

CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DA CAL VIRGEM PELO MÉTODO DE FRX: IMPACTOS SOBRE A HIDRATAÇÃO

Rodrigo Dantas¹

Maria Alejandra Liendo²

Resumo:

A CGTEE é uma empresa do grupo Eletrobrás com sede em Porto Alegre e parte de seu parque gerador localizado em Candiota, a 400km da capital Porto Alegre - RS. Em 2011 foi construída a UTE Candiota III. Esta unidade possui capacidade de 350MW com uma turbina de 3 estágios, caldeira de circulação natural com carvão pulverizado com queima direta, tangencial com pressão de vapor de 200 bar, 541°C e produção de vapor de 1150t/h. Para o tratamento dos gases de combustão da caldeira, foram instalados precipitadores eletrostáticos para controle de particulados e um equipamento dessulfurizador. Para definição da tecnologia de dessulfurização mais adequada para a região em que se instalou a usina, devido à proximidade de fontes de fábricas de cal virgem de alto teor de óxido de cálcio em sua constituição na região, foi definida a utilização de um equipamento que utiliza cal hidratada (Ca(OH)_2) como reagente no processo de redução do SO_x dos gases de combustão. Basicamente, a pureza da cal virgem, matéria prima necessária para a produção da cal hidratada, é influenciada pela qualidade do calcário e do processo de calcinação. As principais impurezas são: sílica, alumina, ferro e, para as cales virgens de alto teor de óxido de cálcio, o óxido de magnésio. O objetivo deste trabalho é caracterizar, a partir da análise de Fluorescência de Raio X, as principais impurezas contidas em cales virgens que foram utilizadas no sistema de dessulfurização de gases da CGTEE.

Palavras-chave: CAL VIRGEM, CAL HIDRATADA, FRX

Modalidade de Participação: Pesquisador

CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DA CAL VIRGEM PELO MÉTODO DE FRX: IMPACTOS SOBRE A HIDRATAÇÃO

¹ Aluno de pós-graduação. dantasengenheiro@gmail.com. Autor principal

² Docente. alejandra.liendo@unipampa.edu.br. Co-autor



CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DA CAL VIRGEM PELO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: IMPACTOS SOBRE A HIDRATAÇÃO.

1. INTRODUÇÃO

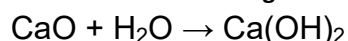
A Companhia de Geração Térmica e Energia Elétrica - CGTEE é uma empresa do grupo Eletrobrás com sede na capital do Rio Grande do Sul - RS, Porto Alegre. Parte de seu parque gerador se encontra localizado em Candiota, a 400km da capital. Em 2011 foi construída a Unidade do Complexo Termoelétrico - UTE Candiota III.

Esta unidade possui capacidade de 350MW com uma turbina de 3 estágios, caldeira de circulação natural com carvão pulverizado com queima direta, tangencial com pressão de vapor de 200 bar, 541°C e produção de vapor de 1150t/h. Para atender requerimentos de ordem ambiental no tratamento dos gases de combustão da caldeira, foram instalados precipitadores eletrostáticos para controle de particulados e um equipamento dessulfurizador.

Com esse propósito, a Licença Ambiental emitida pelo Ibama definiu, dentre outras obrigações, parâmetros de emissões atmosféricas para a unidade de geração termoelétrica. Como o valor de concentração de óxidos de enxofre (SOx) na saída da chaminé foi limitado a 1700mg/Nm³ médios por dia, o dessulfurizador é fundamental para o atendimento deste parâmetro pois o carvão de projeto, utilizado na caldeira para geração de energia, gera valores acima dos limites permitidos devido ao seu percentual de enxofre.

Por outro lado, para a definição da tecnologia de dessulfurização mais adequada para a região em que se instalou a usina, foi considerado a proximidade de fontes industriais de cal virgem de alto teor de óxido de cálcio em sua constituição. Consequentemente, foi definida a utilização de um equipamento que utiliza cal hidratada (Ca(OH)₂) como reagente no processo de redução do SOx dos gases de combustão. A reação simplificada de hidratação da cal virgem é apresentada conforme Equação 1.

Equação 1 - Reação de Hidratação do óxido de cálcio da cal virgem.



Basicamente, a pureza da cal virgem (também denominada como cal viva ou cal ordinária), matéria prima necessária para a produção da cal hidratada, é influenciada pela qualidade do calcário, minério a partir do qual a cal virgem é originada mediante processo de calcinação. A Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, especifica a cal virgem como o óxido de cálcio ou o óxido de cálcio e óxido de magnésio, resultantes da calcinação, à temperatura de 900 – 1200°C, de calcários magnesianos e dolomitos. Também classifica a cal virgem conforme o óxido predominante na sua composição como: Cal Virgem Cálcica - Com óxido de cálcio entre 100% e 90% do óxido total presente; Cal Virgem Magnesiana – Com teores intermediários de óxido de cálcio, entre 90% e 65% do óxido total presente; Cal Virgem Dolomítica – Com óxido de cálcio entre 65% e 58% do óxido total presente (MME, 2009). Outros constituintes, por exemplo, considerados impurezas são: sílica, alumina e ferro.

Em relação ao óxido de magnésio, a porcentagem deste na matéria prima utilizada pode afetar a reação de hidratação da cal (equação 1) . Devido a sua temperatura de calcinação ser menor do que a temperatura de calcinação do óxido de cálcio (DEMET, 2010), o MgO é sobrecalcinado, ocorrendo o processo de sinterização do material, tornando sua partícula menos solúvel em água, reduzindo assim a eficiência da reação (PAIVA & GOMES, 2007). Consequentemente, impacta negativamente sobre a velocidade de hidratação (TSIMAS & MOUTSATSOU, 2015).

Em estudos anteriores, (GLASSON, 1967) foi constatado que a existência de impurezas (P, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 etc), a variação de temperatura e tempo, são parâmetros que afetam o processo de calcinação do carbonato de cálcio, para produção de cal virgem. Além disso, foi observado que esses parâmetros podem resultar na redução da área específica e aumento dos tamanhos dos cristais da cal virgem obtida. Além disso, com a redução da área específica e o aumento do tamanho dos cristais (devido ao processo denominado sinterização) é necessário um maior tempo de residência da cal virgem no hidratador (equipamento no qual é produzida a reação de hidratação) com a conseqüente redução de reatividade do material (TSIMAS & MOUTSATSOU, 2015).

Em virtude dos motivos citados anteriormente, o conhecimento da composição da cal virgem como matéria prima no processo de hidratação e, para posterior uso como sorbente em unidades de dessulfurização de gases de combustão é de fundamental importância. Em estudos realizados por JANUZZI, 2008 o resultado qualitativo encontrado em amostras de cal calcítica provenientes do estado de Minas Gerais mediante análise de FLUORESCENCIA DE RAIOS X (FRX) pode ser avaliado, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados qualitativos por FRX de cal calcítica.

Constituintes	Concentração dos elementos
Ca	Alta
Mg, Si, Sr, S, P	Baixa
Fe, Al, K, Mn, Cr, Ti, Cl, Na	Traços

Considerando o referencial teórico comentado, o objetivo do presente trabalho é caracterizar de forma preliminar, a partir da análise de Fluorescência de Raio X, as principais impurezas contidas em cales virgens que foram utilizadas no sistema de dessulfurização de gases da CGTEE.

2. METODOLOGIA

Foram coletadas 4 amostras de diferentes carregamentos de cal virgem para serem utilizadas no processo de hidratação da UTE Candiota III e para posterior dessulfurização dos gases de combustão da caldeira. Cada amostra foi coletada diretamente do caminhão silo recebido na CGTEE.

O método de Fluorescência de Raios X foi realizado para avaliar a composição química das amostras de cal virgem através do equipamento portátil S1 TURBO-SD da BRUKER.

3. RESULTADOS e DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir da análise de Fluorescência de Raio X (Tabela 1).

Tabela 2 - Resultado das análises de FRX.

Amostra	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Sr (%)	S (%)	Cl (%)
AM1	74,55	16,35	6,74	1,27	0,64	0,20	0,16	0,11
AM2	74,02	17,99	5,81	1,22	0,50	0,20	0,15	0,11
AM3	82,76	11,88	2,92	1,33	0,59	0,24	0,14	0,13
AM4	81,70	12,87	3,18	1,30	0,46	0,26	0,10	0,12

A Figura 1 apresenta os resultados da Tabela 1 reunindo os elementos que tiveram valores menos expressivos.

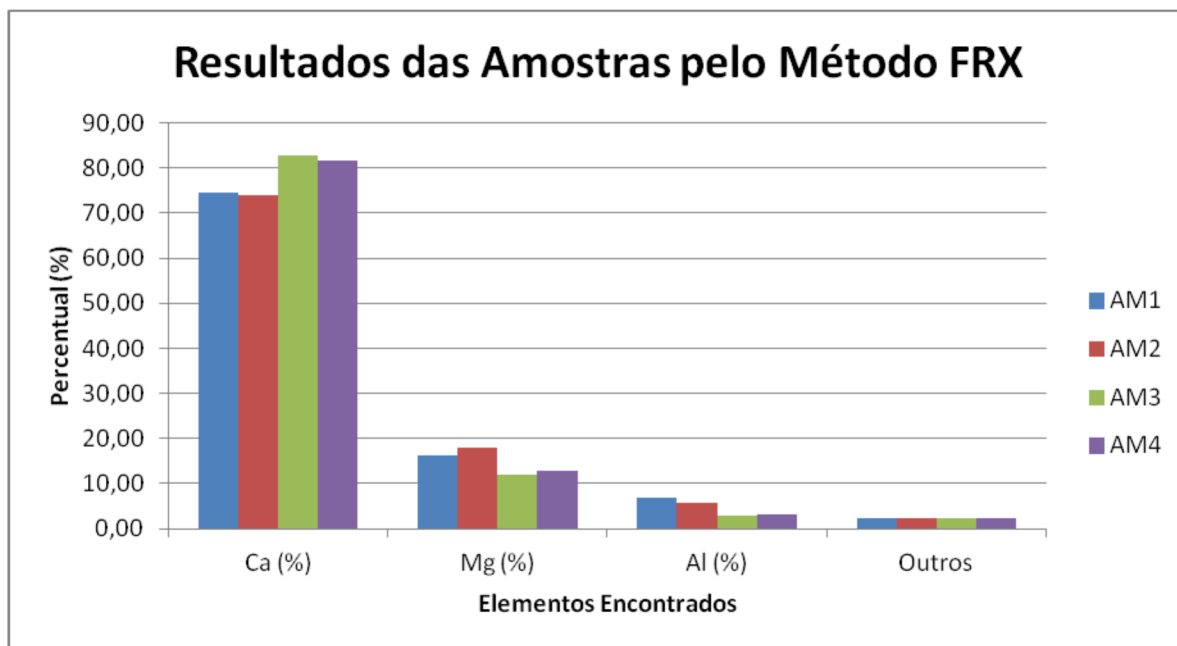


Figura 1 - Comparativo dos resultados das amostras pelo método de Fluorescência de Raio X.

Avaliando os resultados pode se observar que a porcentagem média de cálcio na cal é de 78,6% e a de magnésio de 14,77%, constituindo, conforme a ABNT Cal Virgem Magnésiana pois possui teores de óxido de cálcio no intervalo, entre 90% a 65%.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de Espectrometria Fluorescência de Raios – X por energia dispersiva demonstrou ser rápida para determinação de vários constituintes na cal virgem.

Utilizando-se a técnica de FRX foi possível determinar as concentrações dos constituintes: maiores (cálcio, magnésio), menores (Al e P) e traços (Fe, Sr, S, e Cl).

Com o percentual de CaO medido, podemos inferir que a cal analisada é magnésiana (MME, 2009). Além disso, de acordo com TZONG et. al., 1986, os resíduos não hidratados, obtidos através de condições padrão de hidratação são, principalmente, Ca_2SiO_3 , SiO_2 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, várias misturas de silicatos de Al-K-Mg-Fe e traços de quantidades de Fe_2O_3 , calcita residual e CaO com baixa reatividade devido a sobre calcinação. De acordo com essa premissa, podemos inferir que não houve formação destes tipos de silicatos pois não foi encontrado traços de Silica nos materiais analisados. Em relação ao alumínio, para o processo de dessulfurização, é considerado um material inerte pois não tem função em reduzir o teor de SO_x dos gases de combustão da caldeira (TSUCHIAI, 1996).

Os resultados apresentados são preliminares e qualitativos. É importante frisar que existem equipamentos que realizam análises FRX que são mais robustos e que podem fornecer dados com maior precisão quantitativa. Outros estudos estão sendo realizados para avaliar a qualidade da cal virgem que pode ser utilizada em processos de dessulfurização. Isto implica no uso de outras técnicas e equipamentos.

5. REFERÊNCIAS

- DEMET. Material Didático das Disciplinas oferecidas pelo Departamento de Metalurgia [internet]. Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2010 [acesso em 24 set 2017]. Disponível em <http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Calcinacao.pdf>.
- GLASSON, R. D. Reactivity of Lime and Related Oxides XVI: Sintering of Lime. *Journal of Applied Chemistry*, v.17, p. 91-95, 1967.
- JANUZZI, A. Análise da aglomeração a frio no processo HPS (Hybrid Pelletized Sinter) com ênfase nas matérias-primas envolvidas. 74f. 2008. Dissertação (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- MME. Perfil da Cal [internet]. Brasília, DF. Ministério de Minas e Energia; 2009 [acesso em 24 set 2017]. Disponível em http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P46_RT72_Perfil_do_Cal.pdf/414a14fd-4574-4b22-bc3b-d07a3955bc69.
- PAIVA, S. C.; GOMES, E. A. Controle de Qualidade de Cal para Argamassas - Metodologias Alternativas. *Revista Ciências & Tecnologia*, Brasil, 2007, Ano 1, n. 1.
- TSIMAS, S.; MOUTSATSOU, A. Hydration of CaO Present in Fly Ashes. *School of Chemical Engineering*, Athens, 2015, 13p.
- TSUCHIAI, H.. Study of Flue Gas Desulfurization Absorbent Prepared from Coal Fly Ash: Effects of the Composition of the Absorbent on the Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Japan, 1996, vol 35, n 7, p. 2322-2326.
- TZONG, T.; SCHUBERT, S. Constituents of Calcined Limestone and their Relevance in Paper Manufacturing. *The Canadian Mineralogist*, Canadá, 1986, vol. 24, p. 303-306.