



CARVÃO VEGETAL COMO ADITIVO PARA COQUEIFICAÇÃO: ESTUDO DA REATIVIDADE AO CO₂*

Bruno Deves Flores¹
Ismael Vemdrume Flores¹
Daniel Rigon Orellana²
Juliana Gonçalves Pohlmann¹
Cláudia Teixeira Barbieri¹
Victor Zymla³
Eduardo Osório⁴
Antônio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da adição de carvão vegetal e do seu tamanho de partícula na reatividade do coque. Para isso, um carvão vegetal de eucalipto foi adicionado a um carvão médio volátil americano em três teores (3%, 5% e 8%) e em duas faixas granulométricas distintas (abaixo de 1 mm e entre 3 mm e 4 mm). O carvão individual e as misturas de carvão/carvão vegetal foram carbonizados em um forno de escala laboratorial (1 kg). A reatividade dos coques produzidos e do coque de referência foi avaliada e comparada usando análise termogravimétrica. Também foram realizadas análises morfológicas através de microscópio óptico e eletrônico, usando amostras antes e após os ensaios termogravimétricos. Baseado nos resultados, a influência da introdução de carvão vegetal na reatividade do coque foi analisada e discutida neste trabalho.

Palavras-chave: Biomassa; Carvão Vegetal; Coque; Coqueificação.

CHARCOAL AS AN ADDITIVE TO COKEMAKING: CO₂ REACTIVITY STUDY

Abstract

The present work aimed to investigate the influence of charcoal addition and its particle size on metallurgical coke reactivity. Thus, an eucalyptus charcoal was added to a prime American medium volatile coking coal in three levels (3%, 5% and 8%) and in two different particle size range (below 1 mm and between 3 mm and 4 mm). Charges of the individual coal and coal/charcoal blends were carbonized in a laboratorial scale coke oven (1 kg). The reactivity of the produced bio-cokes and reference coke were examined and compared using thermal gravimetric analysis. It was also carried out morphological analysis via optical and electronic microscopy using samples from before and after thermal gravimetric experiments. Based on the findings the influence of introduction of charcoal on coke reactivity was analyzed and discussed throughout this work.

Keywords: Biomass; Charcoal; Coke; Cokemaking.

¹ Doutorando do PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Mestrando do PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Dr., Professor, Laboratoire Génies des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris, Paris, França.

⁴ Dr., Professor, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁵ Dr-Ing., Professor, Coordenador do Laboratório de Siderurgia (LaSid), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

A utilização de biomassa como combustível para a geração de energia em diversos setores industriais tem ganho cada vez mais destaque no mundo. Esse interesse baseia-se no fato da biomassa ser uma fonte energética renovável, neutra em emissões de CO₂, e com potencial de gerar ganhos ambientais e econômicos. Segundo a *International Energy Agency* [1], o Brasil é o maior produtor de energia a partir de biomassa no mundo, produzindo 27,5% de sua geração de energia primária a partir de madeira e cana de açúcar em 2012 [2].

O Brasil é um dos únicos países do mundo que realizam produção de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal. Como líder mundial na produção de ferro a partir dessa rota [3], em 2010 foram produzidas 6,7 Mt de ferro-gusa a partir de altos-fornos a carvão vegetal (22% da produção brasileira de ferro primário) [4].

Embora o Brasil seja referência mundial no uso de biomassa na siderurgia, em torno de 70% de sua produção de aço bruto provê majoritariamente de altos-fornos a coque [5]. Segundo Aryama et al. [6] e Chunbao et al. [7] entre 60 e 70% das emissões de CO₂ de usinas siderúrgicas a coque são geradas na etapa de redução. A introdução de biomassas como substitutos parciais no PCI e como aditivo para produção de coque são métodos conhecidos para a mitigação de CO₂ do processo [8].

Além das questões ambientais, a utilização de carvões coqueificáveis tem forte impacto econômico no setor siderúrgico, uma vez que eles são as matérias-primas mais onerosas dentro da cadeia produtiva do aço [9]. Este problema se torna ainda mais relevante em países como o Brasil, que são totalmente dependes da importação de carvões para uso siderúrgico. Esse cenário econômico continuamente desperta o interesse do meio acadêmico e da indústria para a introdução de aditivos carbonosos em misturas para coqueificação, como possíveis fontes de substituição parcial para carvões coqueificáveis. Nos últimos anos uma vasta quantidade de materiais foi estudada para uso em coque, como exemplos, pode-se citar adições de alcatrão [10,11], plástico [12,13], e principalmente coque de petróleo [14,15]. Recentemente vem também crescendo o interesse pela adição de biomassa e seus derivados como forma de substituir parcialmente carvões fósseis na produção de coque [16]. Em especial, países como o Brasil, o qual possui uma vasta produção de biomassa, a substituição parcial de carvões coqueificáveis pode trazer benefícios econômicos e ambientais.

De forma geral, os estudos realizados com a introdução de biomassa em misturas de carvões para coqueificação apontam para o aumento da reatividade do coque ao CO₂ e a diminuição da temperatura de início de reação, resultado de uma série de fatores [17,18]. MacPhee et al. [17] e Ng et al. [18] observaram que a reatividade mais elevada dos biocoques (coques com adição de biomassa) está correlacionada à presença de elementos catalisadores da reação *Boudouard*, oriundos da matéria mineral encontrada na biomassa. Díez e Borrego [19] apontam ainda que o uso de biomassa introduz no coque uma maior quantidade de partículas isotrópicas, com elevada microporosidade, fatores esses que podem contribuir para o aumento da reatividade ao CO₂ do coque.

Dessa forma, o presente trabalho visa contribuir com a literatura a respeito da aplicação e uso de biomassa em misturas para coque, com foco especial nas variações de reatividade do coque devido à adição de carvão vegetal.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias-Primas

Um carvão médio volátil (21% bs) com boas propriedades coqueificantes, e tipicamente utilizado para a fabricação de coque em usinas siderúrgicas, foi utilizado como base para misturas com carvão vegetal. A Tabela 1 apresenta as principais características químicas e reológicas do carvão coqueificável A e do carvão vegetal (CV) utilizado. O carvão vegetal utilizada no estudo é oriundo do estado de Minas Gerais, constitui-se de finos gerados durante o processo de adequação granulométrica do carvão vegetal, os quais são chamados de moinha. Essa moinha trata-se, portanto, de um resíduo e é utilizada para diversas aplicações industriais.

Tabela 1. Composição química do carvão coqueificável CM e do carvão vegetal, reológicas do carvão utilizado no estudo.

		Unidade	Carvão Coqueificável (A)	Carvão Vegetal (CV)
Análise Imediata	Matéria Volátil		21,0	24,2
	Cinza	(% bs)	9,2	4,5
	Carbono Fixo		69,8	71,3
Análise Elementar	S		0,71	0,04
	C		88,9	80,7
	H	(% bsic)	5,4	3,3
	N		2,6	0,7
	O		2,0	15,3
Química das Cinzas	SiO ₂		50,07	52,50
	Al ₂ O ₃		31,27	23,70
	Fe ₂ O ₃		7,29	8,02
	CaO		2,47	4,97
	K ₂ O	(%)	2,71	1,32
	Na ₂ O		0,57	0,68
	TiO ₂		1,70	0,92
	MgO		0,94	1,26
P ₂ O ₅		1,04	0,24	
SO ₃		1,75	2,73	
Fluidez Gieseler		ddpm	944	-
Índice de Inchamento Livre (FSI)			7	-

bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinza; ddpm = dial division per minute.

2.2 Composição das Misturas de Carvões e Ensaio de Carbonização

Foram elaboradas misturas entre o carvão coqueificável A e o carvão vegetal, o qual foi adicionado em proporções de 3, 5 e 8% em massa. O carvão vegetal adicionado foi separado em duas faixas granulométricas distintas: menor que 1 mm, denominado CV fino, e entre 3 e 4 mm, denominado CV grosso. Dessa forma, foram realizados ensaios de carbonização com o carvão coqueificável A individualmente, e seis misturas (duas granulometrias e três percentuais de CV).

A carbonização das amostras foi realizada em um forno de escala laboratorial (Figura 1), com cargas de 1 kg de carvão, com densidade de 800 kg/m³ [20]. A carga foi introduzida no forno pré-aquecido a 500°C e aquecida a uma taxa de

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



aquecimento de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até o centro da carga atingir 1000°C , permanecendo nessa temperatura por 1 hora. Após o término do ensaio o coque foi removido da retorta e resfriado com água.

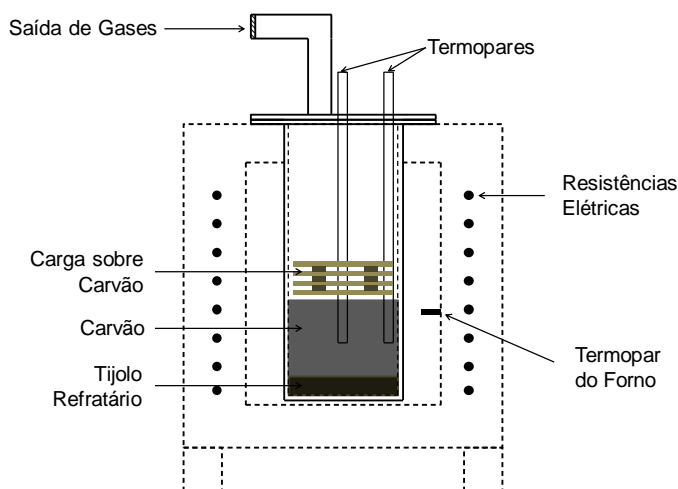


Figura 1. Esquema do forno e retorta utilizados para os ensaios de coqueificação.

Os coques produzidos foram identificados como: CA (coque individual produzido com carvão A), CCVF-3,5,8 (coques com adição de CV fino) e CCVG-3,5,8 (coques com adição de CV grosso), onde os números indicam o percentual correspondentes de carvão vegetal nas misturas.

2.3 Caracterização do Coque

Ensaio de reatividade ao CO_2

Os coques foram caracterizados quanto à reatividade ao CO_2 (gaseificação) em um analisador termogravimétrico (NETZSCH, modelo STA 409 PC Luxx, Figura 2). Foram realizados dois tipos de ensaios termogravimétricos: isotérmicos e não isotérmicos, utilizando-se amostras de coque no formato de cubos com arestas de $10 \pm 0,1$ mm.

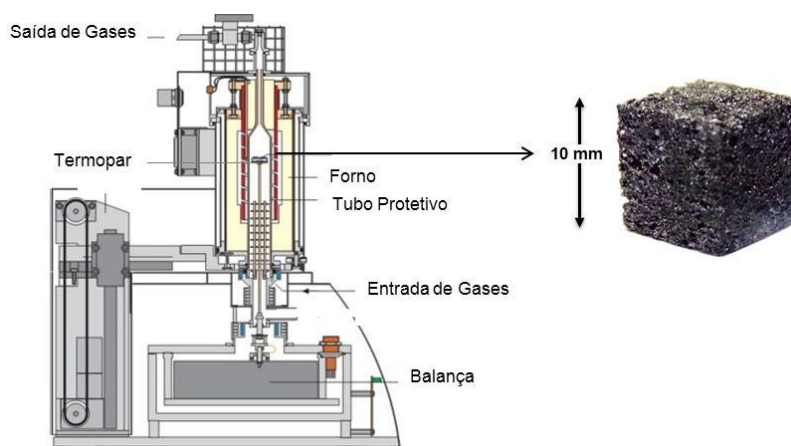


Figura 2. Analisador termogravimétrico e amostra de coque utilizada para os ensaios de reatividade.

Os ensaios isotérmicos visaram comparar a reatividade a 1000°C dos diferentes coques gerados e foram divididos em duas etapas. A primeira etapa de aquecimento da amostra a partir da temperatura ambiente até 1000°C , com taxa de aquecimento

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



de 30°C min⁻¹, em atmosfera inerte de N₂ (150 mL min⁻¹). Essa etapa foi seguida por um período isotérmico de 10 minutos, ainda em atmosfera inerte para a estabilização térmica do sistema, bem como para garantir a total desvolatilização dos coques. A seguir, na segunda etapa, o gás inerte foi substituído pelo gás reagente (CO₂) à mesma vazão e a temperatura de 1000°C mantida por 180 minutos.

Os ensaios não isotérmicos visaram avaliar a influência da adição de carvão vegetal sobre a temperatura de início de gaseificação dos coques. Esses ensaios foram feitos nos coques com adição de 3 e 8% de carvão vegetal e também foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa, os coques foram submetidos a aquecimento até 1000°C, para sua total desvolatilização, seguido pela redução da temperatura do forno até 700°C em atmosfera inerte (N₂ a 150 mL min⁻¹). A segunda etapa foi iniciada com a substituição do gás inerte por CO₂ à mesma vazão, e a temperatura aumentada de 700 para 1000°C com taxa de 3°C min⁻¹.

A conversão (X) e a taxa relativa de perda de massa (R) dos coques foram calculadas de acordo com a perda de massa apresentada pelas amostras em função do tempo, de acordo com as seguintes equações (Equação 1 e 2):

$$X = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$R = -\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2)$$

onde, m_0 é a massa do coque (em miligramas, isenta de cinzas) no início da gaseificação, m_t é a massa da amostra em um instante de tempo t qualquer (em minutos), e dm/dt é a taxa de perda de massa (em miligramas por minuto). Dessa forma a conversão é expressa em percentagem e a taxa de perda de massa do coque é expressa em min⁻¹.

Foram realizados ensaios isotérmicos com 30mg de carvão vegetal nas granulometrias menor que 1mm e entre 3 e 4 mm nas mesmas condições dos testes isotérmicos descritas para os coques.

- Análise de Microscopia Óptica

De modo a identificar as alterações na estrutura do coque devido à introdução do carvão vegetal, as amostras de coque foram preparadas (cubos de 10 mm, conforme Figura 2) e embutidas em resina epóxi e polidas, de acordo com a norma ASTM D3997. Após essa preparação, as amostras de coque foram examinadas em microscópio óptico de luz polarizada, com magnificação de 500X e imersão em óleo.

- Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Os cubos de coque também foram observados em microscópio eletrônico de varredura (Zeiss EVO 50). Foram analisadas amostras em três diferentes estágios de conversão nos testes de reatividade: antes da gaseificação com CO₂ (t=0), parcialmente reagido (t=20 min) e totalmente reagido (t=180 min).

- Análise de Área Superficial

A área superficial dos poros foi avaliada pelo método isotérmico de adsorção de N₂ a -196°C. Antes dos experimentos de adsorção, as amostras pulverizadas (coques < 75 µm e carvão vegetal nas granulometrias as quais foram adicionadas ao coque) foram aquecidas sob vácuo até 300°C por um período de 20 horas a fim de eliminar a umidade e os voláteis condensados, os quais poderiam impedir a acessibilidade

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



dos gases adsorventes. A teoria de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) foi aplicada nos dados de adsorção com N₂.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Influência da adição de carvão vegetal na reatividade do coque

Os gráficos apresentados nas Figuras 3 a e b mostram as curvas de conversão (linhas sólidas) e taxa de perda de massa (linhas pontilhadas), obtidas nos ensaios isotérmicos das amostras de coque com adição de carvão vegetal nas granulometrias fina e grossa, respectivamente. A Tabela 2 apresenta alguns importantes parâmetros extraídos dos ensaios termogravimétricos.

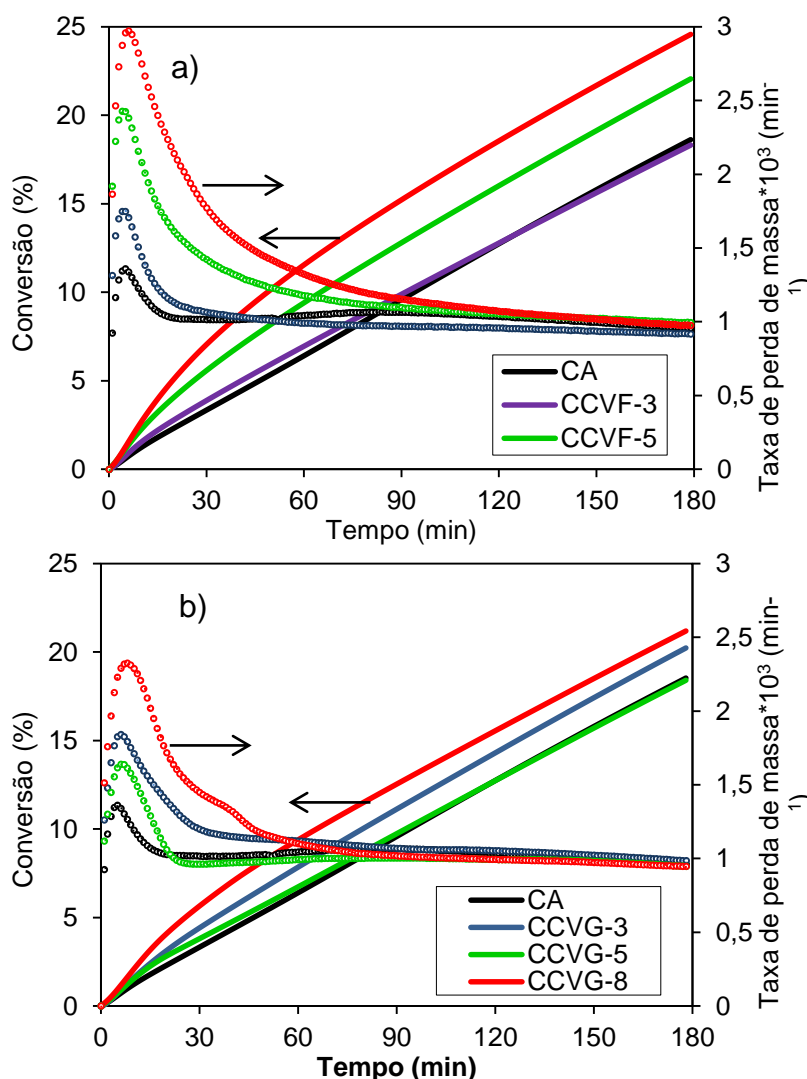


Figura 3. Conversão e taxa de perda de massa ao longo do ensaio termogravimétrico dos coques com: a) adição de CV fino e b) adição de CV grosso.

Tabela 2. Parâmetros extraídos dos ensaios termogravimétricos dos coques

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Unid.	CA	CCVF-3	CCVF-5	CCVF-8	CCVG-3	CCVG-5	CCVG-8
R_{max}	1,4	1,7	2,4	3,0	1,8	1,6	2,3
$R_{20\ min}$	10 ⁻³ (min ⁻¹)	1,0	1,1	1,6	2,1	1,4	1,1
$R_{60\ min}$		1,0	1,0	1,2	1,3	1,1	1,0
$R_{180\ min}$		1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9
$X_{30\ min}$	%	3,3	3,9	5,6	6,9	4,4	3,8
$X_{60\ min}$		6,4	6,9	9,4	11,5	7,8	6,7
$X_{180\ min}$		18,6	18,3	22,1	24,6	20,2	18,4

R_{max} = máxima taxa de perda de massa; $R_{30, 60\ e\ 180\ min}$ = taxa de perda de massa no instante t ; $X_{180\ min}$ = conversão ao final do ensaio; $X_{20\ e\ 60\ min}$ = conversão no instante t .

Observa-se a partir dos gráficos das Figuras 3 a e b, que os perfis de reatividade de todas as amostras de coque apresentam similaridades. No início da gaseificação as taxas de perdas de massa atingiram valores máximos (R_{max} , Tabela 2

Tabela), seguido por uma gradual redução até o ponto onde as taxas de perda de massa se estabilizaram em valores próximos a $R = 10^{-3}\ min^{-1}$ e se mantendo até o término do ensaio (R_{180min}).

O aumento do teor de carvão vegetal no coque (Figuras 3 a e b) tem efeito importante sobre a taxa de perda de massa. Observa-se que ao se aumentar a participação de carvão vegetal fino nas misturas de 0 para 8% (Figura 3a), a taxa de perda de massa máxima (R_{max}) foi praticamente duplicada (Tabela 2

Tabela). Além disso, nota-se que as taxas de perda de massa das amostras com maiores percentuais de carvão vegetal foram mais altas, até atingir o ponto onde a taxa é semelhante para todas as amostras ($R = 10^{-3}\ min^{-1}$). Em relação à conversão obtida ao término do teste de gaseificação ($X_{180\ min}$, Tabela 2

Tabela), essa foi fortemente influenciada pela taxa de reação inicial das amostras. Os coques com maiores teores de carvão vegetal tiveram uma conversão final mais elevada. No entanto, a amostra com adição de 3% de carvão vegetal fino (CCVF-3) apresentou conversão final semelhante ao coque de referência (CA).

Observa-se nas Figuras 3 a e b que de maneira geral, para os mesmos teores de adição de carvão vegetal, os coques produzidos com CV grosso foram menos reativos que os coques produzidos com CV fino, levando a um estreitamento da faixa de variação de reatividade e conversão. Essa tendência pôde ser verificada tanto nas taxas de perda de massa iniciais (

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Rmax e R20 min, Tabela 2), como na conversão obtida no fim do ensaio de gaseificação ($X_{180 \text{ min}}$), a qual está plotada na Figura 4. A tendência verificada nesse estudo está de acordo com o reportado por outros pesquisadores [17], os quais verificaram que a adição de carvão vegetal em faixas granulométricas mais grosseiras tem impacto menor na reatividade do coque. No entanto, para as amostras de coque com 3% de adição de carvão vegetal, a reatividade do coque foi ligeiramente maior para a granulometria grossa, resultando em uma maior conversão final.

A menor reatividade dos coques com carvão vegetal em granulometria mais grosseira é coerente com o resultado dos testes de gaseificação realizados apenas com as amostras de carvão vegetal nas duas granulometrias (Figura 5). O gráfico indica que o consumo de carbono pela reação de Boudouard, na temperatura de 1000°C, se dá de forma mais acelerada para a granulometria fina.

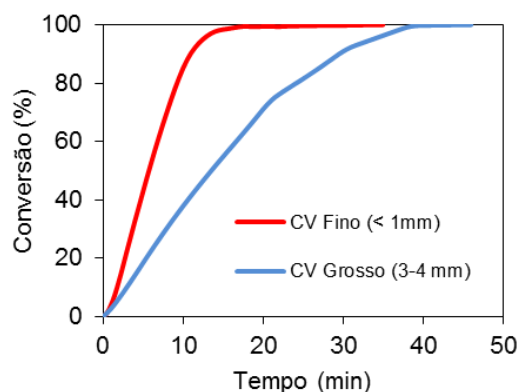


Figura 4. Conversão obtida ao término dos ensaios termogravimétrico dos coques com adição de CV fino (<1 mm) e CV grosso (3-4 mm).

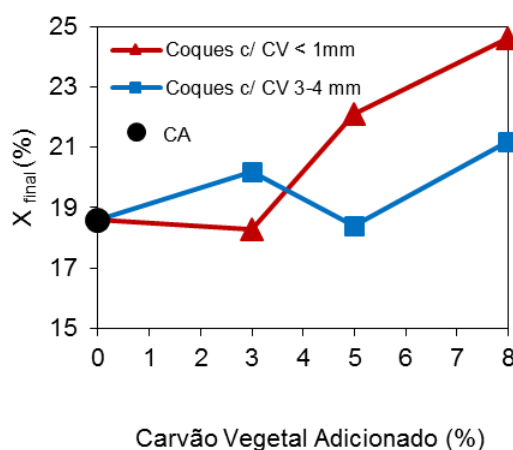


Figura 5. Conversão obtida ao término dos ensaios termogravimétrico dos coques com adição de CV fino (<1 mm) e CV grosso (3-4mm)

De forma geral, em termos de reatividade ao CO_2 , é possível verificar que coques produzidos com a adição de até 3% de carvão vegetal, em ambas as granulometrias, e até 5% para a granulometria grosseira, apresentam comportamento similar ao coque utilizado como referência.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



- Características da estrutura e morfologia dos coques com adição de carvão vegetal

As Figuras 6 a-d mostram as micrografias obtidas em microscópio eletrônico da amostra de coque com adição de 8% de carvão vegetal fino (CCVF-8). Mesmo com um baixo nível de magnificação, como na Figura 6a, é possível verificar a diferença estrutural entre as partículas de carvão vegetal (pontos A e B) e a matriz carbonosa (ponto C). O carvão vegetal, por já ter passado por um tratamento prévio de carbonização com conseqüente organização e estabilização de sua estrutura, comporta-se como um material inerte durante a coqueificação, mantendo sua estrutura celular preservada. Essa estrutura é formada por um grande número de vacúolos típicos da estrutura vegetal, com distribuição e tamanhos relativamente uniformes, conforme pode ser observado nas Figuras 6b e c. Já a matriz carbonosa gerada pelo amolecimento e resolidificação do carvão coqueificável (Figura 6d), apresenta uma estrutura dominada por poros maiores que os vacúolos do carvão vegetal, em sua maioria formados durante o estágio plástico do carvão, devido ao aprisionamento de bolhas de gases.

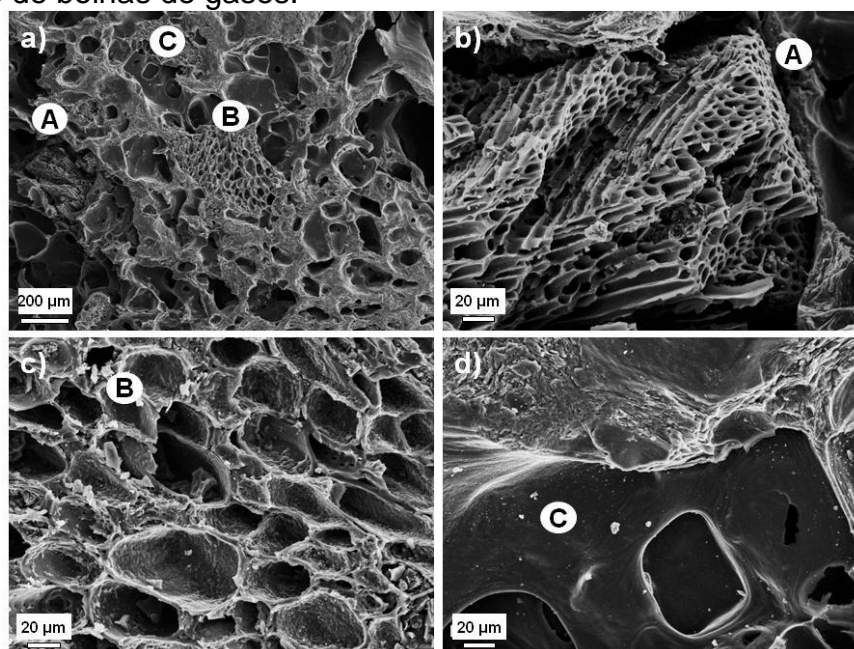


Figura 6. Micrografias do coque com adição de 8% de carvão vegetal fino (CCVF-8).

A reatividade do coque pode ser em parte descrita pela textura óptica do coque. Quando amostras de coque são observadas em microscópio óptico de luz polarizada, é possível fazer uma classificação quanto ao seu grau de anisotropia. A Erro! Fonte de referência não encontrada.⁷ apresenta duas micrografias de uma amostra de coque com adição de carvão vegetal. Observa-se que devido a sua estrutura celular bem preservada é possível distinguir facilmente as partículas de carvão vegetal presentes no coque (CV), do restante da matriz (MA). Essas partículas apresentam características totalmente isotrópicas, enquanto a matriz mostra diferentes graus de anisotropia. Domínios isotrópicos possuem menor organização cristalina do que domínios anisotrópicos, logo apresentam um maior número de sítios ativos, os quais são mais susceptíveis a serem atacadas por gases oxidantes do que estruturas de maior tamanho e ordem estrutural [21]. Logo, a substituição do carvão A pelo carvão vegetal tende a gerar um coque com um maior

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



número de estruturas isotrópicas, as quais são significativamente mais reativas, conforme relatado por diversos autores [19,22,23].

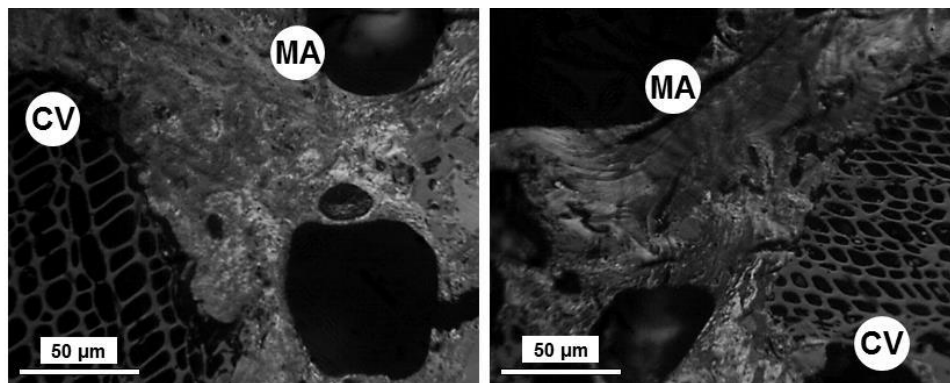


Figura 7. Micrografia obtida em microscópio óptico (500X imersão em óleo) de uma amostra de coque com carvão vegetal.

Além da estrutura observada ao microscópio, da ordem de micrometros, a estrutura da matéria carbonosa da ordem de angstroms tem um papel importante na reatividade devido à alta superfície específica disponível para reação que esta confere ao material. Os resultados da análise de área superficial BET foram plotados em relação ao teor de carvão vegetal adicionado ao coque (Figura 8a). A adição de carvão vegetal na mistura elevou a área superficial BET dos coques resultantes e esta área foi maior quanto maior o teor de carvão vegetal. Além disso, os coques com adição de CV fino apresentaram maior área do que os coques com adição de CV grosso. Sabe-se que a reatividade de materiais carbonosos, tais como o coque, é fortemente influenciada pela área superficial disponível para que ocorra a reação gás-sólido [24,25]. Em geral, os coques com maiores áreas superficiais apresentaram maior reatividade ao CO₂ (Figura 8b).

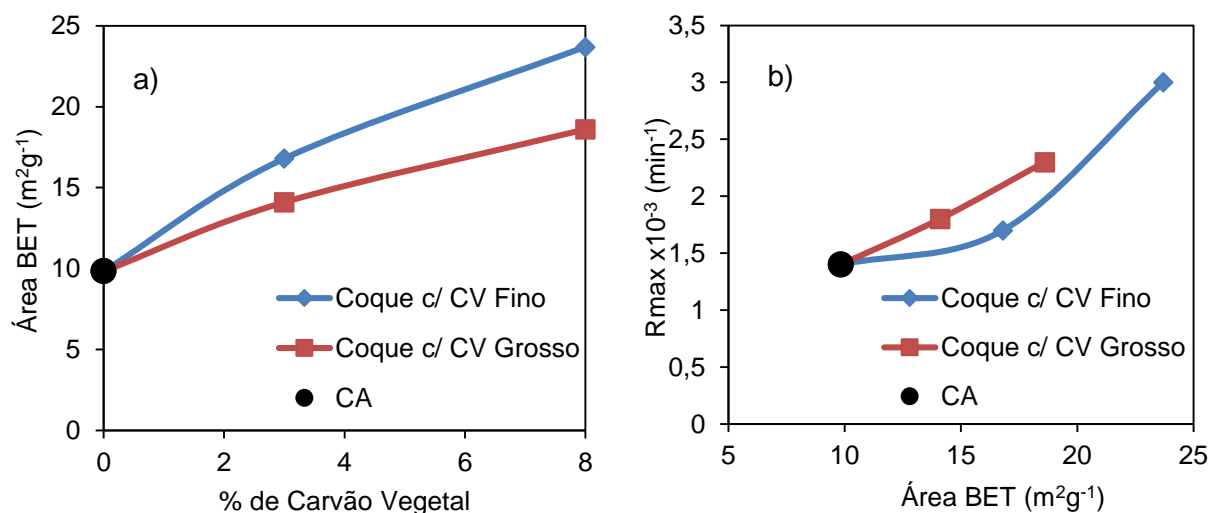


Figura 8. a) Efeito da adição de carvão vegetal na área superficial BET dos coques. b) Efeito da área superficial BET na reatividade máxima ao CO₂ dos coques.

Outro ponto de interesse no estudo da reatividade de coques ao CO₂ é a composição química e mineralógica dos compostos inorgânicos presentes nos carvões. De forma geral, é aceito que óxidos básicos como, Fe₂O₃, CaO, K₂O, Na₂O

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



e MgO, atuam como catalisadores da reação de Boudouard, aumentando a reatividade do coque [26,27]. Geralmente, a cinzas de carvões vegetais produzidos a partir de madeira, como o utilizado nesse estudo, é rica em óxido de cálcio, [17,19]. Segundo alguns pesquisadores [17,19], a presença elevada de cálcio pode ser apontada como uma das principais causas do aumento de reatividade em coques com a adição de carvão vegetal. Na Tabela 1, nota-se que o carvão vegetal estudado é majoritariamente composto por óxidos de silício e alumínio, tal como o carvão coqueificável A. Comparando-se os teores desses óxidos no carvão A e no carvão vegetal (Tabela 1), observa-se que os óxidos de ferro e cálcio são apenas ligeiramente mais altos no carvão vegetal. Esse fato não é surpreendente, uma vez que durante as etapas industriais de produção e processamento do carvão vegetal, este está sujeito a contaminações, o que diminui os percentuais mássicos desses óxidos nas cinzas. No entanto, não é possível descartar possíveis efeitos catalíticos da reação de gaseificação por esses compostos.

- Mudanças morfológicas do coque durante os ensaios de gaseificação

Análises morfológicas via microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas faces de duas amostras de coque (CCVF-8 e CCVG-8), as quais foram submetidas à gaseificação por um período de 20 minutos. Nas Figuras 9 a e b é possível observar uma clara distinção entre a matriz carbonosa gerada pelo carvão coqueificável e as partículas de carvão vegetal incorporadas na matriz. Em ambas as amostras as paredes que formam a matriz do coque têm aspecto liso, e as bordas dos poros estão conservadas, indicando um baixo nível de consumo dessas áreas pela reação de gaseificação com CO₂. Por outro lado, a estrutura celular do carvão vegetal, antes bem preservada (Figura 6b) apresenta-se mais aberta e com grande quantidade de poros nas paredes devido ao consumo pelo CO₂, após 20 minutos de reação. A Figura 9b dá indícios de que houve um coalescimento dos poros nas paredes e é possível observar até mesmo o depósito de cinza (cz – Figura 9b) em determinadas regiões.

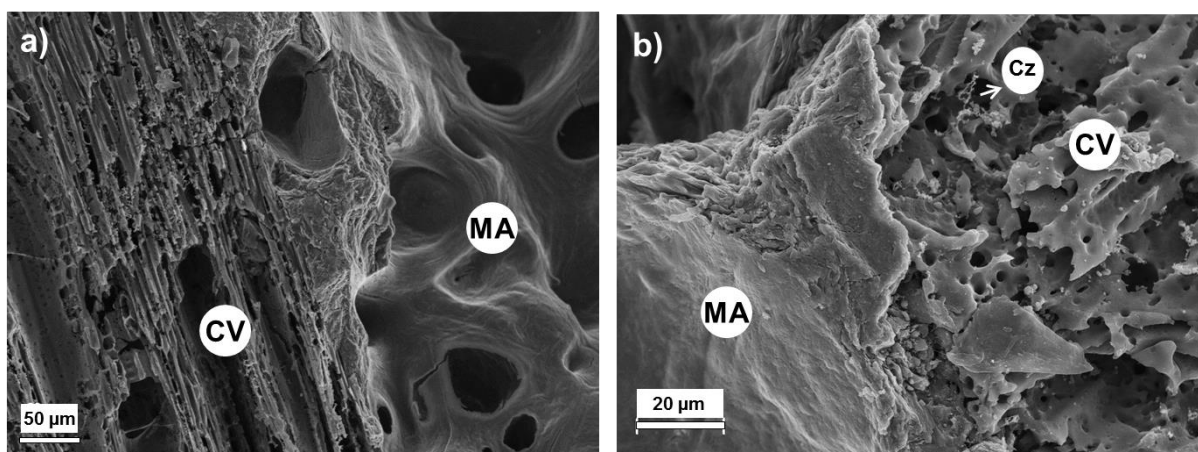


Figura 9. Micrografias das amostras de coque depois de 20 minutos do ensaio de gaseificação em CO₂ a 1000°C. a) CCVG-8; b) CCVF-8.

Realizou-se também o acompanhamento das mudanças morfológicas do coque depois de decorridos 180 minutos do teste de gaseificação a 1000°C. A Figura 10

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



apresenta as macrografias tiradas de uma das faces da amostra CCVG-8, antes (Figura 10a) e após o término do ensaio (Figura 10b). As setas na Figura 8a indicam partículas de carvão vegetal, as quais são identificadas por áreas não fundidas e com coloração levemente mais escura que a matriz carbonosa do coque. Observa-se que após a reação (Figura 10b) essas áreas são identificadas por grandes vazios, nos quais geralmente se observou o depósito de pequenas quantidades de cinza. O comportamento relatado pode ser exemplificado pela observação do ponto A, que mostra uma partícula de carvão vegetal antes (Figura 10a) e após ser submetida à gaseificação (Figura 10b e c).

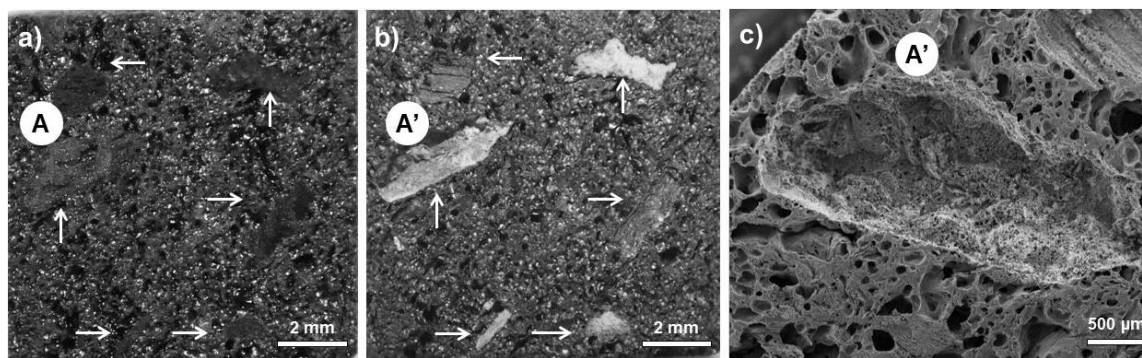
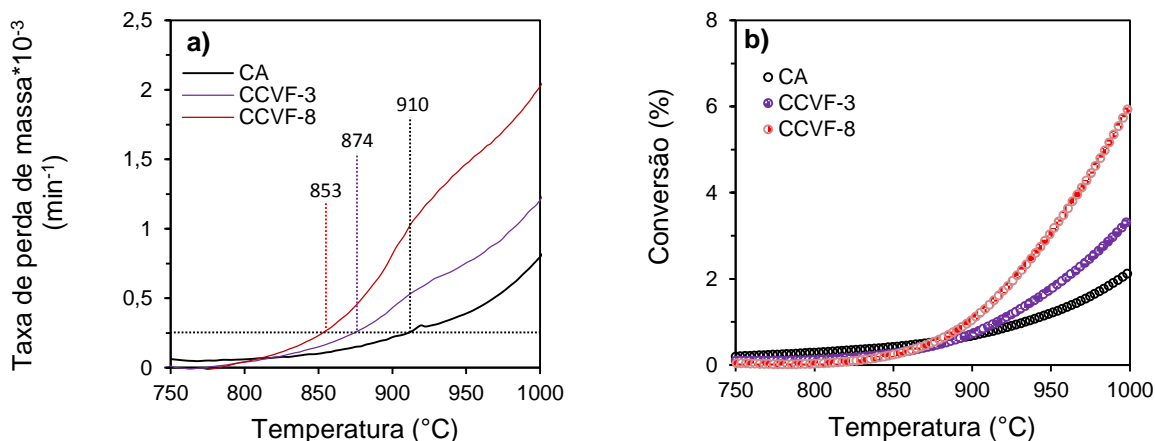


Figura 10. Macrografias e Micrografia de uma amostra de coque (CCVG-8) antes e depois de 180 minutos de ensaio de gaseificação em CO₂ a 1000°C. a) antes do ensaio; b) e c) após ensaio.

As observações morfológicas das Figuras 9 e 10, e o comportamento verificado nas curvas de taxa de perda de massa e conversão (Figura 3 a e b) indicam que possivelmente o carvão vegetal adicionado, em ambas as faixas granulométricas, tenha sido consumido principalmente no início dos ensaios de gaseificação dos coques. A mais alta reatividade do carvão vegetal quando comparado ao coque levou ao consumo preferencial deste pelo CO₂. Portanto, após o carvão vegetal ser completamente consumido, as taxas perda de massa dos coques se tornam praticamente iguais, conforme verificado nas Figuras 3 a e b.

- Influência da adição de carvão vegetal na temperatura de início de reação do coque.

As Figuras 11 a e b e as Figuras 12 a e b apresentam as taxas de perda de massa e a conversão ao longo dos ensaios termogravimétricos não isotérmicos dos coques com adição de carvão vegetal fino e grosso, respectivamente.



* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Figura 11. Influência da adição de carvão vegetal fino na temperatura de início de gaseificação dos coques. a) taxa de perda de massa; b) conversão.

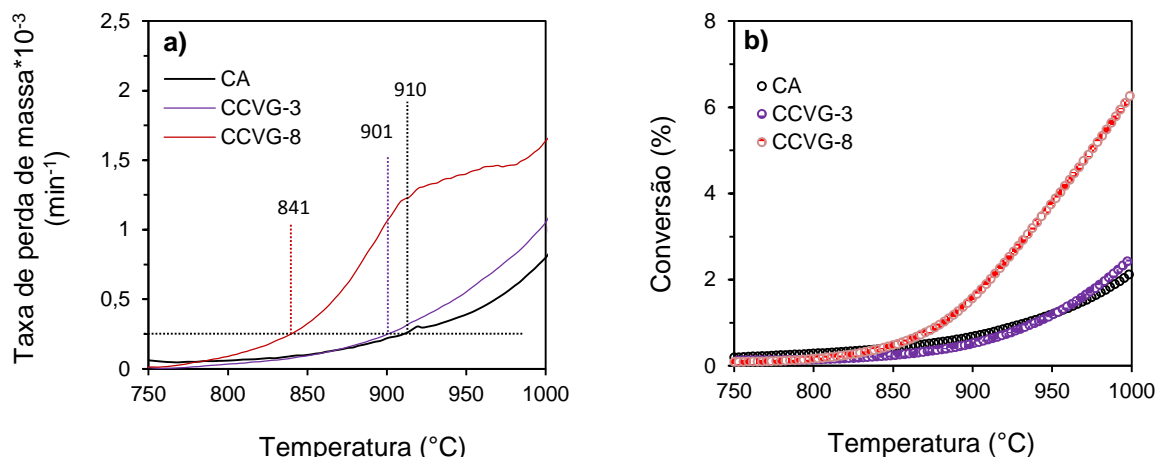


Figura 12. Influência da adição de carvão vegetal grosso na temperatura de início de gaseificação dos coques. a) taxa de perda de massa; b) conversão.

Com o aumento da temperatura, fica claro que os coques com maiores percentuais de carvão vegetal passam a apresentar taxas de perda de massa superiores às do coque referência CA (Figuras 11 e 12). De maneira arbitrária se tomou a taxa de perda de massa igual a $0,25 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (linha pontilhada) como medida comparativa das mudanças na temperatura de início de reação provocadas pela adição de carvão vegetal. O coque referência (CA) atinge a taxa escolhida apenas quando a temperatura é igual a 910°C , já os coques com adição de 3% e 8% de carvão vegetal fino, atingem essa mesma taxa de perda de massa em temperaturas de 874°C e 853°C , respectivamente.

As curvas de taxa de perda de massa para as amostras de coque produzidas com carvão vegetal grosso (Figura 12a) mostraram tendência semelhante à verificada para as amostras de carvão vegetal fino (Figura 11a), onde coques com maiores percentuais de carvão vegetal iniciaram a reação com o CO_2 em temperaturas mais baixas. Os coques com 3 e 8% de carvão vegetal grosso, atingiram a taxa de perda de massa de $0,25 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em temperaturas de 901°C e 841°C , respectivamente. Observa-se que a adição de até 3% de carvão vegetal com granulometria grosseira praticamente não afetou a temperatura de início de reação do coque.

As variações na temperatura de início de reação do coque devido a adição de carvão vegetal, verificadas nesse trabalho (entre 9 e 69°C) são próximas às obtidas em outros estudos [17,19].

O efeito da adição de carvão vegetal na reatividade dos coques foi verificado também nos testes não isotérmicos. Comparando os valores de conversão alcançados ao final dos testes (ao atingir a temperatura final de 1000°C) verifica-se que para o coque CA essa chegou a 2,2%, enquanto que para os coques CCVF-3 e CCVF-8 a conversão foi de 3,4 e 6,1%, respectivamente. A conversão obtida para os coques com carvão vegetal grosseiro, CCVF-3 e CCVF-8, foi de 2,5 e 6,4%, respectivamente.

Portanto, os testes não isotérmicos em termobalança indicaram que além de mais reativos quanto à taxa de reação, a em geral, os coques com adição de carvão vegetal apresentaram uma menor temperatura de início da reação de gaseificação. Apenas não foram verificadas mudanças significativas na temperatura de início de reação para a adição de até 3% de carvão vegetal na granulometria grossa.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



4 CONCLUSÃO

A partir da caracterização da qualidade dos coques gerados com a adição de carvão vegetal, chegou-se às seguintes conclusões:

- De modo geral, a adição de carvão vegetal em misturas com carvão coqueificável, mostrou tendência de elevação da reatividade do coque ao CO₂. No entanto, foi possível verificar que coques produzidos com a adição de até 3% de carvão vegetal, para ambas as granulometrias avaliadas, e até 5% para a granulometria grosseira, apresentaram comportamento similar ao coque utilizado como referência em termos de reatividade ao CO₂;
- A adição de carvão vegetal na mistura elevou a área superficial BET dos coques e este aumento foi maior quanto maior o teor de carvão vegetal adicionado;
- Observou-se que a adição de carvão vegetal com granulometria entre 3 e 4 mm mostrou ter um menor impacto sobre a reatividade do coque, quando comparada a granulometria inferior a 1 mm;
- Verificou-se através de observações morfológicas que as partículas de carvão vegetal tendem a ser consumidas preferencialmente ao restante da matriz carbonosa do coque;
- A adição de carvão vegetal influenciou na temperatura de início da reação de gaseificação do coque. O aumento de carvão vegetal no coque apresentou tendência na redução da temperatura de início de reação. Entretanto, não foram verificadas mudanças significativas na temperatura de início de reação para a adição de até 3% de carvão vegetal na granulometria grossa.

Agradecimentos

Agradecemos ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

REFERÊNCIAS

- 1 Junginder HM, Jonker JGG, Faaij A, Cocchi M, Hektor B, Hess R. Summary, synthesis and conclusions from IEA Bioenergy Task 40 country reports on international bioenergy trade. Utrecht, Netherlands, April, 2011.
- 2 Balanço Energético Nacional - Relatório Final, Ministério de Minas e Energia, 2013. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2013.pdf
- 3 Instituto do Aço Brasil, Relatório de Sustentabilidade 2013, p. 25. Disponível em: http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/relatorio_sustentabilidade_2013v3.pdf
- 4 Scherer SWG, Braga RNO. VI Panel of Pig Iron Production based on Charcoal –Plenary – Brazilian Green Pig Iron Industry. International Congress on the Science and Technology of Ironmaking – ICSTI. Rio de Janeiro, 2012.
- 5 Instituto Aço Brasil. A Indústria do Aço no Brasil. In: Confederação Nacional da Indústria, Brasília, CNI, 2012.
- 6 Ariyama, T.; Murai, R.; Ishii, J.; Sato, M. Reduction of CO₂ Emissions from Integrated Steel Works and Its Subjects for a Future Study. ISIJ International, 2005; 45(10): 1371-1378.

* *Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*



- 7 Chunbao CX, Cang D. A Brief Overview of Low CO₂ Emission Technologies for Iron and Steel Making. *Journal of Iron and Steel Research*. 2010.
- 8 Hanrot F, Delinchant J, Pietruck R, Bürgler T, Babich A, Fernández A. CO₂ Mitigation for Steelmaking Using Charcoal and Plastics Wastes as Reducing Agents and Secondary Raw Materials. In: 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco - Energy Madrid, 12 - 13 Nov., 2009.
- 9 Coelho RJ, Silva OJ, Alves MT, Andrade LA, Assis PS. Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação. 2004; 57:27-32.
- 10 Chatterjee A, Prasad HN. Possibilities of tar addition to coal as a method of improving coke strength. *Fuel*. 1983; 62 (5):591-600.
- 11 Lahaye J, Aubert JP, Buscaihon A. Interaction between a coke and a tar. 2. Limit of tar penetration in coke porosity. *Fuel*. 1977; 56 (2):188-191.
- 12 Nomura S, Kato K. Basic study on separate charge of coal and waste plastic in coke oven chamber. *Fuel*. 2005; 84(4):429-434.
- 13 Melendi S, Díez MA, Alvarez R, Barriocanal C. Relevance of the composition of municipal plastic wastes for metallurgical coke production. *Fuel*. 2011; 90(4):1431-1438.
- 14 Alvarez R, Pis JJ, Díez MA, Barriocanal C, Canga CS, Menéndez JA. A semi-industrial scale study of petroleum coke as an additive in cokemaking. *Fuel Processing Technology*. 1998; 55(2):129-141.
- 15 Barriocanal C, Hanson S, Patrick JW, Walker A. The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke. *Fuel Processing Technology*. 1995; 45(1):1-10.
- 16 Hanrot F, Sert D, Delinchant J, Pietruck R, Bürgler T, Babich A. CO₂ mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials. In: 1st Conference on advances in materials recycling and eco-energy. Recimat09; 2009. paper S05-4.
- 17 MacPhee JA, Gransden JF, Giroux L, Price JT. Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. *Fuel Processing Technology*. 2009;90(1):16-20.
- 18 Ng KW, MacPhee JA, Giroux L, Todoschuk T. Reactivity of Bio-coke with CO₂. *Fuel Processing Technology*. 2011; 92(4):801-804
- 19 Díez MA, Borrego AG. Evaluation of CO₂ reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. *Fuel*. 2013;113:59-68.
- 20 Flores IV. Avaliação da influência do tamanho e distribuição de partículas sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório [Dissertação de Mestrado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2014.
- 21 Walker PL, Rusinko F, Austin LG. Gas reactions of carbon. New York: Academic Press; 1959.
- 22 Chiu YF. Study of coke petrography and factors affecting coke reactivity. *Ironmaking Steelmaking*. 1982; 5:196-199
- 23 Fujita H, Hijiriyama M, Nishida S. Gasification reactivities of optical textures of metallurgical cokes. *Fuel*. 1983;62: 875-879.
- 24 Arenillas, A, Rubiera F, Pevida C, Ania CO, Pis JJ. Relationship Between Structure and Reactivity of Carbonaceous Materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*. 2004; 76: 593-602.
- 25 Dutta, S.; Wen, C. Y, Reactivity of Coal and Char. 1. In *Carbon Dioxide Atmosphere*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1977; 16(1).
- 26 Gill WW, Brown NA, Coin CDA, Mahoney MR. The influence of ash on the weakening of coke. *Ironmaking Conference Proceedings*. 1985; 44:233-238.
- 27 Price JT, Iliffe MJ, Khan MA, Gransden JF. Minerals in coal and high temperature properties of coke. *Ironmaking Conference Proceedings*, 1994; 53:79-87.

* *Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*