

DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO SUBPRODUTO DA FGD (FLUE GAS DESULFURIZATION) DA COMBUSTÃO DO CARVÃO

PRADO, J. M.¹, RODRIGUES, L. M.², SILVA, S.N.³

¹ Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) – Bagé – RS – Brasil; j_martins_bta@hotmail.com;

² Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) – Bagé – RS – Brasil;

luciana.rodrigues@unipampa.edu.br;

³ Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) – Bagé – RS – Brasil; sabrinasilva@unipampa.edu.br

RESUMO

Para minimizar as emissões de SO₂, as UTE's utilizam a FGD em suas instalações, nesse processo o efluente gasoso contendo SO₂, entra em contato com um adsorvente alcalino, gerando um resíduo seco, onde somente uma parte desse é reaproveitado (30%). Nesse sentido, propor novas alternativas de reutilização para esse subproduto, além de minimizar o descarte inadequado, incrementa a credibilidade dessa forma de geração de energia perante o mercado consumidor. Para isso, inicialmente é de suma importância a caracterização de tal material. Neste trabalho, caracterizou-se um subproduto de FGD de uma UTE por técnicas espectroscópicas: DRX, FTIR/ATR e Raman, análise granulométrica por Elutrição, e análise térmica por TGA. As análises indicaram que o material é cristalino e composto por sulfatos de cálcio anidro e hidratado, sendo que os picos indicadores de CaSO₄·0,5H₂O tornaram-se mais intensos nos espectros referente a amostra purificada. No espectro de FTIR/ATR foi identificada a vibração referente à ligação O-H da água. Na análise de TGA obteve-se 4 picos que representam as transformações térmicas significativas sofridas pela amostra. Pela análise granulométrica foi possível calcular o diâmetro médio das partículas, sendo este 28,93 µm. Tais características possibilitam incorporar o subproduto em revestimentos anti corrosão, para aplicação em ligas de alumínio, em alternativa aos revestimentos tóxicos a base de cromatos.

Palavras-chave: Flue Gas Dessulfurization, reutilização de resíduos, geração termoelétrica, espectroscopia, elutrição, termogravimetria.

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil que possui reservas mundiais espalhadas em mais de 70 países (MARRECO *et. al.*, 2006). Toda essa abundância, combinada a avanços tecnológicos e o aumento esperado da demanda energética, tornam-se elementos capazes de sustentar uma visão do crescimento da geração termoelétrica a carvão, fazendo esta ser parte de uma estratégia na expansão da oferta de energia mundial (MARRECO *et. al.*, 2006; BRANCO, 1990).

Durante as últimas décadas, as usinas termoelétricas (UTE's), a fim de cumprir a legislação sobre as emissões de dióxido de enxofre (SO₂), utilizam a técnica FGD (Flue Gas Desulfurization) em suas instalações (ALVAREZ-AYUSO *et al.*, 2008). O SO₂ é proveniente da queima do carvão, combustível rico em enxofre (S), e está ligado a formação de chuva ácida e ao efeito estufa (ALVAREZ-AYUSO *et al.*, 2006; MARRECO *et. al.*, 2006).

Na FGD, o efluente gasoso contendo SO₂, entra em contato com um adsorvente alcalino, geralmente hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), dessa reação ocorre

a precipitação de um subproduto seco, contendo sulfitos, sulfatos, cinzas e outras substâncias inertes (SANTOS, 2007).

Este subproduto já vem sendo usado em grande escala na construção civil (PINHEIRO, 2011) e na estabilização do solo (QIAO *et al.*, 2006), mas a geração do mesmo ultrapassa a quantidade que o mercado consegue absorver (PINHEIRO, 2001; QIAL *et al.*, 2006), estima-se que a geração de 300 MWh de energia elétrica a partir da combustão de carvão mineral, produz cerca 75 toneladas por hora de subproduto de dessulfuração (250 kg/MWh).

Nesse sentido, é importante desenvolver novas aplicações para esse resíduo sólido, e para que o subproduto seja destinado a novas aplicações, sua caracterização é de suma importância. Através deste trabalho, um subproduto da FGD de uma UTE a carvão foi purificado e analisado por técnicas espectroscópicas como Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Infra-Vermelho por Transformada de Fourier acoplado a Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR), além da análise Termogravimétrica (TGA), e também uma análise granulométrica por Elutriação.

2. METODOLOGIA

a. *Material*: subproduto de FGD.

b. *Preparo da amostra*: inicialmente realizou-se uma limpeza para purificar o subproduto e remover os inertes, a qual consistiu de: lavagem com solução 1:1:1 vol. de água, etanol 70% e acetona P.A., seguido por filtração a vácuo, secagem a 110°C por 4h, e moagem, respectivamente.

c. *Caracterização Composicional e Física*: As análises espectroscópicas foram realizadas antes e após a limpeza do material, enquanto a análise termogravimétrica e a granulométrica foram realizadas somente após a limpeza. As características dos equipamentos e os parâmetros utilizados nas análises foram:

DRX: Difractômetro de Raios-X Rigaku ULTIMA IV, JP. As amostras foram fixadas em suporte de vidro e analisadas a temperatura ambiente, operando com radiação $K\alpha$ de Cobre, voltagem de 40kV e corrente de 20mA. As análises foram feitas entre $2\theta = 3$ à 80° , com taxa de 2 segundos por ponto.

Espectroscopia Raman: Espectrômetro Raman Confocal, com laser 785nm com 3 aquisições de 80 segundos e aumento de 20 vezes.

FTIR/ATR: Espectrômetro de infravermelho AR-FT-IR (Spectrum Two Perkin Elmer) com acessório de refletância total atenuada horizontal empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros do subproduto antes e após purificação foram obtidos espalhando 135mg de cada amostra sobre a superfície do cristal de ATR, na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , e 16 varreduras a temperatura de 25 ± 1 °C

Elutriação: Elutriador *homemade* com 5g da amostra purificada, e vazões de 10, 40, 70, 100, 130, 160, 190 e 220 ml/min, com tempo de escoamento fixo de 10min para cada vazão

Termogravimetria: Equipamento TGA 50 acoplado ao analisador termogravimétrico TA60WS, ambos da SHIMADZU, sob um fluxo de 20ml/min a um atmosfera de N_2 (99,999%), a alíquota de aproximadamente 15mg do subproduto purificado foi inserida e avaliada até a temperatura de 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, contendo uma isoterma a 800°C por 30min.

Todas as análises foram realizadas em equipamentos disponíveis na Unipampa, Campus Bagé, nos cursos de Engenharia Química, Licenciatura em Química e Licenciatura em Física.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, na Figura 1, são apresentados os resultados obtidos neste trabalho, sendo na Figura 1a o difratograma de DRX, na Figura 1b o espectro Raman, na Figura 1c o espectro de FTIR/ATR, na Figura 1d a distribuição granulométrica obtida por elutriação, e por fim, na Figura 1e o termograma TGA.

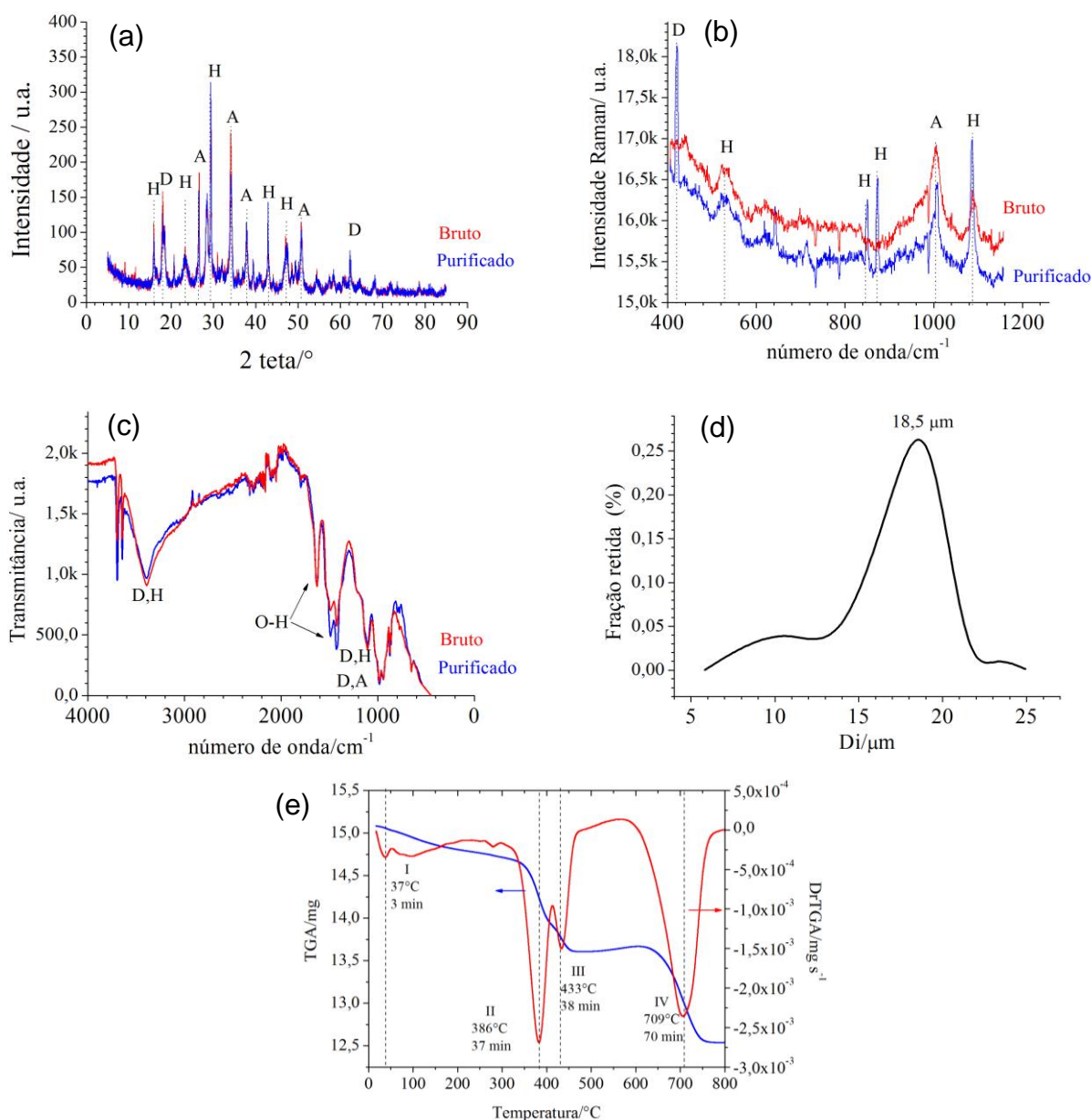


Figura 1. (a) Difratograma DRX (b) Espectro Raman (c) Espectro FTIR/ATR, ambos do subproduto bruto e purificado, onde: (H) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (D) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (A) CaSO_4 , O-H corresponde à água presente na amostra, (d) distribuição granulométrica e (e) Termograma TGA, ambos do subproduto purificado.

As análises por DRX e Raman, antes e após a purificação, identificaram as fases: (i) de sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$); (ii) de sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e (iii) de sulfato de cálcio anidro (CaSO_4), sendo que os picos correspondentes ao $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ apresentaram-se mais intensos na amostra purificada.

Pela análise de FTIR/ATR identificaram-se picos de vibração referente à ligação O-H da água, que se tornaram mais intensos após a purificação do subproduto.

Através da análise de elutriação foi possível obter o diâmetro de Sauter, correspondente a $28,93 \mu\text{m}$, o que representa o diâmetro médio das partículas presentes no subproduto purificado.

Por fim, a análise das curvas do termograma permitiu a identificação de 4 picos (I, II, III e IV), que representam as perdas de massa significativas ocorridas na amostra. Tais perdas podem ser descritas como, segundo PINHEIRO (2011):

- (i) pico I presente no termograma a $37 \text{ }^\circ\text{C}$, representa a perda de massa relativa à reação da liberação da água livre;
- (ii) picos II e III presentes no termograma a $386 \text{ }^\circ\text{C}$ e $433 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, representam as perdas de massa relativa à reação da liberação da água de cristalização dos produtos hidratados;
- (iii) pico IV presente no termograma a $709 \text{ }^\circ\text{C}$, representa a perda de massa relativa à reação da liberação do carbono presente no material.

Os resultados obtidos pelas análises espectroscópicas foram comparadas a padrões da literatura RRUFF, mineral database (<http://rruff.info/gypsum/display=default/R040029>).

4 CONCLUSÃO

Após a realização das análises espectroscópicas propostas foi possível identificar, através dos picos intensos no difratograma e espectros, o aumento do $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ na amostra purificada.

Pela análise termogravimétrica é possível identificar, além das perdas de massa mais significativas, as transformações químicas sofridas pela amostra, que de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, passa a $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-CaSO}_4$ e, por fim, $\beta\text{-CaSO}_4$, respectivamente, durante a período de avaliação térmica da alíquota.

Tal composição e o diâmetro médio, de $28,93 \mu\text{m}$, possibilitam a incorporação desse subproduto purificado a revestimentos para inibir corrosão em ligas de alumínio, uma opção aos inibidores tóxicos a base de cromatos.

5 REFERÊNCIAS

- Alvarez-Ayuso, E.; Querol, X.; Tomás, A. (2006). Environmental impact of a coal combustion-desulphurisation plant: Abatement capacity of desulphurisation process and environmental characterisation of combustion by-products. *Chemosphere*, 65, p. 2009-20017.

- Alvarez-Ayuso, E.; Querol, X.; Tomás, A. (2008). Implications of moisture content determination in the environmental characterisation of FGD gypsum for its disposal in landfills. *Journal of Hazardous Materials*, 153, p. 544-550.
- Lafuente, B.; Downs R.T.; Yang H. Stone N (2015). The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Alemanha, W. de Gruyter
- Marreco, J. M.; Pereira, A. P.; Tavares, M. E. (2006). Perspectivas para a geração termelétrica a carvão, *Revista Brasileira de Energia*, Vol. 12 (2).
- Oliveira Neto, M. L. de. (2012). Estudo do aproveitamento de resíduo de gesso como carga para compósito com matriz de resina expansiva de mamona. Tese (Doutorado em Tecnologia de Materiais; Projetos Mecânicos; Termociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- Pinheiro, S. M. M. (2011). Gesso reciclado: avaliação de propriedades para uso em componentes. Tese, Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.
- Qiao, X.C.; Poon, C.S.; Cheeseman, C. (2006). Use of flue gas desulphurisation (FGD) waste and rejected fly ash in waste stabilization/solidification systems. *Waste Management*, 26, p. 141–149.
- Santos, F. B. F. (2007). Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão abordagem experimental e numérica. Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.