

Calcinação do Calcário: Alguns aspectos cinéticos

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 Oxidos 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: *Some aspects of producing lime from limestone are examined in this review of the literature. The processes involved in calcination are revisited, including the relative rates of reaction. The physical properties of the calcined products after reaction are reviewed.*

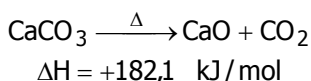
Keywords: CaCO₃; CaO; Limestone; Calcination.

Resumo: *Alguns aspectos da produção de cal virgem a partir de calcário são examinados nesta revisão da literatura. Os processos envolvidos na reação de calcinação são revistos, incluindo as taxas relativas da reação. As propriedades físicas dos produtos calcinados são abordadas após a etapa de reação.*

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

1. INTRODUÇÃO

A reação de calcinação é endotérmica e segue a estequiometria a seguir:



Sendo endotérmica, a reação de calcinação é favorecida por altas temperaturas. A reação prosseguirá somente se a pressão parcial do CO₂ no gás acima da superfície do calcário é menor do que a pressão de decomposição do próprio CaCO₃. Essa última é determinada por considerações termodinâmicas de equilíbrio. Uma expressão típica para a pressão de decomposição no equilíbrio (P_{eq}) é descrita por Silcox e colaboradores (1989) através da Equação 01.

$$P_{\text{eq}} = 4,137 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{20474}{T}\right) \quad (01)$$

Onde P_{eq} é a pressão de equilíbrio de dióxido de carbono a partir da decomposição de carbonato de cálcio em atm, T é a temperatura de calcinação, em K.

A Figura 01 mostra três expressões listadas na literatura. A predição é boa exceto para baixas temperaturas.

Em uma amostra de grande volume (por exemplo, uma partícula grande ou um leito empacotado), a taxa de decomposição pode ser inibida por causa de zonas de altas concentrações de CO₂ presas nos poros da partícula, ou nos interstícios do leito. Em alguns procedimentos experimentais, a reação de decomposição é induzida a começar em altas temperaturas por injeção de CO₂ puro no reator, de modo que a pressão de decomposição seja excedida. As taxas reais de decomposição podem ser medidas somente sob condições diferenciais, que assegurem de que a concentração de CO₂ seja controlada ou sabida.

1.1. AS PROPRIEDADES DOS CALCÁRIOS

A rocha calcária comercial geralmente consiste em 90% de carbonato de cálcio, além de conter espaços vazios de 3 a 35% (ε = 0,03-0,35). Estes espaços vazios estão quase exclusivamente relacionados à presença de macroporos, além de um pequeno percentual de microporos, de modo que a área superficial específica varie de 1 a 10 m²/g.

A maioria das rochas calcárias ocorre como calcários calcíticos, e na ausência de impurezas significativas, estas sem modificações aparentes quando a rocha é submetida à calcinação (Anthony et. al, 2001).

Sabe-se que a habilidade de captura de enxofre por calcário pode variar de posição a posição na mesma mina, e nenhuma descrição correlacionando essa eficiência total de captura foi identificada. De seu estudo de 25 fontes de rochas calcárias, Trikkel (2001) reporta que as

impurezas tais como óxidos do ferro e de alumínio tendem a conduzir a menores áreas superficiais nas pedras calcárias. Foi verificado também que a perda de massa em função do tempo de reação, em uma rampa de temperatura TGA (análise termogravimétrica), apresentou o mesmo comportamento para diferentes fontes de calcário sob as mesmas condições, mas deslocado na temperatura de 10 a 15 K.

Pressão de equilíbrio de CO₂ a partir da decomposição de CaCO₃

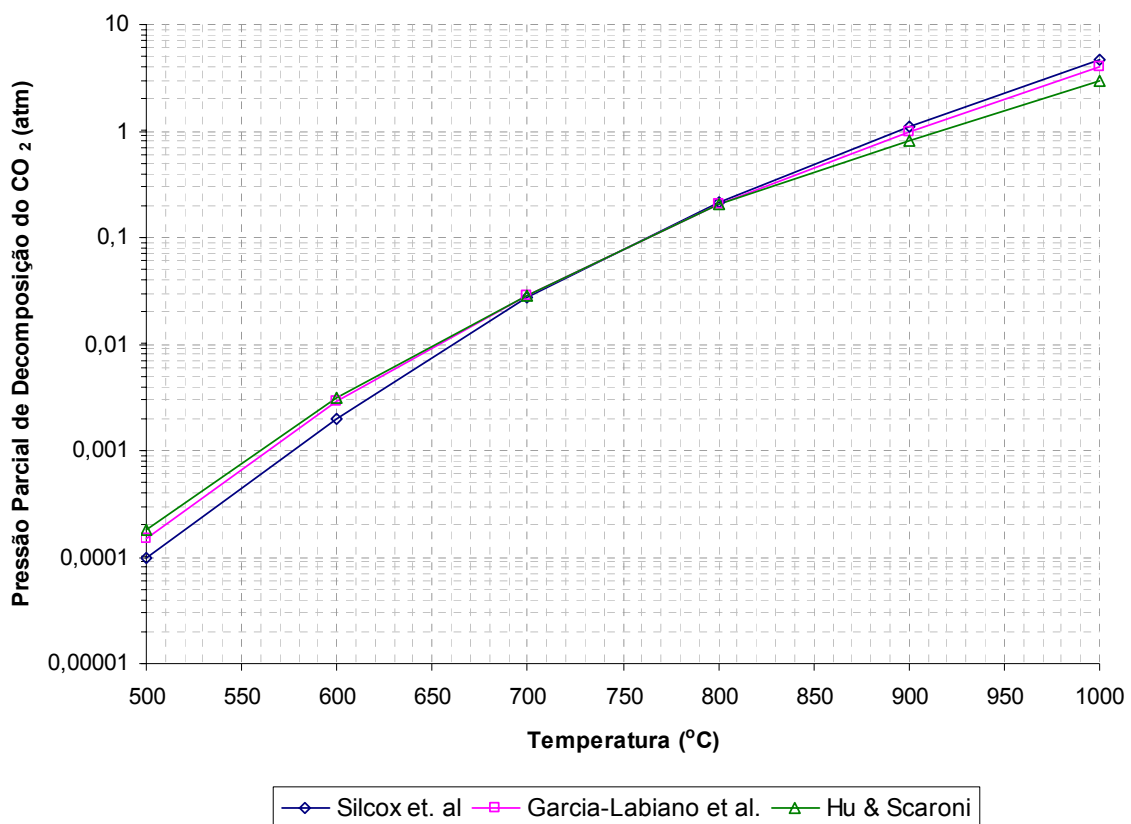


Figura 01 - Pressão de equilíbrio de CO₂ a partir da decomposição de CaCO₃.

Geologicamente, rochas mais recentes exibem uma porosidade inicial maior, bem como uma maior capacidade de sorção para o dióxido de enxofre (Dam-Johansen, 1991). Borgwardt (1989a) mostrou que se os microgrãos fossem considerados consistir de esferas uniformes de face-centrada ($\epsilon = 0,48$, $S_o = 104 \text{ m}^2/\text{g}$), elas devem apresentar 17,4 nm de diâmetro. O diâmetro aparente do poro dos vácuos circunvizinhos deverá ser aproximadamente 4 nm. Na verdade, os grãos são menores do que descrito, e são encontrados nos conjuntos que têm diâmetros equivalentes de poros maiores

entre eles. De seu estudo em sinterização, Borgwardt concluiu que cada conjunto deve conter em média 125 grãos (Borgwardt, R. H., 1989).

Quando a calcinação ocorre, o óxido de cálcio produzido pesa somente 56% do carbonato de cálcio proveniente. Desde que os volumes molares relativos sejam iguais a 36,9 cm³ mol⁻¹ para CaCO₃ e 16,9 cm³ mol⁻¹ para o CaO, se houver um encolhimento negligenciável da partícula, a porosidade do produto de um carbonato não poroso puro aumentará a um valor teórico de

0,55. Assim sendo, uma cal pode apresentar porosidade superior a 0,6. Para uma eficiência máxima de adsorção, devem ser tomadas medidas para assegurar-se de que a calcinação tenha sido completa, e que os grãos de CaO

produzidos não sejam sinterizados após a formação. A Tabela 01 mostra os valores medidos de área superficial e porosidade para algumas amostras de calcário calcinado, relatados por vários investigadores.

Tabela 01 – Algumas propriedades para o CaO preparado por calcinação de calcário.

Calcário	% CaCO ₃	Temperatura de Calcinação (oC)	Área superficial específica (m ² /g)	Porosidade	Referência
Blanca	97,1	900	19,0	0,56	García-Labiano et al. (2002)
Mequinenza	95,8	-	19,4	0,68	García-Labiano et al. (2002)
Massici	96,8	850	-	0,37	Di Benedetto et al. (1998)
Não especificado	96,1	780	-	-	Khinast et al. (1996)
Fredonia White	96,0	700	104,0	-	Borgwardt et al. (1986)
Não especificado	-	870	-	0,47 – 0,60	Campbell et al. (1970)
Greer Limestone	> 95,0	750 850	56,0 45,0	0,51 0,51	Krishnan et al. (1994)
Geórgia Marble	> 95,0	850	52,0	0,46	Krishnan et al. (1994)
Não especificado	-	750 850 900	37,0 25,0 6,6	-	Benhidjeb et al. (2001)
Fredonia Valley	-	600 800 950	87,0 75,0 70,0	-	Borgwardt et al. (1989)

Krishnan e Sotirchos (1994) relataram as dificuldades encontradas na tentativa de medição da porosidade da pedra calcária calcinada por meio do porosímetro de mercúrio e de técnicas de adsorção gasosa, ocorrendo então problemas na reconciliação estatística dos dados obtidos.

A área superficial específica do CaO nascent (isto é, o produto que não sofreu sinterização, S_0) gira em torno de 104 m²/g (Borgwardt, R. H., 1989a). Verificando os dados da Tabela 01, pode-se concluir que a maioria dos produtos do CaO formados sofreram o processo de sinterização, uma vez que exibem áreas superficiais que são significativamente menores do que os valores exibidos pelo CaO nascent.

Barker (1973) calcinou repetidamente amostras de CaCO₃ de pureza analítica com distribuição média de partículas de 10 μm e posteriormente

procedeu com a recarbonatação das mesmas. Submetendo, para fins de comparação, o calcário calcítico advindo de uma rocha calcária e as amostras recarbonatadas, a análises de porosimetria, foi possível verificar que não houve diferenças significativas de porosidade, sendo que ambas as amostras se apresentaram como não porosas. As amostras apresentaram áreas superficiais de 0,46 e 0,34 m²/g respectivamente. A área superficial do carbonato após a primeira calcinação era 28,7 m²/g. A energia de ativação experimental medida para este processo (≈100 kJ/mol) foi considerada como relacionado à migração dos átomos associados com a mudança do carbonato aos íons do óxido. A distribuição de tamanho dos poros foi medida com o auxílio de um porosímetro de mercúrio e mostrou um pico entre 10 e 100 nm (Barker, R., 1973).

As porosidades de óxidos formados por sete pedras calcárias européias submetidas à temperatura de calcinação de 850°C foram medidas pelo porosímetro de mercúrio por Adánez et al. (Adánez et al, 1996). A maioria, como o calcário de Blanca apresentou distribuição de tamanho unimodal do poro em torno de 30 a 40 nm. Dois outros calcários, de Sástago e de Alborge exibiram tamanhos de poros extensamente distribuídos, variando de 40 nm a 10 μm .

A partir da área superficial equivalente do óxido, Borgwardt et al. (Borgwardt et al, 1986) estimaram que os grãos apresentassem tamanho em torno de 11 nm. Após ter examinado micrografias eletrônicas do CaO obtido de uma calcinação a vácuo do hidróxido de cálcio em 980°C, Borgwardt relata que a estrutura do óxido é formada de microgrânulos de tamanho variando de 5 a 10 nm. Outros autores relatam resultados similares. As micrografias eletrônicas apresentadas por García-Labiano et al., indicam que estes grânulos estão agregados em conjuntos de tamanho médio de aproximadamente 1 μm (García-Labiano et al, 2002).

Uma pedra calcária advinda de Strassburg (EUA), que consistia de 97,0% CaCO₃, foi calcinada a fim estudar fraturas das camadas de sulfato (Duo, W., Lim, J. e Grace, J., 2000). Parte do material foi calcinado em fluxo de ar por 90 minutos a 870 °C, e a parte adicional foi calcinada em fluxo de ar por 24 h a 1300°C, a fim de garantir sinterização do material. As amostras calcinadas como não sinterizadas apresentaram uma área superficial BET baixa, somente 1,5 m²/g. A distribuição de tamanho de poros medida mostrou dois máximos, um na faixa de 3 a 5 nm e outro em 60 a 80 nm. Análises de micrografia eletrônica de varredura (SEM) da amostra calcinada não sinterizada revelaram uma rede de grãos fundidos de aproximadamente 200 nm de largura, separada por poros maiores. A aparência foi similar àquela apresentada por García-Labiano et al. (García-Labiano et al, 2002) para uma amostra de óxido de cálcio não sinterizado, e por Laursen et al. (Laursen, K., Duo, W., Grace, J.R., 2000). A área superficial das amostras calcinadas sinterizadas de Strassburg foi de aproximadamente 0,38 m²/g. Por outro lado, a análise microestrutural do material sinterizado mostrou que os grânulos tinham se fundido em grandes glóbulos arredondados, não-porosos, de aproximadamente 2 a 5 μm de diâmetro. Estes

grânulos, por sua vez, aglomeram-se de modo a formar interstícios de espessura praticamente igual às dos grãos esféricos. Como consequência, os diâmetros eficazes dos poros são muito grandes, da ordem de microns.

Nove amostras de pedras calcárias foram coletadas ao redor do mundo e sujeitas à sinterização e à sulfatação por Laursen et al. (Laursen et al., 2000). A sinterização foi realizada em amostras de partículas de 212 a 355 μm , por um período de 3 h, a 850°C e submetidas a fluxo de nitrogênio. Como resultado, apresentou-se tamanho de grãos na escala de < 0,1 a 0,6-0,8 μm , sendo a maioria entre 0,2-0,5 μm . Além disso, apresentaram uma morfologia de superfície arredondada, similar a outros testes de micrografias eletrônicas de varredura (SEM). A porosidade foi alocada visualmente às fraturas, e à presença de micro e macroporos. Os microporos se apresentaram como vácuos irregulares e interconectados, que variaram de virtualmente não-visíveis a 3 μm em amostras mais reativas. Os macroporos, que se apresentaram como vácuos irregulares que separavam grupos de grãos, foram observados somente em duas amostras, com larguras típicas de 0,5 μm .

Fundamentando-se nos estudos mencionados acima, é aparente que a submissão da pedra calcária pura a um processo inicial de calcinação, sob as circunstâncias do processo, envolverá algum tipo de sinterização, conduzindo à produção de uma massa semi-fundida que consiste em grãos de 200-500 nm separados por poros com larguras relativas de 100 nm. A porosidade apresenta efeitos ainda mais significativos com a calcinação. Uma exposição térmica adicional ao processo conduzirá a uma diminuição na porosidade e na área superficial, em consequência do fenômeno de sinterização, combinado pelo fechamento dos poros devido à carbonatação e/ou à sulfatação. A elevados valores de tempo de residência, pode-se antecipar que as partículas exibirão uma superfície nodular altamente fundida.

1.2. A CINÉTICA DE CALCINAÇÃO

A avaliação da cinética de calcinação é relativamente complicada devido a fatores, tais como:

- A concentração de CO₂, a qual inibe a reação;

- A granulometria da partícula. O tamanho da partícula pode introduzir tanto limitações na transferência de energia quanto na transferência de massa;
- A inibição catalítica pela presença de impurezas.

Atendo-se ao ponto (3), Huang e Daugherty (Huang, J. -M, Daugherty, K. E., 1987 e 1988) encontraram que V_2O_5 e fly ash inibem a calcinação, que Al_2O_3 e o CaO não têm nenhum efeito, mas que Li_2CO_3 acelera o processo. Barker (Barker, R., 1973) mostrou que a calcinação completa pode ser alcançada rapidamente, isto é,

em menos de 1 minuto de operação. Nas condições operacionais de $1000^\circ C$ e em 1 pressão mbar, a calcinação de 90% foi conseguida em menos de 2,5 s (Zhong, Q.; Bjerle, I.; 1993). A cinética inerente da reação de calcinação sob pressão parcial de CO_2 nula foi medida extensivamente. Para atender pontos (1) e (2), é necessário um modelo para interpretar os dados experimentais. Um gráfico com equações da taxa apresentadas na literatura é apresentado na Figura 02, na forma de um diagrama de Arrhenius.

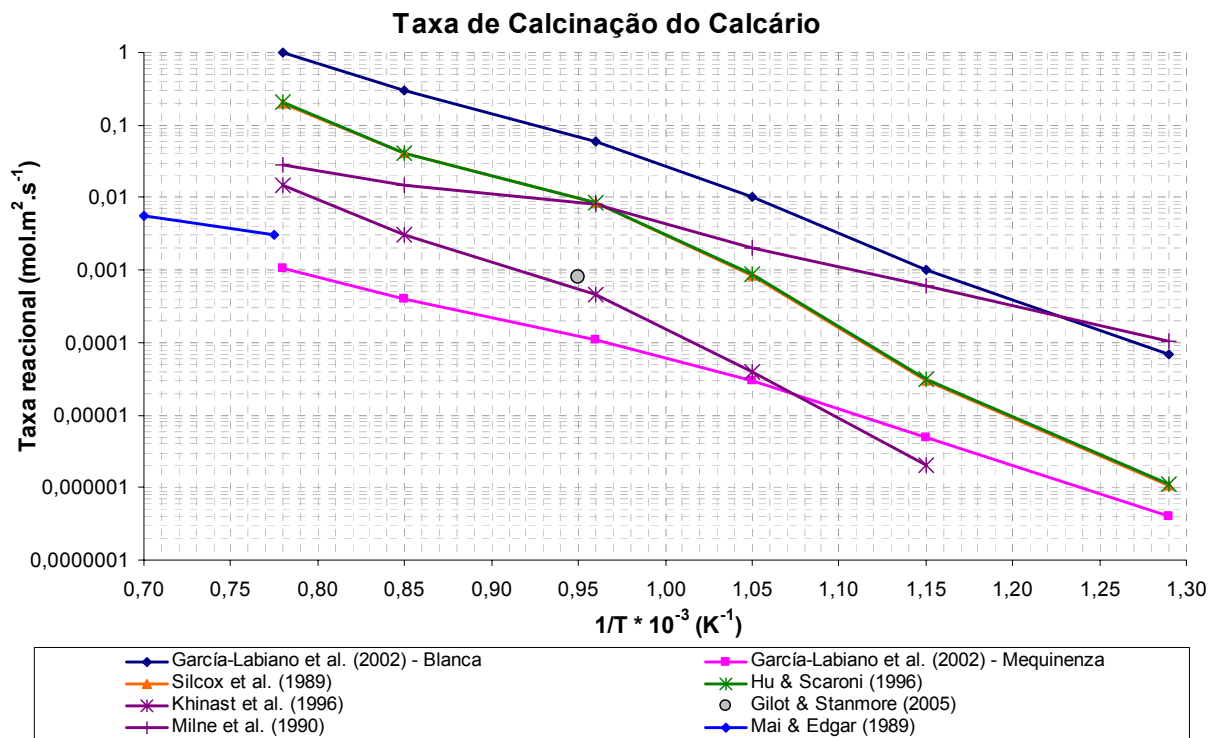


Figura 02 – Influência da temperatura de calcinação na taxa de calcinação do calcário.

A disparidade entre os resultados reflete provavelmente os diferentes modelos usados para a área superficial, por exemplo, a pedra calcária Blanca analisada por García-Labiano et al. (García-Labiano et al., 2002) empregou o modelo SCM (Shrinking Core Model) e a pedra calcária Mequinenza um modelo CGSM (Changing Grain Size Model). Outros modelos foram usados nas várias análises dos dados experimentais, que não estavam necessariamente livres das resistências do transporte.

Empregando partículas pequenas ($1 \mu m$), em que os efeitos de transporte são pouco significativos,

Borgwardt et al. (Borgwardt et al., 2000) reportaram uma taxa de decomposição a $670^\circ C$, com uma energia de ativação de 49 kJ/mol , igual a:

$$R_c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \text{ s}$$

Dennis e Hayhurst (Dennis, J. S.; Hayhurst, A. N.; 1990) mediram as taxas de calcinação em leito fluidizado à temperaturas variando de 800 a $975^\circ C$. Não encontraram nenhuma influência da temperatura nesta faixa, que implica que não há dependência associada à energia de ativação. A taxa de calcinação do calcário foi dada por Silcox

et por al. (Silcox et por al., 1989) conforme descrito pela Equação 02.

$$R_c = k_D(P_{eq} - P_i) \quad (2)$$

Onde R_c é a taxa da reação de calcinação do calcário em mol/(m²s), P_{eq} é a pressão de equilíbrio de dióxido de carbono a partir da decomposição de carbonato de cálcio em atm, P_i é a pressão parcial de dióxido de carbono na superfície do meio reacional em atm. O fator pré-exponencial k_D foi estimado através da Equação 03.

$$k_D = 1,22 \cdot \exp\left(-\frac{4026}{T}\right) \quad (3)$$

Onde k_D é o fator pré-exponencial da taxa de decomposição do calcário em mol/(m² atm s), T é a temperatura de calcinação em K. A Equação 03 apresenta também um baixo valor para a energia de ativação (33,4 kJ/mol), mas quando multiplicada pela pressão de decomposição P_{eq} , exibe uma dependência similar da temperatura das obtidas por outros investigadores.

Um modelo cinético baseado em uma aproximação do modelo SCM (Shrinking Core Model) foi desenvolvido por Milne et por al. e aplicado à pedra calcária (Milne et por al., 1990). A modificação consistiu em ajustar a taxa cinética para a calcinação incorporando o tamanho médio de grão d_0 , tomando para tal a potência 0,6. Assim a conversão X é dada por uma expressão modificada que envolve um coeficiente da taxa k (m^{0,6}/s). Essa expressão é descrita pela Equação 04.

$$X = 1 - \left(1 - \frac{k}{d_0^{0,6}} t\right)^3 \quad (04)$$

Onde X é a conversão da decomposição do calcário, d_0 é o tamanho médio do grânulo em m, t é o tempo de calcinação em s.

A modificação experimental introduzida tem o efeito de avaliar o efeito da transferência de massa, da reação e da sinterização na calcinação. O valor de k é obtido através da Equação 05.

$$k = 10,303 \cdot \exp\left(-\frac{10980}{T}\right) \quad (05)$$

Onde k é a taxa da reação de calcinação em m^{0,6}/s, T é a temperatura de calcinação em K.

A fim de se obter uma expressão comparável às outras equações da taxa descritas pela Figura 02, deve-se incluir ao modelo o tamanho de grão e a área superficial específica. A expressão é dada pela Equação 06.

$$k_c = \left(\frac{\rho_c}{M}\right) \left(\frac{k_c r_o^{0,4}}{2^{0,6}}\right) \quad (06)$$

Onde k_c é a taxa modificada da reação de calcinação em mol/m²s, ρ_c é a densidade do calcário em kg/m³, M é a massa molecular do reagente em kmol/kg, r_o é o raio médio das partículas em m.

O tamanho do grânulo é calculado com auxílio da Equação 07.

$$r_o = \left(\frac{3}{\rho_c S_o}\right) \quad (07)$$

Onde S_o é a área superficial específica em m²/kg, ρ_c é a densidade do calcário em kg/m³ e r_o é o raio médio das partículas em m.

Assumindo a área superficial igual a 20 m²/g e a densidade como sendo igual a 2700 kg/m³, o resultado é mostrado na Figura 02. O valor da taxa apresenta-se entre os outros resultados obtidos por outros investigadores, mas exibe uma energia de ativação muito mais baixa.

A investigação realizada por Khinast et al. usou somente a única temperatura de 780 oC (Khinast et al, 1996). Neste caso, a expressão de taxa é dada pela Equação 08.

$$R_c = k_c \cdot f(\text{CO}_2) = 2,027 \cdot 10^{-4} \cdot f(\text{CO}_2) \quad (08)$$

Onde R_c é a taxa da reação de calcinação do calcário em mol/m²s, $f(\text{CO}_2)$ é a função que envolve a concentração de CO₂.

Hu e Scaroni (1996) examinaram a calcinação de partículas de calcário de tamanho variando entre 6 e 90 μm em um forno tubular e encontraram resistências significativas devido a transferência da massa e de calor. A taxa inerente da reação de calcinação foi deduzida por meio de seu modelo descrito pelas Equações 09 e 10.

$$R_c = -k_c \cdot S_o \cdot f(\text{CO}_2) \quad (09)$$

$$k_c = 6,078 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{205000}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

Onde R_c é a taxa da reação de calcinação do calcário em mol/s, R é a constante geral dos gases ideais em kJ/mol.K.

Durante uma investigação similar, dois modelos foram desenvolvidos para extrair a cinética inerente da calcinação de partículas de 0,4 a 2,0 milímetros, tratadas pela análise de termogravimetria isotérmica (García-Labiano et al., 2002). As duas aproximações foram julgadas necessárias depois de uma examinação de SEM de partículas parcialmente calcinadas. O modelo CGSM foi aplicado para a amostra de calcário Mequinenza em que a extensão da reação de calcinação variou continuamente com posição radial. Em contraste, o modelo SCM foi julgado apropriado para a pedra calcária Blanca. A expressão da taxa dada para os modelos CGSM e SCM é exibida pela Equação 11.

$$R_c = k_c \cdot S_o \cdot \left(\frac{r}{r_o}\right)^2 \cdot f(\text{CO}_2) \quad (11)$$

Onde R_c é a taxa da reação de calcinação do calcário, k_c é a relação cinética fundamental, r é o raio da frente de reação e r_o é o raio médio das partículas.

Os gráficos mostrados na Figura 02 das relações de Arrhenius de k_c encontradas para estas duas pedras calcárias, exibem grande disparidade de resultados. A diferença reflete provavelmente o modelo usado, porque o SCM adotado para a pedra calcária Blanca reflete uma área muito mais baixa da reação, e em contrapartida, o modelo CGSM exibe uma taxa mais elevada.

O oferecimento de uma melhor taxa decomposição do hidróxido de cálcio frente à do carbonato de cálcio foi igualmente examinado. Por exemplo, partículas 12,5 μm de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram calcinadas em uma atmosfera de nitrogênio em duas temperaturas por Mai e por Edgar (Mai, M. C.; Edgar, T. F.; 1989). Usando a área superficial inicial de 11,5 m^2/g como referência, os autores encontraram a taxa de conversão igual a 0,22 $\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ à temperatura de 1275 K e 0,43 $\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ à temperatura de 1425 K. Estes valores destinam-se aos dados obtidos às mais elevadas

temperaturas, isto é, às de mais alta taxa de reação, daquelas mostradas na Figura 02. A cinética de calcinação de partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 3,6 μm em fluxo de nitrogênio foram estudados por Ghosh-Dastidar et por al., com o objetivo de produzir um adsorvente altamente reativo para o SO_2 (Ghosh-Dastidar et por al., 1995). A conversão se mostrou rápida para os primeiros 100 ms a 900°C, mas retardada a tempos superiores. A conversão foi quase completa após 200 ms à temperatura de 1100°C. A energia de ativação foi de 95 kJ/mol.

1.2.1. O EFEITO DO DIÓXIDO DE CARBONO E DE VAPOR DE ÁGUA NA TAXA DE CALCINAÇÃO

O efeito na taxa cinética do dióxido de carbono na fase gasosa, isto é, a natureza da função $f(\text{CO}_2)$, é o assunto de discordância. Todos os investigadores encontraram que a presença do CO_2 inibe a reação de calcinação, mas a modo pelo qual se dá essa dependência é ainda bem incerto. Identificar esta relação é complicado, pelo fato que a calcinação é influenciada pela concentração local do CO_2 , ou seja, pela pressão parcial de CO_2 na superfície de reação (P_i), e não pela pressão parcial do CO_2 no seio do gás (P_b). Na maioria de casos, o valor de P_i não pode ser medido diretamente, mas deve inferido a partir de um modelo. Como mencionado acima, há várias formas de se interpretar a interface da reação, e estas influenciarão a dependência resultante do CO_2 .

A taxa de calcinação R_c é dada por Dennis e Hayhurst como descrito na Equação 12 (Dennis, J. S.; Hayhurst, A. N.; 1984).

$$R_c = k_c \cdot (P_{\text{eq}} - P_i - \text{const}P) \quad (12)$$

Onde R_c é a taxa da reação de calcinação do calcário em mol/ m^2s , k_c é a relação cinética fundamental, const é uma constante de proporcionalidade, P é a pressão total, P_{eq} é a pressão parcial de CO_2 no equilíbrio na decomposição de calcário, P_i é a pressão parcial de CO_2 na interface reação-seio do gás.

A dificuldade encontrada é em explicar o terceiro termo, que é uma fração efetiva da fração molar para o CO_2 . Um estudo similar conduzido por Silcox et al. examinou a taxa de calcinação empregando um modelo SCM. O resultado é exibido pela Equação 13.

$$R_c = k_c \cdot (P_{eq} - P_i) \quad (13)$$

Onde R_c é a taxa da reação de calcinação do calcário em $\text{mol/m}^2\text{s}$, k_c é a relação cinética fundamental, P_{eq} é a pressão parcial de CO_2 no equilíbrio na decomposição de calcário, P_i é a pressão parcial de CO_2 na interface reação-seio do gás.

A partir dos estudos de Darroudi e Searcy (1981), Hu e Scaroni (1996) foram propostas as Equações 14, 15 e 16 para a relação cinética fundamental.

$$k_c = k_c' \cdot \text{molm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} \quad P_i < 10^{-2} \cdot P_{eq} \quad (14)$$

$$k_c = k_c' \cdot \left(\frac{P_{eq} - P_i}{P_{eq}} \right) \text{molm}^{-2}\text{s}^{-1} \quad 10^{-2} \cdot P_{eq} < P_i < P_{eq} \quad (15)$$

$$k_c' = 6,078 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{205000}{R \cdot T}\right) \text{molm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} \quad (16)$$

Analisando as Equações 13 e 16, é possível verificar que a concentração de CO_2 não influencia na taxa reacional se a mesma estiver bem abaixo da pressão de decomposição, conforme relatado por Barker (1973). Conforme verificado acima, Silcox et al. (1989) incorporaram o efeito do CO_2 na expressão da taxa através da inserção de um termo separado. De uma análise de medidas experimentais, Khinast et al. (1996) adotaram

uma função exponencial para $f(\text{CO}_2)$ descrito pela Equação 17.

$$R_c = k_c \cdot \exp\left(-\frac{11,92 \cdot P_i}{P_{eq}}\right) \text{mol/m}^2 \text{ s} \quad (17)$$

Onde R_c é a taxa da reação de calcinação do calcário em $\text{mol/m}^2\text{s}$, k_c é a relação cinética fundamental, P_{eq} é a pressão parcial de CO_2 no equilíbrio na decomposição de calcário, P_i é a pressão parcial de CO_2 na interface reação-seio do gás. Por outro lado, García-Labiano et al. (2002) testaram as relações empíricas acima para avaliar $f(\text{CO}_2)$, mas preferiram finalmente uma aproximação baseada na teoria de adsorção. A relação de Freundlich apresentou melhor resultado do que uma expressão modificada de Langmuir. A taxa de reação levantada por García-Labiano et al. (2002) é mostrada pelas Equações 18, 19 e 20.

$$R_c = k_c \cdot S_o \cdot (1 - \theta) \cdot \left(1 - \frac{P_i}{P_{eq}}\right) \text{mol/m}^3 \text{ s} \quad (18)$$

$$\theta = c \cdot P_i^{1/2} \quad (19)$$

$$c = c_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (20)$$

A Tabela 03 apresenta os dados levantados por García-Labiano et al. (2002) para os dois tipos de calcário testados.

Tabela 03 – Dados levantados por García-Labiano et al. (2002) para os calcários Blanca e Mequinenza.

Parâmetro	Descrição	Blanca	Mequinenza
E_c (kJ.mol ⁻¹)	Energia de Ativação para a taxa de reação química	166	131
k_o	Fator pré-exponencial para a constante da taxa da reação química	6,7.106	2,54.102
c_o (Pa ^{-1/2})	Fator pré-exponencial para a constante de adsorção c	1,8 . 10 ⁻⁷	3,7 . 10 ⁻⁷
E_a (kJ.mol ⁻¹)	Energia de Ativação para a constante de adsorção c	-93,0	-90,0

Em seu estudo de decomposição de calcário, Wang e Thompson (1995) observaram o progresso da reação por meio de uma análise dinâmica de difração de raios-X para identificar as fases cristalinas. As partículas de calcário, de tamanho igual a 1,87 μm , foram aquecidas em um analisador termogravimétrico (TGA) com vapor e CO_2 na fase gasosa. Eles observaram que tanto as moléculas de água quanto as moléculas

de CO_2 adsorveram na superfície do CaCO_3 a 300 oC, com água prendida mais fortemente, e capaz de deslocar o CO_2 . Nessa temperatura, a capacidade de adsorção foi de 0,0092 moles de água por grama de calcário. Avaliaram o comportamento do sistema com um modelo quantitativo de Langmuir-Hinshelwood que permitisse que a cinética fosse estabelecida. Para ambos os gases, a taxa de decomposição foi

acelerada, mas os dados são predicados no modelo de Langmuir-Hinshelwood e difícil de se aplicar independentemente. Concluíram então, que as moléculas adsorvidas de H₂O enfraqueciam as ligações entre o CaO e o CO₂, e assim catalisavam a decomposição do cristal.

Uma investigação estabelecida por Agnew et por al. (2000) estudou a decomposição e sinterização de partículas de 75-106 μm de duas amostras de pedras calcárias, Omyacarb (Espanha) e Derbyshire (Reino Unido). A atmosfera do fluxo de gás consistiu em 13,0% H₂O, 6,5% CO₂, 2,1% O₂ e 78,4% de N₂. As constantes cinéticas medidas, baseadas nas áreas superficiais das pedras calcárias do calcário reagente (0,3 m²/g

em cada caso), foram os descrito pelas Equações 21 (Omyacarb) e 22 (Derbyshire).

$$k_c = 799. \exp\left(-\frac{11900}{T}\right) \quad (21)$$

$$k_c = 77,2. \exp\left(-\frac{8680}{T}\right) \quad (22)$$

Estas taxas são mais elevadas do que aquelas submetida a um fluxo de gás inerte tal como o N₂, como mostrado pelos dados de Khinast et de al.(1996) através da Figura 03. Parece possível verificar que H₂O e talvez CO₂ catalise a decomposição do calcário.

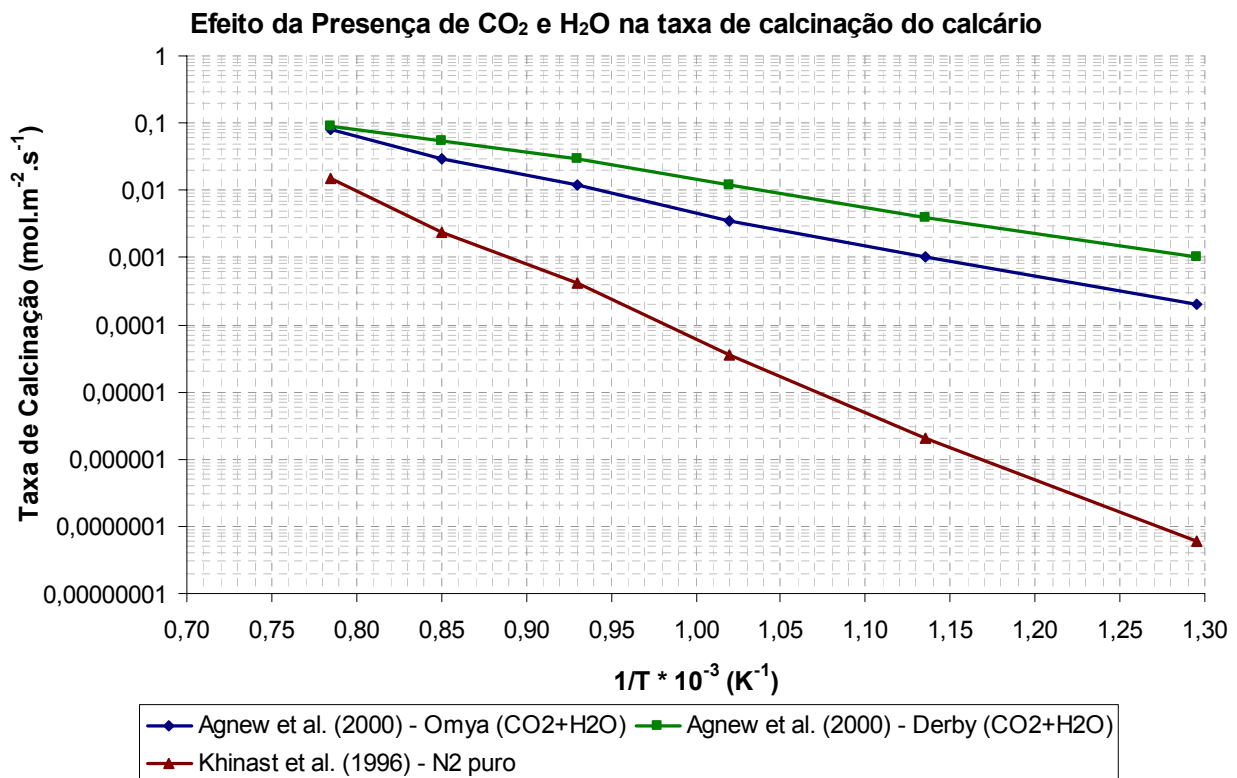


Figura 03 – Influência de atmosferas contendo CO₂ e H₂O na taxa de calcinação do calcário.

As constantes cinéticas para a calcinação de dois tipos de Ca(OH)₂, derivados da pedra calcária de Omyacarb, em uma atmosfera contendo CO₂ a 15% e de H₂O a 7% H₂O em nitrogênio, são dadas por Adánez et por al. (1996) e mostradas através das Equações 23 e 24.

$$k_c = 19,1. \exp\left(-\frac{4374}{T}\right) \text{ mol/m}^2\text{s} \quad (23)$$

$$k_c = 53,8. \exp\left(-\frac{6033}{T}\right) \text{ mol/m}^2\text{s} \quad (24)$$

Estas taxas são muito mais elevadas do que as taxas equivalentes para o calcário.

1.2.2. O EFEITO DA GRANULOMETRIA DA PARTÍCULA NA TAXA DE CALCINAÇÃO

Ye et al. (1995) não recomendam a aplicação de partículas de tamanho inferior a 5 μm devido ao custo de moagem e à destruição concomitante do

volume do poro. Por outro lado, uma redução abaixo de 1 a 2 μm é apresenta um efeito limitado somente na conversão, mesmo que as limitações da difusão do poro sejam inteiramente ausentes. Cheng et al. (2003) relatam que a decomposição de partículas de 14 μm a 1000°C possuem a reação química como etapa controladora. As taxas de calcinação de partículas de calcário de 3,9 μm a 1080 oC foram as mesmas que aquelas de partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do mesmo tamanho (Ghosh-Dastidar et al., 1996). Assumindo que a decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é tida como instantânea, conclui-se que nenhuma limitação difusiva estaria associada à liberação de CO_2 nesse tamanho de partícula. Trikkel (2001) encontrou diferenças significativas nas taxas de decomposição em análise termogravimétrica (TGA) entre partículas na faixa de 0 a 45 μm e aquelas na faixa 0,63 a 1 mm.

Borgwardt et al (1986) considerou que partículas de diâmetro < 90 μm de calcário calcinam uniformemente em todo o volume. Em contrapartida, para este tamanho da partícula a maioria de outros pesquisadores o recorreram a um modelo, tal como um SCM, para analisar a cinética da reação.

Hu e Scaroni (1996) detectaram efeitos significativos do tamanho de partícula ao estudar partículas de calcário de 63 μm . Vieram a esta conclusão para duas razões principais. São elas:

1. algumas micrografias de partículas tratadas em SEM mostraram uma progressão na extensão da calcinação da superfície exterior ao centro;
2. o modelo que desenvolveram indicou que com a cinética inerente da reação adotada (Equações 09 e 10), tais progressões existiriam.

A Figura 04 mostra o perfil predito da extensão da calcinação com raio, 0,1 s após a injeção de uma partícula de calcário de 63 μm em nitrogênio a 1473 K. O valor local da conversão variou de 85% na superfície a 29% no centro.

Murthy et al. (1994) investigaram a calcinação de pó compacto de CaCO_3 , com partículas de 3 μm , as quais foram comprimidas de modo que apresentassem uma porosidade de 0,63 em cilindros de 8,95, 11,95 e 17 mm de diâmetro. Um modelo de transferência da massa e de calor foi aplicado para prever adequadamente o desempenho. Alguns dados cinéticos são dados, mas aplicam-se à reação compacta total e não inerente. Os valores são ordens de valor mais baixas do que aquelas apresentadas na Figura 02, indicando limitações severas do transporte em partículas grandes. Uma energia de ativação de 167 kJ/mol é relatada.

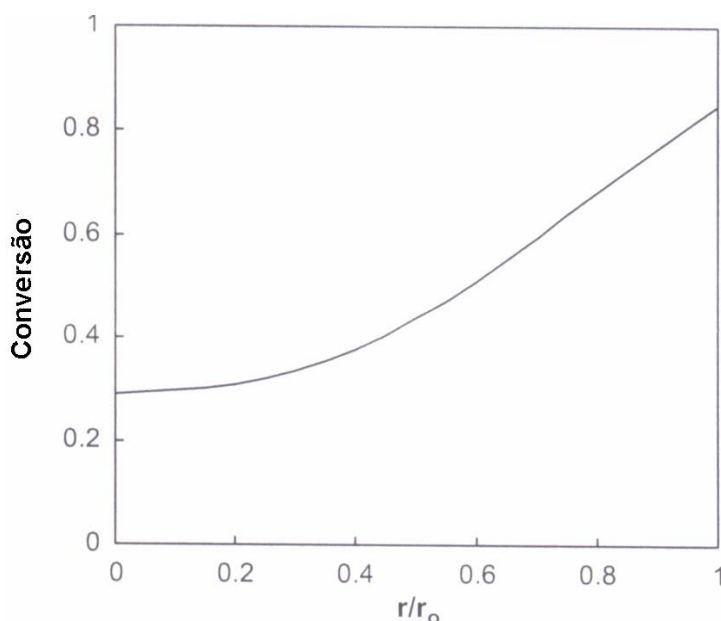


Figura 04 – Variação predita para a extensão da conversão da calcinação (X) com a dimensão radial para uma esfera de calcário de 63 μm após 0,1 s de exposição à atmosfera inerte de N_2 e a temperatura de 1200°C (Hu e Scaroni, 1996).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

C. Salvador, D. Lu, E.J. Anthony, J.C. Abanades, Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment, *Chem. Eng. J.* 96 (2003) 187–195.

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.

E.J. Anthony, D.L. Granatstein, Sulphation phenomena in fluidized bed combustion systems, *Prog. Energy Combust. Sci.* 27 (2001) 215–236.

A. Trikkel, Estonian calcareous rocks and oil shale ash as sorbents for SO₂, PhD thesis, Tallinn Technical University, 2001.

K. Dam-Johansen, K. Østergaard, High temperature reaction between sulphur dioxide and limestone—I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 827–837.

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

S.V. Krishnan, S.V. Sotirchos, Effective diffusivity changes during calcination, carbonation, recalcination and sulfation of limestones, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 1195–1208.

R. Barker, The reversibility of the reaction CaCO₃X CaO+CO₂, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23 (1973) 733–742.

J. Adánez, P. Gayán, F. García-Labiano, Comparison of mechanistic models for the sulfation reaction in a broad range of particle sizes of sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2190–2197.

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.

F. García-Labiano, A. Abad, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2381–2393.

W. Duo, K. Laursen, J. Lim, J. Grace, Crystallisation and fracture: formation of product layers in sulfation of calcined limestone, *Powder Technol.* 111 (2000) 154–167.

K. Laursen, W. Duo, J.R. Grace, J. Lim, Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones, *Fuel* 79 (2000) 153–163.

J.-M. Huang, K.E. Daugherty, Lithium carbonate enhancement of the calcination of calcium carbonate: proposed extended-shell model, *Thermochim. Acta* 118 (1987) 135–141.

[17] J.-M. Huang, K.E. Daugherty, Inhibition of the calcination of calcium carbonate, *Thermochim. Acta* 130 (1988) 173–176.

Q. Zhong, I. Bjerle, Calcination kinetics of limestone and the microstructure of nascent CaO, *Thermochim. Acta* 223 (1993) 109–120.

J.S. Dennis, A.N. Hayhurst, Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 1175–1187.

C.R. Milne, G.D. Silcox, D.W. Pershing, D.A. Kirchgessner, Calcination and sintering models for application to high-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 139–149.

J. Khinast, G.F. Krammer, Ch. Brunner, G. Staudinger, Decomposition of limestone: the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 623–634.

N. Hu, A.W. Scaroni, Calcination of pulverised limestone particles under furnace injection conditions, *Fuel* 75 (1996) 177–186.

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.S. Dennis, A.N. Hayhurst, The effect of temperature on the kinetics and extent of SO₂ uptake by calcareous materials during fluidised bed combustion, *Proc. 20th Symposium (Int) on Combustion, the Combustion Institute, 1984*, pp. 1347–1355.

T. Darroudi, A.W. Searcy, Effect of CO₂ pressure on the rate of decomposition of calcite, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3971–3974.

Y. Wang, W.J. Thomson, The effects of steam and carbon dioxide on calcite decomposition using dynamic X-ray diffraction, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 1373–1382.

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.

Z. Ye, W. Wang, Q. Zhong, I. Bjerle, High temperature desulfurisation using fine sorbent particles under boiler injection conditions, *Fuel* 74 (1995) 743–750.

J. Cheng, J. Zhou, L. Jiu, Z. Zhou, Z. Huang, X. Cao, X. Zhao, K. Cen, Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 29 (2003) 381–405.

A. Ghosh-Dastidar, S.K. Muhali, R. Agnihotri, L.-S. Fan, Investigation of high-reactivity calcium carbonate sorbent for enhanced SO₂ capture, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 598–606.

M.S. Murthy, B.R. Harish, K.S. Rajanandam, K.Y. Ajoy Pavan Kumar, Investigation on the kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 2198–2204.

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