

UTILIZAÇÃO DE CALCÁRIO METAMÓRFICO DE BAIXO CUSTO COMO SORVENTE DE SO₂: UMA ANÁLISE COMPARATIVA

F. de Souza¹, L. S. Ferret², S. R. Bragança¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ²Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.

Av. Osvaldo Aranha, 99/705, CEP 900135-190, Porto Alegre - RS, Brasil.

E-mail: fabihflor@gmail.com

RESUMO

Um calcário dolomito calcítico com elevado teor de impurezas foi avaliado como sorvente para a dessulfuração do carvão mineral. Foram realizados testes em TG/DTA em O₂, ar sintético, e simulando oxidação. A caracterização tecnológica foi realizada na matéria-prima calcária, e após calcinação e sulfatação, incluindo a distribuição de tamanho de partícula, área específica, e análise em MEV/EDS. Estas propriedades foram correlacionadas com a microestrutura, utilizada para explicar os resultados. Todos os testes foram comparados com um calcário de alta pureza como referência. Apesar do seu elevado teor de impurezas, o calcário dolomito calcítico apresenta propriedades próximas do calcário calcítico com relação à conversão de calcinação e eficiência de sulfatação. Assim, o calcário dolomito calcítico apresenta um bom potencial como agente de dessulfuração. Concluiu-se que o tipo de impureza, de acordo com a sua origem mineral, pode ter pouca influência sobre a reação de calcinação e de sulfatação.

Palavras-chave: calcário, impurezas, dessulfuração, microestrutura.

INTRODUÇÃO

O estudo proposto, de natureza tecnológica, apresenta a caracterização de um calcário dolomítico com altos níveis de impurezas como agente de dessulfuração do carvão mineral. Como se sabe, calcários com maior teor de óxido de magnésio não são vendidos para a indústria de cimento e, por conseguinte, alcançam valores mais baixos do mercado. Portanto, o uso deste calcário como sorvente de enxofre pode aumentar o seu valor comercial. Além disso, a utilização deste calcário é de grande interesse tendo em vista um acordo recentemente assinado entre a Companhia Riograndense de Mineração (CRM), Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE) e a Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) para a instalação de uma termelétrica de leito fluidizado na cidade de Minas do Leão-RS ⁽¹⁾. Além disso, o

consumo de carvão e calcário deve aumentar nos próximos anos devido às futuras instalações da usina no Rio Grande do Sul ^(2, 3).

Na literatura pouco se encontra sobre tal calcário ^(4, 5, 6, 7, 8). Como resultado, a aprovação tecnológica deste calcário aumenta, pelo menos potencialmente, a sua oferta para a dessulfuração. A eficiência de dessulfuração muda dependendo das condições experimentais e/ou fonte de calcário ^(7, 9; 10, 11).

O papel das impurezas (entre elas sílica, sais e óxidos de metais alcalinos) não está claro na literatura, e informações contraditórias podem ser encontrados: a formação de compostos eutéticos reduz a temperatura de fusão, aumentando a reatividade do calcário, por formação de uma fase líquida, o que provoca um alargamento do poro e melhora a difusão intrapartícula⁽⁸⁾. Por outro lado, a área específica disponível para a reação é reduzida pelo favorecimento da sinterização⁽¹²⁾. Chen⁽¹³⁾ demonstrou que mesmo as impurezas oriundas da combustão de carvão (Al e Si) podem ser prejudiciais devido à formação preferencial de eutéticos de aluminossilicato de cálcio. A calcinação do calcário e a formação de óxido de cálcio (CaO) depende de fatores como a temperatura do leito, o tempo de residência das partículas no combustor, e da pressão parcial do CO₂, além da composição química do calcário e de tamanho de partícula, e também das propriedades inerentes do adsorvente, como a sua origem geológica^(14, 15, 16). A maneira que uma partícula reativa é utilizada e a eficiência de utilização está intimamente relacionada com a morfologia e a microestrutura do CaO produzido⁽⁸⁾.

Atualmente considera-se a oxidação como uma tecnologia promissora, durante a qual a transferência de calor, a reatividade e as emissões da combustão do carvão no ar são diferentes. Além da grande redução de poluentes como CO₂ e NO_x, há também um grande potencial de dessulfuração⁽¹¹⁾.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a calcinação em TG/DTA em diferentes atmosferas, e realizar a caracterização microestrutural e tecnológica do calcário bruto, após a calcinação e sulfatação em forno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisados dois calcários provenientes da região de Pantano Grande – RS: um dolomito calcítico (DC) e outro calcítico (C). De acordo com um estudo anterior, trata-se de rochas calcárias metamórficas⁽¹⁷⁾. Os calcários foram moídos e

utilizados em tamanhos de partícula próximos ($\sim 45\mu\text{m}$), e conforme já utilizado em outros estudos, favorável à fluidização^(4, 5).

A composição química e mineralógica foi analisada por fluorescência de raios X (Shimadzu espectrômetro, XRF - 1800) e difração de raios X (Philips X'Pert), respectivamente. A área específica foi determinada pelo método de BET em analisador de área específica (Quantachrome, Nova 1000), com nitrogênio como gás de adsorção. As amostras foram pré-tratadas em vácuo durante 3 horas a 300 °C. Um analisador de tamanho de partículas a laser (Cilas, modelo 1180) foi também utilizado.

A microestrutura das matérias-primas e do calcário calcinado e sulfatado foi visualizada em Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (Hitachi TM3000), com capacidade de expansão de até 30.000 vezes, com pacotes de 5 e 15 keV, equipados com ligação de energia dispersiva de espectroscopia de raios-X - EDS (Oxford Instruments, SwiftED3000). As amostras foram colocadas num suporte de alumínio preparado anteriormente com uma fita de carbono. A densidade das amostras foi determinada por um multipicnômetro de gás hélio (Quantachrome, modelo MVP-1). O hélio é utilizado por ser inerte e ter um diâmetro pequeno, o que facilita que penetre nos poros abertos da amostra.

Os testes em termobalança (Mettler Toledo modelo TGA / SDTA 851e) foram realizados entre 20-1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C /min e vazão dos gases 10 mL/min, em atmosfera de O₂ puro, 12% de CO₂ + ar sintético e 80 % de CO₂ + 20 % O₂. Os ensaios de calcinação também foram realizados em forno de resistência elétrica em ar durante 1 h, à temperatura máxima de 850 °C, com taxa de aquecimento de 2,5 ° C/min. Analisou-se também o efeito da atmosfera de SO₂ sobre a área específica, distribuição de tamanho de partícula, e microestrutura. Isto foi conseguido através da colocação do calcário calcinado para ser queimado com carvão em forno aquecido até 850 °C por 1 hora. A amostra foi colocada em cadinhos de alumina rodeado por cadinhos preenchidos com carvão, e os testes foram feitos utilizando a razão Ca/S = 1.

O calcário DC é composto principalmente de calcita e dolomita, com a presença de quartzo, caulinita e mica. Já o calcário C, de maior pureza, apresentou basicamente calcita na sua composição, e uma pequena quantidade de impurezas.

A análise química dos calcários DC e C é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química de DC e C (%).

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Σ
								impurezas
C	56,6	-	0,40	0,21	0,07	0,04	-	0,74
DC	34,19	10,84	20,78	2,39	1,11	0,40	0,08	35,01

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do calcário como matéria-prima

O calcário DC tem uma boa friabilidade assim, uma redução de diâmetro de partícula pode ser facilmente conseguida. No entanto, a moagem de minerais de dureza elevada, como o quartzo, é mais difícil, de modo que estes ainda persistem como a fração mais grosseira (Figura 1). A remoção dessas impurezas por beneficiamento mineral não é economicamente atrativo, considerando o baixo custo do calcário (~US\$ 10 por tonelada). Essas impurezas podem ter pouca influência no processo de calcinação/dessulfuração, uma vez que tende a separar as fases minerais na moagem, por exemplo, partículas de quartzo são separadas das partículas de carbonato, tal como pode ser visto na Figura1.

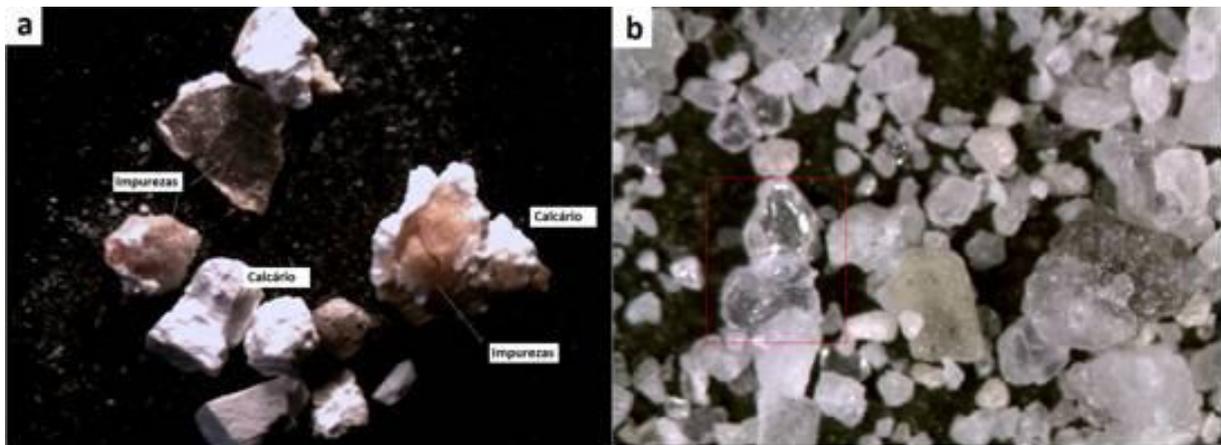


Figura 1. Micrografia óptica do calcário DC, mostrando a) Impurezas separadas dos grãos de calcário. b) Partículas de quartzo livres.

A outra parte das impurezas se encontra na partícula (grãos) da rocha calcária, de modo que eles vão participar diretamente na calcinação/dessulfuração, podendo

agir como fundentes⁽¹³⁾. Assim, apesar do elevado teor de impurezas presentes em algumas rochas calcárias, como em DC, estas podem ter um bom potencial para utilização na dessulfuração. Impurezas inertes irão aumentar o consumo de calor devido a um aumento de calor sensível necessário para aquecê-los. No entanto, elas ajudam a formar e manter o leito, o que é muito importante no funcionamento de reator de leito fluidizado borbulhante.

A calcita e a dolomita cristalizam no sistema romboédrico, com forma com arestas bem definidas. Porém, após a moagem, o calcário tende a apresentar uma morfologia irregular, e a quantidade de partículas finas também é aumentada (Figura 2a). A textura analisada ao MEV mostra um aspecto compacto para ambos (DC e C) (Figura 2 b, c) o que é de se esperar já que possíveis poros na superfície tendem a desaparecer com a moagem da partícula, expondo sua superfície interna, essencial para a adsorção de SO₂.

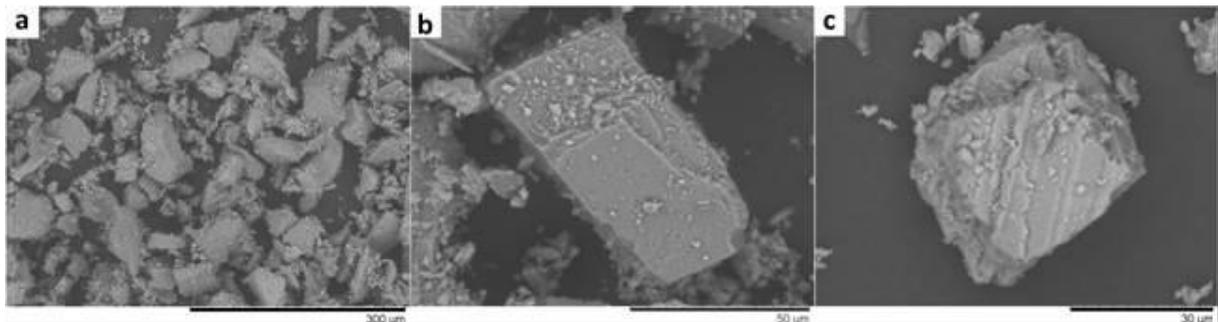


Figura 2. MEV dos calcários DC e C não calcinados. a) Forma irregular e finos de DC moído, b) Partícula de DC e c) Partícula de C.

Análise em Termobalança

A figura 3 mostra as curvas TG/DTA para os calcários calcinados em diferentes atmosferas: oxigênio; em atmosfera contendo 12 % de CO₂ ao ar, e em atmosfera simulando oxicomustão (80 % CO₂ + 20 % O₂). Com o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera (12% CO₂) percebe-se a separação da calcinação do calcário DC em dois picos (Figura. 3b). A separação dos picos de entre 725-925 °C é evidente pelo aumento da concentração de CO₂ para 80% (Figura 3c). Em atmosfera de oxigênio não é possível diferenciar estes eventos (Figura 3a). Com 80 % de CO₂, o calcário C só começou a calcinar em torno de 900 °C, enquanto que o calcário DC iniciou a perda de massa em ~600 °C. No primeiro pico endotérmico

(~800 °C), ocorreu a calcinação dos minerais calcita e dolomita no calcário DC, com posterior recarbonatação da calcita. Esta por sua vez só calcinou completamente no segundo pico endotérmico, em ~900 °C (semelhante à C). Neste caso, pode estar havendo uma possível influência das impurezas em DC, antecipando a temperatura inicial de queima, quando comparado com um calcário mais puro. Uma completa discussão sobre estes eventos é apresentada por ⁽¹⁸⁾.

A perda de peso se manteve constante com a variação da atmosfera de queima, e maior para C, novamente mostrando o efeito de impurezas inertes em DC. Porém, a temperatura de calcinação completa dos calcários é aumentada em oxicomustão (Tabela 2, Figura 3).

Em análise de microestrutura ao MEV, Souza e Bragança⁽¹⁸⁾ verificaram a abertura de porosidade decorrente da calcinação dos carbonatos de Ca e Mg em um calcário com maior teor de impurezas. Assim, a presença de magnésio em uma pedra calcária (DC) favorece a abertura da porosidade, criando um espaço para saída de CO₂. Segundo a literatura, a calcinação do calcário tem um efeito direto na eficiência de dessulfuração, pois define a superfície reativa disponível para a reação com o enxofre do carvão. Em leito fluidizado, na dessulfuração por oxicomustão, o comportamento da decomposição de carbonatos é afetado pela mudança na atmosfera de queima. De acordo com Garcia-Labiano ⁽¹⁹⁾, o atraso na decomposição de CaCO₃ pelo aumento da concentração do CO₂ pode influenciar o padrão de sulfatação, juntamente com a morfologia e textura gerada após calcinação.

Tabela 2: Temperatura inicial e final de calcinação e perda de peso para DC e C em diferentes atmosferas em TG/DTA.

	Atmosfera	Temperatura de calcinação (°C)		Perda de peso (%)
		Initial	Final	
	O ₂	384	804	33
DC	12%CO ₂ + ar sintético	432	840	32.7
	80%CO ₂ + 20 % O ₂	468	918	32.5
	O ₂	654	828	43.4
C	12%CO ₂ + ar sintético	765	882	42.8
	80%CO ₂ + 20 % O ₂	868	953	42.9

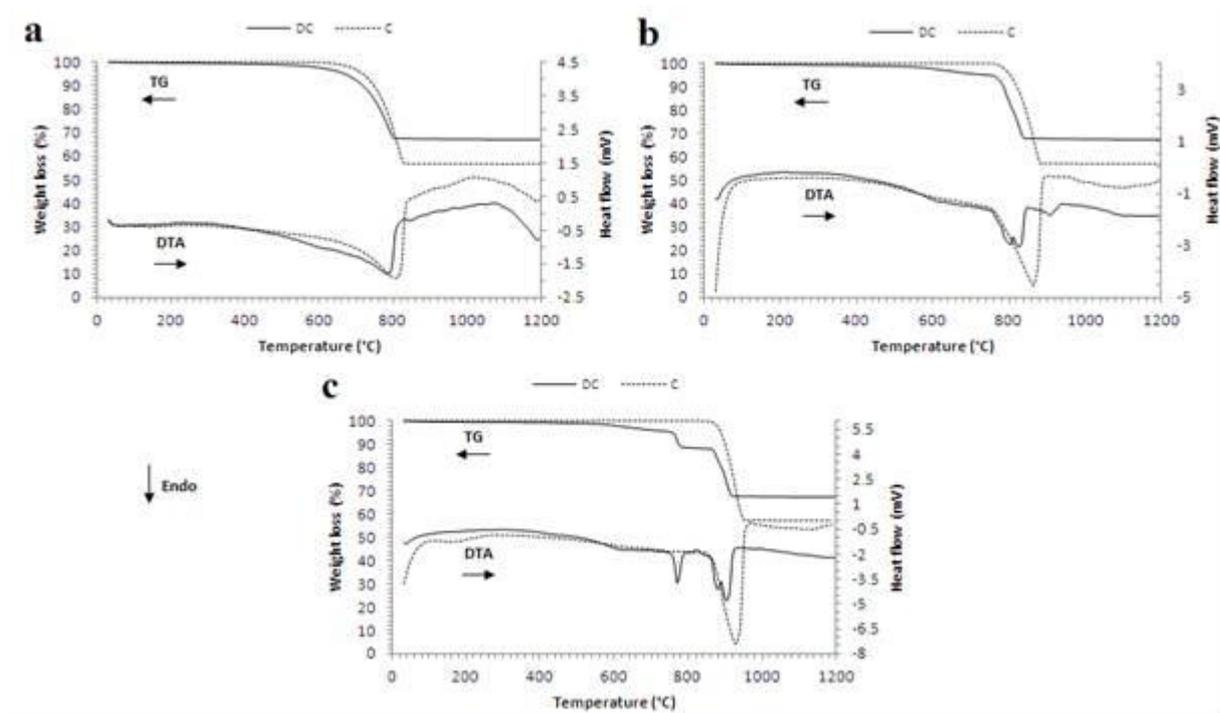


Figura 3. TG/DTA : a) O₂, b) 12% CO₂ + ar sintético, c) 80% CO₂ +20% O₂.

Análise na calcinação e sulfatação

O processo de calcinação conduz à fratura de partículas e à redução do tamanho de partícula. Normalmente, os cálculos de fluidização são baseados no diâmetro das matérias-primas. Provou-se que diferentes tamanhos de partículas têm diferentes eficiências de dessulfuração^(5, 20). Assim, o diâmetro inicial ideal irá depender da cinética de calcinação, tipo de calcário, comportamento de decrepitação, além do design da fornalha. Estes parâmetros não são encontrados em equações tradicionais⁽²¹⁾. Se isto puder ser otimizado, isto é, se uma fração de partículas de tamanho mais grosseiro puder ser utilizada, permitiria uma economia no consumo de energia e do tempo de moagem. Partículas grosseiras de DC apresentaram decrepitação com redução de tamanho de partícula em ensaios em TG/DTA, inclusive em oxidação, e em temperaturas em torno de 400 °C (dados não mostrados), semelhante ao verificado para um calcário dolomítico⁽¹⁸⁾.

DC e C foram calcinados a 850 °C em forno elétrico. Pode-se observar uma diminuição significativa dos diâmetros médios e relativos das partículas após a calcinação (Tabela 3). DC mostrou o mesmo comportamento de C, com porcentagem de redução do diâmetro médio semelhante, de modo que pode-se

dizer que a fratura e a redução das partículas, depende mais da fase carbonato e praticamente independente da pureza calcário. O diâmetro crescente dos finos ($D_{10\%}$, na Tabela 3) nos calcários calcinados em comparação com as matérias-primas é atribuído à sinterização de partículas mais finas e crescimento de grãos. Estes fenômenos podem diminuir a eficiência sulfatação, como proposto por Han et al⁽⁸⁾.

Tabela 3: Propriedades de DC e C antes e após calcinação e sulfatação a 850°C.

	DC	DC	DC	C	C	C
		calcinado	sulfatado		calcinado	sulfatado
$D_{10\%<} (\mu\text{m})$	4.85	5.30	7.34	5.58	9.13	17.19
$D_{50\%<} (\mu\text{m})$	47.94	31.76	47.02	45.37	37.77	54.74
$D_{90\%<} (\mu\text{m})$	76.11	61.25	73.54	72.89	62.00	81.52
$D_{\text{médio}} (\mu\text{m})$	44.43	33.01	44.41	42.16	37.32	52.95
SSA (m^2/g)	9.6	15.00	4.80	3.70	13.70	3.20
Perda peso (%)	-	26.76		-	36.00	
Densidade (g/cm^3)	2.72	2.69	3.08	2.67	2.38	2.96
Conversão* (%)	-	81.10		-	83.70	
Ganho peso (%)			12.25			15.33

* Conversão de calcinação calculada considerando 100 % de calcinação em TG (perda de peso total e temperatura final de calcinação em TG, respectivamente: DC 33% e 804°C; C 43% e 828°C).

A sulfatação foi realizada em forno elétrico, a 850 °C, com os calcários previamente calcinados, de modo a avaliar a capacidade de retenção de enxofre para um calcário com maior teor de impurezas (DC) comparado a um mais puro (calcítico). A distribuição de tamanho de partícula de DC sulfatado é bem próxima à de DC no estado não calcinado. O diâmetro dos sulfatados pode ser relevante quando a fricção e o atrito do calcário contribuem para a dessulfuração^(9, 13, 22). Assim, uma boa mistura e maior tempo de residência favorece a eficiência de dessulfuração⁽²⁰⁾.

Os calcários DC e C apresentaram alta conversão na calcinação, considerando queima em forno elétrico. Ambos os calcários atingiram valores próximos: 81,1% e

83,7% para o DC e C, respectivamente. Da mesma forma, o ganho de peso devido à sulfatação dos calcários com formação de uma camada de sulfato foi próxima (15,33 % para C e 12,25 % para DC), fato que é mostrado na Tabela 3. DC alcançou níveis elevados de calcinação e de dessulfuração, mesmo tendo uma grande quantidade de impurezas. Este fato foi confirmado por análise em MEV/EDS, com a presença de uma camada uniforme de sulfato na superfície das partículas calcárias, de aspecto semelhante para DC e C, como mostrado na Figura 4. Esta camada promove o fechamento da porosidade, que por sua vez aumenta a densidade da partícula diminuindo a área específica (Tabela 3).

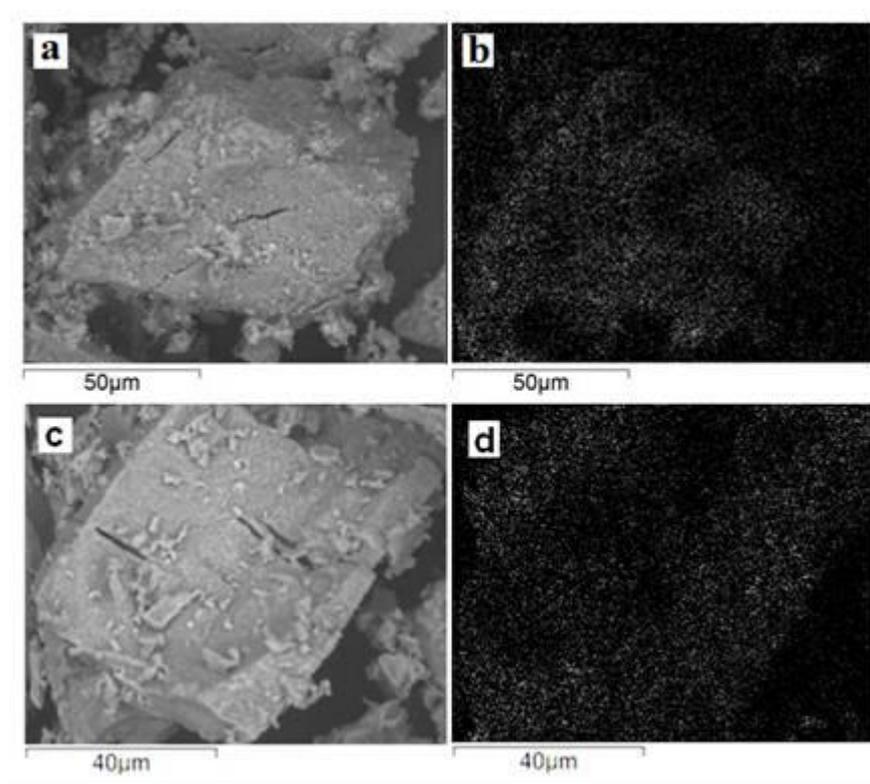


Figura 4. MEV para os sulfatados: a) DC, c) C. EDS para b) DC, d) C.

O mesmo padrão de sulfatação foi observado para DC e C, e confirmado por EDS. Isso significa a cobertura completa da superfície da partícula, com uma camada de sulfato de cálcio, mostrada em uma ampliação das partículas sulfatadas em MEV (Figura 5).

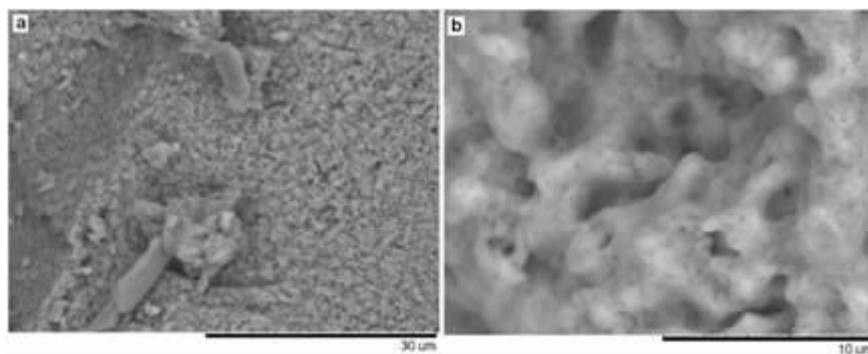


Figura 5. Ampliações ao MEV da partícula sulfatada: a) DC e b) C.

CONCLUSÕES

A análise de DC como matéria-prima provou que uma parte das impurezas é separada da fase carbonato (como quartzo), consequência do processo de moagem. Porém, o beneficiamento mineral não é economicamente atrativo, considerando o baixo custo do calcário. Apesar do consumo de calor, estas impurezas ajudam à formação e manutenção do leito. No entanto, outras impurezas estão presentes nos grãos do calcário, e estas sim podem promover a sinterização e uma redução da porosidade, o que pode explicar a menor eficiência de DC em relação ao C.

As análises em TG/DTA mostraram que ocorre um aumento na temperatura final de calcinação com o aumento da concentração de CO_2 . Portanto, a temperatura do leito deve ser maior para oxidação. Neste aspecto, a utilização de um calcário inferior como DC pode favorecer a dessulfuração, especialmente em oxidação, uma vez que a perda de massa acontece cedo para este calcário ($\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$), quando comparado com o calcário mais puro ($\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$).

A calcinação provoca a ruptura e fratura de partículas, e prossegue de forma positiva ao aumento da área específica, reduzindo o tamanho médio e relativo de partículas, em comparação com os materiais não calcinados. Porém os finos sofrem sinterização, para DC e C. A conversão de calcinação foi semelhante para ambos. Na sulfatação, houve redução de área específica pela formação da camada de sulfato e densificação da partícula pelo bloqueio da porosidade, resultando em aumento no diâmetro das partículas, especialmente os finos. Estes experimentos sugerem que, relativo às impurezas presentes em DC, o comportamento textural e microestrutural deste calcário na calcinação e sulfatação segue o mesmo padrão de calcários de elevada pureza, o que o torna um possível candidato à aplicação na dessulfuração em usinas no Sul do país.

REFERÊNCIAS

- (1) CRM, CIA Riograndense de mineração. web page: www.crm.rs.gov.br (2012).
- (2) MPX, EBX Group. web page: www.mpx.com.br (2012).
- (3) CGTEE, Companhia de Geração Térmica. web page: www.cgtee.gov.br (2012).
- (4) Bragança S. R., Jablonsky A., Castellan J. L., Desulfurization kinetics of coal combustion gases, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20, n° 2 (2003).
- (5) Bragança S. R., Castellan J. L., FBC desulfurization process using coal with low sulfur content, high oxidizing conditions and metamorphic limestones, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, n° 2 (2009).
- (6) Chen C., Zhao C., Liang C., Pang K., Calcination and sintering characteristics of limestone under O₂/CO₂ combustion atmosphere, *Fuel Process Technology*, 88, 171 (2007).
- (7) Laursen K., Duo W., Grace J. R., Lim J., Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones, *Fuel* 79,153(2000).
- (8) Han K., Lu C., Cheng S., ZHAO G., WANG Y., ZHAO J., Effect of characteristics of calcium-based sorbents on the sulfation kinetics, *Fuel*, 84, 1933 (2005).
- (9) Montagnaro F., Salatino P., Scala F., The influence of temperature on limestone sulfation and attrition under fluidized bed combustion conditions, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34, 352 (2010).
- (10) Kaljuvee T., Trikkel A., Kuusik R., Bender V., The role of MgO in the binding of SO₂ by limecontaining materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, n°3, 591(2005).
- (11) de Diego L. F., Rufas A., García-Labiano F., de Las Obras-Loscertales M., Abad A., Gayán P., Adánez J., Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions, *Fuel* (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.064>, in press.
- (12) Hu G., Dam-Johansen K., Wedel S., Hansen J. P., Review of the direct sulfation reaction of limestone, *Progress in Energy and Combustion Science*, 32, 386 (2006).
- (13) Chen J., Yao H., Zhang L., A study on the calcination and sulphation behaviour of limestone during oxy-fuel combustion, *Fuel* (2012), article in press.
- (14) Zhong Q. and Bjerle, I., Calcination kinetics of limestone and the microstructure of nascent CaO, *Thermochimica Acta*, 223,109 (1993).
- (15) Ar I., Dogu G., Calcination kinetics of high purity limestones, *Journal of Chemical Engineering*,83, 131 (2001).
- (16) Collar S. C., Influência da Estrutura de Poros e do Raio de grão na reatividade ao SO₂ de calcinados de Calcários Gaúchos. PhD thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2001).
- (17) Moraes F. C., Caracterização geológica e tecnológica dos mármore gaúchos visando seu uso como agente dessulfurante dos gases da combustão do carvão. Master Science. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1996).
- (18) Souza F.de, Bragança S. R. Thermogravimetric analysis of limestones with different contents of MgO and microstructural characterization in oxy-combustion. *Thermochimica Acta* (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.006>, in press.
- (19) García-Labiano F., Rufas A., de Diego L. F., de las Obras-Loscertales M., Gayán P., Abad A., Adánez J., Calcium-based sorbents behaviour during sulphation at oxy-fuel fluidised bed combustion conditions, *Fuel*, 90,3100 (2011).
- (20) Valk, M. (ed.), Atmospheric Fluidized bed coal combustion: research, development and application, *Coal Science Technology* no. 22, Amsterdam, Elsevier (1995).

(21) Levenspiel, O., Kunii, D., Fluidization engineering, 2nd ed., New York: Butterworth-Heinemann (1991).

(22) Adánez, J., Gyán, P., Grasa, G., de Diego, L.F., Armesto, L., Cabanillas, A., Circulating Fluidized Bed Combustion in the turbulent regime: modeling of carbon combustion efficiency and sulfur retention, Fuel, vol. 80, no. 10, p. 1405-1414 (2001).

UTILIZATION OF LOW COAST METAMORPHIC LIMESTONE AS SO₂ SORBENT: A COMPARATIVE ANALYSIS

ABSTRACT

A dolomitic limestone with high content of impurities was evaluated as sorbent for desulfurization of coal flue gas. TGA / DTA tests were performed using air, and simulating oxy-combustion atmosphere. Technological characterization was realized on limestone raw material, after calcination and after sulfation, including particle size distribution, surface area, and SEM/EDS analysis. These properties were correlated with limestone microstructure, which was used to explain the results. All tests were compared with a high purity limestone as reference. Despite its high content of impurities, the dolomitic limestone showed close properties to the calcitic limestone, in addition to calcination conversion and particle sulfation efficiency. Thus, the dolomitic limestone has a good potential as desulfurization agent. It was concluded that type of impurity, according to its mineral origin, may have little influence on calcination and sulfation reaction.

Key-words: limestone, impurities, desulfurization, microstructure