

## POTENCIALIDADES DO RESÍDUO DO SISTEMA FGD UTILIZADO NA DESSULFURAÇÃO DE GASES DE UMA COQUERIA\*

Alexandre Ferreira Mohaupt<sup>1</sup>  
Viviana Possamai Della Sagrillo<sup>2</sup>  
Alessandra Savazzini dos Reis<sup>3</sup>

### Resumo

Para atender às normas ambientais que limitam as emissões de SO<sub>2</sub> na atmosfera, usinas termelétricas e siderúrgicas utilizam lama de cal para aprisionar os gases de efeito estufa por meio do processo Flue Gas Desulfurization (FGD) gerando o resíduo denominado gesso FGD. Inicialmente, o gesso FGD foi caracterizado por meio de ensaios de difração de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X, índice de plasticidade, teor de umidade e granulometria a laser. Foi verificado que o gesso FGD é constituído principalmente de enxofre e cálcio, de composição química similar ao gesso natural, podendo ser estudados meios para aplicações destinadas ao mesmo, em especial, na construção civil tal como o tijolo solo-cimento. Com isso, a pesquisa teve como objetivo caracterizar o gesso FGD para utilização em tijolo solo-cimento.

**Palavras-chave:** Gesso FGD; Carvão mineral; Dessulfuração; Tijolo solo-cimento.

### POTENTIALITIES OF RESIDUE OF THE FGD SYSTEM USED IN DESULFURATION GASES FROM A COQUERIA

#### Abstract

To meet environmental standards limiting SO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere, thermoelectric and steel mills use lime sludge to trap greenhouse gases through the Flue Gas Desulfurization (FGD) process. Initially, FGD gypsum was characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometry, plasticity index, moisture content and laser grain size. It was verified that the FGD gypsum consists mainly of sulfur and calcium, with a chemical composition similar to natural gypsum, and it is possible to study means for the application of gypsum, especially in civil construction, such as soil-cement brick. With this, the research had as objective to characterize the FGD gypsum.

**Keywords:** FGD gypsum; mineral coal; Desulfurization; Soil-cement brick.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalúrgico, Mestrando, bolsista, PROPEMM, IFES, Vitória, ES, Brasil.

<sup>2</sup> Química Industrial, Doutora, Professora, Coordenadoria de Metalurgia e Materiais, IFES, Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheira Civil, Doutora, professora, Coordenadoria de Edificações, IFES, Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar de não dispor de dados precisos sobre os volumes e características tecnológicas dos gessos residuais produzidos na dessulfuração de gases no Brasil [1], a produção de uma empresa no estado do Espírito Santo é de 25.000 t / ano [2]. O resíduo desse processo, o gesso FGD, é estudado por pesquisadores de diversos países como substituto parcial do gesso natural dos cimentos Portland [3,4] e belítico [5], placas à base de gesso resistentes ao fogo [6,7] e como fertilizante e corretivo de solo [1,8].

O gesso residual FGD é o pó resultante do processo Flue Gas Desulfurization (FGD), no qual é utilizada lama de cal para reagir com os gases gerados no aquecimento do carvão mineral para a produção de coque inserido num processo siderúrgico. Os produtos à base de cal são reagentes eficientes para captura de contaminantes, retendo o SO<sub>2</sub> com eficiência de até 99%, contribuindo para o controle de suas emissões na atmosfera [9].

O processo FGD semisseco focado nesta pesquisa também é empregado em plantas industriais de tamanho pequeno a moderado. Por limitações de tamanho, é utilizado em centrais termelétricas com potência máxima entre 250 a 350 MW. Nesse sistema é utilizado carvão de baixo teor de enxofre, em virtude de um limite de até 95% de eficiência de remoção de SO<sub>2</sub>. [10]

A tecnologia semisseca é interessante em regiões onde o abastecimento de água é limitado (por exemplo, o Nordeste do Brasil e Oeste dos Estados Unidos), porque consome de 30 a 40% menos água do que o processo FGD tipo úmido. Em termos de despesas de capital, o custo de um processo FGD semisseco é cerca de 60% menor do que a tecnologia úmida [10].

Dentro do reator do processo semisseco, a água evapora, aumentando a umidade do ambiente e reduzindo a temperatura do gás de combustão garantindo a dispersão do hidróxido de cálcio em partículas finas, uma vez que as gotículas são secas. O calor latente no gás tratado evapora a água da suspensão concentrada de cal e cria uma reação entre o gás e o líquido, deixando um pó seco [11].

A reação de neutralização das partículas de Ca(OH)<sub>2</sub>, agora secas, retêm os poluentes ácidos dos gases, formando predominantemente um sulfito de cálcio estável. É possível adicionar oxigênio ao processo a fim de se obter gesso sintético (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) [12]. As partículas sólidas de gesso FGD são recolhidas a jusante, normalmente em filtros [13].

Entre as principais vantagens de se utilizar o gesso FGD estão a redução de custos relacionados ao envio e disposição em aterros sanitários controlados (Classe II A) [2] e à redução de custos de produção por empresas da construção civil ao adquirirem este resíduo para substituir parte de suas matérias-primas. Com isso, a pesquisa teve como objetivo caracterizar o gesso FGD para análise das possíveis utilizações na construção civil, tal como o tijolo solo-cimento.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa foi utilizado gesso FGD foi cedido por uma coqueria localizada dentro do pátio de uma siderúrgica no município de Serra/ES.

O gesso FGD foi analisado pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para definição da composição química quantitativa na forma percentual de

óxidos em um equipamento PANalytical, modelo AxiosMax, com tubo de 4 kW e alvo de ródio.

A análise mineralógica qualitativa e identificação das fases das amostras do gesso FGD foram realizadas por difração de raios X (DRX) em difratômetro Brucker, modelo D8 Advanced, utilizando radiação Cu-K $\alpha$ , intervalo de varredura de 10 a 100° (2 $\theta$ ) e velocidade de 0,02°/s. Os padrões para identificação das fases foram baseados nos dados da Crystallography Open Database (COD). A distribuição de tamanho de partículas do gesso FGD foi realizada pelo método de difração a laser utilizado como meio líquido o álcool etílico em equipamento Mal-vern Mastersize Hydro 2000UM.

O teor de umidade foi calculado colocando o gesso FGD in natura em cápsula dentro de uma estufa à temperatura de 110°C  $\pm$  5°C, por um período de 24 horas. Após a secagem, pesou-se novamente e, de acordo com a diferença entre o peso inicial e final, obteve-se o teor de umidade.

Para a execução do ensaio de limite de liquidez foi seguida a metodologia da norma NBR 6459 (ABNT, 2016) [14].

O cálculo do limite de plasticidade foi realizado conforme a metodologia da norma 7180 (ABNT, 2016). A amostra que não se fragmentou foi reservada para determinação da umidade [15].

O aspecto visual do gesso sintético FGD in natura é mostrado na Figura 1.

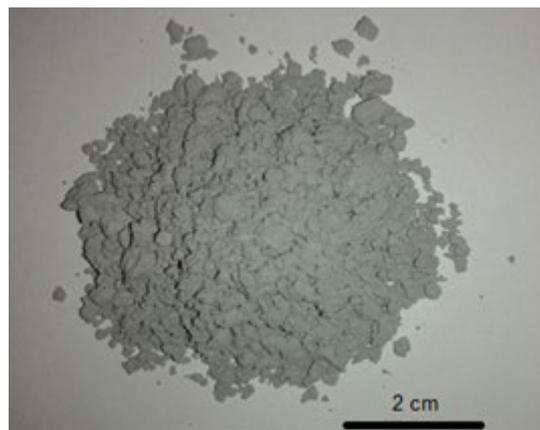


Figura 1. Aspecto visual do gesso sintético FGD in natura

Trata-se de um particulado sólido cuja forma predominantemente esférica é resultado do processo de secagem por spray dryer. A aglomeração parcial em grumos é devida à absorção da umidade ambiente de 2%.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da análise química quantitativa por FRX é apresentado na Tabela 1. Deve ser ressaltado que sua composição pode variar de acordo os tipos de carvões e parâmetros de processo utilizados em diferentes plantas industriais.

**Tabela 1.** Composição química do gesso sintético FGD

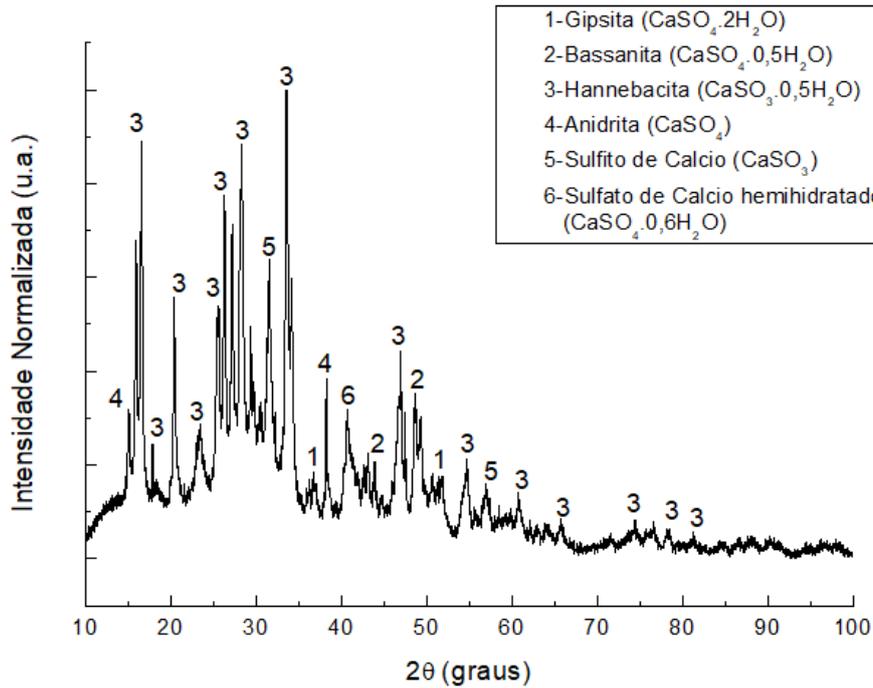
<b>Componentes</b>	<b>(%)</b>	<b>Componentes</b>	<b>(%)</b>
SO <sub>3</sub>	45,4	Na <sub>2</sub> O	< 0,05
CaO	39,48	TiO <sub>2</sub>	< 0,05
Cl	7,9	BaO	< 0,01
MgO	0,30	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,01
SiO <sub>2</sub>	0,23	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	PbO	< 0,01
SrO	0,12	ZnO	< 0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	ZnO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	< 0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
K <sub>2</sub> O	0,06	Li <sub>2</sub> O	-
MnO	< 0,05	<b>Perda Fogo</b>	<b>6,07</b>

De acordo com a análise, o resíduo é constituído principalmente de CaO oriundo da lama de cal e de SO<sub>3</sub> retirado dos gases de combustão da coqueria durante o processo de dessulfuração.

A baixa perda ao fogo é devida à formação de óxidos estáveis, contribuindo para a estabilidade térmica dos materiais de construção civil que o utilizem na composição. Esse resultado é recorrente na literatura tanto nos processos a úmido quanto no semisseco [3].

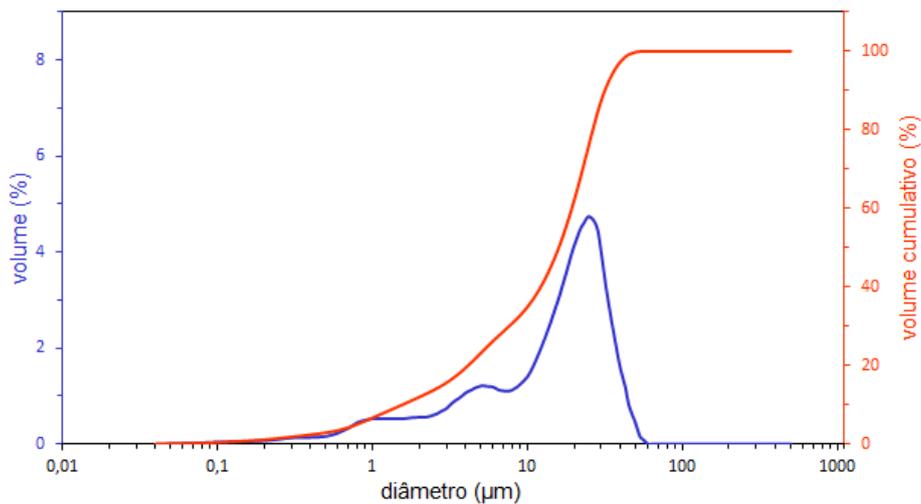
A presença dos demais óxidos indica que o processo de dessulfuração não somente retém o enxofre (SO<sub>2</sub>) da corrente gasosa, mas também é eficiente na remoção dos demais contaminantes. A composição química do resíduo indica que sua aplicação em materiais de construção que necessitem de sinterização pode contribuir com o aumento de óxidos fundentes, como CaO, Na<sub>2</sub>O e MgO para a redução da temperatura de queima e conseqüente densificação das peças formadas.

Para avaliar como os elementos químicos estão combinados no gesso sintético FGD, também foi realizada caracterização pela técnica de DRX. Na análise DRX foram detectados picos de hannebacita (CaSO<sub>3</sub>.0,5H<sub>2</sub>O), gipsita (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), bassanita (CaSO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O), anidrita (CaSO<sub>4</sub>), sulfito de calcio (CaSO<sub>3</sub>) e sulfato de calcio hemihidratado (CaSO<sub>4</sub>.0,6H<sub>2</sub>O), conforme pode ser visto na Figura 2.



**Figura 2.** Análise mineralógica do gesso sintético FGD

A análise mineralógica sugere que o gesso sintético FGD analisado tem potencial para ser utilizado como matéria-prima alternativa para materiais de construção civil, pois apresentou cristais semelhantes aos já existentes em gessos e cimentos. Para aplicação em materiais da construção civil é importante que se conheça a distribuição de tamanho de partículas (DTP) das matérias-primas. Enquanto outros pesquisadores precisaram beneficiar diferentes resíduos [16] a fim de introduzi-los na formulação de alvenaria, o gesso sintético FGD apresentou granulometria semelhante ao da argila, o que pode permitir maior empacotamento, melhor coesão de modo a evitar segregações. Na Figura 3 é mostrado como as partículas estão distribuídas.



**Figura 3 .** Curva de distribuição do tamanho de partículas do gesso FGD

Distribuição de tamanho de partículas aponta que 10% das partículas estão abaixo de 1,55  $\mu\text{m}$ , 50% das partículas estão abaixo de 15,92  $\mu\text{m}$ , 90% das partículas estão abaixo de 31,59  $\mu\text{m}$  e 100% das partículas estão abaixo de 56,00  $\mu\text{m}$ . Este ensaio revela que o gesso sintético FGD possui tamanho de grão adequado a realização de misturas, não havendo necessidade de moagem, devido ao processo de dessulfuração semisseco (spray dryer) e corresponde à fração argilosa empregada na fabricação de tijolos solo-cimento.

Sua granulometria e comportamento físico assemelha-se ao silte, que é a fração do solo cujas partículas possuem diâmetro equivalente entre 0,005 e 0,05 mm, apresentando baixa ou nenhuma plasticidade e que exibe baixa resistência quando seco ao ar, mostrando apenas a coesão necessária para formar, quando secos, torrões facilmente desagregáveis pelos dedos.

As medidas de pH mostraram que o gesso sintético FGD possui pH alcalino de 12,1 [2 INVENTÁRIO], como foi esperado devido ao processo ser realizado em meio básico. O pH fortemente alcalino sugere o potencial de aplicação como ativador alcalino em materiais cimentantes.

#### 4 CONCLUSÃO

A caracterização do gesso sintético FGD, proveniente do processo de dessulfuração dos gases de combustão da coqueria de uma planta siderúrgica, permitiu verificar seu potencial para aplicação como matéria prima secundária de materiais da construção civil.

As características químicas e físicas indicam que esse resíduo pode servir como material de enchimento para fabricação de tijolos solo-cimento. A baixa perda ao fogo apresentada pelo resíduo também permite sua potencial utilização em artefatos cerâmicos queimados.

#### Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro e ao IFES pela disponibilidade de infraestrutura para realizar a pesquisa.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Lapidou-Loureiro F, Nascimento M. Fertilizantes: agroindústria & sustentabilidade. Rio de Janeiro: Ministério de Ciência e Tecnologia, CETEM; 2008.
- 2 Inventário de Resíduos SOL Coqueria Tubarão S/A. Cond. Nº. 09, LO nº 276/2013. Biênio 2014/2015. Instituto Estadual de Meio Ambiente do Estado do Espírito Santo.
- 3 Caillahua M, Moura F. Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement. Journal of Materials Research and Technology. 2017; n. 297: 1-8.
- 4 Papageorgiou A, Tzouvalas G, Tsimas S. Use of inorganic setting retarders in cement industry. Cement & Concrete Composites. 2005; n. 27: 183-189.
- 5 Liu B, Wang S, Chen Y, Gong C, Lu L. Effect of waste gypsum on the setting and early mechanical properties of belite- $\text{C}_{2.75}\text{B}_{1.25}\text{A}_3\text{S}$  cement. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016.
- 6 Li J, Zhuang X, Leiva C, Cornejo A, Font O, Querol X, Moeno N, Arenas C, Fernández-Pereira C. Potential utilization of FGD gypsum and fly ash from a Chinese power plant for manufacturing fire-resistant panels. Construction and Building Materials. 2015; n. 95: 910-921.

- 7 Leiva C, Arenas CG, Vilches LF, Vale J, Gimenez A, Ballesteros JC, Fernández-Pereira C. Use of FGD gypsum in fire resistant panels. *Waste Management*. 2010; n. 30: 1123–1129.
- 8 Truman C, Nuti R, Truman L, Dean J. Feasibility of using FGD gypsum to conserve water and reduce erosion from na agricultural soil in Georgia. *Catena*. 2010; n. 81: 234-239.
- 9 Manfroi EP. Desenvolvimento de aglomerantes ecoeficientes com encapsulamento de metais pesados. Florianópolis. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- 10 Cruz M, Araújo O, Medeiros J, Castro R, Ribeiro G, Oliveira V. Impact of solid waste treatment from spray dryer absorber on the levelized cost of energy of a coal-fired power plant. *Journal of Cleaner Production*. 2017; n. 164: 1623-1634.
- 11 LHOIST Group. [acesso em: 25 de julho de 2017]. Disponível em: [http://www.lhoist.com/pt\\_br/market-segment/tratamento-de-gases-de-combust%C3%A3o#1156](http://www.lhoist.com/pt_br/market-segment/tratamento-de-gases-de-combust%C3%A3o#1156).
- 12 Buecker B. O & M Feature: FGD Gypsum Issues. *Power Engineering*. [acesso em: 06 de junho de 2018]. Disponível em: <https://www.power-eng.com/articles/print/volume-111/issue-11/features/o-amp-m-feature-fgd-gypsum-issues.html>.
- 13 Botkin DB, Keller EA. *Ciência ambiental - Terra um planeta vivo*. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- 14 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6459: Solo – Determinação do limite de liquidez. São Paulo: ABNT, 2016.
- 15 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7180: Solo – Determinação do limite de plasticidade. São Paulo: ABNT, 2016.
- 16 Amaral MC, Siqueira FB, Destefani AZ, Holanda JNF. Soil-cement bricks incorporated with eggshell waste. *Waste and Resource Management*. 2016; v. 166: 137-141.