

COMBUSTÃO E OXI-COMBUSTÃO DE CARVÕES E EUCALIPTOS TERMICAMENTE TRATADOS COM VISTAS À INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS*

Juliana Gonçalves Pohlmann¹
Antônio Cezar Faria Vilela²
Ángeles Gómez Borrego³
Eduardo Osório⁴

Resumo

A redução das emissões de CO₂ pela substituição parcial de carvões por um combustível renovável como a biomassa é um assunto de crescente interesse na siderurgia. As emissões de CO₂ na etapa de redução podem ser reduzidas pelo uso de biomassa como combustível ou pela queima em condições de oxi-combustão. Este trabalho visa investigar a combustibilidade de eucaliptos termicamente tratados em laboratório em atmosferas convencional (O₂/N₂) e de oxi-combustão (O₂/CO₂), comparando com uma moinha de carvão vegetal e carvões típicos do processo de injeção em altos-fornos (PCI). Os testes de combustibilidade foram conduzidos em um forno de queda livre (DTF) a 1.300°C com diferentes proporções de O₂/N₂ e O₂/CO₂. Os chars do DTF foram caracterizados quanto à aparência ao microscópio, área superficial e reatividade. Os eucaliptos termicamente tratados apresentaram as maiores combustibilidades, seguidos pela moinha e pelos carvões. Os chars das biomassas apresentaram estruturas mais reativas do que os chars dos carvões, e maiores áreas superficiais e reatividades. As poucas diferenças de combustibilidade e reatividade devido à atmosfera de oxi-combustão indicaram que, se aplicada ao alto-forno, esta tecnologia pode não ocasionar efeitos negativos no comportamento de carvões e biomassas.

Palavras-chave: Biomassa; Carvão; Combustão; PCI.

COMBUSTION AND OXICOMBUSTION OF COALS AND THERMALLY TREATED EUCALYPTUS AIMING AT BLAST FURNACE INJECTION

Abstract

Reduction of CO₂ emissions due to partial substitution of coal by a renewable fuel, like woody biomass, is a subject of increasing interest in the ironmaking process. The use of biomass and the oxi-combustion could contribute to mitigate such emissions. This study aims to investigate the combustibility in conventional and oxi-combustion atmospheres of thermally treated eucalyptus, charcoal fines and of two bituminous coals typically used for Pulverized Coal Injection (PCI) in blast furnace. Combustion tests at different O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres were carried out in a Drop Tube Furnace (DTF) at 1,300°C. The characteristics of the chars were evaluated by its reactivity to CO₂ in thermobalance, optical microscopy and adsorption isotherms techniques. The conversion of biomasses in the DTF was greater than those of the coals. The biomass yielded chars with more reactive structures, greater surface areas and reactivities than the coals. The few differences on combustion and reactivity due to oxi-combustion atmosphere indicate that chars formed under such conditions at the same oxygen content would not differ significantly when reacted in the blast furnace stack.

Keywords: Biomass; Coal; Combustion; PCI.

¹ Eng. Metalúrgica, Dr^a., Pós-Doutoranda, Laboratório de Siderurgia (LASID), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

² Eng. Metalúrgico, Dr.-Ing., Professor, Laboratório de Siderurgia (LASID), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Geóloga, Dr^a., Pesquisadora, Instituto Nacional del Carbón (INCAR), Oviedo, Espanha.

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

1 INTRODUÇÃO

A substituição parcial do carvão por um combustível renovável como a biomassa é atrativa no setor siderúrgico, uma vez que a neutralidade da biomassa em relação as emissões de CO₂ pode contribuir com a redução dessas emissões nas usinas [1]. O processo de injeção via ventaneiras dos altos-fornos (*Pulverized Coal Injection – PCI*) é bem estabelecido e flexível à incorporação de biomassa pulverizada em misturas com carvões. A injeção de finos de carvão vegetal, produzidos principalmente a partir de eucalipto, está consolidada nos chamados pequenos altos-fornos no Brasil, mas a injeção de biomassa em misturas com carvão em altos-fornos a coque é um assunto recente [2,3].

A realização de um tratamento térmico com a madeira contribui na adequação de suas características químicas e físicas para um melhor aproveitamento como combustível/redutor no processo de injeção. O tratamento em temperaturas de carbonização (acima de 400°C) é o que se pratica atualmente na produção industrial para um carvão vegetal apropriado ao uso no alto-forno. O tratamento a uma temperatura relativamente inferior à carbonização, no entanto, pode ser uma alternativa para um maior aproveitamento da floresta e menor gasto de energia com a preparação do combustível. Por ser feito a uma temperatura mais baixa que a carbonização, o rendimento em massa será maior, a densidade energética alta e algumas características da madeira, como o baixo teor de cinzas são mantidas [4].

A tecnologia de oxi-combustão consiste na queima do combustível em uma atmosfera livre de N₂. Usualmente, o nitrogênio é substituído por um gás rico em CO₂, o qual é recirculado do próprio processo, contribuindo também para a redução nas emissões de CO₂ no processo. A aplicação da oxi-combustão na siderurgia tem sido estudada por alguns autores através da recirculação do gás de topo do alto-forno [5,6]. Diversos estudos de combustão de carvões em laboratório têm sido feitos comparando as características de chars produzidos em condições convencional (O₂/N₂) e de oxi-combustão (O₂/CO₂) [7]. O estudo da oxi-combustão para biomassas seria um avanço neste assunto.

O objetivo deste trabalho foi estudar a combustibilidade em condições convencionais e de oxi-combustão de eucaliptos tratados termicamente em laboratório, comparando com finos de carvão vegetal utilizados industrialmente e carvões típicos de PCI. Este trabalho faz parte de uma tese de doutorado desenvolvida no Laboratório de Siderurgia da UFRGS [8]. Os testes de combustibilidade foram conduzidos de maneira que os combustíveis passassem por algumas das condições que ocorrem no PCI, como alta taxa de aquecimento e curto tempo de residência. As características dos chars resultantes foram avaliadas em termos de estrutura ao microscópio, área superficial e reatividade ao CO₂, pois o conhecimento de tais propriedades é fundamental para a aplicação de qualquer combustível no processo de injeção no alto-forno.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias-Primas

Os carvões estudados neste trabalho são um colombiano alto volátil betuminoso (CT) e um canadense médio-baixo volátil betuminoso (CR), tipicamente utilizados em PCI. Por fins de comparação, foram escolhidos dois eucaliptos tratados em laboratório em um forno vertical aquecido a 5-10 °Cmin⁻¹ em atmosfera inerte (N₂)

até 330 e 430°C e mantidos nestas temperaturas por 30 min, os quais apresentaram teores de voláteis semelhantes aos teores dos carvões. Moinha de carvão vegetal de eucalipto também foi estudada a fim de comparar uma biomassa obtida em laboratório com um resíduo comumente utilizado na indústria. As amostras foram caracterizadas quanto à análise imediata, elementar e poder calorífico. As amostras foram observadas no microscópio ótico sob luz branca com objetivas de 50x e imersão em óleo e foi medido o poder refletor da vitrinita (para os carvões) e das paredes das biomassas.

2.2 Testes de Combustibilidade (Obtenção dos Chars)

Os testes de combustibilidade foram conduzidos em um forno de queda livre (*Drop Tube Furnace* – DTF) a 1300°C. As amostras pulverizadas (36-80 µm) foram introduzidas no reator a 1 gmin⁻¹ com um fluxo gasoso total de 1200 lh⁻¹. O tempo de residência estimado foi 200 ms. As amostras foram submetidas a condições de combustão convencional (O₂/N₂) e de oxi-combustão (O₂/CO₂) no DTF, com 2,5 e 5% de oxigênio em cada atmosfera para todas as amostras e, para os carvões e a moinha, foram feitas análises também com 10% O₂ em N₂ e CO₂ (Figura 1).

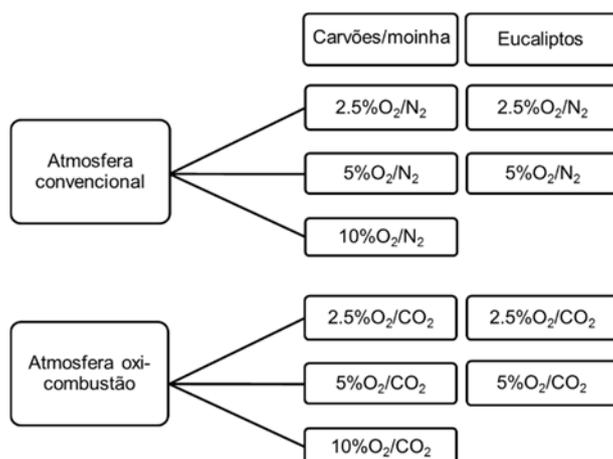


Figura 1. Esquema das atmosferas para obtenção dos chars no DTF.

O *burnout* foi calculado conforme o método “*ash tracer*” na Equação 1, na qual $Cz_{inicial}$ é o teor de cinzas do combustível ao entrar no DTF e o termo Cz_{final} é o teor de cinzas do char que é recolhido após o teste.

$$Burnout (\%) = \left[1 - \left(\frac{Cz_{inicial}}{100 - Cz_{inicial}} \right) \left(\frac{100 - Cz_{final}}{Cz_{final}} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

2.3 Caracterização dos Chars

Para a avaliação da morfologia e estrutura os chars foram embutidos em resina de poliéster e observados em microscópio ótico sob luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ com objetivas de 50x e imersão em óleo.

A área superficial dos poros foi avaliada pelo método isotérmico de adsorção de N₂ a -196°C para análise dos mesoporos e adsorção de CO₂ a 0°C para análise dos microporos. A teoria de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) foi aplicada nos dados de adsorção com N₂ no intervalo de pressões relativas entre 0,05 e 0,3 [9] e a teoria de *Dubinin-Radushkevich* (D-R) aplicada para os dados de adsorção com CO₂ obtidos

abaixo de 0,035 torr [10]. Antes da análise as amostras foram submetidas a vácuo (da ordem de 10^{-6} mmHg) à temperatura de 350°C para eliminação de umidade e impurezas.

A reatividade ao CO₂ dos chars foi avaliada isotermicamente em uma termobalança *Netzsch STA 409 PC Luxx*. As amostras de char (8mg) foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 1000°C a 30°C min⁻¹ em atmosfera inerte (N₂ - 60 ml min⁻¹). Após, a atmosfera foi trocada por CO₂ à mesma vazão, até a estabilização da perda de massa pela gaseificação. A reação com o CO₂ leva à perda de massa devido ao consumo de carbono presente na amostra, referente à reação de *Boudouard* (C_(s) + CO_{2(g)} → 2CO_(g)). A taxa da reação foi calculada conforme a Equação 2:

$$R = 1/w_0 (dw/dt) \quad (2)$$

na qual, w_0 é a massa inicial isenta de cinzas (em miligramas) e dw/dt é a variação da perda de massa no instante de tempo t (em minutos). Foi escolhida a taxa de reação calculada para o momento em que a amostra alcançou 50% de conversão para a comparação dos resultados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das Matérias-Primas

A análise química dos combustíveis está apresentada na Tabela 1. O teor de voláteis em base seca e isenta de cinzas dos carvões CT e CR foi 44,7 e 22,3%, respectivamente, próximos aos valores dos eucaliptos Eu-3 e Eu-4 (43,9 e 25,5%, respectivamente), fazendo com que carvões e eucaliptos termicamente tratados sejam comparáveis entre si.

Tabela 1. Caracterização imediata, elementar e poder calorífico dos eucaliptos termicamente tratados, da moinha e dos carvões

	Mv _{bsic} (%)	MV _{bs} (%)	Cz _{bs} (%)	MV _{bs} (%)	Cfix _{bs} (%)	C _{bs} (%)	H _{bs} (%)	N _{bs} (%)	Stot _{bs} (%)	Odif _{bs} (%)	PCS _{bs} (MJ/kg)
Eu-3	43,9	43,2	1,7	43,2	55,1	70,8	4,5	0,38	0,02	22,6	27,6
Eu-4	25,5	25,0	1,9	25,0	73,1	78,5	3,4	0,46	0,02	15,8	30,2
Mcv	23,4	22,4	4,2	22,4	73,4	78,9	2,7	0,64	0,03	13,4	29,5
CT	44,7	42,0	6,0	42,0	51,9	77,9	5,6	1,79	0,58	8,0	32,7
CR	22,3	20,7	7,3	20,7	72,0	83,0	4,3	1,70	0,20	3,6	33,0

Apesar dos teores de voláteis semelhantes entre os pares CT-Eu-3 e CR-Eu-4, é possível distinguir características químicas marcantes que diferenciam os dois tipos de combustíveis (carvões e biomassas) (Tabela 1). Os eucaliptos tratados termicamente apresentaram teores bastante baixos de cinzas comparados aos carvões, o que é típico de biomassas de madeira e bastante positivo ao uso dessas biomassas no alto-forno. A moinha de carvão vegetal apresentou teor de cinzas superior aos teores dos eucaliptos, por se tratar de um resíduo fino do processamento de carvão vegetal e que é recolhido do chão, agregando consigo terra e argilas. Os mais baixos teores de nitrogênio e enxofre comparado aos carvões, também típicos de biomassas de madeira são outra vantagem para o uso deste tipo de combustível no alto-forno. A problemática do nitrogênio está na formação e liberação para atmosfera de compostos nitrogenados (como NO_x) a temperaturas acima de 1300°C [11], já o enxofre pode ser parcialmente absorvido pelo metal, levando à necessidade de maior uso de dessulfurantes. De qualquer

maneira, ainda que os teores de enxofre dos carvões tenham sido maiores do que das biomassas, estes ainda estão adequados para o uso destes carvões em PCI [12]. Apesar do alto teor de oxigênio, o poder calorífico dos eucaliptos termicamente tratados não foi tão inferior ao poder calorífico dos carvões (27.6-30.2 e 32.7-33.0 MJ kg⁻¹, respectivamente), principalmente no caso da amostra Eu-4.

O carvão CT é um carvão alto volátil betuminoso rico em vitrinita (74%), com quantidades balanceadas de inertinita e liptinita, apresentando também cerca de 2% de contaminantes de alto *rank* e refletância média da vitrinita de 0,58%. A aparência deste carvão ao microscópio ótico apresenta uma matriz de vitrinita com regiões de inertinita e liptinita associadas (Figura 2a). O carvão CR é médio volátil betuminoso rico em inertinita (52%), com menor teor de vitrinita que o carvão CT (48%) e isento de liptinita, com poder refletor da vitrinita de 1,23%. A partícula deste carvão na Figura 2b evidencia a grande quantidade de inertinita e uma pequena faixa de vitrinita de maior *rank* que a vitrinita do carvão CT.

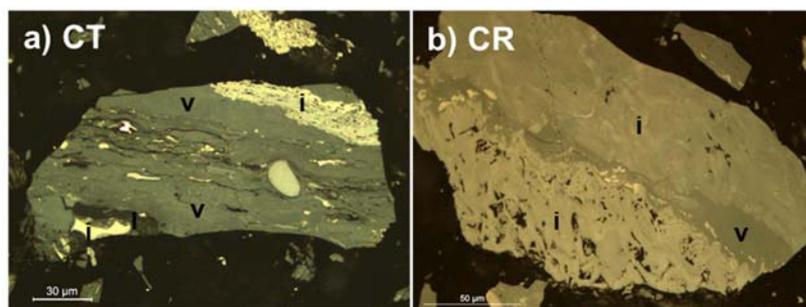


Figura 2. Aspecto dos carvões CT e CR ao microscópio ótico sob luz branca. Aumento de 500X e imersão em óleo. v: vitrinita; i: inertinita; l: liptinita.

Tanto os eucaliptos termicamente tratados quanto a moinha observados em microscópio ótico sob luz branca apresentaram estrutura celular isotrópica bem definida, típica de biomassas de madeira (Figura 3) [13]. A amostra Eu-3 (Figura 3a) apresentou-se bastante heterogênea, com estruturas de diferentes refletâncias variando entre 0,3 e 0,9%, com um valor médio de 0,66%. Já a amostra Eu-4 apresentou, em geral, uma aparência mais homogênea (Figura 3b), com uma refletância média de 1,54% e um intervalo de variação entre 1,0 e 2,0%. Ainda, na Figura 3c é possível identificar a heterogeneidade das partículas da moinha de carvão vegetal, com diferentes tipos de partículas (massivas e com estrutura vegetal bem definida) e elevada variação na refletância das partículas (0,4 a 4,9%), sendo a refletância média medida em 1,95%.

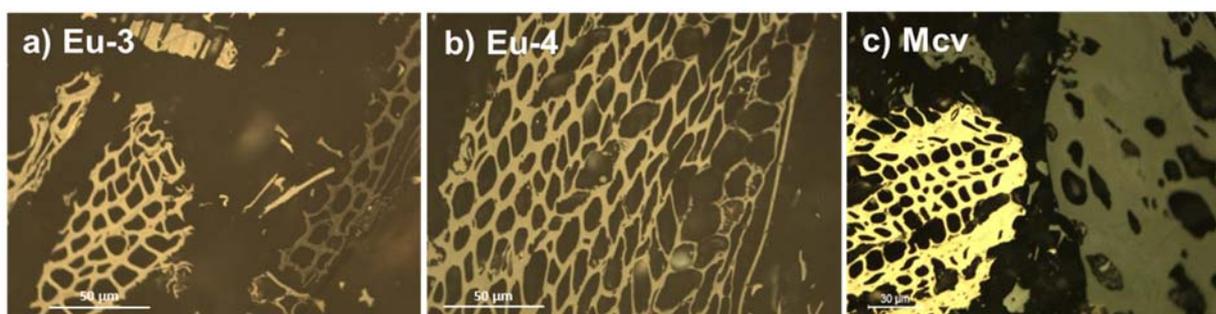


Figura 3. Aspecto dos eucaliptos termicamente tratados (Eu-3 e Eu-4) e da moinha de carvão vegetal (Mcv) ao microscópio ótico sob luz branca. Aumento de 500X e imersão em óleo.

3.2 Combustibilidade das Matérias-Primas

Os *burnouts* em atmosfera convencional (O_2/N_2) estão apresentados na Figura 4 em função do teor de oxigênio no DTF. Como esperado, quanto maior o teor de oxigênio no DTF, maior foi o *burnout* dos combustíveis (Figura 4). A amostra Eu-3 alcançou a maior conversão dentre as biomassas, seguido pela amostra Eu-4, porém a mais alto teor de O_2 no DTF a diferença de *burnout* entre elas foi pequena. A baixos teores de oxigênio, a moinha apresentou *burnouts* mais baixos que o carvão alto volátil (CT), porém, de 5 para 10% O_2 , o incremento em *burnout* do carvão foi menor do que o incremento da moinha, alcançando esta última a 10% O_2/N_2 uma conversão acima de 80%. Comparando os carvões, conforme o esperado, quanto mais baixo o *rank*, maior foi o *burnout*. Ainda, os valores de *burnout* alcançados pelo carvão CR foram bastante baixos para um carvão baixo-médio volátil, o que se deve ao seu elevado teor de inertinita [14].

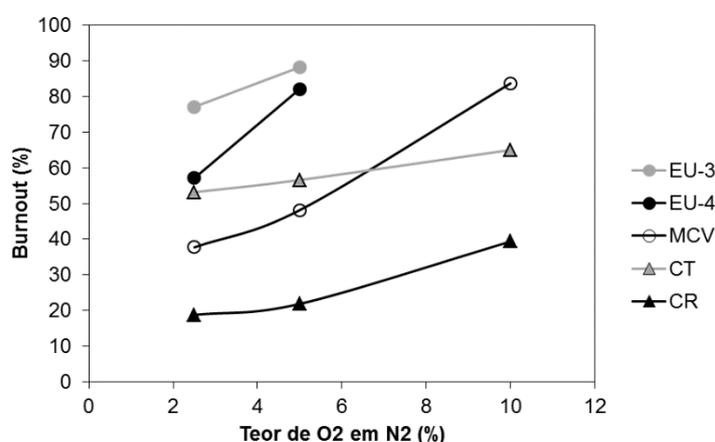


Figura 4. Burnouts dos chars dos carvões e biomassas em função do teor de oxigênio no DTF.

A combustibilidade é uma propriedade altamente associada às características do material, tais como teor de voláteis, estrutura, *rank*, refletância, dentre outras [7]. Logo, as elevadas conversões alcançadas pelas biomassas se devem em muito pela sua estrutura celular isotrópica e vesiculada. Além disso, comparando os eucaliptos tratados em laboratório e a moinha, o menor *burnout* dessa última é principalmente devido às mais altas refletâncias das partículas deste material. A elevada combustibilidade das biomassas comparado aos carvões é muito positiva ao seu uso como combustível para PCI, uma vez que o processo de injeção objetiva elevada eficiência da combustão para geração de calor e energia ao processo de redução. O efeito da atmosfera de oxi-combustão no *burnout* dos chars das biomassas e carvões é apresentado na Figura 5.

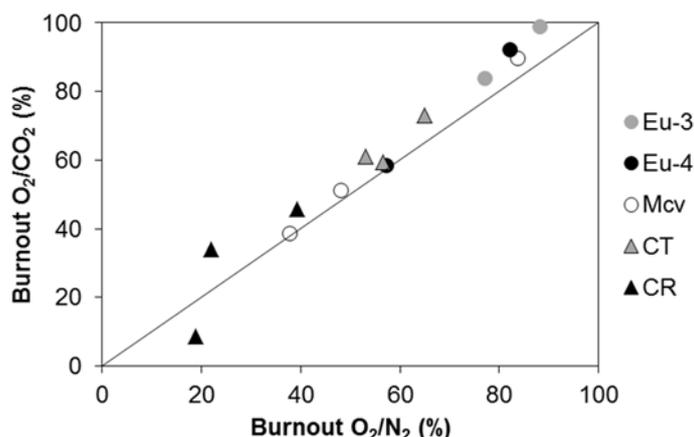


Figura 5. Comparação dos *burnouts* das biomassas termicamente tratadas e dos carvões em atmosferas O₂/N₂ e O₂/CO₂ a 2,5% O₂ no DTF.

Comparando as atmosferas convencional e de oxi-combustão e chars obtidos com o mesmo teor de oxigênio no DTF (Figura 5), para as biomassas os *burnouts* dos chars de oxi-combustão foram levemente maiores que os *burnouts* dos chars de atmosfera convencional. A maior conversão para todas as biomassas em condições de oxi-combustão pode ser atribuída ao consumo do material carbonoso pela gaseificação do char com o CO₂, muito provável de ocorrer com materiais de alta reatividade na alta temperatura dos testes em DTF [15]. Os carvões seguiram em geral a mesma tendência das biomassas, de *burnout* levemente superior em atmosfera O₂/CO₂, à exceção do carvão de mais alto rank (CR) que apresentou apenas para um char, tendência de maior *burnout* em atmosfera convencional. Apesar da literatura sobre estudos com carvões e biomassas em atmosferas de oxi-combustão apresentar diferentes metodologias e resultados divergentes, alguns autores reportaram que mesmo a altas temperaturas não foram observadas diferenças de *burnout* em carvões devido à presença de CO₂ na atmosfera [7,16].

3.3 Caracterização dos Chars

A aparência ao microscópio dos chars das amostras de eucalipto tratadas em laboratório (Eu-3 e Eu-4) e da moinha (Mcv) é mostrada na Figura 6. Outros autores [7] não observaram diferenças significativas na estrutura e morfologia de chars gerados em atmosferas O₂/N₂ e O₂/CO₂, por esta razão, apenas serão mostradas as micrografias dos chars de atmosfera convencional.

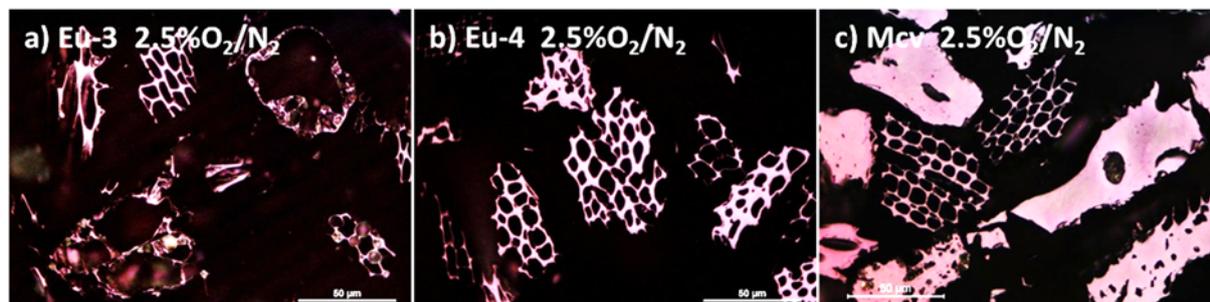


Figura 6. Micrografias dos chars do eucalipto tratados a 330°C (Eu-3), 430°C (Eu-4) e da moinha (Mcv) obtidos em 2,5% O₂/N₂ no DTF. Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X).

Os chars obtidos a partir do Eu-3 apresentam uma variedade de morfologias devido à heterogeneidade da amostra anterior ao DTF. A amostra Eu-3 gerou chars de estrutura celular bem definida provenientes das partículas de maior refletância na amostra original, mas também foram observadas partículas chamadas cenosferas, geradas a partir do desprendimento dos voláteis nas partículas de menor refletância (Figura 6a). Já os chars obtidos a partir do Eu-4 (Figura 6b) apresentaram uma estrutura celular mais homogênea do que os chars do Eu-3, pois originalmente esta já apresentava mais alta refletância e maior estabilidade. Os chars gerados a partir da amostra Mcv também apresentaram elevada heterogeneidade, pois a amostra apresentou partículas de estrutura celular bem definida, mas também uma quantidade moderada de partículas massivas com pouca ou nenhuma porosidade (Figura 6c).

Os carvões geraram partículas cenosféricas com certa porosidade nas paredes e estrutura heterogênea (Figura 7). O alto grau de associação entre a vitrinita e a inertinita nos carvões resultou em partículas mistas, contendo material derivado de ambos os componentes. A textura anisotrópica nas paredes dos chars de ambos os carvões indica um alto ordenamento estrutural da matéria carbonosa se comparada a textura essencialmente isotrópica dos chars das biomassas. O que principalmente difere os chars dos carvões é que o carvão CT apresentou uma dominância de partículas derivadas de vitrinita e algumas partículas isotrópicas não-fundidas provenientes da inertinita com certa anisotropia incipiente. Já o carvão CR, devido ao seu alto teor de inertinita, apresentou maior quantidade de partículas não-fundidas derivadas deste maceral. É possível observar que o aumento do teor de oxigênio na atmosfera levou a um maior consumo das partículas, sendo que chars de mais alto *burnout* apresentaram poucas partículas intactas e grande quantidade de fragmentos. A combustão progrediu através dos contornos dos domínios anisotrópicos e maiores conversões levaram a paredes mais finas.

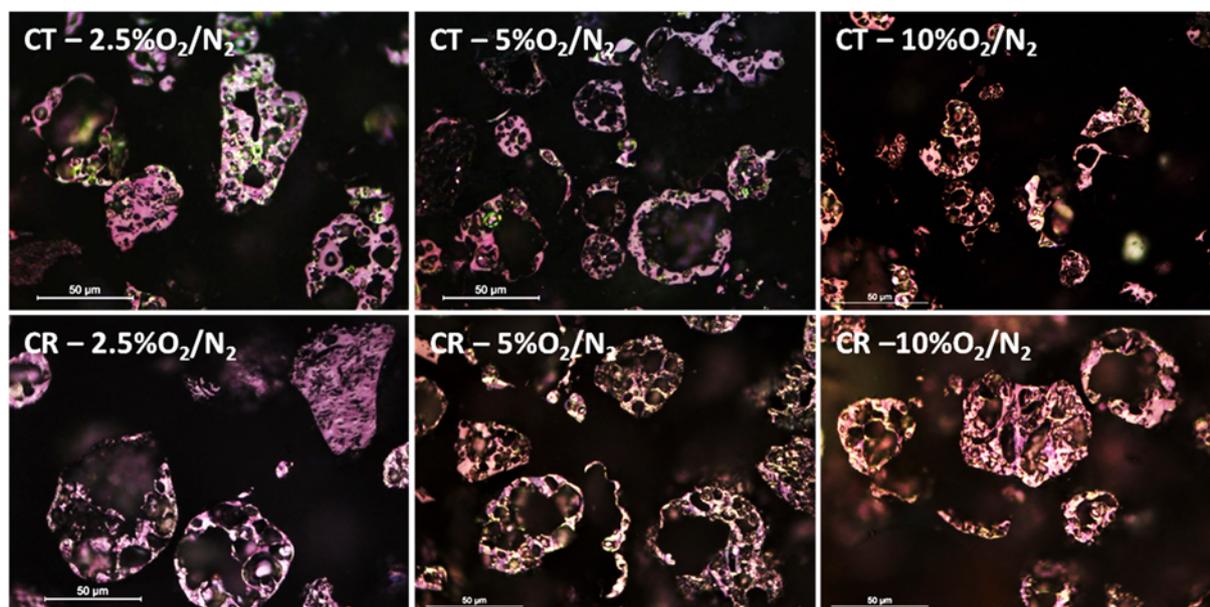


Figura 7. Micrografias dos chars dos carvões obtidos em 2,5, 5 e 10% O_2/N_2 . Luz polarizada incidente e placa de retard de 1λ (Aumento 500X).

A área superficial dos chars foi plotada em função do *burnout* e é apresentada na Figura 8.

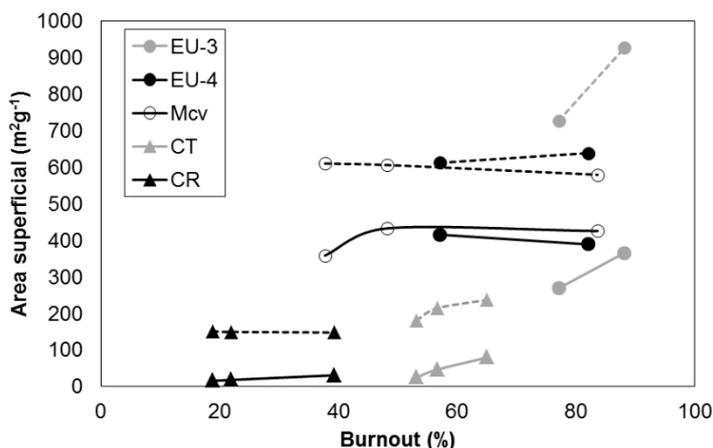


Figura 8. *Burnouts* dos chars dos carvões e biomassas em função do teor de oxigênio no DTF. Linhas sólidas: S_{BET} ; linhas pontilhadas: S_{D-R} .

Para todas as amostras é possível observar na Figura 8 que a área de microporos (S_{D-R}) foi maior do que a área de mesoporos (S_{BET}) para um mesmo char, evidenciando que as altas taxas de aquecimento favorecem a formação de estruturas altamente microporosas. No caso dos carvões, sabe-se que a porosidade dos chars é uma propriedade dependente do *rank* [17]. Como esperado, os chars do carvão de menor *rank* (CT) apresentaram maior porosidade do que os chars do carvão de maior *rank* (CR), além disso, conforme a Figura 8, o carvão de menor *rank* apresentou maior variação nas áreas S_{BET} e S_{D-R} com o aumento de *burnout*. No caso dos chars das biomassas, a amostra Eu-3 apresentou uma maior variação na área superficial se comparada às amostras Eu-4 e Mcv, provável pela sua estrutura menos estável do que destas últimas, previamente tratadas a maior temperatura e com mais altas refletâncias.

Ainda, conforme a Figura 8, convém destacar a elevada porosidade dos chars das biomassas frente aos chars dos carvões. Enquanto a área de mesoporos dos chars dos carvões foi abaixo de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, os chars das biomassas apresentaram S_{BET} entre 250 e $450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Da mesma forma, a S_{CO_2} das biomassas foi de 3 a 4 vezes maior do que a área de microporos dos chars dos carvões. As biomassas tendem a apresentar elevada área superficial devido à liberação dos voláteis e rearranjo da estrutura de forma isotrópica desordenada. Já o inchamento, comum nos carvões quando submetidos a altas taxas de aquecimento, e sua estrutura estável, resultado do longo processo de carbonificação, podem ser responsáveis pela baixa área superficial desses em comparação com os chars das biomassas.

Quanto à influência da atmosfera de oxi-combustão na área superficial dos chars, a Figura 9 apresenta as áreas S_{BET} e S_{D-R} dos chars das biomassas e dos carvões, comparando chars obtidos no mesmo teor de oxigênio no DTF (no caso dos eucaliptos, foram comparados apenas os chars 2,5% O_2 , para os carvões e moinha, todos os chars obtidos em 2,5, 5 e 10% O_2).

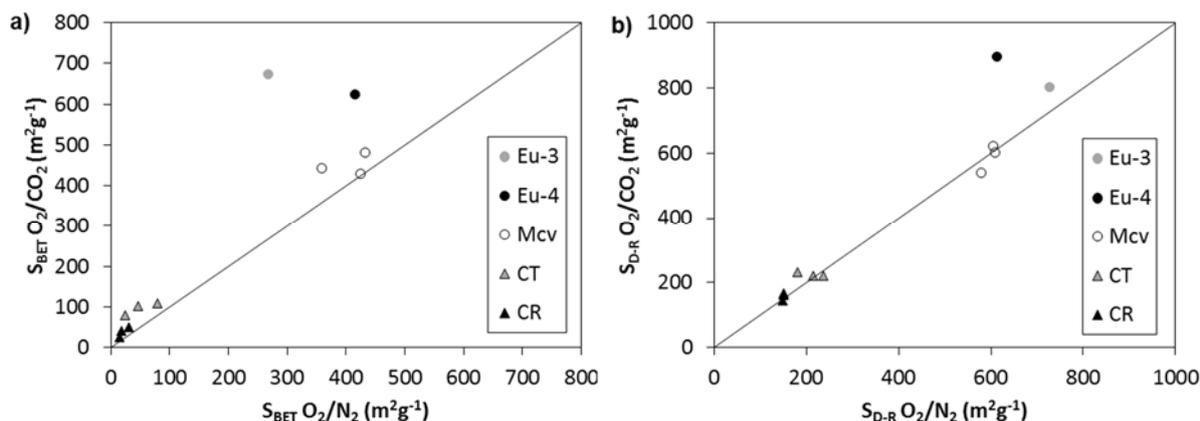


Figura 9. Áreas superficiais de meso (a) e microporos (b) para os chars das biomassas e dos carvões. Efeito da atmosfera no DTF. Eucaliptos tratados em laboratório: comparação entre chars obtidos em 2,5 O₂.

Observa-se na Figura 9 que os chars provenientes do carvão de mais baixa *rank* (CT) e da moinha apresentaram áreas S_{BET} e levemente superiores em condições de oxidação comparada à atmosfera convencional enquanto que os chars do carvão de maior *rank* (CR) apresentaram áreas semelhantes em atmosferas O₂/N₂ e O₂/CO₂. Já os chars dos eucaliptos tratados termicamente apresentaram área S_{BET} bastante superior quando obtidos em condições de oxidação, provável devido ao consumo da matéria carbonosa pelo CO₂. Por esta razão também os chars dos eucaliptos tratados em laboratório (Eu-3 e Eu-4) apresentaram S_{BET} semelhante em atmosfera O₂/CO₂, enquanto que sob condições convencionais uma menor S_{BET} para os chars do Eu-3 podem ser devido a presença de partículas cenosféricas de menor área que as partículas de estrutura celular. No caso da área de microporos (Figura 8b), para os chars dos carvões e da moinha não houve diferença devido à atmosfera e para os chars dos eucaliptos tratados em laboratório, principalmente da amostra Eu-4, houve uma tendência de maior S_{D-R} em atmosfera de oxidação. Uma maior área superficial para chars obtidos em altas taxas de aquecimento sob atmosfera de CO₂ também foi observada por outros autores [7]. As maiores áreas obtidas em atmosfera de oxidação podem estar no fato de que as altas taxas de aquecimento do DTF proporcionam um alto número de sítios ativos reativos ao CO₂, o qual reagindo, pode desenvolver a meso e microporosidade nos chars [18]. Tal fato pode ter ocorrido especialmente nos chars dos eucaliptos, os quais foram originados a partir das estruturas de mais baixa refletância. A reatividade ao CO₂ (R_{CO_2}) dos chars das biomassas e carvões está plotada na Figura 10 de maneira a comparar chars obtidos em atmosfera convencional e de oxidação a um mesmo teor de oxigênio no DTF (no caso dos eucaliptos, foram comparados apenas os chars 2,5% O₂, para os carvões e moinha, todos os chars obtidos em 2,5, 5 e 10% O₂).

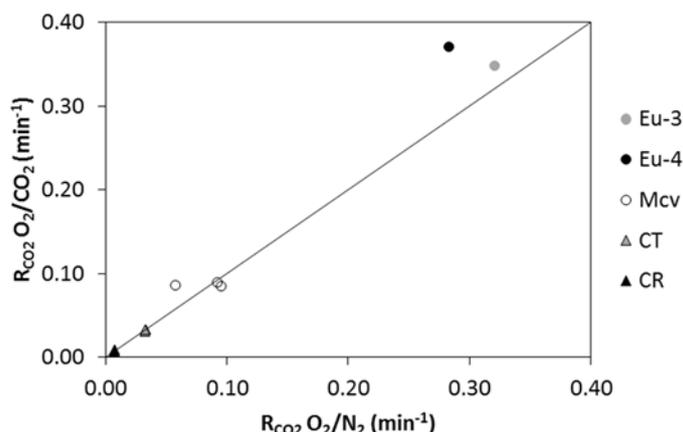


Figura 10. Influência da atmosfera na reatividade ao CO₂ dos chars. Eucaliptos tratados em laboratório: comparação entre chars obtidos em 2,5 O₂.

Conforme a Figura 10, os chars dos carvões e da moinha não apresentaram variações significativas de reatividade devido a sua formação em atmosfera de oxidação. A reatividade dos chars é uma propriedade altamente relacionada com as características do material. Nenhuma diferença nas estruturas dos chars foi observada ao microscópio devido à oxidação, e a área superficial apresentou desvios mais significativos apenas para os chars das amostras Eu-3 e Eu-4 (Figura 9). As tendências de reatividade na Figura 10 são semelhantes às tendências de área superficial de microporos (S_{D-R}) para estes chars na Figura 9b, concordando com alguns autores que defendem que as reações de gaseificação com CO₂ ocorrem principalmente nos microporos [19].

A menor reatividade dos chars dos carvões comparado aos chars das biomassas está relacionada às diversas diferenças estruturais observadas para carvões e biomassas antes e depois da passagem pelo DTF, como por exemplo, estrutura anisotrópica (menos reativa) e considerável menor área superficial dos chars dos carvões. Os chars da moinha foram mais reativos do que os chars dos carvões, porém, muito menos reativos do que os chars dos eucaliptos tratados em laboratório devido à refletância muito maior da moinha e da quantidade de contaminantes inertes presentes nesta amostra.

A maior reatividade dos chars das biomassas frente aos chars dos carvões é um aspecto muito positivo ao uso deste tipo de combustível no alto-forno, uma vez que ocorrendo a saída do char incombusto da zona de combustão, este seria rapidamente consumido pelo CO₂ na cuba. Ainda, as diferenças em *burnout*, estrutura, área superficial e reatividade entre os chars das amostras Eu-3 e Eu-4, tanto em condições O₂/CO₂ quanto O₂/N₂ foram muito pequenas se comparadas às diferenças destas com a moinha e, principalmente, os carvões. Isso indica que o tratamento da biomassa a mais baixa temperatura, pode ser uma alternativa economicamente vantajosa para o setor siderúrgico.

4 CONCLUSÕES

Os eucaliptos tratados em laboratório com teores de voláteis semelhantes aos voláteis de carvões típicos de PCI, bem como a moinha de carvão vegetal, apresentaram características químicas vantajosas no que diz respeito ao uso no alto-forno se comparadas com os carvões como um baixo teor de cinzas, enxofre e nitrogênio, além de um poder calorífico compatível.

As biomassas apresentaram elevada combustibilidade comparada aos carvões devido a sua estrutura celular e isotrópica. Os chars das biomassas apresentaram estruturas mais reativas do que os chars dos carvões, além de maior área superficial e conseqüentemente, maior reatividade ao CO₂.

Mesmo com combustibilidade e reatividade mais baixas do que os chars dos eucaliptos tratados em laboratório, o uso da moinha como combustível para PCI ainda pode ser vantajoso, pois ela apresentou maior combustibilidade e reatividade do que os carvões e seus respectivos chars e é um resíduo disponível e barato que apresenta poder calorífico adequado para o AF associado a uma alta reatividade.

As diferenças em *burnout*, estrutura, área superficial e reatividade entre os chars dos eucaliptos tratados em diferentes temperaturas em laboratório foram muito pequenas se comparadas às diferenças dessas com a moinha e com os carvões. Por esse ponto de vista, o tratamento da biomassa a mais baixa temperatura que a carbonização convencional pode ser uma alternativa economicamente vantajosa.

O efeito da atmosfera de oxí-combustão foi positivo na combustibilidade dos chars. Não foram observadas diferenças significativas na estrutura, morfologia e reatividade devido à queima em condições O₂/CO₂ comparada à atmosfera convencional, principalmente para os chars dos carvões e da moinha. Para os eucaliptos tratados em laboratório houve um efeito positivo de aumento de reatividade para o char de atmosfera O₂/CO₂. Isso indica que se aplicada ao alto-forno, a tecnologia de oxí-combustão poderia não ocasionar diferenças significativas no comportamento de carvões e ainda poderia contribuir com um aumento na combustibilidade e reatividade de biomassas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil através de um projeto de cooperação bilateral entre o Brasil e Espanha (CNPq 560839/2010-3; MICINN PIB2010BZ-00418) e o projeto CNPq 551374/2010-1. Obrigada a Gerdau Usina Ouro Branco pelo fornecimento de amostras. Agradecemos também a contribuição do Dr. Diego Álvarez nos testes de combustibilidade.

REFERÊNCIAS

- 1 Feliciano-Bruzual, C. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO₂ reduction potential and economic prospects. *Journal of Materials Research and Technology*. 2014;3(3): 233-243.
- 2 Babich A, Senk D, Fernandez M. Charcoal behaviour by its injection into the modern blast furnace. *ISIJ International*. 2010;50(1): 81-88.
- 3 Castro JA, Araújo GM, Mota IO, Sasaki Y, Yagi J. Analysis of the combined injection of pulverized coal and charcoal into large blast furnaces. *Journal of Materials Research and Technology*. 2013;2(4): 309-314.
- 4 Stelt MJC, Gerhauser H, Kiel JHA, Ptasiński KJ. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass & Bioenergy*. 2011;35: 3748-3762.
- 5 Austin PR, Nogami H, Yagi J. Prediction of blast furnace performance with top gas recycling. *ISIJ International*. 1998;38(3): 239-245.
- 6 Castro JA, Ferreira Júnior EN, Baltazar AWS. Numerical investigation of CO₂ recycling onto the blast furnace combustion zone. In: *Anais do 7º Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries*; 2009; São Paulo: Universidade de São Paulo; 2009: p. 154-162.

- 7 Borrego AG, Alvarez D. Comparison of chars obtained under oxy-fuel and conventional pulverized coal combustion atmospheres. *Energy & Fuels*. 2007;21: 3171-3179.
- 8 Pohlmann JG. Avaliação da combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e carvões com vistas à injeção em altos-fornos [tese de doutorado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2014.
- 9 Brunauer S, Emmett P, Teller EJ. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Am Chem Soc*. 1938;60: 309–315.
- 10 Dubinin, MM, Radushkevich LV. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc Acad Sci URSS*. 1947;55: 331–335.
- 11 Obernberger I, Brunner T, Bärnthaler G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass & Bioenergy*. 2006;30: 973-982.
- 12 Carpenter AM. Use of PCI in blast furnaces. London: IEA Clean Coal Centre; 2006.
- 13 Pohlmann JG, Osório E, Vilela ACF, Diez MA, Borrego AG. Integrating physicochemical information to follow the transformations of biomass upon torrefaction and low-temperature carbonization. *Fuel*. 2014;131:17-27.
- 14 Alonso MJG, Borrego AG, Álvarez D, Kalkreuth W, Menéndez R. Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion. *Fuel*. 2001;80: 1857-1870.
- 15 Wang, P, Hedges SW, Casleton K, Guenther C. Thermal behavior of coal and biomass blends in inert and oxidizing gaseous environments. *International Journal of Clean Coal and Energy*. 2012;1: 35-42.
- 16 Rathnam RK, Elliot LK, Wall TF, Liu Y, Moghtaderi, B. Differences in reactivity of pulverized coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions. *Fuel Processing Technology*. 2009;90: 797-802.
- 17 Alvarez D, Borrego, AG. The evolution of char surface area along pulverized coal combustion. *Energy & Fuels*. 2007;21: 1085-1091.
- 18 Guizani C, Escudero Sanz FJ, Salvador S. Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties. *Fuel*. 2014;116: 310–320.
- 19 Koranyi A. the relationship between specific reactivity and the pore structure of coal chars during gasification. *Carbon*. 1989; 27(1): 55-61.