

O EFEITO DA GRANULOMETRIA NA DECREPITAÇÃO DURANTE A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE CALCÁRIOS E CARVÃO

Paula Manoel Crnkovic* e Wagner Luiz Polito

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. do Trabalhador Sancarlene, 400, 13560-970 São Carlos - SP

Claudsonor Gomes da Silva Filho e Fernando Eduardo Milioli

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, Av. do Trabalhador Sancarlene, 400, 13566-590 São Carlos - SP

Josmar Davilson Pagliuso

Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, Av. do Trabalhador Sancarlene, 400,

13566-590 São Carlos - SP

Recebido em 21/2/03; aceito em 29/7/03

THE PARTICLE SIZE EFFECT ON DECREPITATION DURING THE THERMAL DECOMPOSITION OF LIMESTONES AND COAL. The use of fluidized bed combustors to burn coal is largely studied to permit the addition of limestone to capture SO₂. The particle size for coal and limestone is an important parameter in this process. Thermogravimetry (TG) is used to elucidate the combustion and sulfation processes, but the experimental parameters must be evaluated to be representative in fluidized bed combustors. In the present study the effect of particle size is analyzed in the calcination of limestones and the combustion of coal through the thermogravimetric curve for limestone and derivative thermogravimetric curve for coal. Small peaks representing mass losses between 400 and 500 °C are observed due to the jumping of particles out of the crucible. This effect, recognized as decrepitation is observed for mid-sized particles provoked by the release of water vapor trapped within their lattice.

Keywords: limestone; coal; decrepitation.

INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis, particularmente o carvão, para a produção de energia é reconhecida como a principal fonte de dióxido de enxofre (SO₂) introduzido na atmosfera¹.

Carvões provenientes das minas brasileiras possuem teores de enxofre que variam de 1,0 a 6,0%. Conseqüentemente, no processo de queima do carvão há a liberação de óxidos de enxofre (SO_x) para a atmosfera, 90% na forma de dióxido de enxofre (SO₂) e 10% na forma de trióxido de enxofre (SO₃)^{2,3}. Estes compostos químicos são reconhecidos como altamente poluentes e como indutores da formação da chuva ácida.

Um progresso importante na queima de carvões foi o desenvolvimento da combustão em leito fluidizado. Pesquisas neste campo estão sendo desenvolvidas há mais de três décadas⁴. Este processo consiste na queima de carvão em um leito de partículas sólidas de pequena granulometria (0,5 – 1,5 mm), mantido num estado de turbulência (fluidizado) por meio de um fluxo de ar ascendente levado a uma temperatura conveniente para ocorrer a combustão. O leito encontra-se em contato direto com os tubos com água em que é produzido o vapor e, caracteristicamente, produz um elevado coeficiente de transferência de calor, cerca de dez vezes o dos gases de combustão.

Em combustores de leito fluidizado, a combustão é conduzida a temperaturas mais baixas do que nos demais equipamentos, minimizando a formação de óxidos de nitrogênio⁵. De modo igualmente importante, esta tecnologia permite também a introdução de calcário como agente dessulfurizante, resultando em uma diminuição significativa (até 85%) das emissões sulfurosas para a atmosfera⁶. Isto ocorre por meio da sulfatação dos calcários, que são compostos de cálcio que atuam como sorventes do SO₂, e são atrativos sob o ponto

de vista econômico, devido ao seu baixo custo⁶. A estabilidade dos compostos formados com o enxofre diante das condições reinantes durante a queima do carvão é outro ponto vantajoso deste sorvente.

A captura do enxofre pelo calcário pode ser descrita por duas reações globais⁷:



A reação de calcinação (endotérmica), representada pela Equação 1, transforma o calcário originalmente mais compacto em um material poroso. A reação de sulfatação (exotérmica) (Equação 2) ocorre posteriormente na superfície do substrato CaO.

O tamanho das partículas do carvão e do calcário utilizados no leito fluidizado é um parâmetro muito importante. Partículas de carvão muito grandes podem levar a um baixo aproveitamento do material combustível quando o carvão é rico em cinzas. No caso do tamanho de partículas dos calcários há, na literatura, observações indicando que com o aumento da granulometria aumenta também a resistência à difusão dos gases para dentro da partícula, através da camada de sulfato de cálcio (CaSO₄) já formada⁸.

Partículas muito pequenas de calcário e de carvão não são usadas com eficiência em leito fluidizado borbulhante, porque são facilmente arrastadas pelos gases para fora do combustor⁹.

Os calcários existem basicamente em duas formas distintas: calcários calcínicos (formados majoritariamente por CaCO₃) e dolomíticos [formados por sal duplo de cálcio e magnésio-CaMg(CO₃)₂]. Ambas as formas podem ser empregadas com a finalidade de serem sorventes de SO₂ durante a combustão de carvão em leito fluidizado^{9,10}. As camadas calcárias têm origem na acumulação de organismos inferiores, principalmente de ambiente marinho, e na precipitação do carbonato de cálcio e magnésio dissolvidos nas águas dos rios, lagos, mares e fontes de água mineralizadas¹¹.

*e-mail: paulam@sc.usp.br

O carvão é química e fisicamente um mineral heterogêneo. Principalmente, consiste de carbono com pequenas quantidades em massa de enxofre, nitrogênio e hidrogênio. O carvão é uma rocha sedimentar de origem orgânica, formado a partir da vegetação consolidada entre os estratos de rochas alteradas pela combinação dos efeitos da ação microbiana, pressão e calor durante um considerável período de tempo¹². No carvão, o enxofre encontra-se nas formas orgânicas e inorgânicas. O enxofre orgânico ocorre dentro da estrutura do carvão como tiofenos, tioéteres e mercaptanas. O enxofre inorgânico ocorre como pirita, marcasita e melancovita¹³.

É próprio de materiais geológicos, como os calcários¹⁴ e carvões, apresentarem o fenômeno da decrepitação quando submetidos à análise térmica. Wendland¹⁵ mencionou o efeito da decrepitação relacionada com o tamanho das partículas, mas, não fez qualquer referência à faixa granulométrica em que este evento ocorre.

A decrepitação deve-se a mini-explosões dentro das partículas, resultando em ejeções de pequenas quantidades de amostra para fora do suporte. Assim, este fenômeno não faz parte da decomposição térmica das amostras, mas, é sim um fenômeno termomecânico¹⁶.

Este trabalho tem como objetivo demonstrar pelas curvas TG e DTG quais as dimensões das partículas de calcário e carvão que apresentam decrepitação e como este efeito interfere nos resultados, para que os estudos TG possam ser representativos e aplicáveis em combustores de leito fluidizado.

PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais estudados foram o calcário calcítico procedente de Itaú de Minas (MG), o calcário dolomítico procedente de Piracicaba (SP) e o carvão mineral CE 4500 procedente de Criciúma (SC), todos coletados diretamente das minas. A análise química dos calcários calcítico e dolomítico está indicada na Tabela 1.

A análise elementar e a análise imediata do carvão estão indicadas na Tabela 2.

A análise imediata por termogravimetria envolve o aquecimento da amostra de carvão com fluxo programado de nitrogênio e oxigênio¹⁷. Os experimentos foram feitos com massa de 20 mg na seqüência experimental descrita na Tabela 3.

Segundo Warné¹⁸, a análise imediata é utilizada para caracterizar o carvão para os seguintes parâmetros: perda de água (fornece dados sobre o poder calorífico), voláteis (indica os materiais que queimam acima do leito ou fora da partícula na fase gasosa), carbono fixo (parâmetro que indica a queima no interior do leito ou da partícula) e cinzas (material a ser descartado, indica a eficiência térmica do combustível).

Os materiais de estudo (calcários e carvão) foram obtidos a partir da pedra bruta de mina, submetidos no laboratório à britagem por

moinho de martelo e posterior seleção por peneiras vibratórias semi-industriais e laboratoriais.

As granulometrias dos materiais para ensaio foram obtidas sempre por meio de seleção entre duas peneiras sucessivas da série ASTM, de modo a compor a faixa mais estreita possível e minimizar o efeito da distribuição granulométrica. A granulometria média foi calculada por meio da média aritmética da abertura da malha de duas peneiras sucessivas, dentro da faixa escolhida. Estes valores estão indicados na Tabela 4.

As granulometrias médias selecionadas para os calcários foram 44, 115, 390, 462, 545 e 650 μm e para o carvão, 44, 115, 390, 775, 1205 e 1840 μm . A escolha destas faixas granulométricas foi devida à representatividade dentro dos objetivos deste trabalho e também por serem de aplicação prática em combustores de leito fluidizado.

A termobalança usada nos experimentos foi da marca Shimadzu modelo 51H. Tanto para o calcário quanto para o carvão as condições experimentais foram: massa da amostra de $10,0 \pm 0,5$ mg, razão de aquecimento de $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $850 \text{ }^\circ\text{C}$ e patamar de 5 min nesta temperatura. O gás de arraste foi ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} regulado com controlador de fluxo AALBORG modelo G19618C. O suporte da amostra foi de platina com dimensões de 2,5 mm de profundidade por 5,7 mm de diâmetro.

Para os calcários foram feitas as microscopias eletrônicas de varredura (MEV), com o aparelho Leo Electron Microscopy 440 (ZEIZ/LAIKA). Para esta observação, as amostras foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento: inicialmente pesaram-se 50,0 mg de amostras que foram transferidas para um frasco de vidro com capacidade de 20,0 mL. Adicionaram-se 10 mL de acetona e este frasco permaneceu em banho de ultra-som por 10 min. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, 2 gotas desta suspensão foram transferidas sobre um suporte de alumínio (Stab) previamente pre-

Tabela 1. Análise química do calcário calcítico de Itaú de Minas (MG) e dolomítico de Piracicaba (SP)

Analitos	%	
	calcítico	dolomítico
Ca	35,34	17,07
Mg	0,35	11,03
Fe	2,45	0,32
Al	0,26	0,42
Sr	0,14	0,08
Mn	0,05	0,09
K	0,09	0,13
S	0,05	0,18

Tabela 2. Análises elementar e imediata do carvão mineral CE 4500 - proveniente de Criciúma (SC)

Análise elementar /%					Análise imediata/%			
C	N	O	H	S	Água	voláteis	Carbono fixo	cinzas
50,59	0,90	7,93	3,52	5,14	0,81	19,25	35,44	44,5

Tabela 3. Seqüência experimental em balança termogravimétrica para a análise imediata do carvão mineral

Atmosfera e vazão (mL min^{-1})	Razão de aquecimento ($^\circ\text{C min}^{-1}$)	Intervalo de temperatura ($\Delta T \text{ }^\circ\text{C}$)	Tempo de isoterma (min)
N_2 (70)	30	27-110	5
N_2 (70)	45	110-950	3
N_2 (70) + O_2 (30)	-	950	12

Tabela 4. Granulometrias médias das partículas

Faixa granulométrica µm	Valor médio	
	µm	Mesh
2110-1570	1840	13
1570-840	1205	16
840-710	775	23
590-710	650	28
500-590	545	33
420-500	462	38
350-420	390	43
105-125	115	130
44-54	44	263

parado com uma fita adesiva de carbono. Após a secagem do material, este foi levado à metalização, que foi obtida utilizando-se ouro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio das curvas TG do calcário calcítico e da curva DTG do carvão, observaram-se pequenas perdas sucessivas de massa entre as temperaturas de 380 e 550 °C para algumas granulometrias. Estas perdas de massa são devido à projeção de partículas para fora do suporte da amostra e este efeito é conhecido como decrepitação^{14,16,19}. O calcário dolomítico não apresentou tal efeito para nenhum tamanho de partícula.

A Figura 1 mostra as curvas TG do calcário calcítico com diferentes granulometrias. Observa-se que a decrepitação (perda de massa) e a decomposição térmica ocorrem em temperaturas distintas. Nota-se claramente a decrepitação entre 750 e 1100 s, correspondentes às temperaturas entre 380 e 550 °C. Entretanto isto ocorre somente para as partículas de tamanho intermediário, isto é, aquelas de tamanho médio de 390 e 462 µm. Tal fenômeno não pode ser atribuído à calcinação, pois, para todas as granulometrias esta etapa do processo (Equação 1) é observada somente a partir de 1300 s, correspondente à 650 °C.

A diferença de comportamento em relação à decrepitação entre ambos os calcários é atribuída à estrutura física. As MEVs indicam que o calcário calcítico (Figura 2) apresenta uma estrutura mais compactada em relação ao calcário dolomítico (Figura 3), que apre-

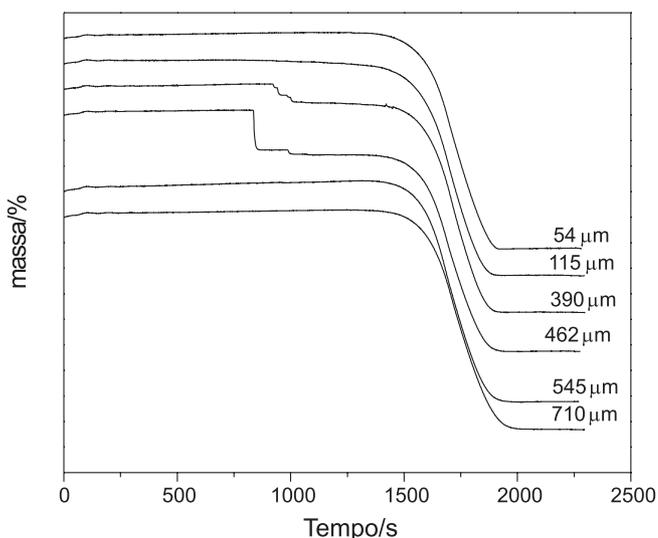


Figura 1. Curvas TG da calcinação do calcário calcítico. Efeito da decrepitação com a granulometria

senta uma estrutura lamelar. Como a decrepitação está relacionada com a pressão provocada pela liberação da água dentro do retículo, quando o calcário é mais compactado, a força que este efeito exerce nas paredes é maior, a ponto de provocar a ejeção das partículas para fora do suporte. Para o calcário menos compactado, esta força não é suficientemente grande para provocar tal efeito. Assim, partículas com estrutura física menos compacta estão menos sujeitas à decrepitação.

A Figura 4 mostra as curvas TG e DTG da decomposição térmica do carvão para a granulometria de 335 µm. Embora não seja possível por meio da curva TG observar claramente a decrepitação e devolatilização como fenômenos em separado, pois os efeitos se sobrepõem, a curva DTG mostra uma série de pequenas oscilações breves, porém, intensas acompanhando o processo da devolatilização. Considera-se que este fato não representa a liberação de diferentes voláteis, pois se assim o fosse, este efeito deveria ocorrer para todas as granulometrias, conseqüentemente, deve ser atribuído à decrepitação.

Na Figura 5 representam-se as curvas DTG para todas as granulometrias de carvão selecionadas para este estudo. Nota-se que a decrepitação é evidenciada para as curvas das granulometrias mé-

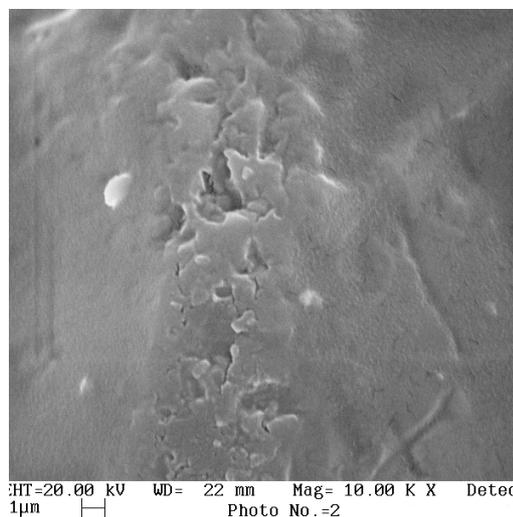


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do calcário calcítico procedente de Itaú de Minas (MG). Amplitude 10.000 vezes

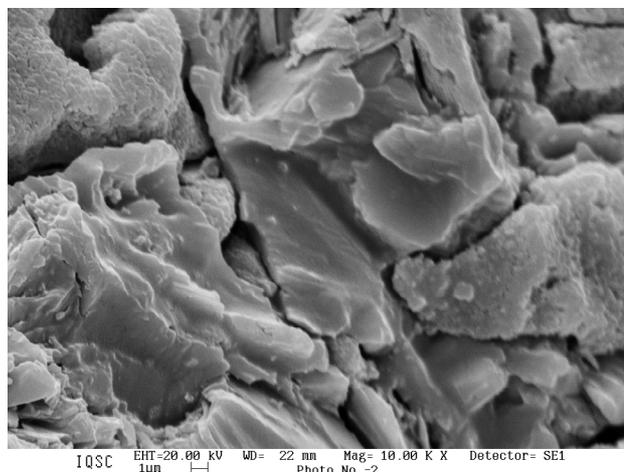


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do calcário dolomítico procedente de Piracicaba (SP). Amplitude 10.000 vezes

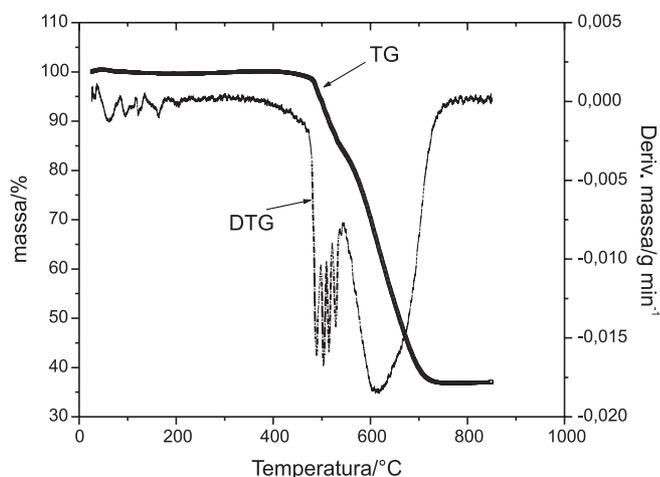


Figura 4. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do carvão mineral CE 4500 com granulometria de 335 μm

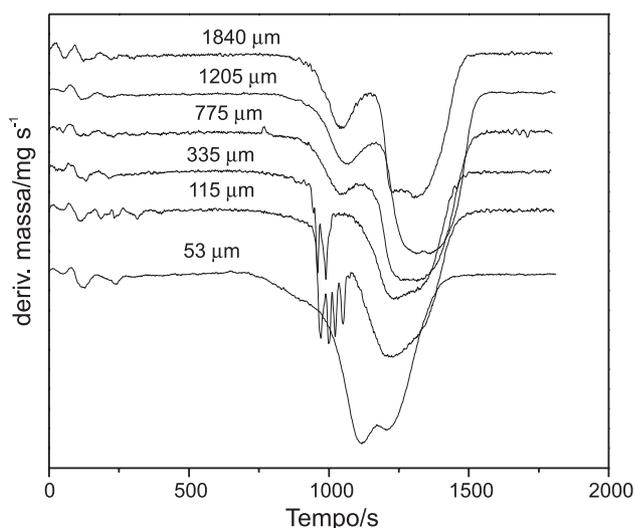


Figura 5. Curvas DTG da decomposição térmica do carvão mineral CE 4500. Efeito da decrepitação com a granulometria

dias de 115 e 325 μm apenas. Portanto, a melhor forma para se relacionar o efeito do tamanho das partículas de carvão com a decrepitação no processo de sua decomposição térmica é por meio de curvas DTG.

Os resultados apresentados nas Figuras 1, 4 e 5 sugerem que a decrepitação ocorre tanto para o calcário calcítico quanto para o carvão e é melhor relacionada com o tamanho da partícula do que com a decomposição térmica. Desde que o fenômeno é de ejeção das partículas para fora do suporte da amostra, partículas de diferentes tamanhos apresentam comportamentos distintos.

Acredita-se que a decrepitação resulta do aumento da pressão devido à evaporação da água no interior do retículo. As mini-explosões ocorrem quando esta pressão excede a força mecânica das partículas¹⁶.

As partículas maiores não apresentam decrepitação, possivelmente, porque as mini-explosões não têm potência suficiente para romper a estrutura para vencer sua inércia. Enquanto que, nas partículas menores, por não possuírem massa suficiente, não há competição entre as forças e, conseqüentemente, não são ejetadas para fora do suporte da amostra.

CONCLUSÕES

Observou-se que a decrepitação ocorre durante a decomposição térmica tanto do calcário de estrutura mais compactada, quanto do carvão. Para ambos, este fenômeno foi observado com as granulometrias de tamanho intermediário, respectivamente, 375 e 443 μm para o calcário e 115 e 375 μm para o carvão e na mesma faixa de temperaturas, entre 380 e 550 $^{\circ}\text{C}$.

Devido à grande dificuldade de se prever o comportamento de calcários e carvões em reatores a partir de suas características químicas e físicas, a termogravimetria pode ser um método de análise promissor, pois permite determinar vários parâmetros importantes, como taxa de reação e conversão, que irão determinar em última análise as características operacionais e o projeto do combustor.

Embora os processos no leito e na balança tenham diferenças claras, como por exemplo a razão de aquecimento da partícula e a distribuição de gases em seu envoltório, resultados TG podem ser utilizados, ao menos de maneira semiquantitativa no projeto de reatores.

As condições mais adequadas para que os testes TG tenham aplicabilidade nos reatores são pesquisadas no NETeF (Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos da EESC-USP). Neste trabalho, trata-se em particular do fenômeno da decrepitação do calcário e do carvão que é capaz de ejetar partículas para fora do suporte da amostra da balança e, desta forma, produzir informações errôneas para o usuário dos resultados dos testes. Portanto, a granulometria é um parâmetro importante para a adequação dos experimentos termogravimétricos ao se determinar a porcentagem dos voláteis no carvão e a calcinação nos calcários.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo projeto regular de pesquisa 99/06055-2, pela bolsa de doutorado 98/14393-2 e ao CNPq pelo projeto integrado de pesquisa 520.563/96-4.

REFERÊNCIAS

- Li, Y.; Sadakata, M.; *Fuel* **1999**, 78, 1089.
- Carello, S. A.; Vilela, A. C. F.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 3135.
- Milioli, F. E.; *J. Braz. Soc. Mech. Sci.* **1996**, 2, 127.
- Lyngfelt, A.; Leckner, B.; *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 5573.
- Wieczorek-Ciurowa, K.; *Thermochim. Acta* **1996**, 272, 233.
- Snyder, R.; Wilson, W. I.; Johnson, I.; *Thermochim. Acta* **1978**, 26, 257.
- Dam-Johansen, K.; Ostergaard, K.; *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 827.
- Simons, G. A.; Boni, A. R.; *AIChE J.* **1987**, 33, 211.
- Fuertes, A. B.; Velasco, G.; Fuente, E.; Alvarez, T.; *Fuel Process. Technol.* **1994**, 38, 181.
- Yrjas, P.; Iisa, K.; Hupa, M.; *Fuel* **1995**, 74, 395.
- Malavolta, E.; *Manual de química agrícola - adubos e adubação*, Ed. Agronômica Ceres: São Paulo, 1981, p. 596.
- Hessley, R. K.; Reasoner, J. W.; Riley, J. T.; *Coal science: an introduction to chemistry technology, and utilization*, Wiley: New York, 1986, p. 269.
- Informativo Anual da Indústria Carbonífera*; República Federativa do Brasil, Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral 1999.
- Mc Cauley, R. A.; Johnson, L. A.; *Thermochim. Acta* **1991**, 185, 271.
- Wendland, W.; *Thermal Analysis*, Wiley: New York, 1986, p. 814.
- Santini, M.; Dollimore, D.; Alexander, K.; *J. Thermal Anal.* **2001**, 65, 93.
- Ernest, C. M.; Fyans, R. L.; *Perkin-Elmer thermal analysis applications, study*, **1981**, n. 32, 67.
- Warne, S. St. J.; *Thermochim. Acta* **1996**, 272, 1.
- McIntoshi, R. M.; Sharp, J. H.; Wilburn, F. W.; *Thermochim. Acta* **1990**, 165, 281.