

AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DAS MISTURAS DE CARVÃO GAÚCHO E COQUE DE PETRÓLEO PARA INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS¹

*Juliana Gonçalves Pohlmann²
Maria Luísa Formoso Ghiggi³
Eduardo Osório⁴
Antônio Cezar Faria Vilela⁵*

RESUMO

O carvão do Faxinal minerado no Rio Grande do Sul possui um baixo grau de carbonificação, o que proporciona a esse carvão uma alta reatividade. Esta alta reatividade torna possível a sua utilização na injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do alto-forno (PCI). No entanto, o elevado teor de cinzas é um fator que limita o uso do carvão gaúcho para esse fim. Há uma busca de novas alternativas de carvões e materiais carbonosos para utilização na injeção em altos-fornos. O coque de petróleo estudado nesse trabalho apresentou baixa reatividade, baixo teor de cinzas, alto poder calorífico e baixo teor de enxofre. Misturas de carvão e coque de petróleo foram feitas a fim de associar as propriedades químicas e avaliar o seu comportamento nos ensaios de reatividade ao CO₂. A reatividade foi avaliada em termobalança. Misturas com teor de carvão gaúcho abaixo de 50% apresentaram teor adequado de cinzas e enxofre para utilização no alto-forno bem como um aumento no poder calorífico comparado ao carvão individual. Com relação à reatividade das misturas, foi verificado que quanto maior o teor de carvão gaúcho, mais rápida se deu a conversão da matéria carbonosa.

Palavras-chave: injeção de carvão pulverizado, reatividade, coque de petróleo

¹Contribuição técnica ao 6º Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - ENEMET, Rio de Janeiro, RJ, 26/07/2006

²Graduanda em Engenharia Metalúrgica pela UFRGS, Bolsista de Iniciação Científica do Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

³Engenheiro Metalúrgico, Pesquisadora do Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

⁴Engenheiro Metalúrgico, Prof. Doutor do Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

⁵Prof. Dr.-Ing, Coordenador do Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

1. INTRODUÇÃO

A injeção de carvão pulverizado nos altos-fornos (PCI) é um meio de diminuir a quantidade de coque e baixar os custos da produção de ferro-gusa. Esse processo utiliza carvões sem propriedades coqueificantes para gerar energia e gases redutores no alto-forno. Além disso, a injeção de carvão pulverizado possibilita o uso de uma grande variedade de carvões, visto que as propriedades exigidas são muito flexíveis dentro de limites adequados.

Atualmente todo o carvão empregado na siderurgia (para coqueificação e injeção no alto-forno) é importado de vários países tais como Austrália, Canadá, Venezuela, etc. Este fato faz com que novas alternativas de carvões e materiais carbonosos sejam buscadas para injeção.

O coque de petróleo é obtido nas refinarias a partir do craqueamento e carbonização de óleos residuais presentes no petróleo. Ele tem se mostrado um insumo industrial em potencial para uso em PCI, pois possui baixíssimo teor de cinzas e alto teor de carbono, logo, pode atuar como corretivo das misturas de carvões, pois permite o emprego de carvões que possuem alto teor de cinzas, como o carvão gaúcho. A utilização do coque de petróleo, por sua vez, tem sido limitada pelo seu alto teor de enxofre.

O carvão gaúcho da mina de Faxinal é um carvão de baixo *rank*, muito reativo¹, porém seu baixo teor de carbono e, principalmente, seu alto teor de cinzas são fatores limitantes para o processo de alto-forno. Estudos anteriores comprovaram a potencialidade do uso do carvão da mina de Faxinal quando misturado a carvões importados de mais alto rank e baixo teor de cinzas².

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de reatividade ao CO₂ de misturas do carvão Faxinal com o coque de petróleo através da técnica de análise termogravimétrica (TGA), tendo em vista seu emprego no processo do alto-forno.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matérias-primas

Foram estudados um carvão gaúcho da mina de Faxinal e coque de petróleo, denominados como F e CP respectivamente. O coque de petróleo foi misturado com o carvão em proporções mássicas de 25%-75%, 50%-50% e de 75%-25% a fim de verificar as propriedades das misturas. As amostras foram caracterizadas e submetidas a ensaios de reatividade ao CO₂.

2.2. Preparação das amostras

As amostras foram recebidas e quarteadas. Posteriormente foram moídas (inicialmente num moinho de impacto e após num gral) a uma granulometria 100% passante em 200 mesh (< 75 µm) para as análises termogravimétricas e 100% passante em 60 mesh (< 250 µm) para os testes de caracterização.

2.3. Caracterização Química

2.3.1. Análise Imediata – Consiste na determinação dos teores de umidade (NBR 8293), cinzas (NBR 8289), matéria volátil (NBR 8290) e carbono fixo (por diferença), sendo os resultados expressos normalmente em base seca.

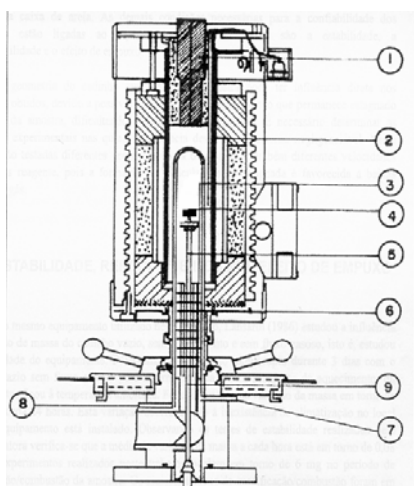
2.3.2. Enxofre total - Combustão da amostra com detecção por infravermelho utilizando instrumental da LECO Corporation, modelo SC – 132.

2.3.3. Poder Calorífico - O poder calorífico indica o calor liberado pela combustão de uma substância (ABNT NBR 8628/1993).

2.4. Testes de reatividade ao CO₂

2.4.1. Equipamento

Os testes foram realizados em termobalança fabricada pela NETZSCH, modelo STA-409. Esse equipamento nos permite estudar reações gás-sólido em que o acompanhamento da reação se dá através da variação de peso do sólido (o que caracteriza uma análise termogravimétrica). O reator é um forno com resistência de carbetto de silício e a entrada para gases se dá na parte superior e a saída dos gases na parte inferior. No interior do forno, o cadinho de alumina tipo prato para a amostra é sustentado por um termopar Pt-PtRh10%, protegido por um tubo de alumina. O termopar possui em seu envoltório anéis protetores de radiação e está conectado ao braço da balança analítica, o que permite registrar durante o teste, as variações de massa da amostra em função da temperatura no interior da câmara de reação e em função do tempo. Um esquema do equipamento é mostrado na figura 1.



1-Tampão móvel, 2-Resistência de aquecimento, 3-Parte interna móvel, 4-Cadinho prato, 5-Termopar, 6-Anéis protetores de radiação, 7-Entrada de gases para a balança analítica, 8-Saída dos gases da câmara de reação, 9-Ponto de possível troca gasosa entre a câmara de reação e a balança analítica.

Figura 1: esquema de uma termobalança.

Neste equipamento é possível modificar entre outras variáveis, taxa de aquecimento, tipo e quantidade de gás reagente e temperatura de ensaio. Um computador ligado ao equipamento permite através de um software a programação das variáveis e o registro do teste.

2.4.2. Procedimento Experimental

Esse teste envolve duas etapas:

- 1ª etapa (PIRÓLISE) - uma amostra de 30 mg de carvão e com granulometria abaixo de 75 μm é colocada sobre o cadinho e aquecida até 1050°C a uma taxa de aquecimento de 30°C/min e sob um fluxo de N₂ de 50 ml/min para perda de umidade e liberação dos voláteis do carvão. Essa etapa termina quando se atinge a estabilização da massa nessa temperatura.
- 2ª etapa (REATIVIDADE) – Ocorre na isoterma de 1050°C com o produto da primeira etapa do ensaio, denominado char. Troca-se o gás inerte pelo gás reagente, CO₂, a um fluxo de 50 ml/min até atingir novamente a estabilização da perda de massa.

Para cada amostra foram feitos dois ensaios.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise imediata, de enxofre e poder calorífico

Os resultados encontrados são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Teor de matéria volátil, carbono fixo e cinzas para as amostras.

	MV _{bs} %	Cz _{bs} %	Cfix _{bs} %
100% F	33,02	15,70	51,28
75% F + 25% CP	27,36	11,58	61,06
50% F + 50% CP	21,59	7,57	70,84
25% F + 75% CP	16,36	3,71	79,93
100% CP	11,65	0,10	88,25

Conforme a tabela 1, o teor de cinzas do coque de petróleo é 0,1%. Isso é positivo, pois no alto-forno esse teor é limitado a 10%, pois a cinza do carvão gera mais escória, o que acarreta maior consumo de combustível. Logo, quanto maior a quantidade de coque de petróleo na mistura, menor o teor de cinzas.

O teor de matéria volátil é um indicativo do rank do carvão. Quanto maior o teor de matéria volátil, mais baixo o rank. Sabe-se também que, em geral, quanto maior o teor de matéria volátil, mais reativo é o carvão.

Tabela 2: Teor de enxofre e poder calorífico para as amostras.

	S %	Poder calorífico (kcal/kg)
100% F	0,81	6800
100% CP	0,88	8705

Conforme a tabela 2, o teor de enxofre de ambas amostras é aceitável para utilização no alto-forno pois está abaixo de 1%. O poder calorífico do coque de petróleo é alto (8705) comparado ao do carvão (6800).

3.2. Reatividade ao CO₂

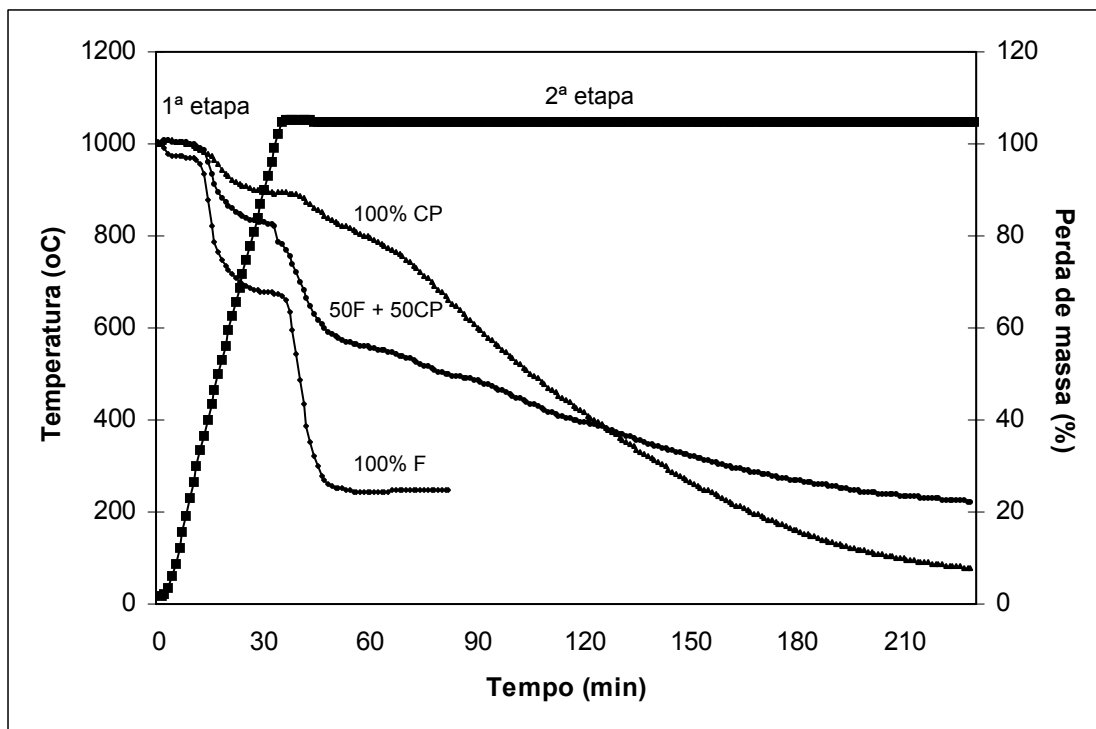
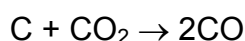


Figura 2: Curva de perda de massa obtida nos ensaios de reatividade.

Conforme a figura 2, na etapa de gaseificação (2), com injeção do gás oxidante (CO₂), ocorre a perda de massa devido ao consumo de carbono presente na amostra referente à reação de Boudouard:



A partir da etapa de gaseificação calculou-se a conversão para um determinado tempo. A conversão é uma maneira de se representar a reatividade do carvão e é dada por:

$$X = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_c)}$$

onde, m_0 é a massa quando inicia o consumo de carbono fixo ao CO₂, m é a massa em um determinado tempo de reação e m_c é a massa das cinzas.

Através dos resultados obtidos nesse teste, também se calculou a taxa de reação, a qual descreve a reatividade da amostra. Esta é calculada a partir da tangente da curva que representa o melhor ajuste linear entre os pontos da perda de massa, ocorrida na isoterma de 1050°C, em função do tempo. Essa taxa mede o consumo de reagente em função do tempo de reação e é determinada através da equação:

$$r = 1/w * dw/dt$$

onde, r é a taxa de reação e w é a massa, no instante de tempo t.

De acordo com a figura 2, as curvas termogravimétricas obtidas para as amostras individuais e para a mistura 50-50, mostram um comportamento diferenciado, apresentando perdas de massa distintas nas etapas de pirólise e gaseificação, indicando diferentes teores de material volátil e cinza. A figura 3 apresenta os dados obtidos a partir destas curvas.

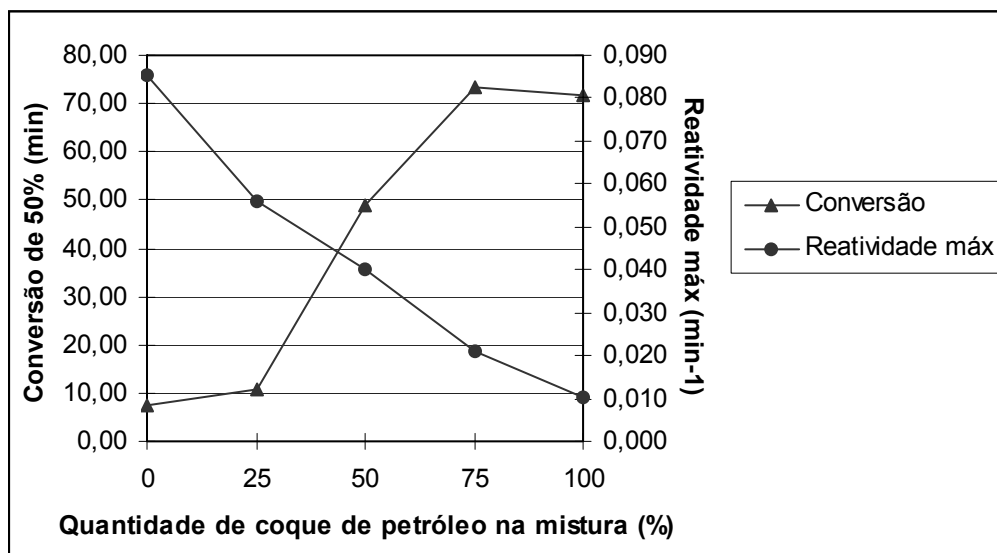


Figura 3: tempo em que ocorre 50% da conversão da matéria carbonosa e taxa máxima de reação para as amostras individuais e para as misturas

De acordo com a figura 3, comparado ao carvão, o coque de petróleo apresentou uma baixa reatividade. O tempo em que a amostra 100% CP levou para converter 50% da matéria carbonosa foi aproximadamente 10 vezes maior do que o tempo que a amostra de 100% F (0% CP) levou para reagir. A taxa máxima de reação do coque de petróleo também foi menor.

As misturas apresentaram valores de tempo de conversão e de taxa máxima intermediários aos valores das amostras individuais. Houve uma tendência de que quanto mais alto o rank da mistura, menor a reatividade máxima e maior o tempo de conversão da matéria prima.

3. CONCLUSÕES

A partir da análise imediata verificou-se que as misturas com teor de coque de petróleo maior que 50% podem ser utilizadas no alto-forno, pois apresentam teor de cinzas menor que 10%.

O alto poder calorífico do coque de petróleo comparado ao carvão é um ponto positivo à sua utilização no alto-forno.

A reatividade do coque de petróleo foi muito baixa, logo, quanto maior o teor de coque de petróleo na mistura, maior o tempo de conversão. Esta baixa reatividade poderá ser prejudicial ao alto-forno e faz com que a utilização de

um teor acima de 50% de coque de petróleo em misturas para PCI não seja apropriada.

Após relacionar os resultados individuais concluímos que misturas com teor de coque de petróleo entre 25 e 50% devem ainda ser estudadas, a fim de obter uma mistura com teor de cinzas abaixo de 10% e alta reatividade.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio do CNPq e USIMINAS.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OSÓRIO, E., GOMES, M. L. I., VILELA, A. C. F., KALKREUTH, W., BORREGO, A. G., ALVAREZ, D. Evaluation of combustion and properties of south brazilian coal and high rank coals for use in PCI. 2nd International Meeting on Ironmaking, Vitória, 2004. Anais ABM, v. 1, p. 169-179.

2. GOMES, M. L. I., OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F. Estudos preliminares da viabilidade técnica da utilização de carvões gaúchos para PCI. Seminário de Redução de Minério de Ferro, Vitória, 2002. Anais ABM, p. 209-217.

EVALUATION OF REACTIVITY OF MIXTURES OF SOUTH BRAZILIAN COAL AND PETROLEUM COKE FOR USE IN BLAST FURNACE INJECTION¹

*Juliana Gonçalves Pohlmann²
Maria Luísa Formoso Ghigg³
Eduardo Osório⁴
Antônio Cezar Faria Vilela⁵*

ABSTRACT

Faxinal Coal mined in South of Brazil has a low rank and high reactivity. This high reactivity becomes possible the use of this coal in pulverized coal injection (PCI) into the blast furnace (BF) tuyeres. However, high ash content in this coal is a restriction to its use into the BF. Different fuels have been investigated to inject in BF tuyeres. Petroleum coke is one of these materials. The aim of this work is to investigate blends of coal and petroleum coke in order to associate chemical properties and evaluate their behavior in CO₂ reactivity tests. The reactivity was evaluated by thermogravimetry analysis (TGA). Blends with South Brazilian coal content less than 50% shown suitable ash and sulfur content as well as an increase in the heating power when compared with individual coal. Concern the reactivity, it was observed that with the South Brazilian coal content increase, faster was the carbon material conversion.

Keywords : pulverized coal injection, reactivity, petroleum coke

¹Technical contribution to the 6^o Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - ENEMET, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 26/07/2006

²Student of Metallurgical Engineering at UFRGS, Scholarship holder of the Laboratório de Siderurgia - LASID/Centro de Tecnologia/UFRGS

³Metallurgical Engeneer of the Laboratório de Siderurgia - LASID/Centro de Tecnologia/UFRGS

³Metallurgical Engeneer, Doctor of the Laboratório de Siderurgia - LASID/Centro de Tecnologia/

⁴Prof. Dr.-Ing, Coordinator of the Laboratório de Siderurgia - LASID/Centro de Tecnologia/UFRGS