wt% of chromium oxide (Cr_2O_3) and hexavalent chromium (Cr^{+6}) less than 5 ppmw (Godinho, 2006; Godinho et al., 2007; Vieira, 2004; Wenzel, 2008), and might be utilised as a raw material, potentially replacing chromic ore (chromite). Some researchers approach the chromium (VI) route to obtain chromium compounds from ashes (Dettmer et al., 2010a; Dettmer et al., 2010b).

Low carbon ferrochromium alloy (Fe-Cr-LC) is an important input in the production of stainless steel. Chromium is one metal used as an alloying element in steel. Its use provides high corrosion resistance, by forming a thin oxide layer on the metal surface, called the passive layer, which protects against the action of the environment (Chiaverini, 2005). In this context, this study investigates the production of Fe-Cr-LC employing chromium-rich leather waste ashes via non-isothermal aluminothermic reduction.

The aluminothermic reduction process was patented primarily in Germany by Goldschmit, and was named the thermite reaction. Pure metals and ferro-alloys, including chromium, were commercially produced by variations of the original patent. The process is also being used to recover metals (Shibata et al., 2002). During the reaction, the temperature must exceed $2,100^\circ\text{C}$ to permit the adequate separation of the product metal and slag (Nelson, 1996). According to Nelson (1996), the energy balance of the process is a key factor that can lead to poor metal yield when energy is insufficient or can cause excessive fumes and explosions when too much energy is injected into the system. Therefore, new sources of raw material must be evaluated in small scale tests. The reaction of chromium oxide is highly exothermic ($\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = -272.8 \text{ kJ (mol Al)}^{-1}$), but is insufficient to be autothermic, requiring the input of additional energy. An autothermic process requires the addition of boosters or reactant preheating in some cases. One of the chemical boosters, also known as an exothermic reactant, is chromic acid (CrO_3). The aluminothermic reduction of CrO_3 ($\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = -548.5 \text{ kJ (mol Al)}^{-1}$) is indicated as an energy source and to initiate and sustain the aluminothermic process (Nelson, 1996). However, such compounds present the inconvenience of carcinogenic effects. Another compound that could be used is hematite (Fe_2O_3 ; $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = -851.4 \text{ kJ (mol Al)}^{-1}$) (Bodaghi et al., 2009).

The present study is conducted using an experimental design technique (full factorial design) with four independent variables (factors) across two levels. The simultaneous effects of Al amount, iron amount, the iron compound used (oxide or metal), and chromic acid addition were selected as factors to be investigated. The quantity of the reduction agent (Al) was tested in the range between stoichiometric levels and an excess of 30%, considering the

reactions that occur in the system. Chromic acid was used as a chemical booster, to provide additional energy to the system. Iron was used in two forms: metallic iron and iron III oxide. The oxide (hematite) is known to supply more energy to the reaction system (acting as booster), but consumes more Al. A representative model that involves these factors was validated, and optimal conditions were obtained. Due to the relatively high price of raw materials involved in this process, a simple economic optimisation was performed (gross margin maximisation). The alloy quality was investigated using scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Alloy samples obtained from two experimental conditions were used for comparison with the standard specifications of Fe-Cr-LC.

5.2.2 Experimental

Ash from leather wastes and other materials

The ash used in the experiments was collected in the gasification reactor of the pilot plant for leather waste thermal treatment (described by Godinho et al. (2010; 2007; 2009)). A representative ash sample was prepared through successive manual quarteations, and comminution in a ball mill until particle sizes of < 75µm were obtained.

X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) analysis was applied to quantify inorganic elements. In order to validate this method as compared to the artificial standard, chemical analysis of Cr₂O₃ was performed according to the standard D2807 (ASTM, 2009), and the resulting deviation was less than 1%. Carbon, hydrogen and nitrogen contents were determined by D5373 (ASTM, 2008), and presented as a sum of these elements (CHN). Table 5.1 summarises the results of chemical characterisation. According to Godinho et al. (2007), the hexavalent chromium content in the ash is less than 5 ppmw.

Table 5.1: Ash composition.

Compound/element	wt%
CHN	0.18
SiO ₂	9.96
Al ₂ O ₃	6.59
TiO ₂	8.41
Fe ₂ O ₃	2.31
CaO	4.43
CuO	0.06
P ₂ O ₅	2.58
Cr ₂ O ₃	62.29
K ₂ O	0.86
Cl	0.01
SO ₄	2.32
Total	100.00

X-ray powder diffraction analysis identified the crystalline phases present in the sample as eskolaite (Cr₂O₃), quartz and cristobalite (SiO₂), magnetite [(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe,Ti)₂O₄], and microcline (KAlSi₃O₈). The compound identification was performed by comparison with the database of the JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Society).

Besides the ash samples, the following materials were used to accomplish the experimental work: metallic aluminum (96% Al); metallic iron (99% Fe); iron (III) oxide (99% Fe₂O₃); chromic acid (98% CrO₃); alumina crucibles (99.7% Al₂O₃); potassium chlorate (99% KClO₃); and magnesium ribbon.

Experimental factors

Fifty grams of ash (diameter <75µm) were used in all runs. The geometry of crucibles (trunk cone 100/70/50mm – height/diameter) and the intimate mixture of the charges were also adopted in all experiments.

The factors investigated in this work were: the Al quantity employed in the reaction system (X1), the amount of iron added (X2), the iron compound used (Fe and/or Fe₂O₃) (X3),

and the chromic acid addition (X4). For correct parameterisation of studied factors, the methodology presented below was used.

Al quantity (X1) is expressed with an excess of the stoichiometric quantity necessary for the reduction of all of the reducible compounds in charge (according to the Ellingham diagram (Gaskell et al., 2001)), including the compounds presents in ash (Cr₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂ and CuO) and the inputs (CrO₃ and Fe₂O₃, when used). Equations (4.1) to (4.6) express all of the reactions that might occur in the reaction system.



The iron amount (X2) employed in the experiments was calculated by assuming a hypothetical situation in which all of the elements of reducible oxides (Equations (4.1) to (4.6)) are incorporated into the metallic phase. The iron amount factor is expressed as the chromium mass fraction in this hypothetical metallic alloy. Thus, an increase of the Cr mass fraction for this factor results in a decrease in iron utilisation in the experiment. The iron addition is necessary because a low-carbon ferrochromium specification, according to A101 (ASTM, 2004), present a chromium content up to 75 wt%. Utilisation of ash without previous purification, as in this study, is unfeasible for chromium metal production, since a lower content of impurities is needed for this purpose (A481; ASTM, 2005).

The factor associated with the iron compounds utilized (X3) (metallic iron and/or iron (III) oxide) is expressed as the mass fraction of Fe (metallic iron) added in relation with the total iron added. The utilisation of Fe₂O₃ as iron source in the system might be advantageous since it acts as a chemical booster, but there is a greater consumption of Al.

The addition of chromic acid (CrO₃) in the reaction system guarantees more energy liberation, as it is also a chemical booster. The factor associated with the quantity of chromic acid added (X4) is expressed as the mass% of CrO₃ used in relation to ash employed.

The equations that relate to the mass of raw materials used as a charge with experimental real factors, which have been previously defined, are presented in Equations (4.7) to (4.10). In these equations, m_i is the mass of the compound “i” ($i = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ or CrO_3) used in the experiment per unit of ash mass processed ((g of “i”) (g of ash)⁻¹), and X_i

are the factors studied in this work, expressed as real variables, according to the definitions above. Note that the raw material mass should take into account the purity of the compound of interest in the raw material used. In the case of the experiments of this study, purities have been showed in the section “Ash from leather wastes and other materials”. Hence, the numerical coefficients of Equations (4.7) to (4.10) are with respect to the molar mass of the compounds and metals, the ash composition (Table 5.1), the stoichiometric coefficients of the reactions, and the molecular formula of oxides.

$$m_{Al} = \frac{1}{X2} \left(1 + \frac{X1}{100} \right) \left\{ \left[\begin{array}{l} (2.61 \times 10^{-1} + 2.51 \times 10^{-3} X4) X3 + \\ 6.60 \times 10^{-2} + 2.89 \times 10^{-3} X4 \end{array} \right] X2 + \right. \\ \left. + (2.06 \times 10^1 + 2.51 \times 10^{-1} X4)(1 - X3) \right\} \quad (4.7)$$

$$m_{Fe} = \frac{X3}{X2} (4.26 \times 10^1 + 5.20 \times 10^{-1} X4 - 5.40 \times 10^{-1} X2 - 5.20 \times 10^{-3} X4 X2) \quad (4.8)$$

$$m_{Fe2O3} = \frac{1}{X2} (1 - X3) \left[\begin{array}{l} (7.72 \times 10^{-1} + 7.43 \times 10^{-3} X4) X2 + \\ (-6.09 \times 10^1 - 7.43 \times 10^{-1} X4) \end{array} \right] \quad (4.9)$$

$$m_{CrO3} = \frac{X4}{100} \quad (4.10)$$

Experimental procedure and apparatus

The experimental apparatus was composed of an alumina crucible wrapped with a thermal insulator (lime). The reaction charge, which comprised of 50g of ash along with Al, the metallic iron and/or iron (III) oxide, and chromic acid as appropriate, was thoroughly mixed and deposited in a crucible. The amount of raw materials employed was obtained from the factor values, which were defined according to each experimental run. An ignitor was prepared, which was a mixture of potassium chlorate and Al agglutinated with glue, and then coupled with magnesium ribbon to initiate the reaction. A similar experimental apparatus was employed by Venugopalan and Sathiyamoorthy (2006).

When the apparatus was assembled, the ignitor was placed in the surface of the reaction charge and the magnesium ribbon burned. This burning provided the energy for the activation of the ignitor reaction which, in turn, released the necessary energy for the aluminothermic reduction reaction activation. After this was triggered, the reaction was only completed when all of the Al had been oxidised.

Since the reaction is highly exothermic and the adiabatic system was adopted (i.e. a non-isothermal reaction), the molten product formed during the reaction provided the phase separation, which was basically slag and metal (alloy). After the system had cooled, these two phases were manually separated, weighed and stored. The Cr_2O_3 remaining in the slag phase was analysed for conversion determinations.

Response variable and analytical methods

The response variable, or chromium conversion (Y), was obtained from determinations of the Cr₂O₃ concentration in the slag phase, and the slag mass value. The slag mass was determined by the total mass balance, which is the difference of the initial charge mass and the alloy and volatilised masses. From the definition of conversion and the application of a mass balance for chromium, the conversion was calculated according to Equation (4.11), where x_{Cr}^{slag} is the mass fraction of Cr in the slag phase (measured in each run, according to the procedure described below); m_{slag} is the mass of slag (measured in each run); x_{Cr}^{ash} is the mass fraction of Cr in the ash raw material (0.4262, according with characterisation); and m_{ash} is the mass of ash employed in the experiments (50g).

$$Y = 100 \left(1 - \frac{x_{Cr}^{slag} m_{slag}}{x_{Cr}^{ash} m_{ash}} \right) \quad (4.11)$$

For the determination of the chromium mass fraction (x_{Cr}^{slag}), the slag phase was comminuted in a planetary ball mill. A sample of slag with a diameter < 75µm was fused with lithium tetraborate (Li₂B₄O₇) in a graphite crucible at 1,000°C, followed by a final dissolution of the melt in dilute hydrochloric acid (HCl) according to standard practice E886 (ASTM, 1994). The solution was analysed for chromium using graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GF-AAS).

In order to investigate the quality of the Fe-Cr-LC alloy obtained in the experiments, samples of some runs were examined by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The analyses were carried out on a JEOL JSM 5800, and 20kV of accelerating voltage was employed in the SEM. Microstructural investigation examined the different regions of the particles, while the EDS microprobe mapped the chemical elements and performed punctual chemical analyses.

Design of experiments and statistical analysis

In this study a 2⁴ full factorial experimental design was applied, with the addition of centre points (Montgomery, 2009). The factorial design was applied to determine the influence of the operational conditions on the aluminothermic reduction process, and has been previously used in various studies (Ferreira et al., 2004; Nahui et al., 2008; Venugopalan and Sathiyamoorthy, 2006; Wenzel et al., 2010). The levels of the four factors (described in the “Experimental factors” section) are shown in Table 5.2.

Table 5.2: Real variables values of factors and respective levels in codified form.

Factor	Unit	Symbol	Levels		
			-1	0	+1
Excess of Al	wt% in relation to stoichiometric amount	X1	0	15	30
Iron quantity	wt% of Cr in hypothetical alloy	X2	70	60	50
Iron compound used	(g of Fe ⁰) [g of Fe total (from Fe ⁰ and Fe ₂ O ₃)] ⁻¹	X3	0	0.5	1
Chromic acid addition	wt% in relation to ash mass	X4	0	5	10

Nineteen experiments were performed ($2^4=16$, with more repetitions of the “16th” run, and two for the central point). The duplicate experiments were carried out for the estimation of experimental errors (experimental variance) with two degrees of freedom.

The analysis of variance (ANOVA) was applied to determine: 1) the significance of the main and interaction effects on the response; 2) the second order curvature in the response; 3) the adequacy of the models; and 4) model comparison.

Optimisation problems

Two optimisation problems were encountered for the proposed process. Firstly, the maximisation of the conversion model obtained for description of system, and secondly, in view of the relative high price of the raw materials involved in the process, a simple economical analysis was performed through gross margin optimisation.

In the gross margin optimisation problem, the objective function to be maximised is represented by Equation (4.12), where GM is a gross margin, expressed in USD (kg ash)⁻¹; Y_{mod} is the model obtained for the chromium conversion (a function of the variables selected in this study), expressed in %; p_i ($i = \text{Fe-Cr, Fe}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3, \text{Al}$ and Fe) is the price of compound/product “i” (for raw materials, this is obtained from the raw material cost divided by the purity of the compound of interest); m_j ($j = \text{Fe, Fe}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3$ and Al) is the mass of compound “j” employed as a raw material in the process (calculated by Equations (4.7) to (4.10)); m_R is the mass of the reducible compounds in the charge (mass of the hypothetical alloy minus the mass of the metallic iron added) and can be calculated by Equation (4.13).

$$GM = \left(m_R \frac{Y_{mod}}{100} + m_{Fe} \right) P_{Fe-Cr} - (m_{Fe_2O_3} P_{Fe_2O_3} + m_{CrO_3} P_{CrO_3} + m_{Al} P_{Al} + m_{Fe} P_{Fe}) \quad (4.12)$$

$$m_R = \frac{1}{X2} \left\{ \begin{aligned} & \left[(5.40 \times 10^{-1} + 5.20 \times 10^{-3} X4) X3 - \right] X2 \\ & \left[3.30 \times 10^{-10} - 4.00 \times 10^{-12} X4 \right] \\ & + (4.26 \times 10^1 + 5.20 \times 10^{-1} X4)(1 - X3) \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

In the formulation of the gross margin objective function the following hypotheses were assumed: 1) all reducible compounds in the charge are converted to a metallic form with the same conversion obtained for chromium (Y_{mod}); 2) all iron compounds in the iron ore employed as a raw material are Fe₂O₃ (see Tabela 5.3); 3) the price of ferrochromium alloy is constant, independent of the composition; 4) the alloy produced has the specification required for Fe-Cr-LC. Tabela 5.3 shows the raw material prices (IndexMundi, 2010; MetalPrice, 2010) adopted in the gross margin problem.

Tabela 5.3: Prices and specification of raw materials used in gross margin optimization.

Raw material	Price (USD kg ⁻¹)	Purity/composition	Reference
Ash	0.00	See Table 1	-
Aluminum	2.34	96% of Al	(IndexMundi, 2010)
Iron ore	0.18	68% Fe (97% Fe ₂ O ₃)	(IndexMundi, 2010)
Chromic acid	2.30	98% CrO ₃	^a
Metallic iron	0.235	96% Fe	(MetalPrice, 2010)
Low-carbon ferrochromium	4.96	65-60% Cr; 0.15% max carbon	(MetalPrice, 2010)

^a mean of prices from various Brazilian importers.

For maximisation of these two non-linear problems with constraints (experimental domain), the Sequential Quadratic Programming (SQP) method described by Fletcher and Leyffer (2002) and Wilson (1963) was utilised. The BFGS method (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) is used for evaluation of the Hessian matrix.

5.2.3 Results and discussion

Factorial design

Table 5.4 shown the results obtained for the experiments using the 2^4 full factorial design. The factor notations presented in Table 5.2 were maintained. The results obtained in the experimental domain presented large variations on conversion in different factor combinations, until reaching 75.6%. Figure 5.1 shows a photograph of a typical alloy obtained in the experiments.

Table 5.4: Experiments of 2^4 factorial design with central points.

Run	X ₁ ^a	X ₂ ^b	X ₃ ^c	X ₄ ^d	Y ^e
1	30 (+1)	50 (+1)	1 (+1)	10 (+1)	0.0
2	0 (-1)	50 (+1)	1 (+1)	10 (+1)	0.0
3	30 (+1)	70 (-1)	1 (+1)	10 (+1)	3.5
4	0 (-1)	70 (-1)	1 (+1)	10 (+1)	36.9
5	30 (+1)	50 (+1)	0 (-1)	10 (+1)	60.2
6	0 (-1)	50 (+1)	0 (-1)	10 (+1)	32.8
7	30 (+1)	70 (-1)	0 (-1)	10 (+1)	21.9
8	0 (-1)	70 (-1)	0 (-1)	10 (+1)	38.2
9	30 (+1)	50 (+1)	1 (+1)	0 (-1)	16.0
10	0 (-1)	50 (+1)	1 (+1)	0 (-1)	46.8
11	30 (+1)	70 (-1)	1 (+1)	0 (-1)	44.1
12	0 (-1)	70 (-1)	1 (+1)	0 (-1)	0.0
13	30 (+1)	50 (+1)	0 (-1)	0 (-1)	75.6
14	0 (-1)	50 (+1)	0 (-1)	0 (-1)	27.2
15	30 (+1)	70 (-1)	0 (-1)	0 (-1)	0.3
16	0 (-1)	70 (-1)	0 (-1)	0 (-1)	44.9
17	15 (0)	60 (0)	0.5 (0)	5 (0)	37.6
					43.0
					37.4

^a Al quantities: real (excess% of stoichiometric amount) and coded factor (in parentheses);

^b iron quantity: real (wt% of Cr in hypothetical alloy) and coded factor (in parentheses); ^c

iron compound: real (metallic Fe mass fraction added) and coded factor (in parentheses); ^d

CrO₃ addition: real (wt% in respect to ash used) and coded factor (in parentheses); ^e

experimental chromium conversion to metallic form (wt%).



Figure 5.1: Photograph of a typical alloy obtained in the experiments.

Table 5.5 shows the variance analysis applied for determination of the significance of factors and the factor interaction effects, and the presence of quadratic curvature (i.e. the second-order model). The experimental variance (experimental error presented in Table 5.5) was considered uniform among non-correlated experiments, and its value was obtained on the basis of two replicates performed under two experimental conditions: the 16th and 17th runs (the central point of the experimental region) (see Table 5.4). The experimental 95% confidence interval was calculated as ± 15.7 and $\pm 12.0\%$ for the 16th and 17th runs, respectively. To test the factors and the factor interaction effects, the variance associated with experimental error was compared with the variance associated with the change of factor level or factor interactions by computation of an F-value (see Table 5.5). The p-value (the probability of obtaining a true null hypothesis) was computed using the Fisher distribution. Note: the null hypothesis considers that the experimental variance is comparable to the variance associated with a change of factor levels or factor interactions. Therefore, assuming a significance level of 0.05 (95% confidence level), the following effects and interactions were considered significant: X_3 , X_1X_2 , X_2X_3 , X_2X_4 , $X_1X_2X_3$, $X_1X_2X_3X_4$. This involves all of the factors that were investigated.

Table 5.5: Analysis of variance (ANOVA) for effects of full factorial design and quadratic curvature.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	F-value	p-value	Decision ^a
X1	0.2	1	0.0071	0.94	NS
X2	328	1	16	0.06	NS
X3	1409	1	67	0.01	S
X4	208	1	9.8	0.09	NS
X1X2	524	1	25	0.04	S
X1X3	93.4	1	4.4	0.17	NS
X1X4	116	1	5.5	0.14	NS
X2X3	838.8	1	40	0.02	S
X2X4	478	1	23	0.04	S
X3X4	354	1	17	0.05	NS
X1X2X3	1904	1	90	0.01	S
X1X3X4	158	1	7.5	0.11	NS
X1X2X4	245	1	12	0.08	NS
X2X3X4	59.1	1	2.8	0.24	NS
X1X2X3X4	1481	1	70	0.01	S
Pure quadratic curvature	273	1	13	0.07	NS
Experimental error	42	2			

^a based on a 95% confidence level (significance level, $\alpha=0.05$): S – significant; NS – non-significant.

Figure 5.2 shows the Pareto chart of effects for the 2^4 full factorial design. The vertical line corresponds to a 95% confidence level (p-value = 0.05) above which the effects are significant. The most pronounced effect is the interaction of X1, X2 and X3 with negative values.

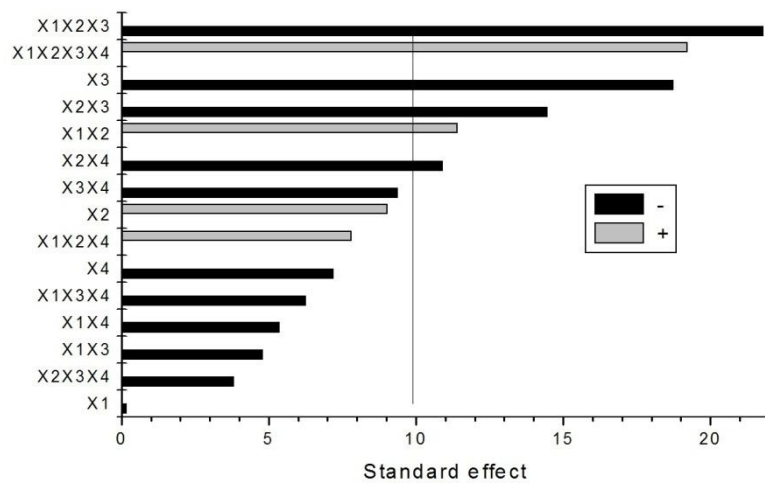


Figure 5.2: Pareto chart of standardised effects for a 2⁴ full factorial design.

Experimental variance was also compared with the variance of the pure quadratic curvature, which was calculated from the central point experiments, according to other studies (Fernández et al., 2010; Gómez and Callao, 2008; Montgomery, 2009). Table 5.5 shows no evidence of a second-order curvature (considering a 95% confidence level).

Response surface model

From the results of the second-order curvature test presented in Table 5.5, it could be concluded that a second-order model is no more adequate for response predictions than a first-order model. From this observation, the final validation of response surface (first-order model) was performed by variance analysis. Three models were selected for this analysis: Model 1, comprising all effects and effect interactions; Model 2, including only the significant effects (as in Table 5.5); and Model 3, with all significant effects, except the effect of the highest order (X1X2X3X4). In Table 5.6 the adequacy of models and model comparison are presented. Experimental variance was compared with variance associated with the model. All models proposed are appropriate (according to variance analysis) since the null hypothesis (the variance of a model is equal to the experimental variance) cannot be rejected assuming a 95% confidence level. Additionally, the model prediction quality was measured by calculation of the coefficient of determination and the adjusted coefficient of determination. Both had increasing values with an increase in the number of parameters included in the model.

The decision of which model was more appropriate to predict the response was made from the results of the F-test for model comparison (see Table 5.6). The variability between models was compared to the variance of a model with more parameters. From Model 2 and Model 1 comparison, it was concluded that Model 1 is not significantly better than Model 2 (the null hypothesis stated that the variability between models is equal to the variability of Model 1, and this cannot be rejected), although there was a decrease of the adjusted coefficient of determination value. In contrast, a comparison of Model 3 with Model 2 showed that the null hypothesis is rejected. In this sense, Model 2 is significantly more appropriate than Model 3.

Table 5.6: Variance analysis of the models.

Groups		Variability between groups		Variability within group "B"		F-test		Model prediction quality		Decision ^a
A	B	Sum of squares	Degrees of freedom	Sum of squares	Degrees of freedom	F-value	p-value	R ²	R _{Adj} ²	
Model 1	Experimental	145	1	42	2	6.8	0.12	0.983	0.722	S
Model 2	Experimental	1.71x10 ³	10	42	2	8.1	0.12	0.795	0.673	S
Model 3	Experimental	3.19x10 ³	11	42	2	14	0.07	0.618	0.444	S
Model 2	Model 1	1.56x10 ³	9	145	1	1.20	0.615			Model 2
Model 3	Model 2	1.48x10 ³	1	1.71x10 ³	10	8.68	0.015			Model 2

^a based on a 95% confidence level (significance level, $\alpha=0.05$); S – significant, Model 2 – model 1 is not significantly better than model 2 or model 2 is significantly better than model 3.

In view of the conclusion obtained in Table 5.6, Model 2 was used for the subsequent problem interpretation. Equation (4.14) represents this model. The parameters are shown with 95% confidence intervals calculated by the t-test. The variance obtained in the main diagonal of the parameter-covariance matrix was utilised for this variability estimation.

$$Y_{\text{mod}} = (28.5 \pm 2.5) - (9.38 \pm 2.56)X_3 + (5.72 \pm 2.56)X_1X_2 - (7.24 \pm 2.56)X_2X_3 + (4.14)$$

$$- (5.47 \pm 2.56)X_2X_4 - (10.91 \pm 2.56)X_1X_2X_3 + (9.62 \pm 2.56)X_1X_2X_3X_4$$

The computation of an error-prediction covariance matrix allowed for the estimation of variance for the predicted values of conversion obtained by the model adopted. The t-test applied resulted in a 95% confidence interval of $\pm 12.3\%$ for values predicted by the model in the experimental region, which was the maximum confidence interval obtained in this study. Figure 5.3 shows the comparison of chromium conversion results obtained in the experiments with the values predicted by the model (Equation (4.14)).

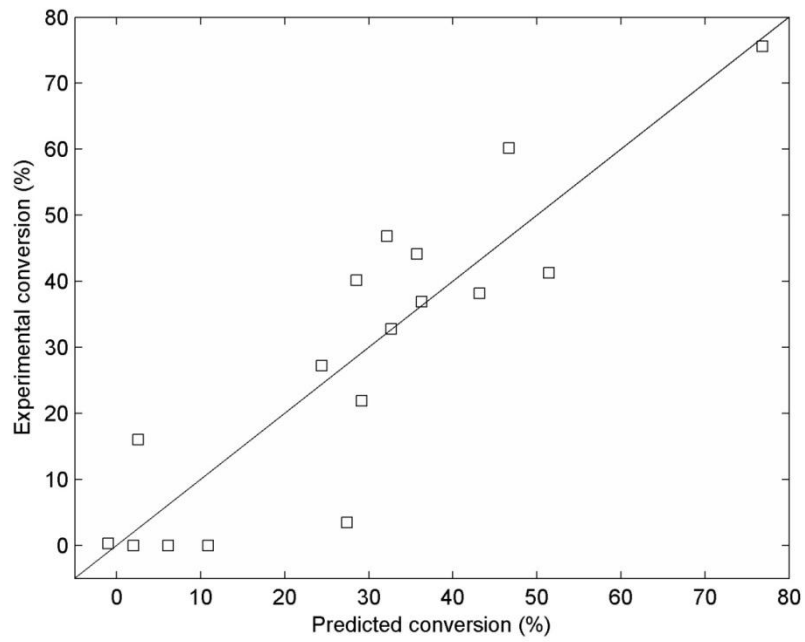
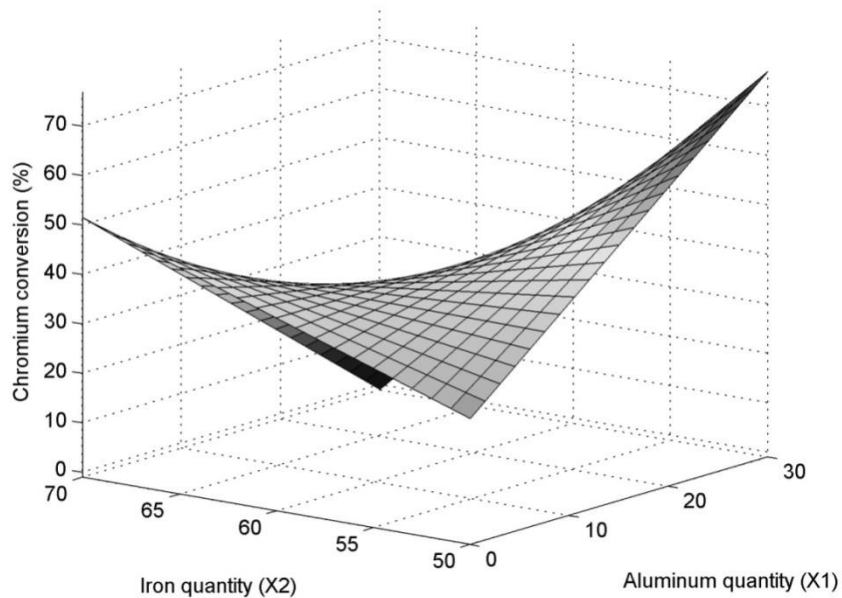
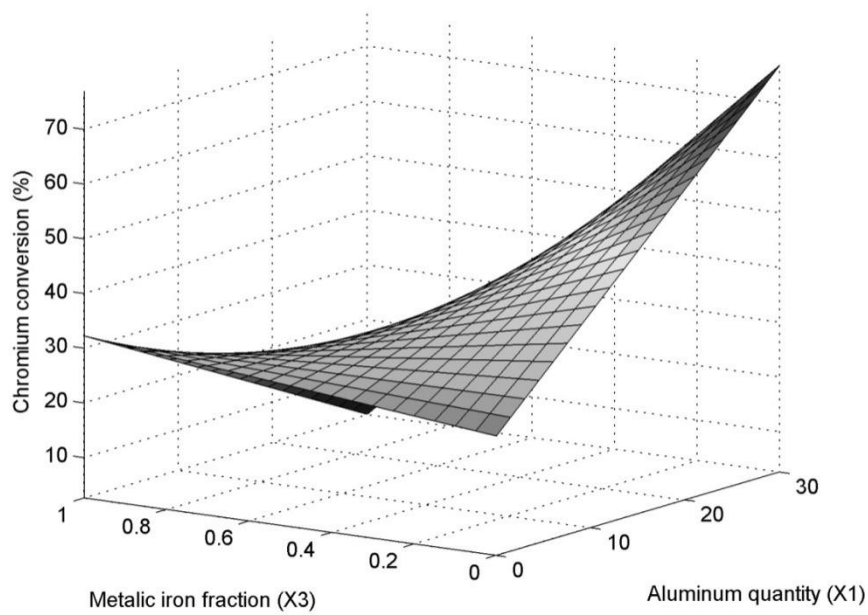


Figure 5.3: Comparison of the measured conversions results and the predicted results calculated using the proposed model.

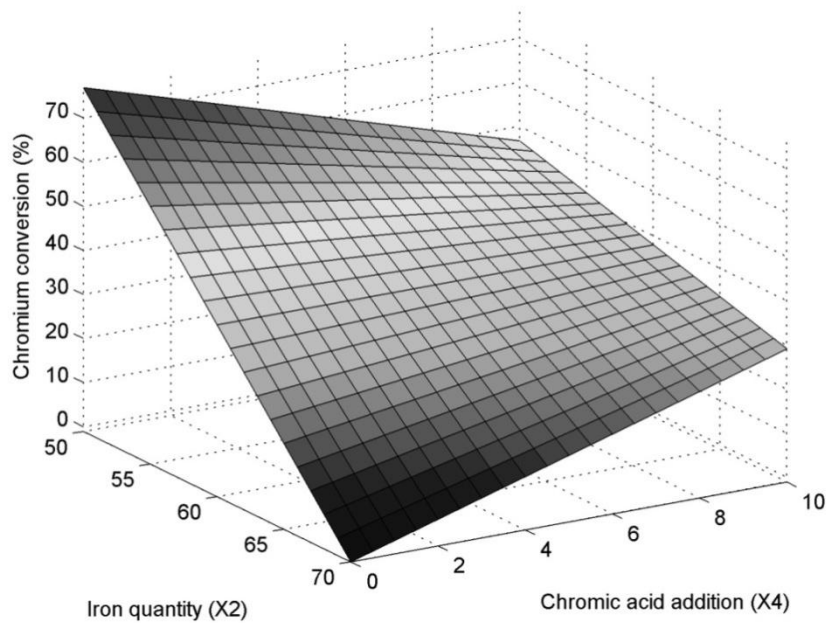
Figure 5.4 shows some response surfaces of chromium conversion in the system as a function of real variables, using Equation (4.14).



(a)



(b)



(c)

Figure 5.4: Chromium conversion response surfaces as a function of: (a) Al amount and iron quantity, using Fe_2O_3 as iron font (metallic iron mass fraction = 0) and no chromic acid addition; (b) Al amount and metallic iron mass fraction, for maximum iron addition (50 wt% of chromium in hypothetical alloy) and no chromic acid addition; (c) iron quantity and chromic acid addition, for maximum Al utilisation and Fe_2O_3 as the iron font.

The observation of Figure 5.4 (a) indicates that, in the case of minimal addition of iron ($X_2 = 70\text{wt\%}$ of chromium in hypothetical alloy) in the system, when there is no utilisation of chromic acid and Fe_2O_3 as an iron font, the increase of Al amount causes a decrease in

chromium conversion from ~50% to ~0%. In this case, with the increase in the mass of Al, there is an increase of the total mass of the system and the thermal inertia of the reaction mixture is increased. Thus, the probable cause of this phenomenon is related to the insufficient energy provided by the exothermic reaction of the ignitor, which has not been sufficient to achieve the temperatures required for startup of the reaction in all system. In the case of maximum iron addition ($X_2 = 50\text{wt\%}$ of chromium in hypothetical alloy), the increase of Al (X_1) tended to increase the chromium conversion until the maximal conversion in the system was obtained.

Figure 5.4 (b) shows the effects of the metallic iron mass fraction and Al quantities studied when the maximal quantity of iron is used and no chromic acid is added. For 30wt% excess of Al in relation to the stoichiometric amount, the utilisation of metallic iron causes a decrease in chromium conversion from the maximal value to ~3%. This effect is related to the energy liberation upon reduction of Fe_2O_3 by Al. However, the use of Fe_2O_3 causes a greater consumption of Al, which is the more expensive raw material.

In Figure 5.4 (c), the surface response for chromium conversion as a function of the iron quantity and chromic acid employed in the reaction shows that increases in the amount of chromic acid added resulted in different effects on the response evaluated, whereas in the maximal utilisation of Al only Fe_2O_3 is employed. When a minimal quantity of iron is used, the reaction energy of chromic acid reduction contributes to a better performance. In the maximal addition of iron (III) oxide, the use of chromic acid presented a reduction in conversion. This can be explained by considering the fact that the calculation of conversion is based on the amount of chromium present in the ash, but does not consider chromium added as CrO_3 (see Equation (4.11)). Considering two systems with equal global chromium reduction percentage (considering Cr from ash and chromic acid), the chromium conversion (Y) will be less in the system with addition of CrO_3 . This shows that the lower conversion is due to the proportion of Cr from the CrO_3 which is not converted and is present in the slag phase. The different situations of Figure 5.4 (c) can be explained from the analysis of the vertices in counter-clockwise direction from the frontal vertex: 1) in this situation, the lower conversion occurs, because the chemical boosters CrO_3 and Fe_2O_3 were used in lower quantities; 2) with the addition of CrO_3 , the largest energy released in the exothermic reaction corresponds to the best performance; 3) increasing the quantity of Fe_2O_3 causes a higher energy liberation, resulting in an improvement in the reduction percentage; and 4) the energy contribution from boosters of the previous situation was greater than necessary, and the conversion increases with the removal of CrO_3 due to the fact that the unconverted part of CrO_3 is no longer present in the slag phase.

Optimisations

As an initial stage to verify the feasibility of adopting this process for the retrieval of chromium from the ash of leather waste, a simple analysis of the costs involved was performed. The objective function concerns the difference between the revenue of the product obtained in this process and the cost of raw materials, which is a gross margin analysis, and was calculated according to Equation (4.12).

Two non-linear optimisation problems were formulated for this case: 1) the conversion (Equation (4.14)) maximisation; and 2) the gross margin (Equation (4.12)) maximisation. These two problems with constraints (experimental domain) were solved using SQP with BFGS. The optimal operational conditions are shown in Table 5.7. The same optimal operating conditions were obtained for these problems, and corresponded to: a 30wt% excess of Al in relation to the stoichiometric amount (level +1 of X1 factor); the maximum addition of iron in the system, i.e. a 50wt% of chromium in hypothetical alloy (level +1 of X2 factor); Fe₂O₃ as the source of iron in the system, i.e. zero as a mass fraction of metallic iron added (level -1 of X3 factor); and no chromic acid addition (level -1 of X4 factor). In these conditions, 76.8±12.3% of chromium was converted from oxide to metallic form, and a gross margin of 1.65±0.52 USD (kg ash)⁻¹ was obtained.

Table 5.7: Optimisation results.

Variables		Conversion (Y _{mod}) maximization	Gross margin (GM) maximisation
Optimal conditions			
X1	excess% of stoichiometric amount	30 (+1)	
X2	% of Cr in hypotetical alloy	50 (+1)	
X3	Fe mass fraction	0 (-1)	
X4	CrO ₃ mass% in respect to ash used	0 (-1)	
Objective function values			
Y	%	76.8±12.3	
GM	USD (kg ash) ⁻¹	1.65±0.52	

Volkert and Frank (1972) cited by Nelson (1996) suggest a general rule for a self-sustained aluminothermic reaction and an adequate metal-slag separation: $\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} < -302 \text{ kJ (mol Al)}^{-1}$. The optimal conditions of Table 5.7 satisfy this rule.

The results obtained in this research showed that a relative high gross margin is possible in aluminothermic reduction of chromium oxide from leather waste ash.

Alloy quality investigation

In order to verify the quality of the alloys produced by the method proposed in this research, a micrograph investigation by SEM coupled with EDS analysis was performed. For this, the alloys obtained in experimental runs n° 13 (with the highest conversion) and 4 were used. Run n° 4 was selected in view of the opposite levels of factors in comparison with run n° 13.

Figure 5.5 (a-d) show four typical external surfaces observed in samples at various magnifications. The surface of Figure 5.5 (e) was prepared by a manual polishing, which was aimed at verification of the internal composition of the piece.

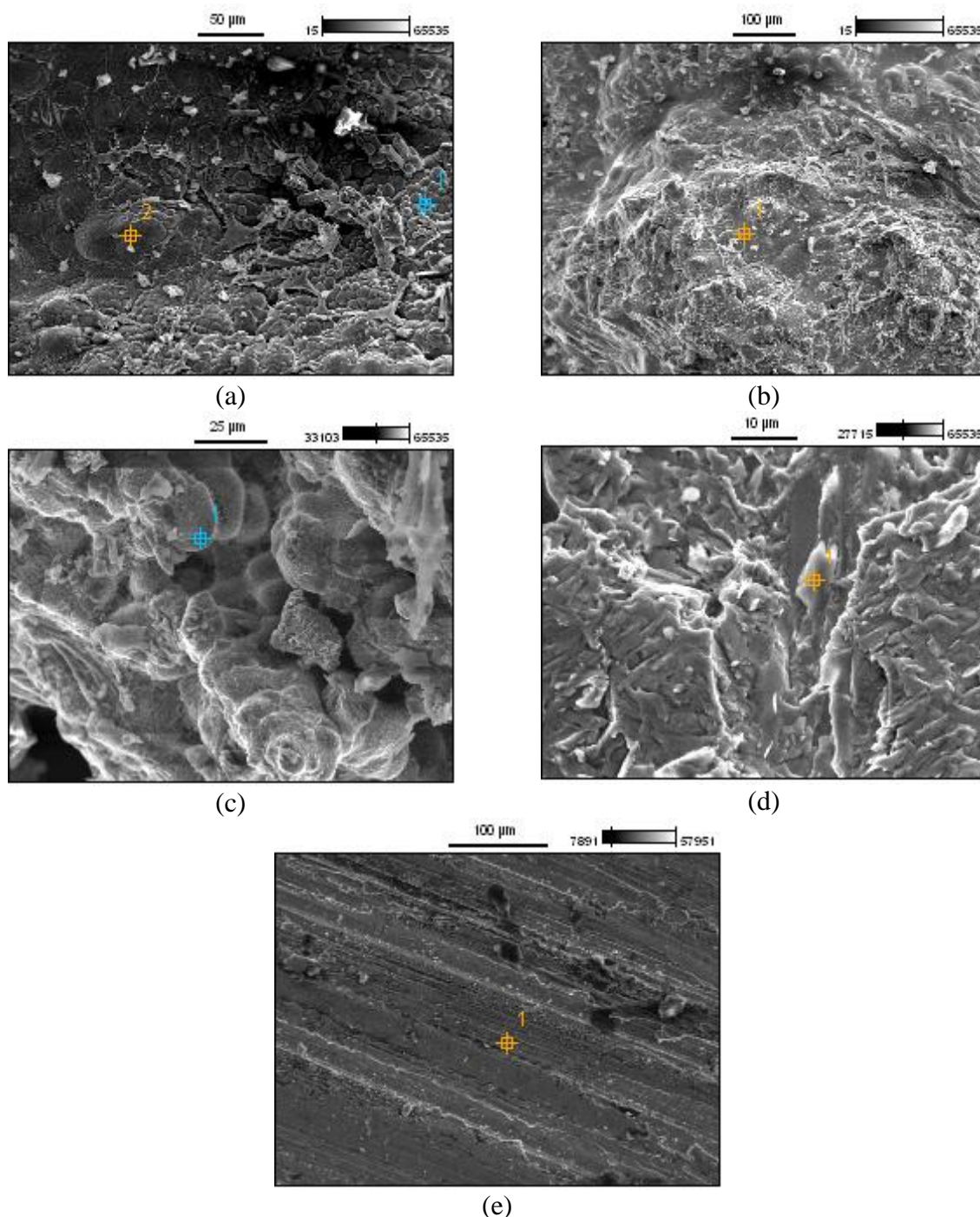


Figure 5.5: Microstructure photographs of Fe-Cr-LC samples: (a) and (b) – experiment n° 4 (magnifications: 400x and 190x, respectively); (c), (d) and (e) – experiment n° 13 (magnifications: 2000x, 900x and 300x).

In the Table 5.8 the results (wt%) of the marked points in the photographs of Figure 5.5 are presented, and also the mean of several EDS analyses performed on alloy pieces of experiments n° 4 and 13. Although a semi-quantitative method, the mean of EDS results for the experimental runs n° 4 and 13 were taken as the basis for inference of the conversions of ash compounds capable of reduction (according to chemical Equations (4.1) to (4.6)) and are shown in Table 5.8. The chromium reduction percentage calculated by EDS analysis (32.6 and 96.4% for runs n° 4 and 13, respectively) presented differences of 4.3 and 20.8 compared with data presented in Table 5.4. Phosphorus and iron reduction percentages were similar for the two experimental conditions. In comparison to experiment n° 4, run n° 13 presents a significantly higher reduction percentage for oxides of silicon, titanium, sulphur, and chromium. Probably due to a higher quantity of Al in system (factor X1 in level +1), the utilisation of Fe₂O₃ as an iron font (X3 in level -1), and greater employment of iron (X2 in level +1), which act as a chemical booster.

Table 5.8: EDS results of Fe-Cr-LC alloys (wt%) of Figure 5.5, mean of various observation and approximate conversions.

Element	Experiment n° 4					Experiment n° 13				
	Fig. 5 (a), 1	Fig. 5 (a), 2	Fig. 5 (b)	Mean ^a	Y _{EDS} (%) ^b	Fig. 5 (c)	Fig. 5 (d)	Fig. 5 (e)	Mean ^a	Y _{EDS} (%) ^b
Si	2.08	2.08	1.98	1.56	8.5	0.92	1.27	2.65	1.66	25.1
P	1.57	1.58	2.00	2.83	63.9	0.49	0.08	0.47	0.82	51.3
S	0.08	0.08	0.39	0.35	11.4	ND	0.51	0.08	0.91	83.3
Ti	ND	ND	ND	0.08	0.4	0.55	13.07	0.57	5.22	73.1
Cr	54.14	54.09	53.10	54.62	32.6	83.76	37.49	54.14	58.16	96.4
Fe	42.14	42.16	42.53	40.56	72.9	14.28	47.58	42.08	33.23	71.3

ND – not detected; ^a mean of various surfaces analysis; ^b conversion calculated from EDS mean results.

In terms of the chemical requirements of Fe-Cr-LC (presented in standard specification A101 (ASTM, 2004)), the following elements are not in accordance: Cr, Ti, S and P. The silicon content in alloys is adequate, since grade A of Fe-Cr-LC tolerates contents until 8 wt%. For others grades of Fe-Cr-LC are required at amounts below 1%. Using EDS analysis, the presence of copper and carbon was not detected.

The chromium content of alloy from run n° 13 was slightly below the specification of a grade A Fe-Cr-LC. This can be adjusted by employing less iron, by a small decrease of the coded factor X2.

Although the chemical specification of Fe-Cr-LC requires the maximum contents of 0.050wt% of titanium (ASTM, 2004), the presence of this element in ferroalloy is not considered deleterious to the steel produced from it. The use of ferrotitanium alloys is reported as a purifying agent, which can capture oxygen and nitrogen in molten (Brady et al., 2002).

The content of phosphorus and sulphur was much higher than required in all grades and types of ferrochromium alloy (ASTM, 2004). For Fe-Cr-LC, the maximum requisite is 0.025wt% for sulphur and 0.030wt% for phosphorus. This is due to the well-known difficulty of controlling these elements during steel production. The presence of P and S affects the mechanical properties of steel (Chiaverini, 2005). In reduction, phosphorous and sulphur are promptly transferred from the slag to the metal phase. Therefore, a method for extraction of these elements directly from ash is required.

5.2.4 Conclusions

In this study we proposed a new raw material for low-carbon ferrochromium alloy production: the reutilisation of chromium oxide contained in footwear leather waste ash obtained from a thermal treatment process. The aluminothermic reduction was investigated through a 2⁴ full factorial design where the chromium oxide reduction percentage was the response variable. The following factors were selected for process description: the quantity of Al employed for reduction reaction, the iron amount added, the type of iron compound (Fe⁰ and/or Fe³⁺ oxide), and chromic acid addition. Variance analysis showed that all of the investigated factors have had a significant effect on the system. Central point experiments were executed to test for possible quadratic curvature. As the results indicated that a second-order model was no more adequate than a first-order model for response prediction, three linear first-order models were then proposed. Variance analysis was employed in model validation, also providing the indication of the best model. For the selected model, predicted values have confidence interval of ±12.3% in the experimental region. The response surface model was utilised in two different non-linear optimisation problems, namely, the maximisation of chromium conversion, and the gross margin. Both resulted in same process conditions: maximal utilisation of Al, with a 30% excess of the stoichiometric amount, maximal iron addition, using 50wt% of chromium in a hypothetical alloy, the utilisation of Fe₂O₃ as the iron source, and no chromic acid addition. Under these conditions, the chromium conversion was estimated to be 76.8±12.3%, with a gross margin of 1.65±0.52 USD (kg ash)⁻¹. In view of gross margin results, the process may be economically interesting. The alloy quality of two samples (with highest conversion and the test with opposite value of factors) was investigated by SEM coupled with EDS analysis. This showed that the Cr content was slightly below the specification of a grade A Fe-Cr-LC, the Si content was adequate for grade A, Ti presents large amounts, but not is considered deleterious, and that P and S levels were much higher than the level required for all grades and types of Fe-Cr-LC. Therefore, more studies aimed at the pre-treatment of ash to remove phosphorus and sulphur are required.

Acknowledgments

The authors are very grateful to CAPES, CNPq and FAPERGS for the financial support and to Prof. Daniel J. Daroit for the review and helpful comments on the manuscript.

Nomenclature

Fe-Cr-LC	Low-carbon ferrochromium alloy.	(-)
GF-AAS	Graphite furnace atomic absorption spectroscopy.	(-)
SQP	Sequential Quadratic Programming.	(-)
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno method for evaluation of the Hessian matrix.	(-)
X1	Al quantity employed in reaction, expressed as excess of stoichiometric amount.	% excess
X2	Iron amount added expressed as Cr amount in hypothetical alloy.	wt% of Cr
X3	Iron compound (Fe and/or Fe ₂ O ₃) used – expressed as metallic iron mass fraction.	$(\text{g of Fe}^0) [\text{g of Fe total (from Fe}^0 \text{ and Fe}_2\text{O}_3 \text{ added)}]^{-1}$
X4	Chromic acid addition, in relation to ash mass.	wt%
Y	Experimental chromium conversion (response variable); Equation (11).	%
$x_{\text{Cr}}^{\text{slag}}$	Mass fraction of Cr in slag phase (measured in each run).	(-)
m_{slag}	Mass of slag (measured in each run).	g
$x_{\text{Cr}}^{\text{ash}}$	Mass fraction of Cr in ash (0.4262, according with characterization).	(-)
m_{ash}	mass of ash employed in experiments (50 g).	g
Y_{mod}	Predicted chromium conversion (response variable); Equation (14).	%
GM	Gross margin; Equation (12).	USD (kg ash) ⁻¹
p_i	Price of “i” compound/product (i = Fe-Cr-LC, Fe ₂ O ₃ , CrO ₃ , Al or Fe); for raw material, is the division of price by purity of interested compound.	USD (kg of “i”) ⁻¹
m_j	Mass of “j” compound employed as raw material in the process (j = Fe, Fe ₂ O ₃ , CrO ₃ and Al);	(g of “j”) (g of ash) ⁻¹

	Equations (7) to (10).	1
m_R	Mass of reducible compounds of charge (mass of hypothetical alloy minus mass of metallic iron added); Equation (13).	$g (g \text{ of ash})^{-1}$
R^2	Coefficient of determination.	(-)
R^2_{Adj}	Adjusted coefficient of determination.	(-)
Y_{EDS}	Conversion of reducible compounds calculated with basis of EDS mean analysis.	%

5.2.5 References

- ASTM, 1994. Standard Practices for Dissolution of Refuse-Derived Fuel (RDF) Ash Samples for Analyses of Metals, E886. American Society for Testing and Materials.
- ASTM, 2004. Standard Specification for Ferrochromium, A101. American Society for Testing and Materials.
- ASTM, 2005. Standard Specification for Chromium Metal, A481. American Society for Testing and Materials.
- ASTM, 2008. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, D5373. American Society for Testing and Materials.
- ASTM, 2009. Standard Test Methods for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation), D2807. American Society for Testing and Materials.
- Blankenship, L.J., Manning, F.C.R., Orenstein, J.M. and Patierno, S.R., 1994. Apoptosis is the mode of cell-death caused by carcinogenic chromium. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 126(1): 75-83.
- Bodaghi, M., Zolfonoon, H., Tahriri, M. and Karimi, M., 2009. Synthesis and characterisation of nanocrystalline $[\alpha]\text{-Al}_2\text{O}_3$ using Al and Fe₂O₃ (hematite) through mechanical alloying. *Solid State Sciences*, 11(2): 496-500.
- Brady, G.S., Clauser, H.R. and Vaccari, J.A., 2002. *Materials Handbook*. McGraw-Hill Handbooks.
- Chiaverini, V., 2005. Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo.
- Dettmer, A., Nunes, K.G.P., Gutterres, M. and Marcílio, N.R., 2010a. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. *Chemical Engineering Journal*, 160(1): 8-12.
- Dettmer, A., Nunes, K.G.P., Gutterres, M. and Marcílio, N.R., 2010b. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3): 710-714.

- Fathima, N.N., Rao, J.R. and Nair, B.U., 2001. Chromium(VI) formation: Thermal studies on chrome salt and chrome tanned hide powder. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 96(11): 444-450.
- FEPAM, 2003. Relatório sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler - RS.
- Fernández, C., Larrechi, M.S. and Callao, M.P., 2010. Modelling of the simultaneous photodegradation of Acid Red 97, Acid Orange 61 and Acid Brown 425 using factor screening and response surface strategies. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3): 474-480.
- Ferreira, A.L.O., Giordano, R.L.C. and Giordano, R.C., 2004. Improving selectivity and productivity of the enzymatic synthesis of ampicillin with immobilized penicillin G acylase. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21: 519-529.
- Fletcher, R. and Leyffer, S., 2002. Nonlinear programming without a penalty function. *Mathematical Programming*, 91(2): 239-269.
- Gaskell, D.R. et al., 2001. Metal Production: Ellingham Diagrams, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, Oxford, pp. 5481-5486.
- Godinho, M., 2006. Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 96 pp.
- Godinho, M. et al., 2010. High-temperature corrosion during the thermal treatment of footwear leather wastes. *Fuel Processing Technology*.
- Godinho, M., Marcilio, N.R., Faria Vilela, A.C., Masotti, L. and Martins, C.B., 2007. Gasification and combustion of the footwear leather wastes. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 102(6): 182-190.
- Godinho, M. et al., 2009. Formation of PCDD and PCDF in the thermal treatment of footwear leather wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3): 1100-1105.
- Gómez, V. and Callao, M.P., 2008. Modeling the adsorption of dyes onto activated carbon by using experimental designs. *Talanta*, 77(1): 84-89.
- IndexMundi, 2010. Commodity Price Indices: Aluminium; Iron Ore (october 2010). <http://www.indexmundi.com/>.
- Langard, S., 1990. 100 years of chromium and cancer - a review of epidemiological evidence and selected case-reports. *American Journal of Industrial Medicine*, 17(2): 189-215.
- MetalPrice, 2010. Brazil Scrap/Steel Iron (april 2009); Chrome metal and Ferrochrome prices, electrolytic, aluminothermic and ferro chromium (december 2007). <http://www.metalprices.com/>.
- Milacic, R. and Stupar, J., 1995. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste- and sewage sludge-amended soils. *Environmental Science & Technology*, 29(2): 506-514.
- Montgomery, D.C., 2009. Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons, New York.
- Nahui, F.N.B., Nascimento, M.R., Cavalcanti, E.B. and Vilar, E.O., 2008. Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25: 435-442.

- Nelson, L.R., 1996. The preparation of chromium metal by a sealed, cold-hearth, plasma-assisted aluminothermic process. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, July/August
- Shibata, E., Egawa, S. and Nakamura, T., 2002. Reduction behavior of chromium oxide in molten slag using aluminum, ferrosilicon and graphite. *ISIJ International*, 42(6): 5.
- Tsou, T.-C., Lin, R.-J. and Yang, J.-L., 1997. Mutational spectrum induced by Chromium(III) in shuttle vectors replicated in human cells: Relationship to Cr(III)-DNA interactions. *Chemical Research in Toxicology*, 10(9): 962-970.
- Venugopalan, R. and Sathiyamoorthy, D., 2006. Investigation through factorial design on novel method of preparing vanadium carbide using carbon during aluminothermic reduction. *Journal of Materials Processing Technology*, 176(1-3): 133-139.
- Vieira, M.S., 2004. Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI), Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 120 pp.
- Volkert, G. and Frank, K.D., 1972. *The metallurgy of ferroalloys*. Springer, Berlin.
- Wenzel, B.M., 2008. Redução Carbotérmica do Cromo Contido nas Cinzas do Tratamento Térmico de Resíduos de Couro Visando a Obtenção de Liga Ferrocromo e Sulfato de Cromo, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 120 pp.
- Wenzel, B.M., Marcilio, N.R., Godinho, M., Masotti, L. and Martins, C.B., 2010. Iron and chromium sulfates from ferrochromium alloy for tanning. *Chemical Engineering Journal*, 165(1): 17-25.
- Wilson, R.B., 1963. A simplicial algorithm for concave programming, Harvard University.

5.3 Dephosphorization of chromium-rich ashes from thermally-treated leather waste for utilization in pyrometallurgical process

NOTA: Neste item foi reproduzido, na íntegra, artigo decorrente da pesquisa realizada e que foi publicado no periódico *International Journal of Mineral Processing*, vol. 114-117, 2012. Parte dos resultados foram apresentados na dissertação de mestrado de autoria de Denizia Padilha.

Denizia Padilha^{a,*}, Bruno M. Wenzel^{a,b,*}, Nilson R. Marcilio^{a,*}, Arthur D. B. Silva^a, Lucas P. Cavalcanti^a, Marcelo Godinho^c

^aLaboratory of Wastes Treatment (LPR), Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Eng. Luiz Englert str., s/nº, 90040-040, Porto Alegre – RS, Brazil

^bAmbiental Engineering Course, Federal University of Fronteira Sul (UFFS), Major Antônio Cardoso str., 590, 97900-000, Cerro Largo – RS, Brazil

^cDepartment of Chemical Engineering, University of Caxias do Sul (UCS), Francisco Getúlio Vargas str., 130, 95070-560, Caxias do Sul – RS, Brazil

*Corresponding authors. Tel.: +55 51 3308 3956; *E-mail addresses*: denizia.padilha@ufrgs.br (D. Padilha); bruno.wenzel@uffs.edu.br (B.M. Wenzel); nilson@enq.ufrgs.br (N.R. Marcilio).

Abstract

Acid leaching was investigated to remove phosphorus from the ashes of thermally-treated (gasification and combustion process) footwear leather waste in order to obtain a good quality raw material for the production of a ferrochromium alloy. The ash contained high amounts of chromium (55wt% Cr₂O₃) and phosphorus (1.42wt% P). The following key factors were selected for study: temperature, H₂SO₄ concentration in the leaching solution, acid solution/ash ratio and the particle size of the ash. The response was the phosphorus removal percentage and, under some experimental conditions, chromium loss. The strategy was based on a 2⁴ full factorial design with a central point followed by the addition of star points in a face-centered central composite design. The maximum chromium loss was 1.1wt%. The significant effects (according to variance analysis) were used for a proposed second-order response surface model. The model was useful for finding the optimal operating conditions in the experimental region by the maximization of phosphorus leaching. 99.2±2.5% phosphorus removal from the ash was achieved under the following conditions: 60°C, 13.9wt% of H₂SO₄ in the leaching solution, 4.80 (ml of acid solution)(g of ash)⁻¹, 0.0370±0.0370mm particle size. Mass balance was used as a tool to indicate that the remaining phosphorus content was acceptable for producing ferrochromium alloys.

Keywords: dephosphorization; chromium oxide; ash; thermal treatment; leather wastes; ferrochromium alloy.

5.3.1 Introduction

With growth in industrial production, the waste generated by industries is increasingly concerning. Worldwide, there is the challenge to pursue more sustainable management of solid waste, focusing on techniques to recover some value from waste. Currently, strategies for solid waste management are encouraged to become more environmentally acceptable. In general, solid waste management strategies include, in order of priority (Morris and Waldheim, 1998): 1) reduction at the source, 2) recycling, 3) incineration with energy recovery (waste-to-energy) and 4) landfill disposal. A similar logic has been adopted for hazardous solid wastes (Duan et al., 2008; Hoffmann et al., 2007; Misra and Pandey, 2005).

The Brazilian leather footwear industry faces major environmental concern since large amounts of hazardous solid wastes are generated (FEPAM, 2003), mainly originating from the chromium salts employed in the tanning process. Chromium, particularly in its hexavalent form, is considered very harmful to living cells, and may cause cancer (Langard, 1990; Tsou et al., 1997) and cell death (Blankenship et al., 1994). In landfill disposal, trivalent chromium can be converted in to the hexavalent form under specific environmental conditions (Fathima et al., 2001; Milacic and Stupar, 1995).

Currently, the majority of hazardous wastes from the leather footwear sector is disposed in landfills, and only about 3% is recycled (FEPAM, 2003). As an alternative to this practice, thermal treatment with energy generation (a waste-to-energy process) can be applied. A semi-pilot unit (350 kWth), as described by Godinho et al. (2010; 2007; 2009), has been proposed for the treatment of these wastes by fixed bed gasification followed by gas combustion. After some modifications and innovations, the plant capacity was increased to 600 kWth and its performance is currently being evaluated.

The ashes generated in the semi-pilot unit contain 50-62 wt% Cr_2O_3 and $\text{Cr}^{+6} < 5$ ppmw (Godinho, 2006; Godinho et al., 2007; Vieira, 2004; Wenzel, 2008) and can be utilized as a raw material for replacing chromium ore (chromite). Some research has addressed the chromium (VI) route to obtain chromium compounds from ashes (Dettmer et al., 2010a, b).

Another possible utilization of these ashes is the production of ferrochromium alloys by a pyrometallurgical process (Wenzel et al., 2012a; Wenzel et al., 2012b). However, the phosphorus content in ash is prohibitive to this purpose, since this oxide is easily reduced to its metallic form under pyrometallurgical process conditions (Wenzel, 2008) and its presence is considered deleterious to the quality of iron and steel products (Chiaverini, 2005). Semi-quantitative assessments have shown contents of 0.95 to 2.58wt% P_2O_5 in ash (Godinho et al., 2007; Pereira, 2006; Wenzel, 2008). For ferrochromium alloys, according to standard specification A101 (ASTM, 2004), the maximum percentage allowed is 0.030wt% P.

The aim of this work was to remove phosphorus from ashes in order to obtain a good quality raw material for the pyrometallurgical process. Various methods for phosphorus removal from iron ore have been investigated, including physical separation (flotation (Forsmo et al., 2008), roasting plus magnetic separation, agglomeration methods (Sparks and Sirianni, 1974)), smelting processes (Tang et al., 2010), bioleaching (Delvasto et al., 2009; Delvasto et al., 2008; Wang et al., 2010) and chemical leaching (Cheng et al., 1999; Jin et al., 2006; Muhammed and Zhang, 1989; Xia et al., 2011; Zhang and Muhammed, 1989). Each of these processes has advantages and disadvantages, so the application and suitability of a particular method must be planned on a case-by-case basis.

To perform the dephosphorization of ashes from thermally-treated leather wastes, we selected the sulfuric acid leaching method for the following reasons: 1) the relatively low availability of the raw material requires a simple process; 2) the necessity for higher phosphorus removal (~90%), since the ferrochromium alloy must have a low phosphorus content (ASTM, 2004); 3) the process should be selective for phosphorus, minimizing the treatment effort of the leaching solution and 4) the low cost of sulfuric acid.

Jin et al. (2006) investigated the removal of phosphorus using alkali leaching and acid leaching of ore with 1.12% P. Sodium hydroxide was not an efficient leaching agent, since only a maximum of 28% P was removed. Sulfuric acid, hydrochloric acid and nitric acid were also employed as leaching agents. The sulfuric acid showed the best results, with 91.6%

removal and negligible iron loss utilizing a 1% solution at 620rpm agitation for 20 min with 45% of particles <0.075mm of size.

Zhang and Muhammed (1989) studied phosphorus leaching from iron ore (about 1% P) through percolation of nitric acid in a column containing the ore in stationary phase, in two modes of operation (circulation and single-pass) at 30°C and using a particle size of ~1mm. Those authors reported 95% P removal, and also developed a method for large-scale industrial processing of the leaching solution (Muhammed and Zhang, 1989).

Leaching of Western Australian iron ore with sulfuric acid was investigated by Cheng et al. (1999). The lump ore was first submitted to roasting at 1250°C. For pellets with a particle size <0.15mm, the results showed 68.7% P removal under the following conditions: leaching with a 0.1M sulfuric acid solution, 60°C and 5h. The ore contained 0.042% P. The results were better (up to 80%) with more concentrated sulfuric acid, but the authors evaluated that such a process is less advantageous from an economical viewpoint. A slurry with 40% of solids was utilized.

In this study, was investigated phosphorus removal from ashes with a high chromium content generated by the thermal treatment of leather wastes. Phosphorus removal is necessary to obtain a good quality raw material for ferrochromium alloy production. As mentioned previously, a chemical leaching method (sulfuric acid leaching) was employed. The choice of sulfuric acid was based on preliminary experiments (not shown in this paper) and reports in the literature. Also, from preliminary experiments, a 1h batch process was adopted with stirring at 250rpm. Based on the literature and preliminary experiments, were selected four factors to investigate in this work that might affect the yield of P removal (response): temperature (T, 30 to 60°C), sulfuric acid concentration (C, 7 to 15wt%), acid solution/ash ratio (R, 2.0 to 5.0 ml/g) and particle size (G, 0.037±0.037 to 0.214±0.037 mm). The adopted strategy was based on a 2⁴ full factorial design followed by the addition of star points in a face-centered central composite design (FCC) that allowed the adjustment of the response surface model for phosphorus removal and consequent system optimization.

5.3.2 Materials and methods

5.3.2.1 Ash and others materials

The experiments were performed using ash from the thermal treatment process (incineration) of leather footwear industrial waste as the main raw material. A representative sample was collected in the gasification reactor of the LPR pilot plant, located in *Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda* company (described by Godinho et al. (2010; 2007; 2009)). The ash has a greenish coloration, typical of trivalent chromium compounds.

Manual quartering was applied to reduce the global sample. The ashes were then comminuted in a conventional ball mill followed by size distribution determination (using a series of Tyler sieves and ro-tap sieve shaker). Different size ranges were stored for the investigation of the effect of particle size on the system.

For the chemical characterization of the ash sample, particles with a size less than 0.074 mm (<200 mesh Tyler) were used. The ash compounds and its approximate contents are well-known (Dettmer et al., 2010a; Godinho et al., 2007; Pereira, 2006; Wenzel, 2008). Therefore, only the most relevant compounds for this study were quantified. The chromium content in the ash was determined quantitatively by the volumetric method with sodium thiosulfate as reported in standard D2807 (ASTM, 2009a). Phosphorus quantification was determined using the standard test method E278-01 (ASTM, 2005), i.e. by the phosphomolybdate coprecipitation technique. Table 5.9 presents the results of quantitative chemical characterization.

Table 5.9: Chemical characterization of ash raw-material.

Compound	Concentration (wt%) ^a		
Cr ₂ O ₃	55	±	4
P ₂ O ₅	3,26	±	0,30

^a Mean ± 95% confidence interval (t-test, 4 replicates for P₂O₅ and 12 for Cr₂O₃)

The sulfuric acid solutions required for the experiments were prepared from analytical grade acid (98wt% H₂SO₄). Still, distilled and deionized water was necessary in some stages of the experiments.

5.3.2.2 Selection of experimental factors (variables investigated)

As a first step (not described in this paper), screening experiments were performed to verify the results and the influence of some variables [acid type (sulfuric acid or nitric acid), acid concentration, contact time, agitation, heating] that could influence the dephosphorization process. From these results, it was decided to fix the following factors: stirring (250rpm), use of sulfuric acid and 1h of contact time.

In this way, four factors were selected to be investigated regarding their influence on P removal from ashes: temperature (T), sulfuric acid concentration (C), acid/ash ratio (R) and particle size (G). Also, the screening stage and literature analysis provided sufficient information about the order of magnitude of some process parameters (i.e. levels of factors).

Table 5.10 shows the levels selected for each factor in view of the strategy defined in this research for validation of the response surface model.

Table 5.10: Independent variables studied – real values and levels (codified form).

Factor	Unit	Symbol	Levels		
			-1	0	+1
Temperature	°C	T	30	45	60
Sulfuric acid concentration	wt%	C	7	11	15
Acid/ash ratio	(ml of acid solution) (g of ash) ⁻¹	R	2.0	3.5	5.0
Particle mean diameter	mm	G	0.037±0.037 37	0.127±0.022 22	0.214±0.037 37

The levels selected for the particle size (G) factor were based on the particle size distribution of the ash after the ball mill comminution stage. The level -1 corresponds to finer particles: 0.037±0.037 mm mean diameter – distribution size -0.074 mm. For level +1 the largest mass fraction of the size distribution was selected corresponding to particles with a mean diameter of 0.214±0.037 mm (particles with size +0.177 -0.250 mm). The zero level of the particle size factor was 0.127±0.022 mm (+0.105 -0.149 mm), corresponding to approximately the medium value of the +1 and -1 levels of the mean diameter.

5.3.2.3 Experimental procedure and apparatus

The experiments were performed with 10 g of ash samples with the particle size specified in the experimental design (Table 5.10). The desired volume of acidic leaching solution with the selected H₂SO₄ concentration was added to 250 ml Erlenmeyer flasks. The bottles were placed in a thermostatic bath at the desired temperature. The dried samples were weighed and added to the solution and the agitation speed set at 250 rpm.

After 1 hour, the agitation was turned off and 100ml of water were added. Soon after, the solution was filtered. The filter cake was washed with 100 ml of water to ensure that all the acid solution was removed from the ash. The resulting solution was collected and diluted to an adequate volume to meet the quantification limit specified by the method used for the determination of phosphorus.

5.3.2.4. Response variable and analytical methodology

The determination of the phosphorus concentration in solution was performed by the vanadomolybdophosphoric acid colorimetric method as described in standard 4500-P from the Standard Methods Committee (SMC, 1999), using a Cary Spectrophotometer (UV/visible) set at a wavelength of 470 nm. In the application of this measurement method, sample pretreatment with activated carbon, as related in the analytical method, was applied. Absorbance measurements were compared with calibration curves using KH₂PO₄ (8-36 mg P/L).

The percentage of phosphorus removal from ashes, i.e. the conversion to phosphorus compounds soluble in the leaching solution, was selected as the response variable. The conversion was calculated by mass balance, using the known amount of phosphorus in the ashes and measuring the phosphorus concentration in the final leaching solution.

In order to verify the amount of chromium leached together with phosphorus compounds, analysis of chromium in the solution resulting from the process was also performed under some experimental conditions. For this purpose, the quantification procedure described in standard D3898 (ASTM, 2009b) was employed.

5.3.3 Results and discussion

In this paper, the strategy employed to evaluate the acid leaching of phosphorus from chromium-rich ashes obtained by thermal processing of leather wastes was based on: 1) screening experiments comprising a full factorial design with four factors selected at two levels. In this step, the effect of the selected factors were determined and second-order curvature was tested from the center point experiments. 2) In the second step, star points were added for a face-centered central composite design, aiming for model adjustment and system optimization. All experiments performed are shown in Table 5.11. For each experimental condition, three repetitions were employed for experimental error estimation, except for the central point, for which four replicates were performed. The experimental and model-predicted results of phosphorus removal are presented in Table 5.11. The results are expressed as the mean value \pm 95% confidence interval. Runs 1 to 16 correspond to the 2^4 full factorial design. The 17th run is the central point of experimental region and runs 18 to 25 are star points added for adjustment of the second-order model.

Table 5.11: Experimental and predicted results for codified matrix: runs 1 to 16 corresponds to 2^4 full factorial design; run 17 is the central point; 18 to 25 is the axial points of face-centered composite design.

Run	Coded factors				X – Phosphorus removal (%) ^a	
	T	C	R	G	Experimental	Predicted
1	-1	1	1	-1	76.9 ± 10.7	78.7 ± 16.2
2	1	1	1	-1	98.6 ± 4.2	99.0 ± 6.7
3	-1	-1	1	-1	73.6 ± 7.2	72.8 ± 18.3
4	1	-1	1	-1	92.9 ± 1.8	93.2 ± 3.9
5	-1	1	-1	-1	76.6 ± 2.2	77.6 ± 6.3
6	1	1	-1	-1	96.0 ± 4.5	95.6 ± 7.3
7	-1	-1	-1	-1	73.4 ± 5.2	71.7 ± 10.5
8	1	-1	-1	-1	88.2 ± 7.8	89.7 ± 8.0
9	-1	1	1	1	81.8 ± 3.6	83.8 ± 7.0
10	1	1	1	1	96.6 ± 2.8	96.9 ± 7.2
11	-1	-1	1	1	78.2 ± 0.9	77.9 ± 1.2
12	1	-1	1	1	92.9 ± 4.0	91.1 ± 9.2
13	-1	1	-1	1	80.9 ± 8.8	80.3 ± 9.8
14	1	1	-1	1	97.6 ± 2.9	95.8 ± 6.6
15	-1	-1	-1	1	74.4 ± 0.4	74.4 ± 0.4
16	1	-1	-1	1	89.9 ± 0.1	89.9 ± 0.1
17	0	0	0	0	88.7 ± 1.1	90.4 ± 3.1
18	1	0	0	0	96.9 ± 5.9	94.3 ± 8.7
19	-1	0	0	0	78.5 ± 2.9	77.5 ± 6.2
20	0	1	0	0	91.6 ± 1.2	91.3 ± 2.1
21	0	-1	0	0	85.3 ± 10.1	85.5 ± 11.4
22	0	0	1	0	89.8 ± 2.5	90.6 ± 4.0
23	0	0	-1	0	88.8 ± 1.3	88.2 ± 1.6
24	0	0	0	1	89.6 ± 9.2	93.6 ± 14.0
25	0	0	0	-1	94.2 ± 2.9	92.2 ± 8.9

^a Mean ± 95% confidence interval (t-test). For experimental values, the variance was calculated considering 3 repetitions, except of 17th run, when 4 repetitions were performed. The variances for predicted values were obtained by computation of matrix of error-prediction covariance.

Under some experimental conditions, the chromium quantities that were removed from the ash with the leaching solution (liquid phase) were measured, i.e. chromium loss. The results are presented in Table 5.12; small quantities of chromium were solubilized. Run 2, where more severe conditions were employed (smaller particle size and higher temperature, H₂SO₄ concentration and liquid/solid ratio), presented the maximum value, 1.1wt%.

Table 5.12: Chromium loss in some experiments.

Run	Chromium loss (wt%)
2	1.1
4	0.6
5	0.2
7	0.2
14	0.6
16	0.7

5.3.3.1 2^4 full factorial design and quadratic curvature test

In this step, a 2^4 full factorial design was applied to determine the effect of factors and factor interactions on the response. Also, the quadratic curvature test was applied, where experiments at the central point of the experimental region were used for significance determination of a first-order model. The variance analysis is shown in Table 5.13. This analysis was based on experimental runs 1 to 17 (Table 5.11). The experimental error was obtained on the basis of replicates performed under these experimental conditions.

The results in Table 5.13 show that all main factors (temperature (T), H_2SO_4 concentration (C), solid/liquid ratio (R) and particle size (G)) and some factor interactions (between T and G; and T, R and G) were significant in the experimental system. The results also show that the quadratic curvature was significant (i.e., the second-order model was significantly more appropriate for the description of the results than the first-order model). So, a new experimental design involving all factors was proposed for fitting the second-order model.

Table 5.13: Analysis of variance (ANOVA) of factors and their interactions in 2^4 full factorial design, and quadratic curvature test.

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	F-value	p-value	Decision ^a
T	3515	1	87×10^1	<0.001	S
C	320	1	79	<0.001	S
R	39.5	1	9.7	0.004	S
G	47.8	1	12	0.002	S
T C	13	1	3.1	0.087	NS
T R	3.5	1	0.87	0.36	NS
T G	34.1	1	8.4	0.006	S
C R	15	1	3.6	0.066	NS
C G	0.40	1	0.098	0.76	NS
R G	0.20	1	0.061	0.81	NS
T C R	2.1	1	0.51	0.48	NS
T R G	18	1	4.3	0.045	S
T C G	6.3	1	1.6	0.22	NS
C R G	4.4	1	1.1	0.30	NS
T C R G	0.2	1	0.04	0.8	NS
Pure quadratic curvature	32.4	1	8.0	0.008	S
Experimental error	14×10^1	35			

^a based on 95% confidence level (significance level, $\alpha=0.05$): S – significant; NS – nonsignificant.

5.3.3.2 Face-centered central composite design

In view of the conclusions of the full factorial design and quadratic curvature test, a central composite design was proposed to fit the second-order model. The face-centered composite design (a non-rotatable design) was selected for the following reasons: 1) a central composite design contains an embedded factorial design; 2) the impossibility of experimentation at level -2 for factor G (in the case of rotatable design application); 3) codified face-centered central composite design requires three levels of factors.

Variance analysis was applied for decision making regarding the main factors, their interactions and quadratic effects that had a significant effect on the response. In this step, all experiments performed in this work were considered (Table 5.11). The variance analysis is shown in Table 5.14. The experimental error was recalculated in view of the replicates performed with the newly incorporated experimental conditions.

Table 5.14: Analysis of variance (ANOVA) for face-centered central composite design and for proposed model.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	F-value	p-value	Decision ^a
T	4523	1	1037	<0.001	S
C	425	1	97.6	<0.001	S
R	44.8	1	10.3	0.002	S
G	24.2	1	5.56	0.022	S
T C	13	1	2.9	0.096	NS
T R	3.5	1	0.81	0.372	NS
T G	34.1	1	7.81	0.007	S
C R	15	1	3.3	0.073	NS
C G	0.40	1	0.091	0.764	NS
R G	0.25	1	0.057	0.813	NS
T C R	2.1	1	0.47	0.495	NS
T R G	18	1	4.0	0.050	S
T C G	6.3	1	1.4	0.235	NS
C R G	4.4	1	1.0	0.319	NS
T C R G	0.2	1	0.04	0.850	NS
T ²	44690×10 ¹	1	1025×10 ²	<0.001	S
C ²	44778×10 ¹	1	1027×10 ²	<0.001	S
R ²	44875×10 ¹	1	1029×10 ²	<0.001	S
G ²	45182×10 ¹	1	1036×10 ²	<0.001	S
Model	53.4	14	0.874	0.590	S
Experimental error	222.4	51			

^a significance level, $\alpha=0.05$: S – significant; NS – nonsignificant.

From these results (Table 5.14), it was demonstrated that the significant sources of variation observed in the full factorial design (all main factors and two interaction effects; Table 5.13) remained significant. All quadratic effects of factors were also important for system modeling (95% confidence level).

5.3.3.3 Response surface model and system optimization

The significant sources of variation (main, interactions and quadratic effects) displayed in Table 5.14 were used to propose the linear second-order model of Equation (4.15). The model illustrates the dependence of the response (X, phosphorus removal, wt%) with the coded factors. A variance analysis was performed to compare the higher and lower values of variance in the set of experimental runs. As these were significantly different, the maximum likelihood method was used for model parameters determination. The experiments were considered to be non-correlated. The matrix of parameter covariance was calculated, in

which the main diagonal was used as the variance of parameters to infer the 95% confidence interval (showed in Equation (4.15)).

$$\begin{aligned} X = & (90.36 \pm 2.77) + (8.378 \pm 2.286)T + (2.93 \pm 3.05)C + (1.15 \pm 2.11)R \\ & + (0.734 \pm 2.909)G - (1.21 \pm 4.12)TG - (0.57 \pm 2.19)TRG \\ & - (4.5 \pm 6.1)T^2 - (1.9 \pm 5.3)C^2 - (0.96 \pm 3.60)R^2 + (2.5 \pm 7.9)G^2 \end{aligned} \quad (4.15)$$

The variance analysis for model significance (see Table 5.14), showed that the model presented a significant correlation with the experimental data. The obtained coefficients of determination were $R^2 = 0.968$ and $R^2_{Adj} = 0.944$ (adjusted coefficient of determination). The matrix of error-prediction covariance was computed to allow for an estimation of variance of the predicted values obtained by the model. Non-uniform variances were considered. The values estimated by the model and 95% confidence intervals are show in Table 5.11 for comparison with the experimental values.

Figure 5.6 compares the experimental results with the values predicted by the model of Equation (4.15). A good correlation can be observed since linear regression resulted in a low value of the linear coefficient (0.71) and an angular coefficient close to 1 (0.99). A random distribution of residuals was also observed (defined as the difference of experimental and model results), which strengthens the quality of the model.

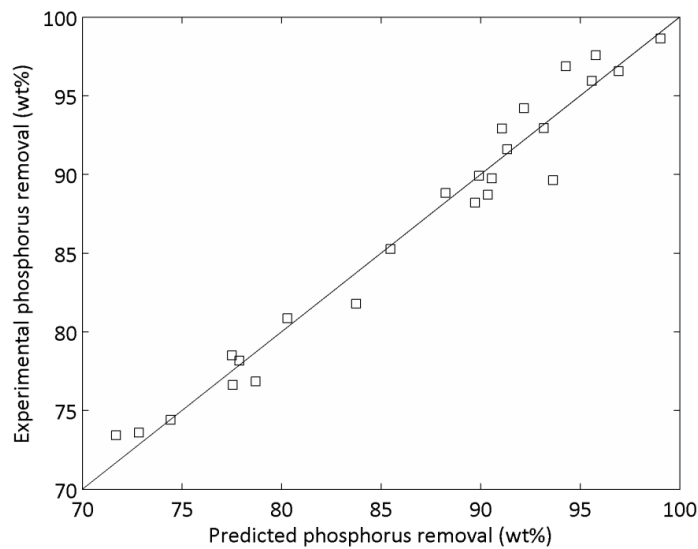


Figure 5.6: Comparison of experimental phosphorus removal with values predicted by the model.

Figure 5.7 shows some response surfaces of phosphorus removal in the system, as a function of the real variables (using Eq. (4.15)).

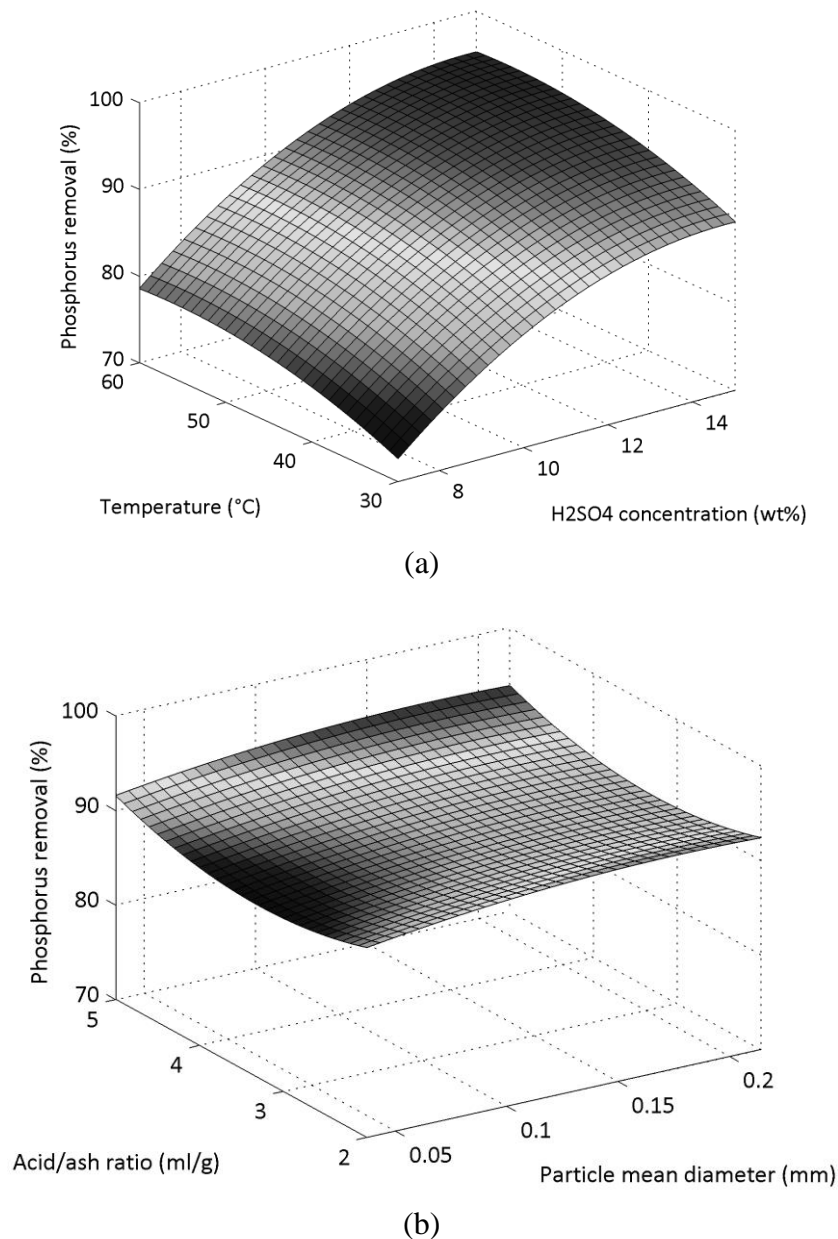


Figure 5.7: Response surfaces of phosphorus removal as a function of: (a) temperature and H_2SO_4 concentration; acid/ash ratio = 3.5 ml g^{-1} and particle mean diameter = $0.127 \pm 0.022 \text{ mm}$. (b) acid/ash ratio and particle mean diameter; temperature set at 45°C and sulfuric acid concentration = 11 wt%.

From the model obtained for process description, an optimization problem was proposed: maximization of phosphorus removal from the ash of leather waste. This problem with constraints (experimental domain) were solved by sequential quadratic program (SQP) with BFGS method (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno). The optimal operational conditions are presented in Table 5.15. The best conditions were observed to correspond to the higher level of temperature (i.e. 60°C), the lower level of particle size, and intermediate levels of the acid/ash ratio and H_2SO_4 concentration. From these conditions, phosphorus removal was $99.2 \pm 2.5\%$ was achieved. The 95% confidence interval presented for X

(phosphorus removal) was based on variance modeling, since non-homogeneous values were obtained.

Table 5.15: Optimization results.

Variables		Value ^a
Optimal conditions		
T	Temperature (°C)	60.0 (+1)
C	H ₂ SO ₄ concentration (wt%)	13.9 (+0.733)
R	Acid/ash ratio (ml g ⁻¹)	4.80 (+0.867)
G	Particle mean diameter (mm)	0.0370 (-1)
Objective function value		
X	Phosphorus removal (%)	99.2±2.5

^a real and coded value

For chromium-rich ash to be employed as a raw material in a pyrometallurgical process, the produced ferrochromium alloy must have an adequate phosphorus content. For this reason, a simple mass balance of ferroalloy production was performed, aiming to determine the minimum phosphorus removal percentage that should be achieved for ash utilization. In the mass balance, the following were considered: 1) maximum quantity of phosphorus in the ferroalloy = 0.030wt%, according to chemical specifications (ASTM, 2004); 2) 90% of chromium and 100% of phosphorus in the ash is reduced to the metallic phase; 3) the ash without treatment has 1.42wt% P and 38wt% Cr (i.e. 3.26wt% P₂O₅ and 55wt% Cr₂O₃, according to Table 5.9); 4) all chromium content in the alloy is provided by the ash; 5) the other compounds used in ferrochromium elaboration are phosphorus-free.

For ash utilization in the production of various types and grades of ferrochromium (that have different ranges of chromium and impurities), the mass balance results were summarized in three different situations: 1) ferrochromium with 51wt% chromium (as the grade A of high carbon ferrochromium (ASTM, 2004)): maximum phosphorus content in the ash should be 0.020wt%, which corresponds to 98.6% P removal from ash; 2) the alloy with 60wt% Cr (grade B of high carbon ferrochromium and grade A of low carbon ferrochromium, according to A101 (ASTM, 2004)): maximum phosphorus content in the ash should be 0.017wt%, corresponding to 98.8% P removal from ash; and 3) chromium content = 70wt% (grade C of high carbon ferrochromium and grades B, C and D of low carbon ferrochromium (ASTM, 2004)): maximum phosphorus content in the ash should be 0.015wt%, corresponding to 99.0% P removal from ash.

In view of the mass balance results, the method proposed for phosphorus extraction from ash, more specifically under the optimal conditions, was able to sufficiently remove phosphorus in order to obtain a good quality raw material for the production of various types and grades of ferrochromium alloy.

5.3.4 Conclusions

In this study, a method was proposed for selective phosphorus leaching with a sulfuric acid solution in order to obtain a new good quality raw material for the production of ferrochromium alloy. This raw material was the ash of footwear leather waste, obtained from a thermal treatment process. Phosphorus removal from the ash was investigated by a statistical experimental design technique, in which the following key factors for process description were selected: temperature, H₂SO₄ concentration in the leaching solution, acid solution/ash ratio and ash particle size. For model establishment and validation, a 2⁴ full factorial design was applied with central points, which showed that all factors and second order curvature had a significant effect on the response. So, star points were inserted in the face-centered central composite design (FCC) for linear second-order model adjustment, resulting in a coefficient of determination (R²) of 0.968. The best conditions were determined by maximization of the obtained model: process temperature = 60°C, 13.9wt% H₂SO₄ in the leaching solution, 4.80 (ml of acid solution)(g of ash)⁻¹, particle mean diameter = 0.0370±0.0370 mm. Under these conditions 99.2±2.5% of the phosphorus was removed from the ash. In some experiments, the chromium loss was measured, showing a maximum of 1.1wt% (under the most severe conditions). Mass balances applied for three production scenarios of ferrochromium (different types and grades) indicate that phosphorus removal under the best conditions was sufficient for utilization of the ash as a raw material.

Acknowledgements

The authors are very grateful to CAPES and CNPq for the financial support.

5.3.5 References

- ASTM, 2004. A101 - Standard Specification for Ferrochromium. American Society for Testing and Materials.
- ASTM, 2005. E278-01 - Standard Test Method for the Determination of Phosphorus in Iron Ores by Phosphomolybdate Coprecipitation and Nitric Acid Titrimetry. American Society for Testing and Materials.
- ASTM, 2009a. D2807 - Standard Test Methods for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation). American Society for Testing and Materials.
- ASTM, 2009b. D3898 - Standard Test Method for Chromic Oxide in Basic Chromium Tanning Liquors. American Society for Testing and Materials.
- Blankenship, L.J., Manning, F.C.R., Orenstein, J.M., Patierno, S.R., 1994. Apoptosis Is the Mode of Cell-Death Caused by Carcinogenic Chromium. *Toxicology and Applied Pharmacology* 126, 75-83.

- Cheng, C.Y., Misra, V.N., Clough, J., Muni, R., 1999. Dephosphorisation of western australian iron ore by hydrometallurgical process. *Minerals Engineering* 12, 1083-1092.
- Chiaverini, V., 2005. Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos, 7ª Ed. ed. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo.
- Delvasto, P., Ballester, A., Muñoz, J.A., González, F., Blázquez, M.L., Igual, J.M., Valverde, A., García-Balboa, C., 2009. Mobilization of phosphorus from iron ore by the bacterium *Burkholderia caribensis* FeGL03. *Minerals Engineering* 22, 1-9.
- Delvasto, P., Valverde, A., Ballester, A., Muñoz, J.A., González, F., Blázquez, M.L., Igual, J.M., García-Balboa, C., 2008. Diversity and activity of phosphate bioleaching bacteria from a high-phosphorus iron ore. *Hydrometallurgy* 92, 124-129.
- Dettmer, A., Nunes, K.G.P., Gutterres, M., Marcílio, N.R., 2010a. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. *Chemical Engineering Journal* 160, 8-12.
- Dettmer, A., Nunes, K.G.P., Gutterres, M., Marcílio, N.R., 2010b. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. *Journal of Hazardous Materials* 176, 710-714.
- Duan, H., Huang, Q., Wang, Q., Zhou, B., Li, J., 2008. Hazardous waste generation and management in China: A review. *Journal of Hazardous Materials* 158, 221-227.
- Fathima, N.N., Rao, J.R., Nair, B.U., 2001. Chromium(VI) formation: Thermal studies on chrome salt and chrome tanned hide powder. *Journal of the American Leather Chemists Association* 96, 444-450.
- FEPAM, 2003. Relatório sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul, in: RS, F.E.d.P.A.H.L.R.-. (Ed.).
- Forsmo, S.P.E., Forsmo, S.E., Björkman, B.M.T., Samskog, P.O., 2008. Studies on the influence of a flotation collector reagent on iron ore green pellet properties. *Powder Technology* 182, 444-452.
- Godinho, M., 2006. Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Federal University of "Rio Grande do Sul", Porto Alegre, p. 96.
- Godinho, M., Birriel, E.J., Marcilio, N.R., Masotti, L., Martins, C.B., Wenzel, B.M., 2010. High-temperature corrosion during the thermal treatment of footwear leather wastes. *Fuel Processing Technology*.
- Godinho, M., Marcilio, N.R., Faria Vilela, A.C., Masotti, L., Martins, C.B., 2007. Gasification and combustion of the footwear leather wastes. *Journal of the American Leather Chemists Association* 102, 182-190.
- Godinho, M., Marcilio, N.R., Masotti, L., Martins, C.B., Ritter, D.E., Wenzel, B.M., 2009. Formation of PCDD and PCDF in the thermal treatment of footwear leather wastes. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1100-1105.
- Hoffmann, G., Schirmer, M., Bilitewski, B., Kaszã/sSavos, M., 2007. Thermal treatment of hazardous waste for heavy metal recovery. *Journal of Hazardous Materials* 145, 351-357.

- Jin, Y.-s., Jiang, T., Yang, Y.-b., Li, Q., Li, G.-h., Guo, Y.-f., 2006. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching. *Journal of Central South University of Technology* 13, 673-677.
- Langard, S., 1990. 100 Years of Chromium and Cancer - a Review of Epidemiological Evidence and Selected Case-Reports. *Am. J. Ind. Med.* 17, 189-215.
- Milacic, R., Stupar, J., 1995. Fractionation and Oxidation of Chromium in Tannery Waste- and Sewage Sludge-Amended Soils. *Environmental Science & Technology* 29, 506-514.
- Misra, V., Pandey, S.D., 2005. Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India. *Environment International* 31, 417-431.
- Morris, M., Waldheim, L., 1998. Energy recovery from solid waste fuels using advanced gasification technology. *Waste Management* 18, 557-564.
- Muhammed, M., Zhang, Y., 1989. A hydrometallurgical process for the dephosphorization of iron ore. *Hydrometallurgy* 21, 277-292.
- Pereira, S.V., 2006. Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo, *Chemical Engineering. Federal University of "Rio Grande do Sul", Porto Alegre*, p. 122.
- SMC, 1999. 4500-P - Phosphorus, C - Vanadomolybdophosphoric acid colorimetric method, *Standard methods for the examination of water and wastewater. Standard Methods Committee.*
- Sparks, B.D., Sirianni, A.F., 1974. Beneficiation of a phosphoriferous iron ore by agglomeration methods. *International Journal of Mineral Processing* 1, 231-241.
- Tang, H.-q., Guo, Z.-c., Zhao, Z.-l., 2010. Phosphorus Removal of High Phosphorus Iron Ore by Gas-Based Reduction and Melt Separation. *Journal of Iron and Steel Research, International* 17, 1-6.
- Tsou, T.-C., Lin, R.-J., Yang, J.-L., 1997. Mutational Spectrum Induced by Chromium(III) in Shuttle Vectors Replicated in Human Cells: Relationship to Cr(III)-DNA Interactions. *Chem. Res. Toxicol.* 10, 962-970.
- Vieira, M.S., 2004. Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI), *Chemical Engineering. Federal University of "Rio Grande do Sul", Porto Alegre*, p. 120.
- Wang, J., Shen, S., Kang, J., Li, H., Guo, Z., 2010. Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater. *Process Biochemistry* 45, 1624-1631.
- Wenzel, B.M., 2008. Redução Carbotérmica do Cromo Contido nas Cinzas do Tratamento Térmico de Resíduos de Couro Visando a Obtenção de Liga Ferrocromo e Sulfato de Cromo, *Chemical Engineering. Federal University of "Rio Grande do Sul", Porto Alegre*, p. 120.
- Wenzel, B.M., Marcilio, N.R., Klug, J.L., Heck, N.C., Godinho, M., 2012a. Production of high carbon ferrochromium alloy from footwear leather waste ash through a

carbothermic reduction. The Journal of the American Leather Chemists Association Accepted Manuscript.

Wenzel, B.M., Zimmer, T.H., Fernandez, C.S., Marcilio, N.R., Godinho, M., 2012b. Aluminothermic reduction of Cr_2O_3 contained in ash of thermally treated leather waste. Brazilian Journal of Chemical Engineering Accept Manuscript.

Xia, W.-t., Ren, Z.-d., Gao, Y.-f., 2011. Removal of Phosphorus From High Phosphorus Iron Ores by Selective HCl Leaching Method. Journal of Iron and Steel Research, International 18, 1-4.

Zhang, Y., Muhammed, M., 1989. The Removal of Phosphorus from Iron-Ore by Leaching with Nitric-Acid. Hydrometallurgy 21, 255-275.

5.4 Processo para a reciclagem do cromo contido nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro

A partir dos resultados apresentados nos itens anteriores, foi possível elaborar um processo para a recuperação do cromo das cinzas proveniente do tratamento térmico de resíduos de couro *wet blue* (curtidos com sais de cromo) para produção de liga ferro-cromo de baixo teor de carbono. O processo consiste em duas etapas gerais: 1) purificação das cinzas; 2) redução aluminotérmica do Cr_2O_3 contido nas cinzas. A Figura 5.8 apresenta o fluxograma simplificado do processo proposto.

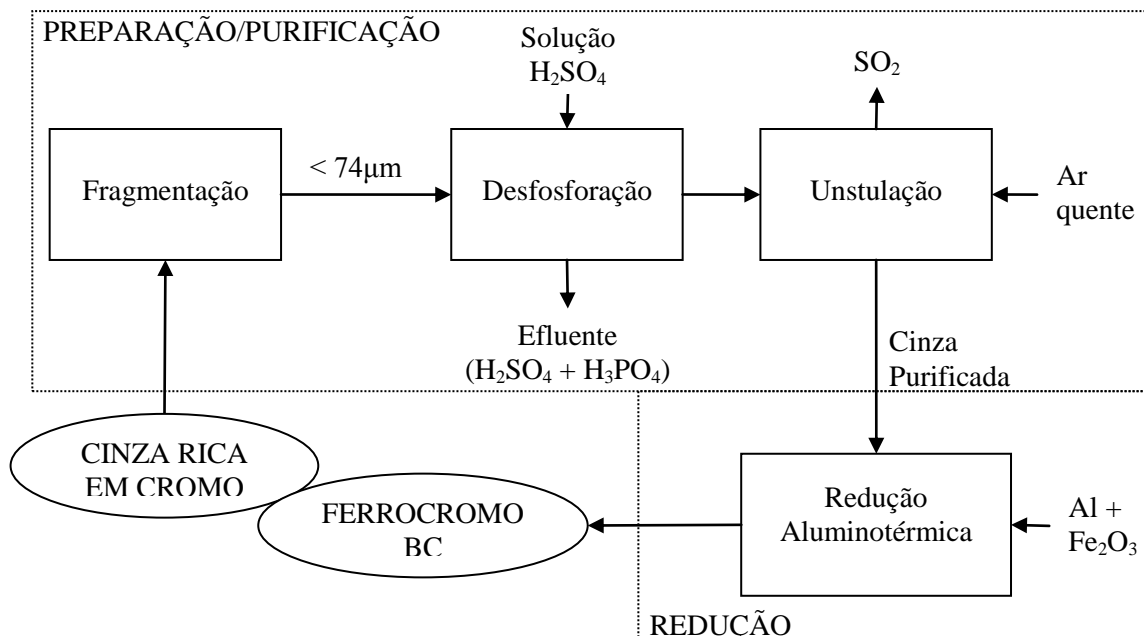


Figura 5.8: Fluxograma simplificado do processo proposto.

Na primeira etapa, o processo inicia-se com a moagem da cinza. Recomenda-se a utilização de partículas com tamanhos de $0,0370 \pm 0,0370$ mm. Este tamanho de partículas, tendo em vista a matéria prima bruta, pode ser conseguido diretamente com a utilização de um moinho de bolas adequadamente dimensionado, ou outro tipo de operação unitária equivalente.

Conforme apresentado anteriormente, as cinzas contêm aproximadamente 3,26 wt% (porcentagem mássica) de fósforo, expresso como P_2O_5 . Assim, tendo em vista que: (i) o fósforo é um elemento deletério para a qualidade dos produtos siderúrgicos; (ii) a liga ferrocromo a ser produzida deve conter, no máximo, 0,030 wt% de P (fósforo); (iii) os óxidos de fósforo são facilmente reduzidos à sua forma metálica durante os processos pirometalúrgicos; (iv) existem limitações nos processos siderúrgicos para controlar este elemento em seus processos; deve-se promover a remoção do fósforo presente nas cinzas antes do processo de redução para produção da liga ferrocromo. Remoções de fósforo adequadas foram conseguidas com o uso de lixiviação ácida em batelada de 1h com agitação de 250 rpm. A suspensão, após o processo de lixiviação, deve ser filtrada e a cinza lavada com água a uma razão de 10 ml/g de cinza. A perda de cromo máxima (nas condições mais severas) foi de 1,1 wt%. As condições de processo ótimas, onde se obtêm remoções de fósforo de $99,2 \pm 2,5\%$, conforme apresentado anteriormente, são as seguintes: temperatura, $T = 60^\circ C$; concentração de H_2SO_4 na solução de lixiviação, $C = 13,9$ wt%, razão sólido-líquido, $R = 4,80$ (ml de solução ácida)/(g de cinza), utilização de partículas com tamanhos menores que 0,074 mm (diâmetro médio, $G = 0,0370 \pm 0,0370$ mm). Remoções de fósforo acima de 98,6% já são suficientes para produção de ligas ferrocromo com menos de 0,030 wt% de P. Assim, outras combinações das variáveis de processo resultam em condições adequadas. A Figura 5.9 apresenta alguns gráficos de curva de nível para a remoção percentual de P obtidos a partir do modelo apresentado anteriormente.

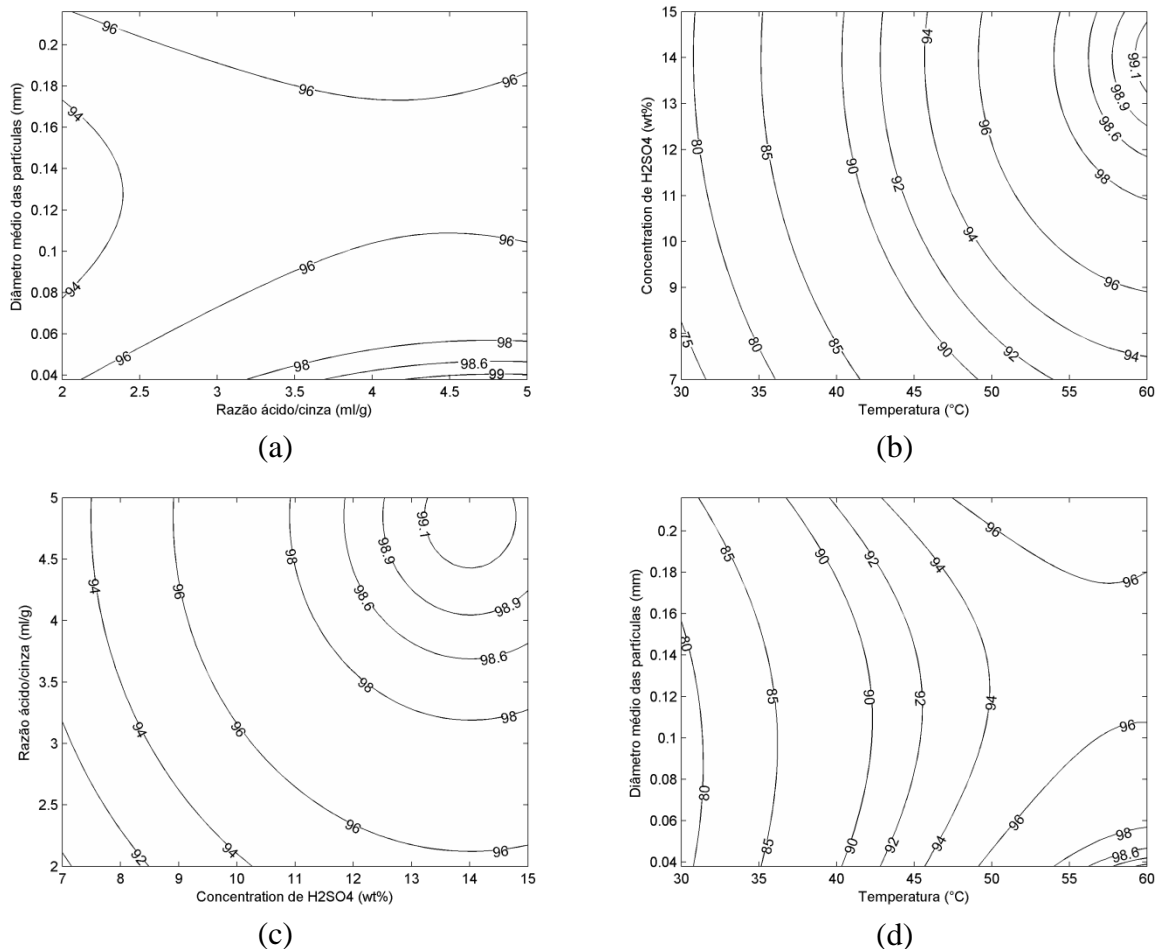


Figura 5.9: Curvas de nível para a remoção percentual de P: (a) em função de G e R, com $C = 13,9\text{wt}\%$ e $T = 60^\circ\text{C}$; (b) em função de C e T, com $G = 0,037 \pm 0,037$ mm e $R = 4,8$ ml/g; (c) em função de R e C, com $G = 0,037 \pm 0,037$ mm e $T = 60^\circ\text{C}$; (d) em função de G e T, com $R = 4,8$ ml/g e $C = 13,9$ wt%.

A operação seguinte é a remoção de enxofre das cinzas, a qual pode ser realizada através da unstulação em forno de leito fixo ou móvel em temperatura de 800°C por 2 horas com baixa vazão de ar (HABASHI, 1997).

Após a etapa de purificação e preparação, a cinza é submetida ao processo de redução com alumínio em um forno, sem a necessidade de adição de calor externo. A cinza possui de 55 à 62 wt% de cromo, expresso como Cr_2O_3 . Após os testes apresentados anteriormente, que tiveram a adição de diferentes quantidades de alumínio e de ferro, o uso de ferro na forma metálica e como óxido de ferro III e com adição de ácido crômico à reação, foram determinadas as condições ótimas do processo, onde se obtém reação auto-sustentável e que possibilita separações metal-escória adequadas. As condições ótimas do processo, em termos de conversão de cromo e também em relação à margem de lucro bruta (diferença entre o preço do produto e dos insumos utilizados), são as seguintes: utilização de 0,621 kg Al/kg de cinza (30% de excesso em relação à quantidade estequiométrica); utilização de óxido de ferro

III como fonte de ferro em quantidade de 0,446 kg Fe_2O_3 /kg de cinza; sem utilização de ácido crômico. Nestas condições obtém-se conversão de $76,9 \pm 12,3\%$ do cromo à fase metálica e margem bruta de lucro de $1,65 \pm 0,52$ USD/(kg de cinza) (calculado com base no preços da liga ferrocromo e dos insumos no ano de 2010). Nestas condições produz-se cerca de 0,654 kg Fe-Cr-BC/kg cinza. Na Figura 5.10 são apresentadas algumas curvas de nível para a conversão de cromo e margem de lucro bruta em função de algumas variáveis estudadas.

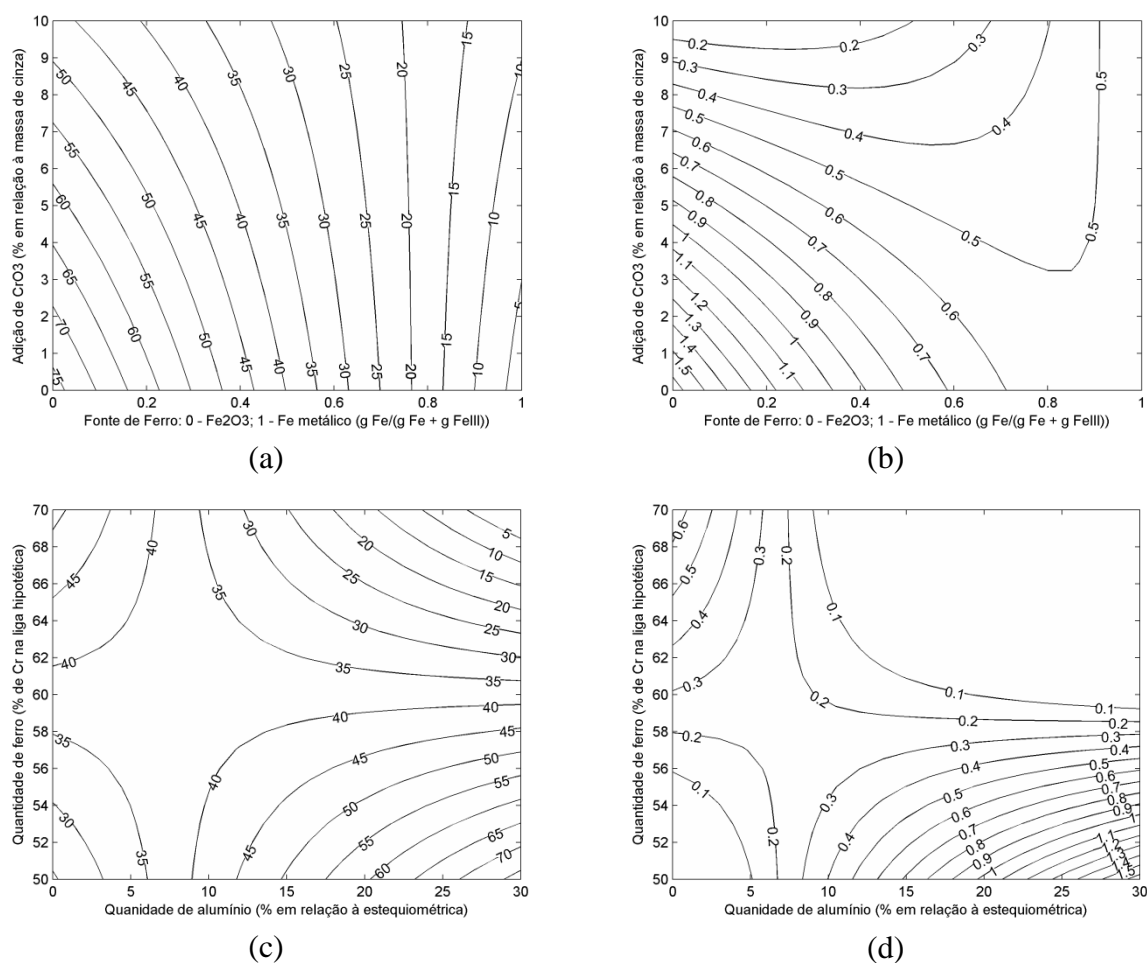


Figura 5.10: Curvas de nível para a conversão de cromo [(a) e (c)] em %, e margem de lucro bruta [(b) e (d)], em USD/(kg de cinza). (a) e (b): em função da adição de CrO_3 e da fonte de ferro (ferro metálico e/ou óxido de ferro III), com utilização de 30% de excesso de alumínio e máxima utilização de ferro (50% de cromo em uma liga hipotética). (c) e (d): em função da quantidade de alumínio (% de excesso) e da quantidade de ferro utilizadas, com utilização de Fe_2O_3 como fonte de ferro e sem utilização de CrO_3 .

Capítulo 6

Considerações finais

6.1 Conclusões

Com o objetivo geral de contribuir com a qualificação, valorização e viabilização do emprego da tecnologia de decomposição térmica de resíduos de couro com recuperação de energia (*waste to energy*) e reciclagem das cinzas, neste trabalho foram realizados testes em um gaseificador piloto, cujos resultados serviram de base para avaliação dos requisitos da etapa de combustão do gás, visando minimizar a emissão de poluentes. Foi discutida a possível utilização do gás proveniente do gaseificador em motores de combustão interna e turbinas a gás. Com vistas a atingir os requisitos necessários acerca da concentração de material particulado no gás para estas aplicações, foi realizado um estudo acerca da filtração granular dos gases em condições ambientes, que possibilitou a realização de simulações, com base nos resultados obtidos no gaseificador piloto, visando o projeto de um filtro granular para ser testado em elevadas temperaturas. Ainda, foi realizada uma investigação acerca da viabilidade do emprego das cinzas oriundas do gaseificador, com elevados teores de cromo, para produção de liga metálica ferro-cromo de baixo teor de carbono, que inclui uma etapa de purificação das cinzas seguida pela redução do óxido de cromo com emprego de alumínio.

Os testes experimentais de gaseificação de aparas de couro acabadas curtidas ao cromo (resíduos perigosos da indústria calçadista) foram realizadas em um reator piloto de leito fixo atmosférico co-corrente. Os resultados possibilitaram uma caracterização completa das operações, servindo de base para o planejamento de formas para o aproveitamento energético. Sob influência de ar primário + secundário (razões de equivalência de 0,307 + 0,793) foram obtidos 681 mg/Nm³ de material particulado e 916 mg/Nm³ de alcatrão no gás, produtividade de gás de 2,65 Nm³, bs/kg de resíduo, poder calorífico inferior do gás de 4,06 MJ/Nm³, bs, eficiência de gás frio de 51,2%, 87,2% de conversão de carbono e 67,2% de eficiência de gás quente. 90% do material particulado apresentaram tamanho menor que 10 µm, com elevadas concentrações de carbono (68,67%) e cloro (8,27%). Utilizando uma razão de equivalência de 0,258 (ar primário) foi obtido um processamento homogêneo de 56,2 kg/h

(potencia térmica do reator de 286 kW_{th}). Coletas de amostra realizadas em pontos acima da grelha de sustentação dos resíduos apresentaram concentrações elevadas de alcatrão, com produtividade de gás na faixa entre 1,77 e 2,53 Nm³/kg, bs, conversão de carbono entre 77 e 89%, eficiência de gás frio entre 39 e 55% e poder calorífico inferior do gás entre 3,56 e 5,96 MJ/Nm³, bs.

A partir dos resultados experimentais obtidos no gaseificador, foram investigadas, através de simulações, as condições operacionais adequadas ao reator de combustão da planta piloto (tipo *plug-flow*), visando controlar a emissão de poluentes atmosféricos, através da adição de combustível auxiliar (GLP). As condições adequadas de temperatura, tempo de residência e turbulência (os três T's da combustão) para prevenir a formação de dioxinas e furanos foram atingidas com alimentações de, no máximo, 0,3 kg de GLP/kg de resíduo, dependendo da condição operacional. O gás efluente do reator de combustão, nestas condições, possui potência térmica de até 365 kW_{th}, podendo ser utilizado diretamente como calor ou para geração elétrica em ciclo Rankine.

As condições necessárias ao emprego do gás proveniente do gaseificador em turbinas a gás e motores de combustão interna foram analisadas, tendo como principal limitante as concentrações de alcatrão e de material particulado.

Para tanto, foi investigada a filtração de material particulado em um filtro granular de fluxo cruzado com leito móvel intermitente, com a utilização de ar em condições ambiente. Obtiveram-se eficiências totais de remoção na faixa entre 82,0 e 99,8%, em diversas condições experimentais. Com base em uma modelagem macroscópica do sistema, foram determinadas a queda de pressão média relativa e o coeficiente de filtro médio relativo em função do depósito específico mássico médio. Foram obtidos bons ajustes também nas situações onde houve renovações parciais do material granular do filtro. Os resultados obtidos no gaseificador piloto, foram utilizados para simular a operação do filtro granular em elevadas temperaturas. Foi possível obter uma operação de 120 h sem saturação do material granular, com 12 renovações parciais do material granular, obtendo: eficiências de remoção acima de 99% e concentrações de material particulado abaixo de 1,0 mg/Nm³. Com isto, sob o aspecto da concentração de material particulado, viabiliza-se a utilização do gás para uso em motores de combustão interna e turbinas a gás.

Neste trabalho foi ainda proposta a utilização das cinzas oriundas do processo de gaseificação dos resíduos de couro (com alto teor de cromo) como matéria-prima para a produção de ligas ferro-cromo de baixo teor de carbono. A redução aluminotérmica foi investigada através de um planejamento fatorial completo 2⁴, a partir do qual um modelo de superfície de resposta foi validado e o processo foi otimizado, resultando em: conversão de cromo de 76,8 ± 12,3% e margem bruta de lucro de 1,65 ± 0,52 USD/(kg de cinzas). A qualidade da liga obtida em alguns experimentos foi investigada: o principal problema foram os níveis de P e S – significativamente mais elevados que o nível requerido para ligas Fe-Cr-LC. A partir disto, foi investigado um método para desfosforação seletiva da cinza através lixiviação com solução de ácido sulfúrico. A investigação resultou em foi conduzida com um planejamento composto central de face centrada para ajuste de um modelo linear de segunda

ordem. Nas condições ótimas, há a remoção de $99,2 \pm 2,5\%$ do fósforo, com pequenas perdas de cromo. Esta remoção é suficiente para obtenção de Fe-Cr-LC com teores adequados de fósforo. A partir dos resultados obtidos, foi possível elaborar um processo para a reciclagem do cromo proveniente das cinzas do gaseificador, que consiste em duas etapas gerais: preparação/purificação das cinzas e redução aluminotérmica do Cr_2O_3 .

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

A partir das experiências e resultados obtidos no presente trabalho, são apresentadas as sugestões abaixo para contribuir e aprimorar o conhecimento:

- Operação e controle do reator de gaseificação: recomenda-se a instalação de um sensor de nível dos resíduos no reator de gaseificação, que possibilite uma alimentação contínua. Desta forma pode-se esperar obtenção de um gás com composição homogênea, bem como um processamento homogêneo dos resíduos. Para isto, ainda, recomenda-se a implantação de formas de controle do processo com base na modelagem do sistema.
- Investigações adicionais no gaseificador: a partir de alimentações homogêneas de resíduos no reator piloto, é possível a determinação da influência de diversas combinações da razão de equivalência de ar primário e secundário. Recomenda-se esta investigação, com o intuito de aumentar a potência térmica do reator e, ao mesmo tempo, obter um gás com características adequadas.
- Testes de filtração granular em elevadas temperaturas: a partir dos resultados apresentados no presente trabalho, recomenda-se a confecção e acoplamento de um filtro granular na saída do reator de gaseificação. Além do desempenho de remoção de material particulado, torna-se fundamental a investigação de sua eficiência de remoção de alcatrão. Outro tema que contribui com a viabilização desta tecnologia é a investigação acerca do uso de materiais granulares capazes de neutralizar gases ácidos, como H_2S .

Referências Bibliográficas

ABNT NBR 11175 – Incineração de resíduos sólidos perigosos - Padrões de desempenho. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1990.

ABNT. NBR 10.004 – Resíduos sólidos – Classificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.

ABNT. NBR 6837 - Ferrocromo. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1989.

ABQTIC. Guia Brasileiro do Couro. Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2011.

ABREU, M.A.; Toffoli, S.M. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. *Ceramics International*, v. 35 (6), p. 2225–2234, 2009

ÁNGEL, J.D.M. Estudo Experimental do Conjunto Gaseificador de Biomassa em Reator Co-corrente com Duplo Estágio de Fornecimento de Ar e Motor de Combustão Interna. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2009.

ASTM D4653 – Determination of total chlorine in leather. American Society For Testing And Materials, 1987.

ASTM. A101 - Standard Specification for Ferrochromium. American Society for Testing and Materials, 2004.

ASTM. A481 - Standard Specification for Chromium Metal,. American Society for Testing and Materials, 2005.

ASTM. D2807 - Standard Test Methods for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation). American Society for Testing and Materials, 2009a.

ASTM. D3176 - Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials, 2009.

ASTM. D3898 - Standard Test Method for Chromic Oxide in Basic Chromium Tanning Liquors. American Society for Testing and Materials, 2009b.

ASTM. D4239 - Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. American Society for Testing and Materials, 2012.

ASTM. D5373 - Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials, 2008.

ASTM. D5373 - Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. American Society for Testing and Materials, 2008.

ASTM. D5865 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials, 2012.

ASTM. D7582 - Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. American Society for Testing and Materials, 2012.

ASTM. E278-01 - Standard Test Method for the Determination of Phosphorus in Iron Ores by Phosphomolybdate Coprecipitation and Nitric Acid Titrimetry. American Society for Testing and Materials, 2005.

ASTM. E886 – Standard Practices for Dissolution of Refuse-Derived Fuel (RDF) Ash Samples for Analyses of Metals,. American Society for Testing and Materials, 1994

AZNAR, M.; CABALLERO, M. A.; SANCHO, J. A.; FRANCÉS, E. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Processing Technology*, 87, p.409 – 420, 2006.

BAHILLO, A.; ARMESTO, L.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Thermal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion. *Waste Management* 24, no. 9, p.935-944, 2004.

BAI, J. C.; WU, S. Y.; LEE, A. S.; CHU, C. Y. Filtration of dust in a circulating granular bed filter with conical louver plates (CGBF-CLPs). *Journal of Hazardous Materials*, 142, 324-331, 2007.

BAI, J.-C., WU, S.-Y., LEE, A.-S., & CHU, C.-Y. Filtration of dust in a circulating granular bed filter with conical louver plates (CGBF-CLPs). *Journal of Hazardous Materials* 142, 324-331, 2007.

BÉBAR, L.; STEHLÍK, P.; HAVLEN, L.; ORAL, J. Analysis of using gasification and incinerator for thermal processing of wastes. *Applied Thermal Engineering*, 25, p. 1045-1055, 2005.

BEENACKERS, A. A. C. M. Biomass gasification in moving beds, a review of European technologies. *Renewable Energy*, 16, p. 1180-1186, 1999.

BELGIORNO, V.; FEO, G. D.; ROCCA, C. D.; NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*, v.23, p. 1-15, 2003.

BLANKENSHIP, L. J.; MANNING, F. C. R.; ORENSTEIN, J. M.; PATIERNO, S. R. Apoptosis Is the Mode of Cell-Death Caused by Carcinogenic Chromium. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 126, no. 1, p.75-83, 1994.

BODAGHI, M., ZOLFONOON, H., TAHRIRI, M. AND KARIMI, M. Synthesis and characterisation of nanocrystalline $[\alpha]\text{-Al}_2\text{O}_3$ using Al and Fe_2O_3 (hematite) through mechanical alloying. *Solid State Sciences*, 11(2): 496-500, 2009.

BOSMANS, A.; VANDERREYDT, I.; GEYSEN, D.; HELSEN, L. The crucial role of Waste-to-Energy technologies in enhanced landfill mining: a technology review. *Journal of Cleaner Production*, 55, p.10-23, 2013.

BOYLE, G. *Renewable Energy: Power for a sustainable future*. Oxford University Press, 2 ed., 2004.

BRADY, G.S., CLAUSER, H.R. AND VACCARI, J.A. *Materials Handbook*. McGraw-Hill Handbooks, 2002.

BRIDGWATER, A. V. (Ed.) *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackwell Science Ltd, 2001.

BROUWERS, B. Rotational Particle Separator: A New Method for Separating Fine Particles and Mists from Gases. *Chem. Eng. Technol.* 19, p. 1-10, 1996.

BROWN, R. C.; SHI, H.; COLVER, G.; SOO, S. C. Similitude study of a moving bed granular filter. *Powder Technology*, 138, 201-210, 2003.

BROWN, R.C., SHI, H., COLVER, G., & SOO, S.-C. Similitude study of a moving bed granular filter. *Powder Technology* 138, 201-210, 2003.

- CHAIPRASERT, P.; VITIDSANT, T. Effects of promoters on biomass gasification using nickel/dolomite catalyst. *Korean J. Chem. Eng.*, DOI: 10.2478/s11814-009-0259-7, 2009.
- CHANG, Y.-I., CHENG, W.-Y., & WANG, I.C. New correlation equations for predicting the initial collection efficiency of aerosols in granular media. *Separation and Purification Technology* 72(3), 366-379, 2010.
- CHEN, Y. S.; HSIAU, S. S.; LAI, S. C.; CHYOU, Y. P.; LI, H. Y.; HSU, C. J. Filtration of dust particulates with a moving granular bed filter. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 987-994, 2009.
- CHEN, Y.-S., HSIAU, S.-S., LEE, H.-Y., & CHYOU, Y.-P. Filtration of dust particulates using a new filter system with louvers and sublouvers. *Fuel* 99(0), 118-128, 2012
- CHENG, C.Y., MISRA, V.N., CLOUGH, J., MUNI, R. Dephosphorisation of western australian iron ore by hydrometallurgical process. *Minerals Engineering* 12, 1083-1092, 1999.
- CHEREMISINOFF, P. N. Air pollution control and design for industry. *Marcel Dekker*, p. 589, 1993.
- CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7ª Edição, São Paulo, 2005.
- CHOU, C.-S., & CHEN, S.-H. Moving granular filter bed of quartz sand with louvered-walls and flow-corrective inserts. *Powder Technology* 172(1), 41-49, 2007
- COLEMAN, T., & LI, Y. An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. *SIAM Journal on Optimization* 6(2), 418-445, 1996.
- CONAMA. Resolução nº 313 – Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. 29 de outubro de 2002.
- COURY, J. R.; THAMBIMUTHU, K. V.; CLIFT, R. Capture and rebound of dust in granular bed gas filters. *Powder Technology*, 50 (3), 253-265, 1987.
- DELVASTO, P., BALLESTER, A., MUÑOZ, J.A., GONZÁLEZ, F., BLÁZQUEZ, M.L., IGUAL, J.M., VALVERDE, A., GARCÍA-BALBOA, C. Mobilization of phosphorus from iron ore by the bacterium *Burkholderia caribensis* FeGL03. *Minerals Engineering* 22, 1-9, 2009.
- DELVASTO, P., VALVERDE, A., BALLESTER, A., MUÑOZ, J.A., GONZÁLEZ, F., BLÁZQUEZ, M.L., IGUAL, J.M., GARCÍA-BALBOA, C. Diversity and activity of phosphate bioleaching bacteria from a high-phosphorus iron ore. *Hydrometallurgy* 92, 124-129, 2008.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Anuário Mineral Brasileiro, Edição 2005. DNPM, Brasília, DF, 2006.

DETTMER, A., NUNES, K.G.P., GUTTERRES, M. AND MARCÍLIO, N.R. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. *Chemical Engineering Journal*, 160(1): 8-12, 2010a.

DETTMER, A., NUNES, K.G.P., GUTTERRES, M. AND MARCÍLIO, N.R. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3): 710-714, 2010b.

DETTMER, A.; NUNES, KGP; GUTTERRES, M; MARCILIO, NR. Tanning using basic chrome sulfate obtained from ash produced in the thermal treatment of leather wastes. *Journal of the American Leather Chemists Association*, v. 105, Issue 9, p. 280-288, 2010c.

DEVI, L.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 24, p.125 – 140, 2003.

DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. *Journal of Gas Chromatographic*, February, 1967.

DNPM. Anuário Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2006.

DNPM. Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001.

DOGRU, M.; MIDILLI, A.; HOWARTH, C. R. Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis. *Fuel Processing Technology*, 75, p.55–82, 2002.

DOWIS, D., COYNE, L. Stability of FlexFoil Bags with Methane. Disponível on-line em <http://www.skinc.com/instructions/1707.pdf>. Acesso em 04 de outubro de 2011.

DUAN, H., HUANG, Q., WANG, Q., ZHOU, B., LI, J. Hazardous waste generation and management in China: A review. *Journal of Hazardous Materials* 158, 221-227, 2008.

EL-HEDOK, I. A.; WHITMER, L.; BROWN, R. C. The influence of granular flow rate on the performance of a moving bed granular filter. *Powder Technology*, 214(1), 69-76, 2011.

ELLIOTT, D. C.; BAKER, E. G. The effect of catalysis on wood-gasification tar composition. *Biomass*, 9, 195-203, 1986.

FATHIMA, N. N., RAO, J. R.; NAIR, B. U. Chromium(VI) formation: Thermal studies on chrome salt and chrome tanned hide powder. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 96, no. 11, p.444-450, 2001.

FEPAM. Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais – Etapa Rio Grande do Sul. RS, Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler -, 2002.

FEPAM. Relatório sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS, 2003.

FERNÁNDEZ, C., LARRECHI, M.S. AND CALLAO, M.P. Modelling of the simultaneous photodegradation of Acid Red 97, Acid Orange 61 and Acid Brown 425 using factor screening and response surface strategies. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3): 474-480, 2010.

FERREIRA, A.L.O., GIORDANO, R.L.C. AND GIORDANO, R.C. Improving selectivity and productivity of the enzymatic synthesis of ampicillin with immobilized penicillin G acylase. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21: 519-529, 2004.

FLETCHER, R. AND LEYFFER, S. Nonlinear programming without a penalty function. *Mathematical Programming*, 91(2): 239-269, 2002.

FORSMO, S.P.E., FORSMO, S.E., BJÖRKMAN, B.M.T., SAMSKOG, P.O. Studies on the influence of a flotation collector reagent on iron ore green pellet properties. *Powder Technology* 182, 444-452, 2008.

GARCIA-BACAICOA, P.; BILBAO, R.; ARAUZO, J.; SALVADOR, M. L. Scale-up of downdraft moving bed gasifiers (25-300 kg/h) – design, experimental aspects and results. *Bioresource Technology*, 48, p.229-235, 1994.

GARCÍA-BACAICOA, P.; MASTRAL, J.F.; CEAMANOS, J.; BERRUECO, C.; SERRANO, S. Gasification of biomass/high density polyethylene mixtures in a downdraft gasifier. *Bioresource Technology*, 99, p.5485-5491, 2008.

GASKELL, D.R. *et al.* Metal Production: Ellingham Diagrams, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, Oxford, pp. 5481-5486, 2001.

GEVECI, A.; TOPKAYA, Y. and AYHAN, E. Sulfuric acid leaching of turkish chromite concentrate. *Minerals Engineering*, 15, 885-888, 2002.

GODINHO, M. Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista. Tese de doutorado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

GODINHO, M., BIRRIEL, E.J., MARCILIO, N.R., MASOTTI, L., MARTINS, C.B., WENZEL, B.M. High-temperature corrosion during the thermal treatment of footwear leather wastes. *Fuel Processing Technology*, 2010.

GODINHO, M., MARCILIO, N.R., FARIA VILELA, A.C., MASOTTI, L., MARTINS, C.B. Gasification and combustion of the footwear leather wastes. *Journal of the American Leather Chemists Association* 102, 182-190, 2007.

GODINHO, M., MARCILIO, N.R., MASOTTI, L., MARTINS, C.B., RITTER, D.E., WENZEL, B.M. Formation of PCDD and PCDF in the thermal treatment of footwear leather wastes. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1100-1105, 2009.

GODINHO, M.; MARCILIO, N. R.; LANSARIN, M. A. Kinetic parameters for the reactions of leather shavings with oxygen and carbon dioxide. *Journal of the American Leather Chemists Association*, v.102, n.6, p. 175-181, 2007.

GODOLPHIM, R. R. Incineração em Leito Fixo de Resíduos de Couro wet-blue (Projeto do Incinerador, Emissões de NO e Cromo VI). Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, 2000.

GÓMEZ, V. AND CALLAO, M.P., 2008. Modeling the adsorption of dyes onto activated carbon by using experimental designs. *Talanta*, 77(1): 84-89.

GONÇALVES, M. M. Balanço Mineral Brasileiro. DNPM, Brasília, 2001.

GOOD, J.; VENTRESS, L.; NEEFT, J.; KNOEF, H.; ZIELKE, U.; LYCK, P.; VAN DE KAMP, W.; DE WILD, P.; CODA, B.; VAN PAASEN, S.; KIEL, J.; SJÖSTRÖM, K.; LILIEDAHL, T.; SUOMALAINEN, M.; SIMELL, P. Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases – Technical Report. July 2005.

GULLET, B. K.; BRUCE, K. R.; BEACH, L. O. Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors. *Environmental Science and Technology*, 26, p. 1938-1943, 1992.

GUTTERRES, M. A ciência rumo à tecnologia do couro. Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais Ltda., 1ª edição, Porto Alegre, 2008.

GUTTERRES, M.; COOPER, M.; DETTMER, A. Dossiê sobre cromo. AICSUL, 2011.

HABASHI, F. Handbook of Extractive Metallurgy: Vol. 1, 2, 3 and 4. VCH Verlagsgesellschaft mbH – A Wiley company, Weinheim, 1997.

HASLER, P.; NUSSBAUMER, T. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 16, p.385-395, 1999.

HE, M.; XIAO, B.; HU, Z.; LIU, S.; GUO, X.; LUO, S. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, p.1342-1348, 2009.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. Gasification. Elsevier Science (USA), 2003.

- HOFF, C. S. Metodologia de análise de dioxinas em cinzas obtidas da incineração de couro *wet-blue*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2002.
- HOFFMANN, G.; SCHIRMER, M.; BILITEWSKI, B.; KASZÁS/SAVOS, M.. Thermal treatment of hazardous waste for heavy metal recovery. *Journal of Hazardous Materials* 145, no. 3, p.351-357, 2007.
- HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. Manual básico de processamento do couro. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.
- HSU, C.-J., HSIAU, S.-S., CHEN, Y.-S., & SMID, J. Investigation of the gas inlet velocity distribution in a fixed granular bed filter. *Advanced Powder Technology* 21(6), 614-622, 2010.
- INDEXMUNDI, 2010. Commodity Price Indices: Aluminium; Iron Ore (october 2010). <http://www.indexmundi.com/>.
- IVES, K.J. Theory of Filtration. In International Water Supply Congress and Exhibition. Special subject No. 7, Viena, 1969.
- JANSSON, A.; BRABIE, V.; FABO, E.; SANSSON, S. Slag formation and its role in the ferrochromium production. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 31, p. 314-320, 2002.
- JENNINGS, S.G. The mean free path in air. *Journal of Aerosol Science* 19(2), 159-166, 1988.
- JIN, Y.-S., JIANG, T., YANG, Y.-B., LI, Q., LI, G.-H., GUO, Y.-F. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching. *Journal of Central South University of Technology* 13, 673-677, 2006.
- JUNG, Y., WALATA, S.A., & TIEN, C. Experimental Determination of the Initial Collection Efficiency of Granular Beds in the Inertial-Impaction-Dominated Region. *Aerosol Science and Technology* 11(2), 168-182, 1989.
- KANEKO, T.; DERBYSHIRE, F.; MAKINO, E.; IWAI, N.; GRAY, D.; TAMURA, M.; LI, K. Coal Liquefaction. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- KLEIS, H.; DALAGAR, S. 100 Years Of Waste Incineration in Denmark - from Refuse Destruction Plants to High-technology Energy Works. 2007.
- KUHLMAN, C. Stability of FlexFoil Bags with Nitric Oxide (NO). Disponível on-line em <http://www.skinc.com/instructions/1799.pdf>. Acesso em 04 de outubro de 2011.

KUHLMAN, C.; COYNE, L.; LUTZ, R. Analysis of FlexFoil Bags for Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, and Hydrogen. Disponível on-line em <http://www.skcinc.com/instructions/1706.pdf>. Acesso em 04 de outubro de 2011.

LANGARD, S. 100 Years of Chromium and Cancer - a Review of Epidemiological Evidence and Selected Case-Reports. *Am. J. Ind. Med.* 17, no. 2, p.189-215, 1990.

LECLERC, D.; DUO, W. L.; VESSEY, M. Effects of combustion and operating conditions on PCDD/PCDF emissions from Power boilers burning salt-laden Wood waste. *Chemosphere*, 63, 0. 676-689, 2006.

Lei nº 12.305. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. 2 de Agosto de 2010.

LOMBARDI, L; CARNEVALE, E.; CORTI, A. Analysis of energy recovery potential using innovative technologies of waste gasification. *Waste Management*, 32, Issue 4, p.640-652, 2012.

LUTHE, C.; KARIDIO, I.; ULOTH, V. Towards controlling dioxins emissions from Power boilers fuelled with salt-laden Wood waste. *Chemosphere*, 35, no. 3, p. 557-574, 1997.

LUTHE, C.; PRAHACS, S. Dioxins from pulp mill combustion process: implication and control. *Pulp Pap. Can.*, 94 (8), p. 227-236, 1993.

LV, P.; YUAN, Z.; MA, L.; WU, C.; CHEN, Y.; ZHU, J. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renewable Energy*, 32, p. 2173-2185, 2007.

MACDONALD, I.F., EL-SAYED, M.S., MOW, K., & DULLIEN, F.A.L. Flow through Porous Media-the Ergun Equation Revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 18(3), 199-208, 1979.

MARTINS, C. B. Filtro granular de leito móvel intermitente. Patente requerida, 2010.

MARTINS, C. B., MARCILIO, N. R., GODINHO, M. Projeto Preservar 2 – Gaseificação e combustão de resíduos da indústria calçadista. 2010 (não publicado).

MARTINS, C. M. Determinação das espécies de cromo nas cinzas da incineração de couro wet-blue em reatores de leito fixo e leito fluidizado. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2001.

MARTINS, C.B. Filtro granuloso para gases. In: INPI, Patent Application Number: PI 21 0901853-0 A2, Brasil, 2009.

MEHTER, A.A., TURIAN, R.M., & TIEN, C. Filtration in Deep Beds of Granular Activated Carbon. In. Syracuse University, 1970.

METALPRICE, 2010. Brazil Scrap/Steel Iron (april 2009); Chrome metal and Ferrochrome prices, electrolytic, aluminothermic and ferro chromium (december 2007). <http://www.metalprices.com/>.

MILACIC, R. AND STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste- and sewage sludge-amended soils. *Environmental Science & Technology*, 29(2): 506-514, 1995.

MILNE, T.A.; EVANS, R.J.; ABATZOGLOU, N. Biomass gasification “tars”: their nature, formation and conversion. NREL, USA, Report no. NREL/TP-570-25357, 1998.

MINTS, D.M. Modern Theory of Filtration. In International Water Supply Congress. Special report No. 10, Barcelona, 1966.

MISRA, V., PANDEY, S.D. Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India. *Environment International* 31, 417-431, 2005.

MOHAMMEDNOOR, A.; DLUGOGORSKI, B. Z.; KENNEDY, E. M.; MACKIE, J. C. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, p. 245-274, 2009.

MONTGOMERY, D.C., 2009. Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons, New York.

MORÉ, J. J. The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory. *Numerical Analysis*, ed. G. A. Watson, Lecture Notes in Mathematics 630, Springer Verlag, pp. 105-116, 1977.

MORRIS, M.; WALDHEIM, L. Energy recovery from solid waste fuels using advanced gasification technology. *Waste Management* 18, no. 6-8, p. 557-564, 1998.

MUHAMMED, M., ZHANG, Y., 1989. A hydrometallurgical process for the dephosphorization of iron ore. *Hydrometallurgy* 21, 277-292.

NAHUI, F.N.B., NASCIMENTO, M.R., CAVALCANTI, E.B. AND VILAR, E.O. Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25: 435-442, 2008.

NEEFT, J.P.A.; KNOEF, H.A.M.; ZIELKE, U.; SJÖSTRÖM, K.; HASLER, P.; SIMELL, P.A.; DORRINGTON, M.A.; THOMAS, L.; ABATZOGLOU, N.; DEUTCH, S.; GREIL, C.; BUFFINGA, G.J.; BRAGE, C.; SUOMALAINEN, M. Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases – Tar protocol, Version 3.3. Energy project ERK6-CT1999-2002, 2002.

NELSON, L.R., 1996. The preparation of chromium metal by a sealed, cold-hearth, plasma-assisted aluminothermic process. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, July/August

PEREIRA, S. V. Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

PONZIO, A.; KALISZ, S.; BLASIAK, W. Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste. *Fuel Processing Technology*, 87, p.223 – 233, 2006.

PORCIÚNCULA, C. B.; MARCILIO, N.R.; GODINHO, M.; SECCHI, A.R. Fluid Dynamics Simulation for Design of a Biomass Gasifier. Páginas 1071-1076 in 10th International Symposium on Process Systems Engineering: Part A. Vol. 27. Elsevier, 2009.

PRESERVAR. Levantamento de Resíduos Industriais, 2000 (não publicado).

PRESERVAR. Questionário ao gerente da empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda. Dados não publicados, 2013a.

PURDOMO, D.; AERTS, D. J.; RAGLAND, K. W. Pressurized downdraft combustion of woodchips. In: 23th Sumposium (International) on Combustion. Órleans, France: The Combustion Institute, p. 1025-1032, 1990.

REED, T. B.; DAS, A. Handbook of Downdraft Gasifier Engine Systems. The Biomass Energy Foundation Press, 1988.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. Gasification Technologies. CRC Press – Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

SAXENA, S.C.; HENRY, R.F.; PODOLSKI, W.F. Particulate removal from high-temperature, high-pressure combustion gases. *Progress Energy Combustion Science*, v.11(3), p.193-251, 1985.

SCHNELLE, K.B.; BROWN, C.A. Air pollution control technology handbook. CRC Press, 2000.

SHARMA, A.K. Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison. *Solar Energy*, 82, p.918-928, 2008.

SHEN, Y.; YOSHIKAWA, K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21 p.371–392, 2013.

- SHIBATA, E., EGAWA, S. AND NAKAMURA, T., 2002. Reduction behavior of chromium oxide in molten slag using aluminum, ferrosilicon and graphite. *ISIJ International*, 42(6): 5.
- SHOU, C. S.; CHEN, S. H. Moving granular filter bed of quartz sand with louvered-walls and flow-corrective inserts. *Powder Technology*, 172, 41-49, 2007.
- SILVA, C. V.; BESKOW, A. B.; INDRUSIAK, M. L. S.; MARCILIO, N.R.; GODINHO, M. Numerical simulation of combustion process of leather residuals gasification gas. COBEM 2009. Gramado - RS, 2009.
- SMC, 1999. 4500-P - Phosphorus, C - Vanadomolybdophosphoric acid colorimetric method, Standard methods for the examination of water and wastewater. Standard Methods Committee.
- SMID, J., HSIAU, S.S., PENG, C.Y., & LEE, H.T. Granular moving bed filters and adsorbers (GM-BF/A) - patent review: 1970-2000. *Advanced Powder Technology* 16(4), 301-345, 2005.
- SPARKS, B.D., SIRIANNI, A.F. Beneficiation of a phosphoriferous iron ore by agglomeration methods. *International Journal of Mineral Processing* 1, 231-241, 1974.
- STAHL, K. Värnamo demonstration plant – a demonstration plant for biofuel-fired combined heat and Power generation based on pressurized gasification. Berlings Skogs, Trelleborg, 2001.
- STANGHELLE, D., SLUNGAARD, T., & SONJU, O.K. Granular bed filtration of high temperature biomass gasification gas. *Journal of Hazardous Materials* 144(3), 668-672, 2007.
- STANMORE, B. R. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136, p. 398-427, 2004.
- SUTHERLAND, W. LII. The viscosity of gases and molecular force. *Philosophical Magazine Series 5* 36(223), 507-531, 1893.
- TABASOVÁ, A.; KROPÁC, J.; KERMES, V.; NEMET, A.; STEHLÍK, P. Waste-to-energy technologies: Impact on environment. *Energy*, 44, p.146-155, 2012.
- TANG, H.-Q., GUO, Z.-C., ZHAO, Z.-L. Phosphorus Removal of High Phosphorus Iron Ore by Gas-Based Reduction and Melt Separation. *Journal of Iron and Steel Research, International* 17, 1-6, 2010.
- TIEN, C., & RAMARAO, B.V. Can filter cake porosity be estimated based on the Kozeny-Carman equation? *Powder Technology* 237(0), 233-240, 2013.

TIEN, C., & RAMARAO, B.V. Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols. Elsevier/Butterworths, 2007.

TSOU, T.-C.; LIN, R.-J.; YANG, J.-L. Mutational Spectrum Induced by Chromium(III) in Shuttle Vectors Replicated in Human Cells: Relationship to Cr(III)-DNA Interactions. Chem. Res. Toxicol. 10, no. 9, p.962-970, 1997.

U.S. EPA. Method 1 – Sample and velocity traverses for stationary sources. U.S. Environmental Protection Agency.

U.S. EPA. Method 2 – Determination of stack gas velocity and volumetric flow rate (type S pitot tube). U.S. Environmental Protection Agency.

U.S. EPA. Method 3 – Gas analysis for the determination of dry molecular weight. U.S. Environmental Protection Agency.

U.S. EPA. Method 5 – Determination of particulate matter emissions from stationary sources. U.S. Environmental Protection Agency.

UDY, M. J. Chromium – Chemistry of Chromium and Its Compounds. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956.

VARDAR, E., ERIC, R. H. and LETOWSKI, F. K. Acid Leaching of cromite. *Minerals Engineering*, Vol. 7, nº 5/6, p. 605-617, 1994.

VENUGOPALAN, R. AND SATHIYAMOORTHY, D. Investigation through factorial design on novel method of preparing vanadium carbide using carbon during aluminothermic reduction. *Journal of Materials Processing Technology*, 176(1-3): 133-139, 2006.

VIEIRA, J. C. S. F. Projeto de uma Turbina tipo Tesla. Relatório de Estágio Supervisionado II. Departamento de Engenharia Mecânica - UFRGS, 2010.

VIEIRA, M. S. Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI). Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

VIEIRO, A. F. Pré-Testes de uma Unidade de Incineração de Farelo de Couro em Escala de Bancada e Estudos Teóricos da Operação do reator de Leito Fluídizado a 600°C. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, 2000.

VOLKERT, G. AND FRANK, K.D. The metallurgy of ferroalloys. Springer, Berlin, 1972.

WALATA, S.A., TAKAHASHI, T., & TIEN, C. Effect of Particle Deposition on Granular Aerosol Filtration: A Comparative Study of Methods in Evaluating and Interpreting Experimental Data. *Aerosol Science and Technology* 5(1), 23-37, 1986.

- WANG, J., SHEN, S., KANG, J., LI, H., GUO, Z. Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater. *Process Biochemistry* 45, 1624-1631, 2010.
- WENZEL, B.M. Redução Carbotérmica do Cromo Contido nas Cinzas do Tratamento Térmico de Resíduos de Couro Visando a Obtenção de Liga Ferrocromo e Sulfato de Cromo, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 120 pp, 2008.
- WENZEL, B.M., MARCILIO, N.R., GODINHO, M., MASOTTI, L. AND MARTINS, C.B., 2010. Iron and chromium sulfates from ferrochromium alloy for tanning. *Chemical Engineering Journal*, 165(1): 17-25.
- WENZEL, B.M., MARCILIO, N.R., KLUG, J.L., HECK, N.C., GODINHO, M. Production of high carbon ferrochromium alloy from footwear leather waste ash through a carbothermic reduction. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, v.107, 2012, 2012a.
- WENZEL, B.M., ZIMMER, T.H., FERNANDEZ, C.S., MARCILIO, N.R., GODINHO, M. Aluminothermic reduction of Cr₂O₃ contained in ash of thermally treated leather waste. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* Accept Manuscript, 2012b.
- WILSON, R.B., 1963. A simplicial algorithm for concave programming, Harvard University.
- WINNACKER, K.; WEINGARTNER, E. *Tecnología Química Tomo II – Química Industrial Inorgánica*. Editora Gustava Gili, S.A., Barcelona, 1953.
- XIA, W.-T., REN, Z.-D., GAO, Y.-F. Removal of Phosphorus From High Phosphorus Iron Ores by Selective HCl Leaching Method. *Journal of Iron and Steel Research, International* 18, 1-4, 2011.
- XIAO, G., WANG, X., ZHANG, J., NI, M., GAO, X., LUO, Z., & CEN, K. Granular bed filter: A promising technology for hot gas clean-up. *Powder Technology* 244(0), 93-99, 2013.
- YOSHIDA, H., & TIEN, C. A new correlation of the initial collection efficiency of granular aerosol filtration. *AIChE Journal* 31(10), 1752-1754, 1985.
- ZHANG, Y., MUHAMMED, M. The Removal of Phosphorus from Iron-Ore by Leaching with Nitric-Acid. *Hydrometallurgy* 21, 255-275, 1989.
- ZHAO, J., HUANG, J., WU, J., FANG, Y., & WANG, Y. Modeling and optimization of the moving granular bed for combined hot gas desulfurization and dust removal. *Powder Technology* 180, 2-8, 2008.