

PROJECTO PVC4GAS

VALORIZAÇÃO MATERIAL E ENERGÉTICA DE RESÍDUOS COM PVC

Alexandra Castro | Carlos Carneiro

CVR

Fernando Castro | Cândida Vilarinho | Delfim Soares

CT2M / Univ. Minho

César Mações | Célia Sousa

Endutex

Aurora Silva

W2V, SA

Com a crescente escassez dos recursos petrolíferos e o aumento do custo económico que lhes está associado, torna-se pertinente e actual o desenvolvimento e a implementação de soluções ambientalmente sustentáveis para a produção de energia e/ou combustíveis de substituição. Neste enquadramento, os plásticos presentes nos resíduos tanto de proveniência industrial como municipal, surgem como uma importante fonte de energia que importa recuperar, por recurso a distintas técnicas de valorização. Dentro destas técnicas, salientam-se os processos de gasificação e de pirólise, alternativas com elevado potencial no que concerne à produção de combustíveis alternativos e energia.

Efectivamente, a pirólise é uma das tecnologias mais aplicadas na valorização energética, sendo definida como um processo de degradação térmica, que provoca modificações químicas irreversíveis, de tipo endotérmico, sob acção do calor e em total ausência de oxigénio ou qualquer outro agente oxidante [1]. Por seu lado, a gasificação ocorre na presença de um agente oxidante de forma controlada e normalmente sem excesso em relação à estequiometria da combustão. Em ambas as tecnologias, as características dos produtos de reacção obtidos são totalmente influenciadas pela

tipologia e constituição do resíduo, assim como pelas condições operatórias em que o processo é realizado, como a temperatura, a pressão e o tempo de residência no reactor.

No entanto, a presença de teores significativos de PVC na composição dos resíduos plásticos causa problemas de poluição, nomeadamente a formação de ácido clorídrico e a libertação de gás cloro e dioxinas [2], e promove fenómenos de corrosão dos equipamentos, desincentivando a implementação de processos térmicos de valorização nesta tipologia de resíduos e a consequente produção de gás de síntese [3,4].

Na perspectiva de valorização energética dos resíduos que contêm PVC, a pirólise é considerada por vários autores [3-9] como a técnica mais promissora para promover a degradação térmica da molécula de PVC (C_2H_3Cl), isto porque através da quebra das ligações de cloro por degradação térmica, este é libertado e pode assim ser recuperado na forma de ácido clorídrico ou cloreto [10], com potencial valor económico. Por esta via, no final do processo de pirólise serão formados como produtos de reacção, estruturas poliaromáticas (compostos clorados) e um resíduo rico em carbono [11].

Desta forma, para os resíduos com teores significativos de PVC na sua composição, torna-se obrigatório um primeiro passo de remoção do cloro antes de ser produzida qualquer energia proveniente destes resíduos.

No âmbito desta temática, o CVR – Centro para a Valorização de Resíduos, tem em execução um projecto de investigação denominado PVC4GAS – Valorização Material e Energética de Resíduos com PVC. Este projecto, realizado com o apoio do Quadro de Referência Estratégico Nacional (QREN), compreende um consórcio liderado pela empresa W2V, S.A. em colaboração com a empresa ENDUTEX – Revestimentos têxteis, S.A. e o Centro de Transferência de Tecnologia CVR.



Pretende-se com este projecto desenvolver e otimizar um novo processo de valorização de resíduos que contém PVC (resíduos provenientes do sector têxtil, materiais poliméricos utilizados na construção civil e ainda polímeros técnicos).

Neste contexto, o projecto apresenta uma solução para a completa valorização de resíduos com PVC em duas fases distintas. A primeira fase corresponde à remoção de cloro presente nos resíduos que contém PVC, através de processo de pirólise a baixa temperatura, e a segunda fase promove a gasificação da fracção desclorada para a produção de um gás de síntese com elevado poder calorífico. O cloro poderá ser fixado na forma de solução aquosa de ácido clorídrico ou, alternativamente, na forma de cloreto de cálcio ou sódio. Da aplicação deste processo ao tratamento de resíduos poliméricos com PVC resultarão evidentes benefícios ambientais e económicos.

Com base nestes pressupostos, o projecto PVC4GAS foi desenvolvido com os seguintes objectivos:

- Desenvolver e otimizar um novo processo de valorização de resíduos contendo PVC na sua composição. O processo de valorização deverá contemplar duas etapas: destruição térmica da molécula de PVC com remoção do cloro e posterior valorização da fracção isenta de cloro através de processo de gasificação;
- Construir e otimizar uma instalação de bancada para a validação e implementação prática da tecnologia proposta;
- Aumentar a competitividade económica e a eficiência ambiental das empresas geradoras desta tipologia de resíduos, mediante implementação do processo de valorização proposto.

A sua concretização foi alicerçada em 13 tarefas distribuídas por 5 fases, tal como apresentado no diagrama seguinte:



COMPONENTE LABORATORIAL

Na estrutura da molécula de PVC, as ligações C-Cl apresentam uma energia de ligação relativamente menor do que as de C-C e C-H, o que justifica o facto de as ligações de cloro serem as primeiras a serem quebradas, dando início à degradação do PVC com a libertação deste. A descloração da molécula de PVC é uma reacção que requer uma energia de activação relativamente baixa para se iniciar, ocorrendo a baixa temperatura [5,8].

Com base nos resultados obtidos nos testes de termogravimetria foi estudada a cinética de descloração do PVC. Os ensaios foram realizados até cinco temperaturas máximas distintas: 250, 275, 300, 325 e 400°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo em seguida efectuado um estágio de 360 minutos e posterior arrefecimento lento. Com os resultados obtidos foi realizada uma regressão linear de $\ln(r)$ em função de $1/T$ e $\ln([HCl])$ e estabelecido um modelo cinético, de acordo com a Equação 1, calculado apenas para os pontos abaixo de 340°C.

$$\ln r = 31,3 - \frac{16100}{T} + 1,020 \ln [HCl] \quad [\text{Equação 1}]$$

A reacção foi considerada de primeira ordem, com uma energia de activação de 133800 J/mol \pm 760 J/mol [12].

Para validação experimental do modelo cinético proposto, foi realizado em laboratório um plano factorial de ensaios a diferentes temperaturas, tendo-se atingido os melhores resultados de remoção do cloro para a temperatura de 340°C, confirmando as conclusões do estudo cinético realizado.

Os ensaios foram realizados em tubos digestores de vidro e aquecidos em resistência eléctrica. O tubo de



Fig.1_Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de descloração por pirólise.

vidro fechado foi ligado a um tubo de poliuretano mergulhado em água com medição de pH em contínuo, tal como visualizado na Figura 1.

Nos ensaios de pirólise a baixa temperatura (340°C), tanto com PVC puro em pó, como com os resíduos que contêm PVC fragmentados (figura 2), foi possível promover a descloração praticamente completa dos materiais (99.88%), resultando um composto rico em carbono.

O produto resultante da pirólise, resíduo carbonoso, constitui a matéria-prima para a etapa seguinte do pro-



Fig.2_Aspecto dos produtos iniciais: a) PVC puro em pó e b) resíduo com PVC e c) do produto final após pirólise.

cesso de valorização de resíduos com PVC, a gasificação, com vista à produção de um gás de síntese com valor.

Nesta componente do projecto, e de acordo com o modelo cinético estabelecido e a respectiva validação experimental realizada à escala laboratorial, foi possível concluir que praticamente todo o cloro é removido da molécula de PVC por pirólise, à temperatura de 340°C.

Estes resultados estão em acordo com o definido na literatura, segundo a qual a degradação da molécula de PVC ocorre entre os 200 e os 400°C [3, 13], verificando-se a 350°C um decréscimo da quantidade de cloro de 99.5% [3]. Tal significa que no final do processo de pirólise, apenas uma quantidade residual de cloro permanece na amostra [11].

ENSAIOS EM INSTALAÇÃO DE BANCADA

Com o objectivo de promover o desenvolvimento de um processo integrado para a valorização energética de resíduos contendo PVC, foi projectada e construída no âmbito do projecto PVC4-GAS uma instalação piloto (figura 3) para a validação e optimização da metodologia proposta. Nesta instalação foram estudadas em detalhe as variáveis temperatura, pressão e tempo de permanência no reactor. Os produtos de reacção formados, para as diferentes condições testadas, foram igualmente analisados e caracterizados.

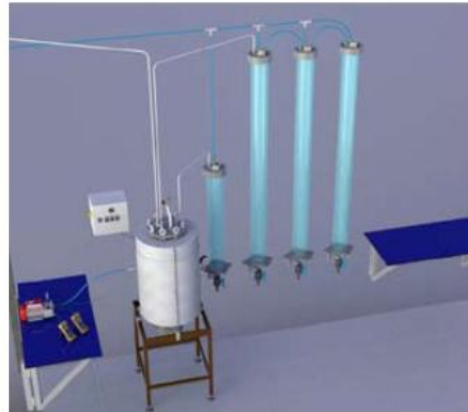


Fig.3_Esquema da instalação piloto utilizada nos ensaios de pirólise e gasificação de resíduos contendo PVC, onde é possível a visualização do reactor, da coluna de limpeza do gás produzida (mais pequena) e das três colunas de fixação do cloro

A instalação piloto desenvolvida contempla um reactor, onde ocorrem os processos de pirólise, construído em aço inox, aquecido com resistências eléctricas em espiral e isolado com manta cerâmica, de acordo com o esquematizado na figura 4. A fixação do cloro libertado durante a pirólise é promovida no interior de colunas de fixação onde o gás produzido é feito borbulhar na solução aquosa, formando HCl (ácido clorídrico), CaCl_2 (cloreto de cálcio) ou NaCl (cloreto de sódio). O gás libertado percorre cada uma das três colunas de fixação. A solução vai ficando cada vez menos ácida uma vez que o cloro é aprisionado à medida que sobe na coluna, verificando-se que apenas o que permanece em headspace é transferido para a coluna de fixação seguinte. Para a fase de gasificação, a instalação contém uma coluna de menor dimensão que promove a limpeza do gás produzido, a fim de eliminar eventuais óleos produzidos que prejudiquem a sua posterior combustão.

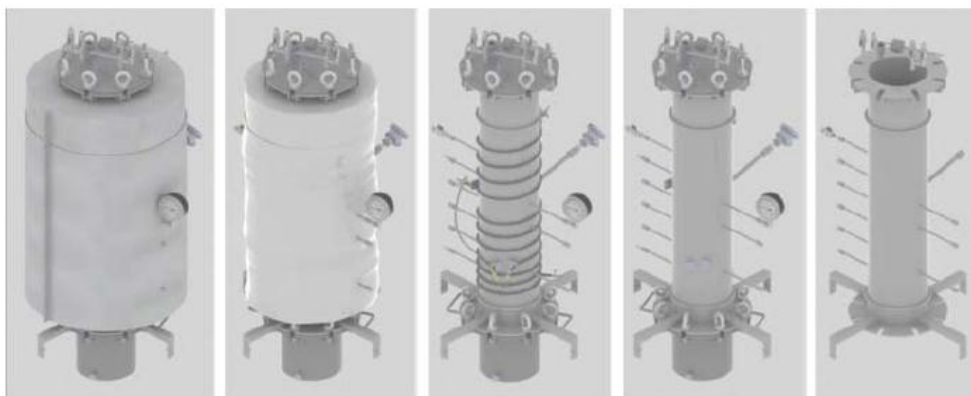


Fig.4_ Esquema do reactor numa perspectiva de exterior para interior com visualização do isolamento e resistências eléctricas em espiral.

Os ensaios realizados na instalação piloto contemplaram a execução de duas fases/etapas, tendo-se procedido inicialmente à realização de vácuo no interior do reactor, para a remoção do oxigénio presente. Para a primeira fase, pirólise a baixa temperatura, o reactor foi aquecido a $400 \pm 10^\circ\text{C}$. Após a primeira etapa estar concluída, e o cloro do resíduo com PVC estar completamente removido, inicia-se a segunda etapa com a produção de gás de síntese a partir da fracção desclorada (resíduo carbonoso) resultante da pirólise a baixa temperatura. Nesta etapa, o reactor é aquecido a $850 \pm 10^\circ\text{C}$. Se na primeira etapa os produtos de reacção obtidos são o ácido clorídrico, cloreto de cálcio ou cloreto de sódio e resíduo rico em carbono, na segunda é produzido um gás com valor acrescido e elevado poder calorífico, constituído maioritariamente por hidrogénio, tabela 1, o que o torna com elevado poder combustível, como verificado na fotografia da figura 5.

Tab.1_ Composição do gás produzido (em %) durante a etapa de valorização do resíduo carbonoso sem cloro, a 850°C .

	850 °C
H ₂ (%)	40,0
CO (%)	17,0
CO ₂ (%)	5,0
CH ₄ (%)	11,0
H ₂ O (%)*	11,8

* Obtido através de cálculo

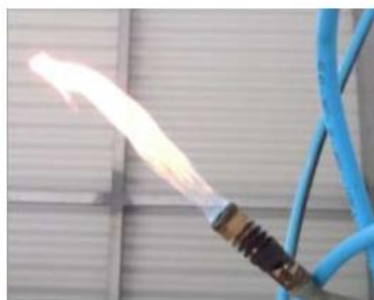


Fig.5_ Pormenor da queima do gás de síntese produzido.

CONCLUSÕES

Neste projecto foi desenvolvida e testada uma metodologia para remoção do cloro de resíduos com PVC, permitindo a valorização da fracção sem cloro. A solução passa por um tratamento constituído por duas fases, iniciando-se com a remoção de cloro por pirólise a baixa temperatura seguida da valorização energética da fracção remanescente. Um processo integral com duplo benefício, a não deposição do resíduo em aterro e a produção de ácido clorídrico e um gás com valor acrescido.

A decomposição térmica do PVC, estudada a nível de laboratório conduziu ao desenvolvimento de um modelo cinético, com a expressão:

$$\ln r = 31,3 - 16100/T + 1,020 \ln C \text{ (HCl)}$$

Este modelo foi validado tendo sido obtidas taxas de remoção de cloro de 99,9%, tornando o resíduo carbonoso resultante óptimo para utilização em processos de valorização energética para produção de um gás de síntese.

Após conhecimento do processo de descloração da molécula de PVC através de ensaios realizados em laboratório, estes forneceram a orientação necessária ao dimensionamento e construção de uma instalação à escala piloto. Nesta foram realizados ensaios de pirólise para remoção do cloro e valorização da fracção remanescente produzindo-se assim um gás rico em hidrogénio que revela boas capacidades como combustível.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lewis, F.; Ablow, C. (1976) "Pyrogas From Biomass". Presented to a conference on capturing the sun through bioconversion, Washington, D.C., Shoreham Americana Hotel. Stanford research institute.
- [2] Kamo T., Yamamoto Y., Miki K., Sato Y. Conversion of waste polyvinyl chloride (PVC) to useful chemicals. (1996) Resources and Environment. 305, Japan.
- [3] Zevenhoven, R.; Axelsen, E.; Hupa, M. (2002) "Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC", Fuel, 81, pp 507-510.
- [4] Kim, S. (2001) "Pyrolysis of waste PVC pipe", Waste Management, 21, pp 609-616
- [5] Ma, S.; Lu, Gao, J. (2002) "Study of the Low Temperature Pyrolysis of PVC", Energy & Fuels, 16, pp 338-342.
- [6] Jakslund, C.; Rasmussen, E.; Rohde, T. (2000) "A new technology for treatment of PVC waste" Waste Management, 20, pp 463-467.
- [7] Qiao, W.; Song, Y.; Yoon, S.; Korai, Y.; Mochida, I.; Yoshiga, S.; Fukuda, H.; Yamazaki A.; (2006) "Carbonization of waste PVC to develop porous carbon material without further activation", Waste Management, 26, pp 592-598.
- [8] Qing-lei, S.; Xin-gang, S.; Yun-liang, L.; He, Z.; Xiao, W.; Chuan-ge, C.; Jian-hua, L. (2007) "Thermogravimetric-Mass Spectrometric Study of the Pyrolysis Behavior of PVC", Journal of China University of Mining & Technology, Vol.17, No.2.
- [9] Saeed, L.; Tohka, A.; Haapala, M.; Zevenhoven, R. (2004) "Pyrolysis and combustion of PVC, PVC-wood and PVC-coal mixtures in a two-stage fluidized bed process", Fuel Processing Technology, 85, pp 1565-1583.
- [10] Tanaka, Y.; Tsuji, T.; Shibata, T.; Uemaki, O.; Itoh, H. (2007) "Dehydrochlorination Rate in Thermal Degradation of PVC", School of Engineering, Hokkaido University, Japan 060-8628.
- [11] Jazevska-Gilev, J.; Spaseska, D. (2010) "Formal kinetic analysis of PVC thermal degradation", Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 45, 3, pp 251-254.
- [12] Castro, A., et al. Kinetics of thermal de-chlorination of PVC under pyrolytic conditions. Waste Management (2012), doi: 10.1016/j.wasman.2012.01.004.
- [13] Karayildirim, T.; Yanik, J.; Yuksel, M.; Saglam, M.; Vasile, C.; Bockhorn, H. (2006) "The effect of some fillers on PVC degradation", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 75, pp 112-119.