

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE UM CALCÁRIO DOLOMÍTICO *IN NATURA*, CALCINADO E SULFATADO COMO MEIO DESSULFURANTE

F. de Souza, S. R. Bragança
Laboratório de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Osvaldo Aranha, 99, Porto Alegre, RS. CEP: 90035-190
E-mail: fabihflor@gmail.com

RESUMO

Os calcários são muito utilizados na captura das emissões sulfurosas emitidas durante a queima do carvão. A caracterização técnica deste material torna-se necessária à correta seleção e utilização de uma rocha calcária. Neste trabalho, foi realizada a análise técnica e microestrutural de um calcário dolomítico, incluindo-se a caracterização dos parâmetros físico-químicos, texturais e microestruturais do calcário in natura, calcinado e sulfatado. O calcário apresentou-se compacto, porém após a calcinação a textura muda drasticamente, com a diminuição da densidade, aumento da superfície reativa e desenvolvimento de porosidade aberta. A camada de sulfato de cálcio, a qual reduz a área específica pelo bloqueio dos poros, provoca o aumento de granulometria média e relativa. A pressão gerada pelo CO₂ durante a sulfatação, resultado da calcinação incompleta do calcário, é capaz de romper a fina camada de CaSO₄ deixando poros arredondados na mesma.

Palavras-Chave: calcário, caracterização tecnológica, calcinação, sulfatação

INTRODUÇÃO

Os sorventes baseados em cálcio (calcários e dolomitas) são amplamente utilizados na remoção de compostos de enxofre (SO_x) durante a geração de energia proveniente do carvão mineral. A abundância e o baixo custo tornam o calcário atraente para diversas aplicações. Porém, uma caracterização adequada desta matéria-prima se faz necessária para o entendimento das suas propriedades físico-químicas, texturais e microestruturais em diferentes etapas de reação.

A composição de um calcário denota a porção de constituintes diferentes química ou fisicamente, porém, a similaridade entre as propriedades físicas dos minerais carbonatados resulta numa dificuldade na distinção entre eles^(1, 2).

Com o objetivo de caracterizar os sorventes calcários, são utilizadas análises químicas como Fluorescência de Raios-X, e mineralógicas como a Difração de Raios-X, as quais são muito úteis na descrição dos minerais, especialmente quando combinado com os parâmetros de textura dos mesmos⁽²⁾. Parâmetros físicos como tamanho de partícula, área específica e volume de poros compreendem a textura do calcário e juntamente com técnicas de microscopia são utilizadas na análise da microestrutura desta matéria-prima.

Na calcinação, o calcário se decompõe para formar CaO e CO₂. Neste processo, um calcário originalmente compacto e denso é transformado em um material poroso e mais reativo pela liberação do CO₂ de sua estrutura interna^(3, 4). A perda dos componentes voláteis tende a aumentar a área específica do calcário à medida que os gases são liberados do seu interior no decorrer da reação^(4, 5, 6). Como resultado da calcinação, a porosidade do calcário aumenta em até 54%, reduzindo o volume molar do mesmo em cerca de 45% do volume normal do adsorvente (o volume molar do CaCO₃ é 36,9 cm³/mol enquanto o volume molar do CaO é 16,9 cm³/mol)^(5, 7).

Com o aumento da temperatura durante a calcinação pode ocorrer a sinterização e a decrepitação das partículas. Na sinterização, a elevação da temperatura pode provocar o amolecimento e aglomeração de algumas partículas contribuindo para o incremento da fração de grossos; já na decrepitação, a liberação dos gases (CO₂, H₂O, etc..) no interior da partícula, provoca o aumento da pressão interna, e como consequência ocorre a fragmentação dos grãos e enriquecimento das populações mais finas⁽⁸⁾.

A sulfatação é uma importante reação gás-sólido de primeira ordem, onde o calcário reage com o SO₂, formando uma nova fase sólida - a anidrita (CaSO₄), sendo o principal produto na presença de O₂ e acima de aproximadamente 700°C^(9, 10).

A sulfatação do CaO consiste na reação na superfície externa com difusão de SO₂ através dos poros da partícula, e difusão em estado sólido através da camada de produto formado (CaSO₄)^(7, 11). A cinética de sulfatação depende, em larga medida, do tipo de calcário, ou seja, de sua origem geológica; e as diferenças de conversão são consequência da composição e morfologia do sorvente⁽¹²⁾. As impurezas como os sais de metais alcalinos não

participam da sulfatação diretamente, porém podem ter alguma importância na continuidade da mesma, afetando a taxa de difusão ou transporte iônico, pois originam defeitos pontuais no retículo cristalino^(13, 14).

Na sulfatação indireta, ocorre um bloqueio dos poros externos que rapidamente forma uma camada impenetrável de CaSO_4 . Isto leva a uma significativa quantidade de partículas reagidas sob o mecanismo do núcleo não reagido⁽¹⁰⁾.

Com a substancial recristalização que ocorre na calcinação e sulfatação, a textura do calcário sofre uma grande mudança⁽¹⁵⁾. A sulfatação ocorre em grande extensão entre 700 a 800°C, tornando a superfície rugosa e mudando a textura do CaSO_4 , e as propriedades microestruturais do CaO nascente também influenciam na sulfatação^(7, 13). Por este motivo, são necessários estudos acerca das propriedades dos sorventes calcários. O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização tecnológica e microestrutural de um calcário dolomítico *in natura*, calcinado e sulfatado, com base nas propriedades físico-químicas, texturais e de microestrutura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizado um calcário dolomítico (D) metamórfico, proveniente da região de Pantano Grande – RS, em granulometria média de ~45µm, medida por granulômetro a Laser. A caracterização química e mineralógica foi realizada por Fluorescência de raios X (espectrômetro Shimadzu, XRF – 1800) e Difração de raios X (Philips, X'Pert), respectivamente, e é apresentada na Tabela 1 e Figura 1.

Tabela 1: Composição química do calcário dolomítico (%)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Perda ao fogo	Σ impurezas
D	37,4	10,53	12,38	1,44	0,65	0,36	0,04	37,2	14,89

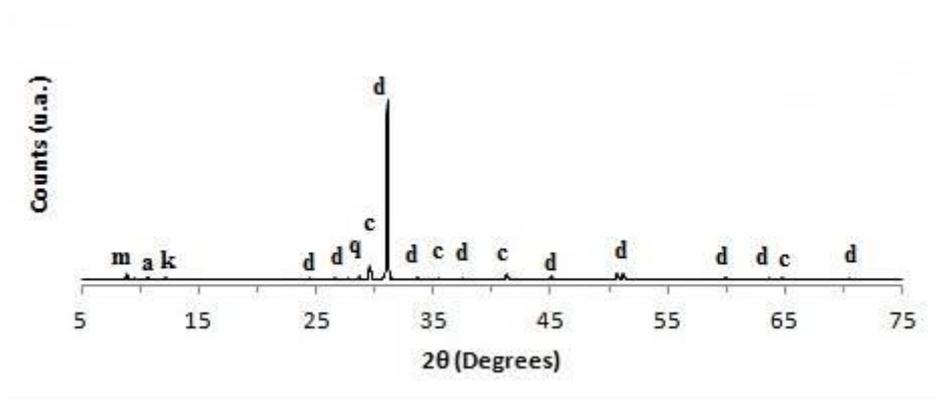


Figura 1. DRX do calcário dolomítico. a: argilomineral; c: calcita; d: dolomita; k: caolinita; m: muscovita; q: quartzo

A calcinação do calcário foi realizada em termobalança Mettler Toledo modelo TG/SDTA 851e, em atmosfera de O₂ com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1200 °C; e em forno de resistência elétrica até 850°C por 1 hora com taxa de aquecimento de 2,5°C/min. A sulfatação foi realizada em forno, a 850°C por 1 hora, com taxa de 2,5°C/min, e o cadinho com calcário calcinado foi acondicionado entre os cadinhos contendo carvão mineral, para garantir o contato com o SO₂ durante a queima.

A microestrutura do calcário *in natura*, calcinado e sulfatado foi visualizada em Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (Hitachi, TM3000) com capacidade de ampliação de até 30.000 vezes, com feixes de 5 e 15 keV. As amostras foram colocadas sobre um suporte de alumínio previamente preparado com uma fita adesiva de carbono, e então visualizadas. Também foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6060, com voltagem de aceleração de 0,3 a 30 kV e capacidade de ampliação de até 300.000 vezes. Neste microscópio a visualização foi feita após metalização das partículas de calcário com ouro.

A área específica e volume de poros foram determinados pelo método B.E.T. em analisador de área específica (Quantachrome, Nova 1000), com nitrogênio como gás de adsorção. As amostras foram pré-tratadas em vácuo por 3 h a 300°C. Na análise granulométrica foi empregado um Granulômetro a Laser (Cilas, modelo 1180).

A densidade das amostras foi determinada em um multipicnômetro a gás hélio Quantachrome, modelo MVP-1. O gás Hélio é utilizado por ser inerte e

por possuir um pequeno diâmetro, o que facilita que penetre nos poros abertos da amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na caracterização química, o calcário dolomítico apresentou como maiores impurezas sílica e magnésio (Tabela 1). O magnésio em grande parte encontra-se distribuído como dolomita quando observa-se o DRX (Figura 1). A sílica, além dos argilominerais, também está presente formando partículas de quartzo. A presença de quartzo é indesejável em sorventes calcários por representar a fração inerte, porém pode ter alguma importância na manutenção do leito. Outras impurezas, entre elas ferro, alumínio e sais de metais alcalinos (K e P) também fazem parte do calcário dolomítico, porém em pequenas quantidades (Tabela 1). Entre as fases principais no difratograma, estão calcita e dolomita, mas picos de muscovita, caolinita e quartzo também apareceram (Figura 1).

O calcário dolomítico caracteriza-se pela estrutura compacta quando observado ao MEV, por tratar-se de um calcário metamórfico (Figura 2). Porém alguns poros e superfície desigual formada por degraus também foram observadas. Já foi mostrado que um calcário dolomítico apresenta estrutura menos compacta do que um calcário calcítico⁽⁵⁾.

Devido à estrutura e origem, a área específica medida e o volume de poros foram baixos, e são apresentados na Tabela 2, juntamente com a distribuição de tamanho de partículas, medida por granulometria a laser. Como regra, as rochas calcárias tem baixa porosidade inicial⁽¹⁶⁾. A faixa de granulometria utilizada apresentou diâmetro médio de ~45 μm , mas com algumas partículas maiores que 100 μm . O $D_{10\%}$ foi representado por partículas muito finas, menores que 3,81 μm (Tabela 2).

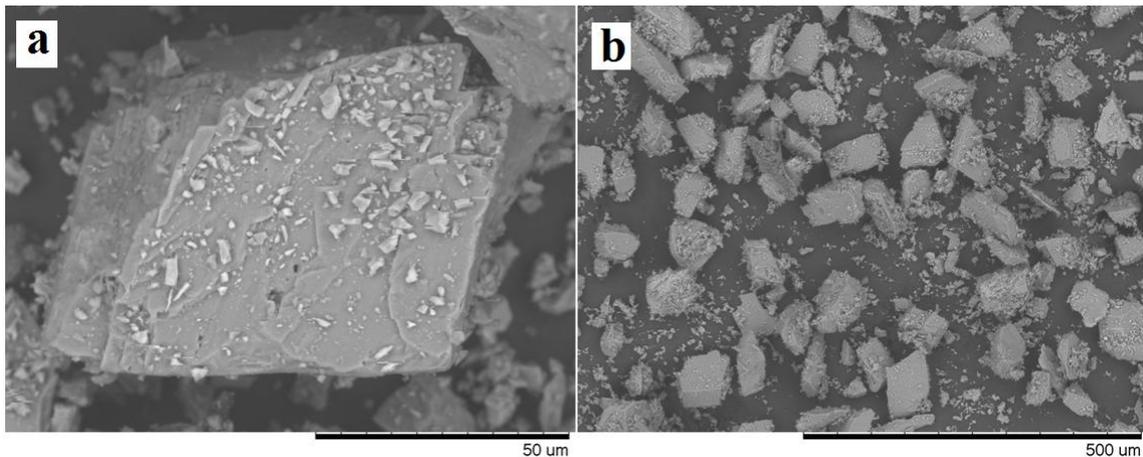


Figura 2. MEV do calcário dolomítico *in natura*. a) superfície compacta, b) distribuição de tamanho de partículas.

Durante a calcinação em forno à 850°C em ar, o calcário dolomítico sofreu uma redução de diâmetro médio e relativo das partículas, de acordo com fraturas apresentadas na superfície. Na Figura 3c pode-se observar a maior quantidade de finos devido à fratura, quando comparado com o calcário *in natura* (Figura 2 b).

De acordo com os dados de distribuição de tamanho de partículas apresentado na Tabela 2, verifica-se que a redução de diâmetro médio e relativo durante a calcinação em forno não é tão expressiva, sendo a principal consequência o aumento de diâmetro da população de finos ($D_{10\%}$). A fratura originada pelas tensões durante a decomposição do calcário e liberação dos gases ocorre para partículas maiores que ~100 µm, e neste processo a área de reação aumenta. Neste caso, os fragmentos menores facilitam o contato gás-sólido, diminuindo a resistência à difusão intrapartícula⁽¹⁷⁾.

Durante a calcinação do calcário, as altas temperaturas e a difusão de CO_2 mudam a textura e a microestrutura do CaO nascente, sendo marcado pela abertura de porosidade e fraturas que eventualmente favorecem o completo rompimento de partículas maiores. A Figura 3 mostra a microestrutura e a textura do calcário após a calcinação em forno, marcada por micro e macrofraturas, pequenos poros na superfície e aumento na quantidade dos finos.

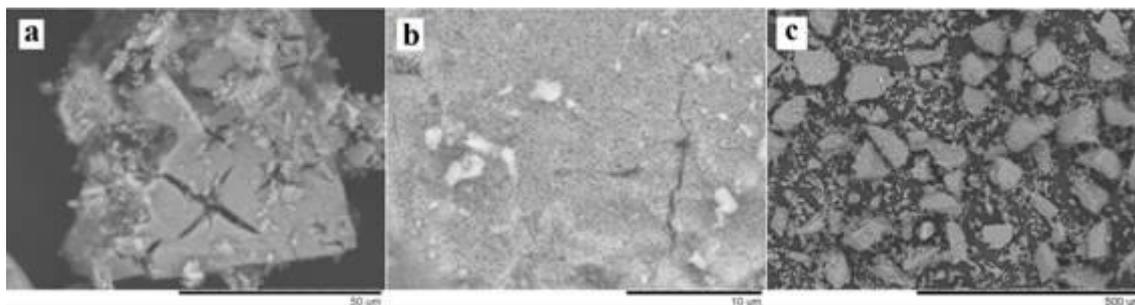


Figura 3. MEV do calcário dolomítico calcinado. a, b) fraturas e porosidade, c) granulometria após calcinação em forno.

A perda de massa por calcinação em forno foi de 32,3%, similar à encontrada para calcinação em TG em atmosfera de O₂ (36,7%), porém levemente menor. A curva TG/DTA para o calcário dolomítico é mostrada na Figura 4. A diferença de perda de massa em TG é resultado da maior temperatura utilizada (1200°C) e ao maior controle da atmosfera de queima, ao contrário dos testes em forno (850°C). O aumento de área específica do calcário *in natura* para o calcinado de 4,9 m²/g para 14,487 m²/g é justificado pela porosidade encontrada na superfície e pelas micro e macrofraturas nas partículas. Além disso, a densidade medida para o calcinado também foi menor (2,69 g/cm³) (Tabela 2), justificado pela microestrutura gerada. O tipo de calcário e a temperatura de calcinação exercem forte influência sobre a área específica e a porosidade do calcinado⁽⁵⁾. Considerando que a calcinação em forno não foi completa, presume-se que a sinterização a 850°C não tenha ocorrido, também de acordo com a alta área específica encontrada, já que durante a sinterização ocorre fechamento de porosidade e diminuição de superfície reativa.

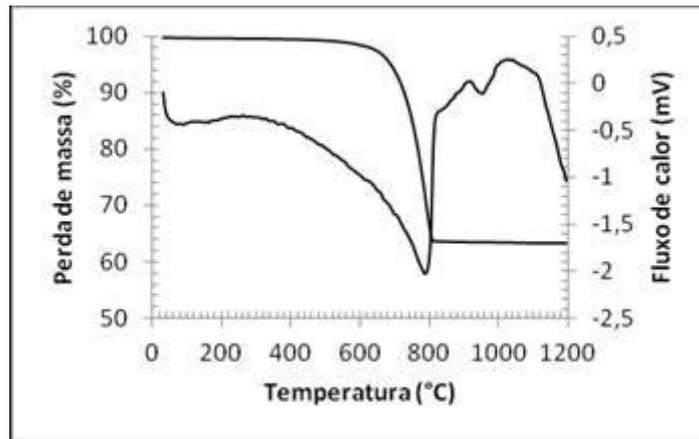


Figura 4. TG/DTA para o calcário dolomítico calcinado em atmosfera de O₂

A sulfatação do calcário foi realizada em forno, ao ar a 850°C por 1 hora. O calcário calcinado foi acondicionado no forno entre os cadinhos contendo o carvão, para garantir que o SO₂ pudesse entrar em contato com o sorvente. A formação de sulfato de cálcio (CaSO₄) em torno das partículas de calcário calcinado é comprovada por mapeamento por MEV/EDS, onde os pontos claros representam a presença de enxofre na amostra (Figura 5 a, b). O ganho de massa de 17,95% com relação ao calcinado também sustenta a formação de sulfato de cálcio (Tabela 2).

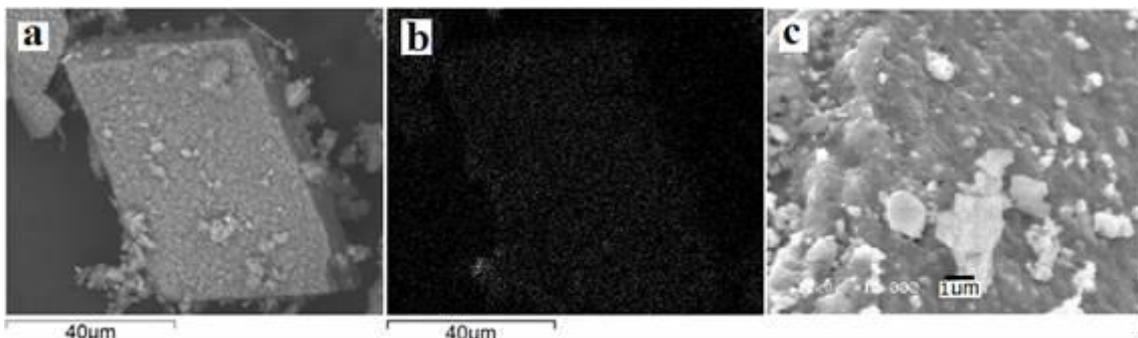


Figura 5. MEV do calcário sulfatado. a, b) mapeamento para enxofre por EDS na partícula; c) superfície e porosidade após sulfatação.

Com a sulfatação, a distribuição de tamanho de partícula muda, tendendo à distribuição da partícula *in natura*. Quando comparado com o sorvente calcinado a diferença na distribuição granulométrica fica mais evidente (Tabela 2). O principal aumento notado no diâmetro foi com relação aos finos (D_{10%}), o que está de acordo com o fato de partícula menores

apresentarem maior energia de superfície, e portanto, reagirem primeiro. A formação de uma camada de CaSO_4 em torno das partículas de calcário pode influenciar no diâmetro medido das mesmas, além da agregação gerada durante a sulfatação.

Tabela 3: Distribuição de tamanho de partícula e textura para o calcário *in natura*, calcinado e sulfatado

	D	D calcinado	D Sufatado
$D_{10\%} <$ (em μm)	3,81	5,54	12,04
$D_{50\%} <$ (em μm)	54,07	31,14	56,73
$D_{90\%} <$ (em μm)	83,42	60,80	84,80
$D_{\text{médio}}$ (em μm)	48,48	32,80	53,79
Aesp (m^2/g)	4,9	14,5	6,3
Densidade (g/cm^3)	2,86	2,69	3,09
Volume de poros (cm^3/g)	0,006	0,02	0,008
Ganho de massa (%)	-	-	17,95

De acordo com a literatura, a formação de sulfato reduz a área específica pelo rápido bloqueio dos poros⁽¹⁰⁾. Durante a sulfatação indireta, ocorre a formação de uma camada de sulfato não porosa, que dificulta a passagem dos gases mantendo o núcleo da partícula de CaO sem reagir. Foi verificada a redução de área específica e do volume de poros para o calcário sulfatado, além da densificação pela formação de uma camada em torno do mesmo (Tabela 3). Assim, a textura e microestrutura do sulfato de cálcio são muito diferentes da partícula de calcário calcinada.

As imagens ao MEV revelam uma fina camada uniforme na superfície que não chega a cobrir as fraturas maiores, e porosidade existente após a sulfatação (Figura 5 c). A porosidade após a sulfatação deve-se provavelmente à difusão em sentido inverso de CO_2 do interior da partícula. Como o calcário dolomítico era compacto inicialmente, e já que não se alcançou a total calcinação devido às diferenças de perda de massa em TG e em forno, é possível que a parte mais interna do calcário ainda estivesse calcinando, gerando poros arredondados na camada de CaSO_4 .

CONCLUSÕES

O calcário dolomítico analisado *in natura* apresenta estrutura compacta, com baixa porosidade e área específica, conforme a caracterização ao MEV. No entanto, as características iniciais da partícula como a área específica e volume de poros aumentam drasticamente durante a calcinação. A microestrutura do calcinado revela uma significativa mudança na textura, apresentando grande quantidade de porosidade aberta na superfície das partículas, constituída por micro e macrofraturas. As impurezas presentes não mostraram efeito na calcinação, como sinterização e fechamento da porosidade nas condições em forno.

A sulfatação leva ao aumento do diâmetro médio das partículas, provando que a mesma é um fenômeno de superfície externa. O mesmo pode-se concluir com a análise em MEV/EDS, na qual se observa o recobrimento da superfície externa das mesmas, responsável pela redução de área específica pelo fechamento da porosidade. No entanto, a calcinação a 850°C por 1 hora em forno, faz com que o calcário dolomítico não calcine completamente, o que muda a microestrutura da partícula sulfatada pela presença de poros arredondados na camada de sulfato de cálcio, resultado da difusão do CO₂ pela calcinação incompleta. Isto prova a importância do tamanho de partícula em relação à cinética da calcinação e dessulfuração, pois a parte interna da partícula pode ser elutriada do combustor sem reagir completamente.

REFERÊNCIAS

- (1) J. S. Reed, Principles of Ceramic Processing. 2º ed., Wiley interscience. (1995).
- (2) A. B. da Luz, F. A. F. Lins. Freitas, Rochas & minerais industriais: usos e especificações. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro (2005).
- (3) P. M. Crnkovic, W. L. Polito, C. G. Silva Filho, F. E. Milioli, J. D. Pagliuso, Quím. Nova **27** (2004), 58.
- (4) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, surface and porosity, 2ºed. Academic Press (1982).
- (5) A. M. Hayashi, Estudo do Efeito dos Parâmetros físicos e químicos de adsorvente sólido no processo de adsorção de SO₂ em calcário, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campinas – SP (1996).
- (6) S. C. Collar, Influência da Estrutura de Poros e do Raio de grão na reatividade ao SO₂ de calcinados de Calcários Gaúchos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2001).

- (7) Q. Zhong, I. BJERLE, Calcination kinetics of limestone and the microstructure of nascent CaO, *Thermochimica Acta* **223** (1993) 109.
- (8) E. R. R. Santana, Caracterização e Reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcário e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2002).
- (9) G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel, Oriented nucleation and growth of anhydrite during direct sulfation of limestone, *Cristal Growth & Design* **8**, 4 (2008) 1181.
- (10) E. J. Anthony, D. L. Granatstein, Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* **27** (2001) 215.
- (11) K. Han, C. Lu, S. Cheng, G. Zhao, Y. Wang, J. Zhao, Effect of characteristics of calcium-based sorbents on the sulfation kinetics, *Fuel* **84** (2005) 1933.
- (12) V. Manovic, E. J. Anthony, D. Loncarevic, SO₂ Retention by CaO-Based Sorbent Spent in CO₂ Looping Cycles, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48** (2009) 6627.
- (13) S. R. Bragança, Dessulfuração do gás de combustão do carvão candiota em Leito Fluidizado: influência da razão molar Ca/S, granulometria e composição química do sorbente, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1996).
- (14) G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel, J. P. Hansen, Review of the direct sulfation reaction of limestone, *Progress in Energy and Combustion Science* **32** (2006) 386.
- (15) W. Duo, K. Laursen, J. Lim, J. Grace, Crystallization and fracture: formation of product layers in sulfation of calcined limestone, *Powder Technology* **111** (2000) 154.
- (16) F. Rubiera, A. B. Fuertes, J. J. Pis, V. Artos, G. Marbàn, Changes in textural properties of limestone and dolomite during calcinations, *Thermochimica Acta* **179** (1991) 125.
- (17) A. B. Fuertes, G. Velasco, T. Alvarez, M. J. Fernandez, Sulfation of dolomite particles at high CO₂ partial pressures, *Thermochimica Acta* **254** (1995) 63.

TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF IN NATURE, CALCINED AND SULFATED DOLOMITIC LIMESTONE AS MEANS TO DESSULFURATION

ABSTRACT

Limestones are widely used to capture sulfur gas emissions emitted during the burning of coal in power generation through its injection in boilers and furnaces. In this work, the technical and microstructural analysis of this raw material, including the characterization of the limestone in nature, calcined, and sulfated was performed. The metamorphic origin of the limestone explains its compact and little porous appearance, but after calcination the texture changes dramatically, with decreasing density, increased reactive surface and

development of open porosity. The calcium oxide reacts with sulfur oxide forming a compact layer of calcium sulphate, which reduces the specific area by blocking the pores, causing an increase in average and relative particle size during sulfation stage. The pressure generated by CO₂ during sulfation, resulting from incomplete calcination of the limestone, is capable of breaking the thin layer of CaSO₄ leaving rounded pores therein.

Keywords: limestone, technological characterization, calcination, sulfation