

Calcários como sorventes de SO₂ e elementos traços potencialmente contaminantes

Renata de Souza Rianelli

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Wilma de Carvalho Pereira

Orientadora, Geóloga, DSc. Geoquímica Ambiental

RESUMO

O presente estudo, objetivando desenvolver processo de sorção de SO₂ e elementos voláteis potencialmente contaminantes, tem simulado em laboratório a queima de combustível fóssil utilizando materiais sorventes.

No presente estudo será analisado um calcário dolomítico. Consta deste estudo a caracterização dos materiais e os ensaios realizados para determinação dos parâmetros de trabalho

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de incrementar a produção elétrica para o desenvolvimento industrial está conduzindo a construção de novas centrais termelétricas. Desta forma, devido a crescente demanda do setor ambiental um grande número de processos tecnológicos tem sido desenvolvidos com o objetivo de controlar a emissão ácida produzida na queima de combustíveis fósseis e de rejeitos para a produção de energia útil.

No caso das emissões gasosas, além dos gases ácidos, os elementos (As, Cd, Ba, Mo, Ge) considerados de interesse no estudo da contaminação ambiental, são liberados por uma grande variedade de processos industriais. Vários trabalhos científicos tem tratado do tema da sorção destes elementos nas diferentes etapas do processamento industrial

Em muitos destes processos o calcário é utilizado como sorvente. Uma das tecnologias mais consideradas atualmente na dessulfuração de gases é o sistema LIMB (*Limestone-injection multistage burner*), que se trata de um processo que consiste na injeção de calcário em multiestágios de aquecimentos.

O processo de captação de SO₂ envolve injeções de sorvente no gás que flui da caldeira, sendo assim, serão captados o enxofre oxidado, sob a forma de

sulfatos. Em condições redutoras, reações tanto com CaCO_3 quanto com CaO são possíveis, porém a cinética da reação de calcinação vai depender da decomposição do CaCO_3 . No mecanismo da reação vão influenciar fatores como transferência de massa, de calor, a cinética química, entre outros.

Neste trabalho será desenvolvido processo de sorção de SO_2 e elementos voláteis potencialmente contaminantes; constando também o estudo das características dos materiais empregados e uma série de ensaios para a determinação dos parâmetros de trabalho.

2. OBJETIVO

O presente estudo visa o desenvolvimento de processo de sorção de SO_2 e elementos voláteis potencialmente contaminantes (ex.: Cd, As, etc.) e a busca de materiais naturais sorventes que se adequem ao processo de forma eficiente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram submetidas a uma série de etapas de preparação que envolvem operações de cominuição, homogeneização e quarteamento. Foram feitas pilhas cônicas e triangulares para homogeneizar o material e depois quarteá-lo em frações de 1Kg, obtendo-se assim, uma amostra final com massa e granulometria adequadas (0,3-0,8mm) à realização de ensaios e/ou análises.

Os testes foram realizados em batelada, em um aparato experimental em escala de bancada que consiste em dois fornos, uma serpentina para resfriamento do gás, filtro, ampolas para captação do gás,. No primeiro forno o combustível fóssil é queimado, a corrente gasosa liberada passa pelo segundo forno onde estará o leito adsorvente. A corrente gasosa passará então por um filtro e será coletada em ampolas para posterior análise em cromatógrafode gases.

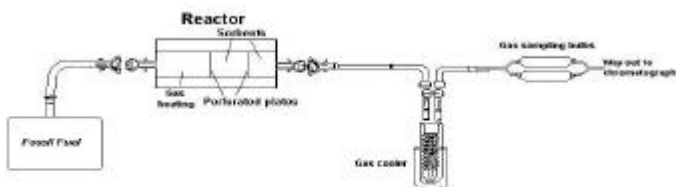
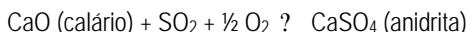
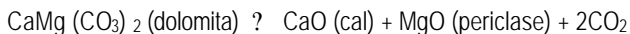
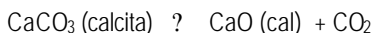


Figura 1: Sistema reacional para simulação de sorção

O experimento consistiu na queima do óleo (especificação 1 A), esta queima produziu uma corrente gasosa que fluindo através do sorvente, transformou o SO_2 proveniente da queima do óleo, em CaSO_4 , como mostra as reações:



Estas reações conduzem ao desenvolvimento de uma estrutura porosa inicialmente pouco desenvolvida. O tempo requerido por esta etapa de calcinação é muito pequeno comparado com o associado a segunda reação de sulfatação.

As principais propriedades para caracterização de sorvente são: composição química, densidade, distribuição de tamanho dos poros, porosidade, área de superfície e reatividade. Para a caracterização dos materiais utilizados no experimento foram realizados estudos em TGA, DRX, BET, além de análises químicas.

Neste trabalho utilizou-se a análise termogravimétrica (TGA), que é uma técnica empregada para caracterização de sorventes usados em leitos fluidizados. Outra técnica empregada foi o BET, que é um método baseado no modelo cinético do processo de adsorção na qual a superfície do sólido é considerada como um sítio de adsorção.

A montagem final do experimento pode ser observada na foto 1



Foto 2: Montagem final do experimento

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 avalia a superfície específica de adsorção do sólido. A medida que se aumenta a pressão relativa tende-se a aumentar a adsorção física de gases em sólidos microporosos. A área superficial é de 6,995 m²/g

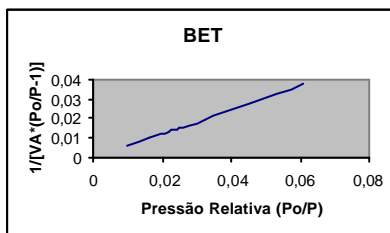


Figura 2: BET de amostras de calcários

A figura 3 mostra os resultados obtidos na análise termogravimétrica do óleo de especificação 1 A . O óleo sofre combustão total em torno de 430°C, porém há perdas desde que se inicia o tratamento térmico.

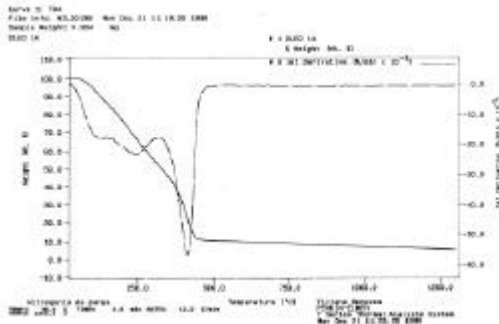


Figura 3: TGA do óleo de especificação 1A

A figura 4 mostra os resultados do calcário obtidos a partir da análise termogravimétrica. Em torno de 760°C ocorre a degradação do CaCO_3 em CaO .

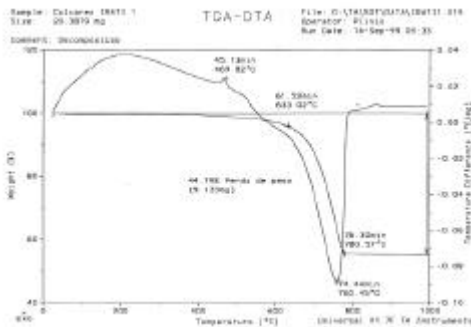


Figura 4: TGA da amostra de calcário

Pode-se observar pela curva TGA, Figura 3, uma contínua perda de peso do óleo desde 50°C até aproximadamente 430°C. Pode-se observar também, na Figura 4, uma contínua perda de peso do calcário desde 60°C até aproximadamente 760°C. Após total conversão de CaCO_3 em CaO , ocorre a reação da cal com o SO_2 , permitindo a redução de índices do mesmo

A figura 5 mostra os resultados obtidos a partir da difração de RX.

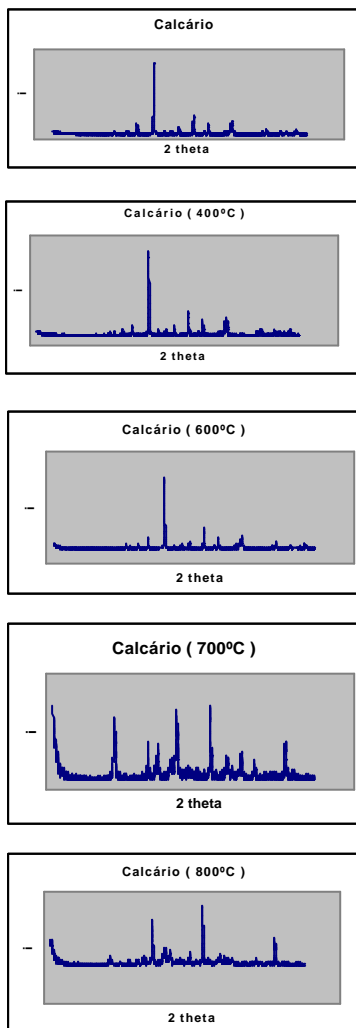
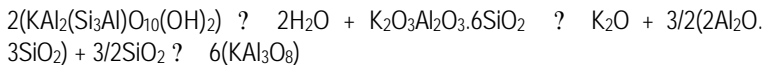
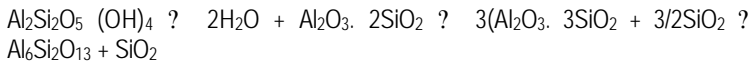


Figura 5: (a) Difração de RX em calcário cru
 (b) Difração de RX em calcário à 400°C
 (c) Difração de RX em calcário à 600°C
 (d) Difração de RX em calcário à 700°C
 (e) Difração de RX em calcário à 800°C

A fig 5 mostra as transformações ocorridas ao calcário quando submetido a temperaturas de 400, 600, 700 e 800. Podemos observar que até a temperatura de aproximadamente 600°C nenhuma transformação significativa ocorre. No entanto, a partir desta temperatura, se inicia o consumo de CaCO_3 , que na figura 5a é representado pelo pico maior. A 800°C praticamente todo o CaCO_3 é consumido gerando o CaO . Observamos também a transformação de alguns argilominerais, segundo as seguintes reações:



As maiores transformações físico-química ocorrida durante o experimento pode ser sumarizado como:

1. Oxidação da matéria orgânica
2. Oxidação dos sulfetos de ferro em hematita (Fe_2O_3).
3. Decomposição termal dos carbonatos em cal (CaO)
4. Colapso da estrutura mineral dos argilominerais e conversão em espinélios de Al-Si.
5. Sorção de SO_2 pela cal e cristalização de anidrita (CaSO_4)

A figura 6 mostra o fator de enriquecimento do resíduo de calcário, quando o óleo foi queimado à 800°C. Observando os resultados da análise do resíduo de calcário podemos concluir que houve uma maior retenção do bário em relação aos demais elementos estudados.

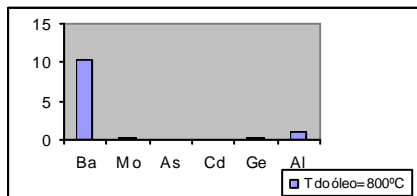


Figura 6: Fator de enriquecimento do resíduo

O molibdenio apresenta um comportamento similar ao do germânio. Uma parte fica retida nos resíduos e uma parte se volatiliza. Os elementos considerados não voláteis podem apresentar alguma volatilidade em função das afinidades com elementos como cloro, fluor ou mesmo enxofre.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas condições estudadas observamos uma volatilização de cádmio e arsênio. No entanto, no estado da técnica, tem sido demonstrado a eficiência desse tipo de sorvente para a captação de Cd, este estudo preliminar nos faz concluir sobre a necessidade de alterar alguns parâmetros no experimento para o estudo desse elemento, especificamente, o que decorrerá em um aprofundamento no estudos dos demais elementos. Em relação ao estudo da volatilidade e capacidade de retenção de elementos considerados potencialmente tóxicos são necessários ainda inumeros testes. Futuros estudos deverão examinar estas novas condições.

BIBLIOGRAFIA

- TVARDOVSKI, A. V.; FOMKIN, A. A. (1997). "Theory of adsorption in microporous adsorbents", *J. Colloid and Interface Science*, vol. 198, p. 296-299.
- LINAK, W. P.; WÉNDT, J. O. L. (1993). "Trace metal transformation mechanisms during coal combustion", *Fuel Processing Technology*, vol. 39, p.: 173-198.
- BORGWARDT, R. H., (1985). "Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles", *AIChE Journal*, vol. 31, nº 1, p. 103-111.
- ADÁNEZ, J.; GARCIA-LABIANO, F. (1992). "Factors affecting the thermogravimetric technique in the characterization of sorbents for AFBC", *Thermochemica Acta*, vol. 217, p.: 99-113.