

A sinterização no processo de calcinação do Calcário

Bruno Daniel Soares¹, Humberto Molinar Henrique², Carlos Eduardo Avelar Batista³

^{1,2} Universidade Federal de Uberlândia/Faculdade de Eng. Química/
Av. João Naves de Ávila, 2121 CEP: 38408-100 Uberlândia/MG
Fone: +55 (34) 3239-4292, Fax: +55 (34) 3239-4188

E-mail: ¹bruno.soares@oxidodobrasil.com.br, ²humberto@ufu.br

³ Óxidos do Brasil Indústria de Calcinação Ltda
Av. do Contorno, 4747 sala 708 CEP: 30.110.090 – Belo Horizonte / MG
Fone: +55 (31) 3281-6590, Fax: +55(31) 3283-9763
E-mail: ³carlos.avelar@oxidodobrasil.com.br

Abstract: *The processes involved in sintering of limestone calcination including the relative rates and the physical properties of the calcined products after sintering are reviewed. Prolonged residence times in calcination systems will lead to extensive loss of surface area and porosity in the particles.*

Keywords: CaCO₃; CaO; Limestone; Calcination, Sintering.

Resumo: *Estabeleceu-se uma revisão bibliográfica dos processos que envolvem a sinterização do óxido de cálcio durante a calcinação, incluindo as taxas relativas e propriedades físicas dos produtos calcinados após sinterização. Tempos de residência prolongados nos sistemas de calcinação conduzem a perdas de área superficial e porosidade.*

Palavras-Chave: CaCO₃; CaO; Calcário; Calcinação, Sinterização.

1. INTRODUÇÃO

Na prática, as condições em leito fluidizado resultarão sinterização, que diminui a área superficial e a porosidade do adsorvente. A sinterização é favorecida a elevadas temperaturas e pelo tempo de calcinação e acelerada pela presença de CO₂ e da H₂O. A diminuição na capacidade de carbonatação observada durante o ciclo de reações de calcinação/carbonatação é atribuída à sinterização e ao fechamento de poros (Abanades, J. C.; Alvarez, D.; 2003).

Durante a sinterização, são formados interstícios entre grânulos adjacentes, os quais continuam a crescer com o tempo de calcinação. O material para este crescimento é fornecido pelos grânulos restantes, de modo que a distância entre grânulos centrais seja diminuída. Isto causa a formação de macroporos e redução de área superficial. Assim, uma rede de macroporos é formada, em que os poros são estimados a apresentar um diâmetro médio de 17 nm ao fim da sinterização. A área superficial pode diminuir quase a zero se a sinterização continuar a temperaturas superiores ou iguais a 1050°C. A taxa reacional bem como a

sinterização é afetada pela presença de vapor de água e de dióxido de carbono em fase gasosa.

2. TAXAS DE SINTERIZAÇÃO

Borgwardt (1989a) correlacionou uma relação empírica para os dados experimentais de sinterização levantados por German e Munir (1976), que descrevem a mudança de área superficial S (medido pela técnica BET) com tempo de sinterização. Tal correlação é descrita pela Equação 01.

$$\left(\frac{S_0 - S}{S_0}\right)^\gamma = K_S \cdot t \quad (01)$$

Onde K_S é a constante da taxa para a temperatura em min⁻¹, t é o tempo de experimentação em min.

Para um número significativo de condições experimentais em uma atmosfera de gás inerte (isenta de CO₂ e H₂O), o expoente γ foi avaliado em torno de 2,7 que é consistente com o mecanismo de difusão em redes cristalinas. A constante da taxa K_S foi bem descrita por uma correlação do tipo Arrhenius. As taxas para a

sinterização de CaO preparado a partir de calcário, de CaCO₃ e Ca(OH)₂ puros mostraram disparidades nos valores de taxas e de energias de ativação. A taxa mais elevada para o CaO (preparado a partir de pedra calcária) comparada a CaCO₃ puro foi atribuída à presença de impurezas presentes na rocha natural. Estes íons produziram imperfeições na formação da rede cristalina e facilitaram a difusão nas mesmas. A taxa para o CaO preparado a partir de Ca(OH)₂ puro foi mais elevada cerca de 10 vezes. A razão para tal discrepância foi atribuída à uma menor porosidade (0,40 contra 0,48), que implica um contato mais íntimo entre os grãos e uma maior propensão para a formação de interstícios e macroporos.

Borgwardt (1989b) em um estudo do efeito do CO₂ e da H₂O na taxa de sinterização, como medida pela área BET observou que ambos causam um efeito de aceleração do processo, sendo a presença do vapor de água mais ativo. Além disso, foi observado que os valores de γ e de K_s na Equação 01 tiveram que ser aumentados significativamente a fim de se descrever o progresso de sinterização sob o efeito de CO₂ e de H₂O. O aumento em γ implica que outros modos difusivos, além da difusão na rede cristalina, passam a ter seus efeitos significativos.

Borgwardt (1989b) concluiu que ambos os gases catalisam a decomposição de CaCO₃. Para a água o autor sugere o emprego da Equação 02 e para o CO₂ a Equação 03.

$$\ln(\gamma_{H_2O}) = 0,00262.T + \left(\frac{\ln(P_{H_2O}) - 1,39}{11,1} \right) \quad (02)$$

$$\ln(\gamma_{CO_2}) = 0,0024.T + \left(\frac{\ln(P_{CO_2}) - 1,948}{44,9} \right) \quad (03)$$

Para o coeficiente cinético K_s (em min⁻¹), com presença de CO₂ ou vapor de água no meio reacional, apresenta-se a Equação 04.

$$\ln(K_S) = 1,485 + 0,558.\ln(P_{CO_2/H_2O}) - \left(\frac{11660}{T} \right) \quad (04)$$

As três expressões descritas acima através das Equações 02, 03 e 04, para γ e K_s, exibem valores pouco realísticos quando dados apropriados são fornecidos, o que significa dizer que deve haver erros de formulação.

Os dados crus das referências de Borgwardt (1986; 1989a e 1989b) foram tratados por outros autores. Gilot e Stanmore (2005) recomendaram as Equações de 05 a 08 para descrição mais apropriada.

$$\gamma_{H_2O} = 10,5.(1,52.\ln(P_{H_2O}) - 1,9).\exp\left(-\frac{2520}{T}\right) \quad (05)$$

$$\gamma_{CO_2} = 44,1.(0,80.\ln(P_{CO_2}) - 1,0).\exp\left(-\frac{4140}{T}\right) \quad (06)$$

$$\ln(K_S)_{CO_2} = 18,5 + 0,558.\ln(P_{CO_2}) - \left(\frac{30000}{T} \right) \quad (07)$$

$$\ln(K_S)_{H_2O} = 1,485 + 0,558.\ln(P_{H_2O}) - \left(\frac{11660}{T} \right) \quad (08)$$

Onde K_s é a constante da taxa para a temperatura em min⁻¹, P_{CO₂} e P_{H₂O} são pressão parcial de CO₂ e de vapor de água, respectivamente, em Pa e T é a temperatura de experimentação em K.

Quando há a presença tanto de CO₂ quanto de H₂O, Borgwardt sugere a correlação descrita através da Equação 09.

$$\gamma_{CO_2+H_2O} = 0,376(\gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O}) + 8,8 \quad (09)$$

Uma alternativa para correlacionar o processo de sinterização foi proposta por Silcox et al. (1989) através do emprego da Equação 10.

$$\frac{dS}{dt} = -k_S(S - S_{as})^2 \quad m^2 / s.g \quad (10)$$

Onde S_{as} é o valor assintótico para área superficial para o caso de sinterização prolongada. O valor de k_s é atribuído à Equação 11 por Silcox et al (1989).

$$k_S = 286.\left(\frac{-14500 + 38,2.P_b^{-0,111}}{T} \right) \quad g/m^2.s \quad (11)$$

Onde P_b é a pressão parcial do CO₂ em atm. A correlação levantada por Silcox et al. (1989) não permite a incorporação do efeito causado pela presença de vapor de água, além de apresentar uma deficiência quanto a necessidade prévia de se saber o valor assintótico de área superficial S_{as}.

Uma comparação direta entre as correlações de Borgwardt (1989b) e de Silcox et al. (1989) para as taxas de sinterização pode ser obtida diferenciando a Equação 01, a qual fornece uma expressão explícita para a taxa (Equação 12).

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{S_0}{\gamma}\right) \cdot K_S^{\frac{\lambda}{S}} \cdot t^{-\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)} \quad \text{m}^2/\text{s.g} \quad (12)$$

A taxa de sinterização do CaO, formado a partir do Ca(OH)₂ e sob uma atmosfera de nitrogênio, foi medida por Mai e por Edgar (1989) a temperaturas de 1012°C e 1152°C. Devido às altas temperaturas envolvidas, foi necessário modelar tanto a etapa de calcinação e quanto a de redução de porosidade. Partindo do pressuposto de que a área de CaO calcinado não sinterizado seja igual a 70 m²/g e empregando a

descrição de Silcox et al. (Equação 12), foi possível se determinar as taxas de 0,128 e de 2,7 g/m²s para a calcinação e sinterização, respectivamente. As áreas assintóticas correspondentes para o encolhimento foram de 20,2 e 18,1 m²/g. Quando estes resultados são traçados (Figura 01) de forma a representar uma taxa total frente à temperatura de experimentação, partindo de uma área superficial inicial S, esses representam um aumento significativo sobre os valores de levantados por Borgwardt (1989a) e de Silcox et al. (1989). Tal disparidade pode ser explicada pelo fato de que as taxas de sinterização foram catalisadas por CO₂ e H₂O (Agnew et al., 2000). A energia de ativação para essas duas experimentações foi de 327 kJ.mol⁻¹. A energia de ativação relatada por Ghosh-Dastidar et al. (1995) para a mesma situação foi de 236 kJ.mol⁻¹.

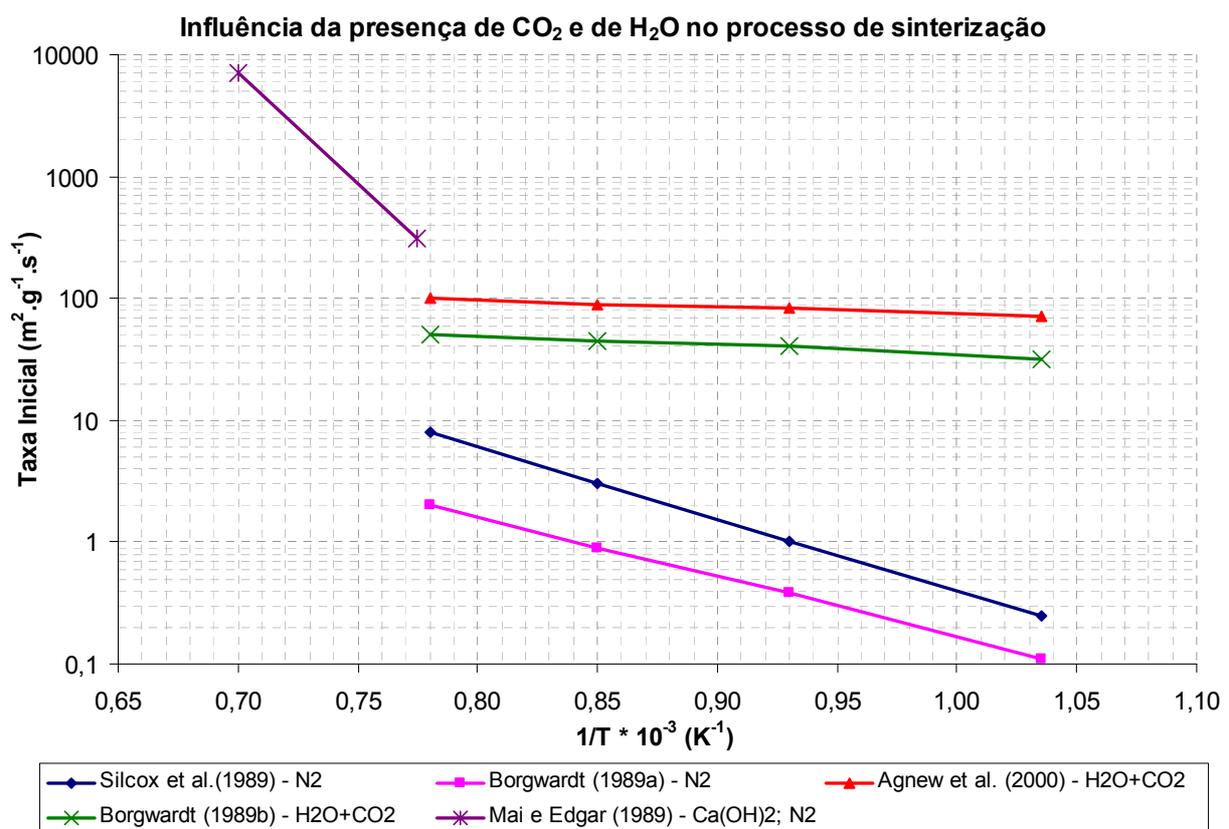


Figura 01 – Influência da presença de CO₂ e de vapor de H₂O na taxa inicial de sinterização de partículas de CaO.

Alguns resultados experimentais para o processo de sinterização foram obtidos por Agnew et al. (2000) para duas pedras calcárias aquecidas em uma atmosfera de 6,5% CO₂, de 1,8% O₂, de 13,0% H₂O e de 78,7% N₂. Uma vez que a

calcinação e a sinterização ocorrem simultaneamente sob as condições empregadas, foi tomado um valor para a área superficial inicial do calcário de 70 m².g⁻¹. A expressão de Silcox et al. (1989), isto é, a Equação 34 foi aplicada para

avaliar as constantes cinéticas. Assim, a expressão desenvolvida para o calcário de *Derbyshire* foi a mostrada pela Equação 13.

$$k_s = 0,164 \cdot \exp\left(-\frac{1190}{T}\right) \text{ g/m}^2\text{s} \quad (13)$$

Embora uma expressão equivalente para a pedra calcária de *Omyacarb* não tenha sido levantada, alguns valores numéricos, a temperaturas fixas, combinam com as taxas da pedra calcária de *Derbyshire*.

A Equação 13 foi traçada na Figura 01, onde é possível observar o efeito consideravelmente forte da presença de CO₂ e H₂O acelerando a sinterização da cal formada.

A predição da sinterização na presença de atmosfera contendo CO₂ e H₂O usando a correlação de Borgwardt (1989b), isto é, Equações 05 a 09, foi testada por simulação admitindo às mesmas condições empregadas por

Agnew et al. (2000) em suas experimentações. O resultado predito para a taxa inicial de sinterização com área superficial inicial de S₀ = 70 m²/g é mostrado na Figura 01. As taxas aumentaram significativamente frente aos valores obtidos com atmosfera de nitrogênio, e encontraram-se próximas daquelas deduzidas por Agnew et al. (2000). Como encontrado por Agnew et al. (2000), há um declínio significativo na energia de ativação aparente devido à ação catalítica do CO₂ e da H₂O.

O progresso do processo de sinterização, empregando duas correlações encontradas na literatura (Borgwardt, 1989b e Silcox et al., 1989) para calcário tratado a 800°C, pressão atmosférica e submetido a fluxo de gás contendo CO₂ a 12% é exibida pela Figura 02. O tamanho de partícula é suposto ser pequeno o bastante, de modo a eliminar as resistências de transporte, além de apresentar uma área superficial inicial de 104 m²/g com S_{as} = 25 m²/g.

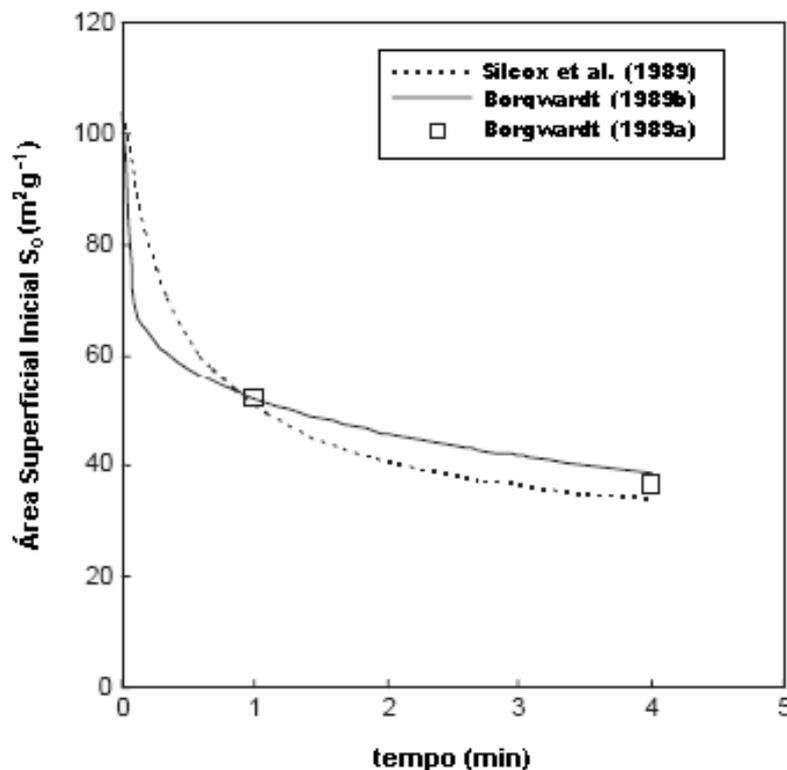


Figura 02 – Progresso da sinterização em partículas de cal submetidas a fluxo de N₂ a 800°C, indicados pelo método de área superficial BET.

Os resultados mostrados na Figura 02 indicam o bom ajuste de ambas as correlações com os

pontos experimentais de Borgwardt (1989a). Vale ressaltar que a correlação de Borgwardt é de

cálculo mais direto e permite avaliar a presença do vapor de água, contudo a de Silcox et al. (1989) não permite tal avaliação. Além disso, o valor para a área superficial específica final não é requerido.

1.2. PROPRIEDADES DA SINTERIZAÇÃO

Além de acelerar o processo de sinterização, a presença de CO₂ e H₂O causa uma queda na área superficial assintótica. A Figura 03 reproduz uma figura de Mai e de Edgar (1989), que quantifica

estes valores para concentrações de CO₂ entre 0% e 18%, e concentrações de H₂O entre 0% e 8%. A figura restringe-se às temperaturas de 1012°C e 1152°C. Em todos estes casos, a diferença na área não é muito significativa, com uma faixa de variabilidade de 21 a 10 m²/g. A queda na porosidade provocada pela sinterização é ligeira após 15 minutos de experimentação a 700°C, mas é bastante pronunciada a 1100°C (Borgwardt et al., 1986).

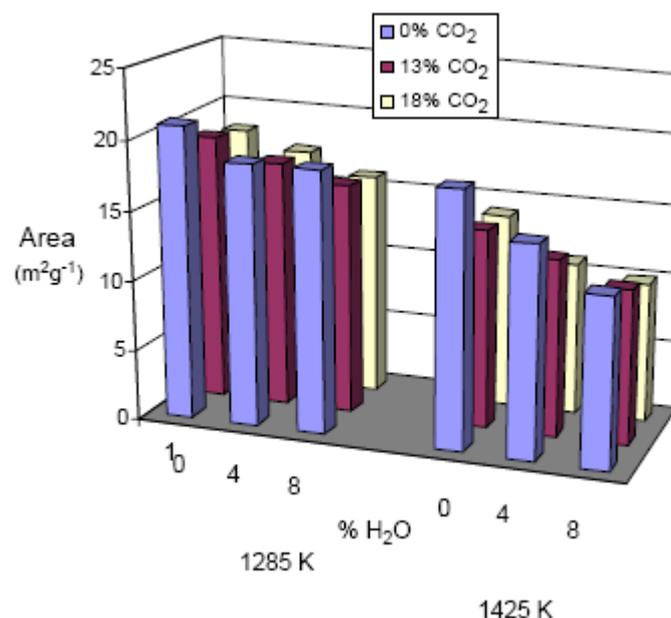


Figura 03 – Áreas superficiais assintóticas atribuídas à amostras de calcário a dois níveis de temperatura e a várias concentrações de CO₂ e H₂O.

Borgwardt identifica um período inicial t_i , durante o qual nenhuma porosidade é perdida, antes que o estágio de redução intermediário comece. Em uma atmosfera de gás inerte, o período t_i é da ordem de minutos em temperaturas elevadas. Porém, por outro lado, quando submetidos a atmosferas contendo 12,2 kPa de CO₂ e 7,3 kPa de H₂O, o valor desse período t_i é da ordem de segundos (Borgwardt, R. H., 1989b).

A mudança de porosidade durante o estágio intermediário de sinterização é descrito por Borgwardt (1989a) de acordo com a Equação 14.

$$\varepsilon_0 - \varepsilon = k_p \cdot \ln\left(\frac{t}{t_i}\right) \quad (14)$$

Onde ε_0 é a porosidade inicial do material, ε é a porosidade final do material após sinterização.

A partir do ponto em que a queda na área superficial é significativa, é possível concluir que a perda de área superficial é o fator predominante que afeta a taxa inicial da reação. A Figura 04 obtida por Borgwardt (1989b) mostra o efeito na área superficial e na porosidade de calcário submetido à calcinação por 15 minutos em várias temperaturas com fluxo de gás inerte

Todos os dados indicam que o início do processo de sinterização, pode ser determinado por uma queda na área superficial, e é acelerado extremamente pela presença de CO₂ e H₂O em fase gasosa. O modelo preditivo de Borgwardt (1989b) é o mais flexível e aparentemente de maior confiabilidade, mas pode ser usado somente por períodos curtos de reação

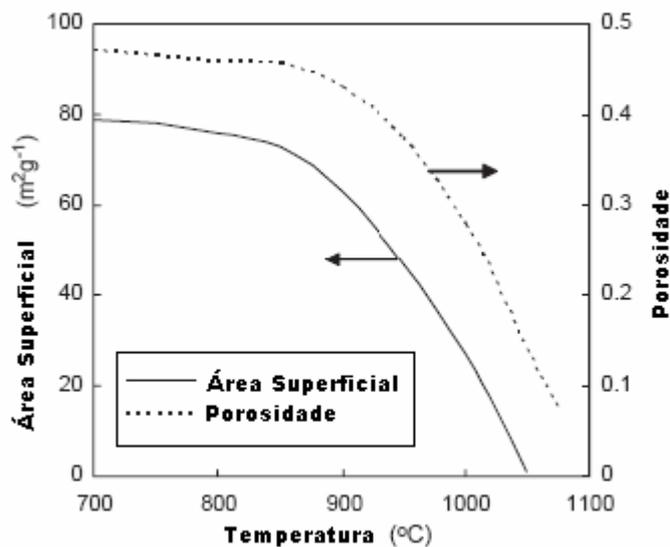


Figura 04 – Efeito da temperatura na porosidade e área superficial do calcário após 15 min de calcinação.

Referências Bibliográficas

J.C. Abanades, D. Alvarez, Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime, *Energy Fuels* 17 (2003) 308– 315.

R.H. Borgwardt, Sintering of nascent calcium oxide, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989a) 53– 60.

R.H. Borgwardt, N.F. Roache, K.R. Bruce, Method for variation of grain size in studies of gas–solid reactions involving CaO, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 165– 169.

R.H. Borgwardt, Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989b) 493– 500.

G.D. Silcox, J.C. Kramlich, D.W. Pershing, A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ particles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 155–160.

M.C. Mai, T.F. Edgar, Surface area evolution of calcium hydroxide during calcination and sintering, *AIChE J.* 35 (1989) 30– 36.

A. Ghosh-Dastidar, S.K. Muhali, R. Agnihotri, L.-S. Fan, Ultrafast calcination and sintering of Ca(OH)₂ powder: experimental and modeling, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 2029–2040.

J. Agnew, E. Hampartsoumian, J.M. Jones, W. Nimmo, The simultaneous calcination and sintering of calcium based sorbents under a combustion atmosphere, *Fuel* 79 (2000) 1515– 1523.