

EFEITO DA TEMPERATURA E TEMPO SOBRE A REATIVIDADE E RESISTÊNCIA DO COQUE APÓS A REAÇÃO AO CO₂ *

Guilherme Bougleux Michelin Assunção¹
José Artur Albano de Guimaraes²
Leandro Rocha Lemos³
Guilherme Liziero Ruggio da Silva⁴
Saulo Henrique Freitas Seabra da Rocha⁵

Resumo

O projeto visa o estudo da reatividade e da resistência do coque, combustível tradicionalmente utilizado na siderurgia, relacionando às diversas condições presentes no alto-forno. Para a realização da pesquisa, foram utilizadas amostras de coque de uma empresa siderúrgica nacional. O coque foi analisado através dos ensaios Coke Reactivity Index (CRI) e Coke Strength After Reaction (CSR) no Laboratório de Processos Metalúrgicos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os testes foram realizados em tempos e temperaturas pré-determinados para simular as diversas zonas percorridas durante a descida do termo-redutor nos altos-fornos. Os resultados mostraram a viabilidade termodinâmica da gaseificação do coque a partir de 900°C, sendo possível calcular a energia de ativação da reação de Boudouard a 1100°C, e a correlação entre CRI e CSR coque.

Palavras-chave: Coque; Alto-Forno; CRI; CSR.

EFFECT OF TEMPERATURE AND TIME ON REACTIVITY AND COKE STRENGTH AFTER CO₂ REACTION

Abstract

The work aims to study the coke reactivity and strength, a fuel usually used in siderurgy, under the many blast furnace zones. The samples used for the research came from a national siderurgy company. The coke was analyzed by coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR) in the laboratory of metallurgical process at Federal University of Minas Gerais (UFMG). In order to simulate each zone in the reactor, the tests were carried out in predetermined times and temperatures. The results demonstrated the thermodynamic feasibility of coke gasification from 900°C and it is possible to calculate the activation energy of the Boudouard Reaction at 1100°C, and the CRI and CSR correlation.

Keywords: Coke; Blast furnace; CRI; CSR.

¹ Engenharia Metalúrgica, graduando, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica, graduando, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Engenharia Metalúrgica, Mestre, Gerdau Ouro Branco, Minas Gerais, Brasil.

⁵ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor, Hochschule Ruhr West – University of Applied Sciences, Bottrop, Alemanha.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o reator metalúrgico largamente utilizado nas empresas siderúrgicas, para a produção do ferro gusa, é o alto-forno. Assim, além das constantes melhorias neste equipamento, faz-se necessário a pesquisa e o consequente avanço na qualidade das matérias-primas enforçadas.

Dentre as principais matérias-primas utilizadas no carregamento de um alto-forno de grande escala, destacam-se: carga ferrífera (sinter, pelotas e minérios de ferro granulados), combustível (coque metalúrgico ou carvão vegetal e finos de carvão pulverizado) e fundentes (quartzo, dolomita, calcário, entre outros). O alto-forno é carregado com camadas alternadas de coque e carga ferrífera. O coque forma um esqueleto pelo qual o gás se distribui através do conteúdo do forno e penetra nas camadas de minério.

O coque tem uma importância especial no processo de redução - é responsável por garantir aporte térmico ao forno e, conseqüentemente, gerar calor para fundir a carga ferrífera e fundentes [1]. Em um segundo plano, por ter, em média, 88% de carbono fixo em sua composição [2], o coque reage (Reação de Boudouard) com o dióxido de carbono produzindo o monóxido de carbono, gás importante na redução da carga ferrífera.

Nesse contexto, ensaios de CRI (índice de reatividade do coque) e de CSR (resistência do coque após reação com o CO₂) são realizados para verificar o comportamento do coque dentro do alto-forno. Estes parâmetros permitem prever se o coque suportará o peso da carga e se terá uma distribuição granulométrica que permita o escoamento de gases e líquidos na região de amolecimento e fusão dos altos-fornos [3].

No ensaio de CRI é verificado, durante o ensaio, o valor da perda de massa do coque devido à reação com o dióxido de carbono. Os valores de referência para a reatividade ideal situam-se na faixa <25%. O coque altamente reativo, com valor de CRI acima do especificado pode promover geração de coque breeze no alto-forno afetando sua permeabilidade [4]. O CSR está atrelado ao CRI e, quanto maior for a reatividade do coque, menor será a sua resistência pós-reação com dióxido de carbono (CSR) [1].

A reatividade do coque está ligada às características intrínsecas a ele. Entre outras, pode-se destacar: textura (formas de carbono), estrutura (tamanho e espessura das paredes dos poros) e a composição da cinza (álcalis, enxofre, basicidade, etc.). Em relação à textura, o coque produzido com carvão alto e médio volátil tem formas de carbono com menor reatividade do que o produzido com carvão baixo volátil. Por outro lado, a reatividade aumenta com o aumento da porosidade do coque e, com o objetivo de ajudar na análise do CRI, a estrutura dos poros pode ser determinada pela análise microestrutural do combustível [1].

Ao se aumentar progressivamente a temperatura de um grão de coque, colocado em uma corrente de CO₂, comprova-se a existência de três regimes diferentes em que se desenvolve a reação de gaseificação:

- à baixa temperatura (<1100 °C), a velocidade da reação química é suficientemente lenta para que o CO₂ seja permanentemente renovado por difusão dentro dos poros do coque. Toda a superfície, está em contato com uma fase gasosa de composição praticamente uniforme. Diz-se que a reação se efetua em REGIME QUÍMICO, porque a velocidade de gaseificação depende, neste momento, unicamente da reação química;

Na zona de Reserva Térmica do Alto-Forno, onde é mais importante o conhecimento da reatividade em termos práticos, a gaseificação do coque pelo CO₂ ocorre principalmente em regime químico. Às temperaturas correspondentes a este regime, a velocidade V de reação é função da temperatura absoluta T, pela equação de Arrhenius:

$$V = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{ onde: } A \text{ e } E_a \text{ são funções das pressões parciais de CO e CO}_2.$$

De acordo com a figura 1, vemos que a velocidade da reação é fortemente influenciada pela Temperatura e sua respectiva energia de ativação.

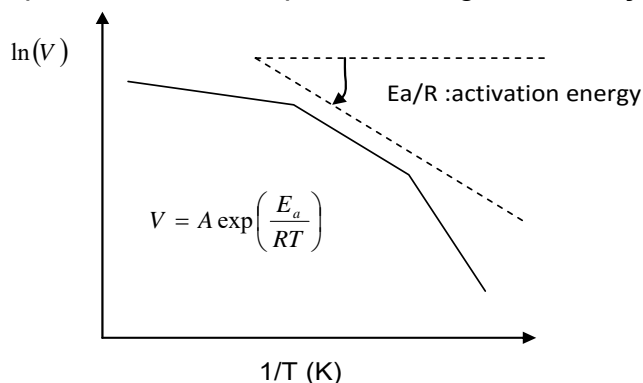
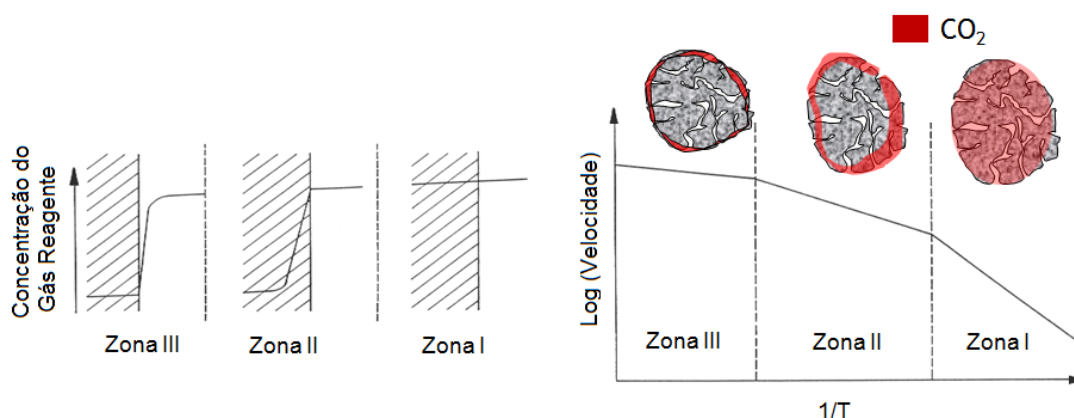


Figura 1: Logaritmo da velocidade da reação versus 1/T

- em temperaturas da ordem de 1100 °C a 1300 °C, a velocidade da reação química cresce exponencialmente, ao passo que a velocidade de renovação do gás CO₂ dentro dos poros (velocidade de difusão) cresce de modo mais tímido. Os poros menos acessíveis se “inundam” com o CO produzido. Todo CO₂ que chega a penetrar nos poros é consumido e a velocidade de gaseificação está limitada pela quantidade de gás que se difunde nos poros. Nesse regime, somente uma camada superficial reage, e o CO₂ é consumido antes de poder penetrar no interior. Quanto mais se eleva a temperatura, mais fina é essa camada. Diz-se que esse é um REGIME DE DIFUSÃO INTERNA.

- sob temperaturas ainda mais altas (>1300°C), todo o gás oxidante que atinge a superfície do grão reage imediatamente e a velocidade é função dos fatores hidrodinâmicos externos ao grão. Este último é denominado REGIME DE DIFUSÃO EXTERNA.

A Figura 2 resume as etapas da reação de Boudouard.



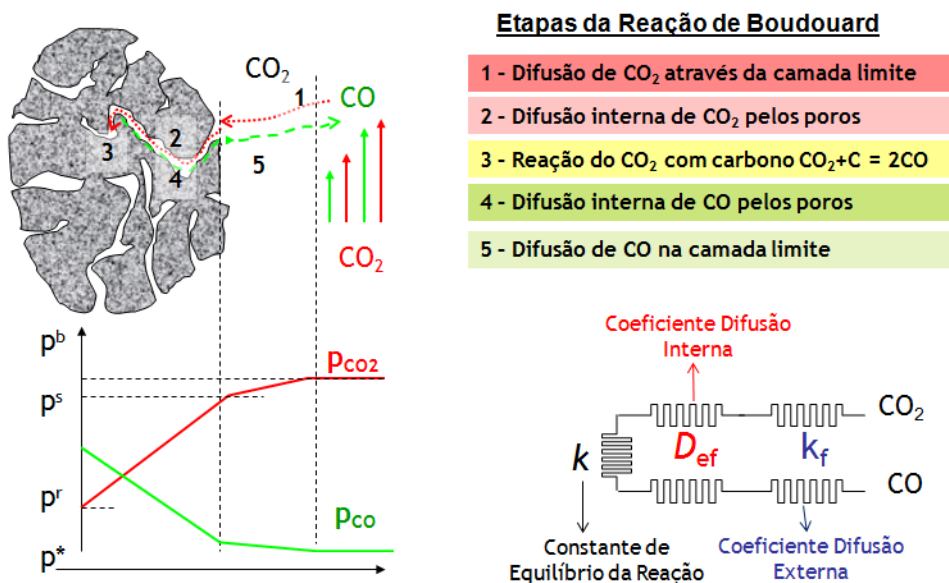


Figura 2: Etapas da Reação de Boudouard [5]

Em relação ao CSR (resistência do coque após a reação ao CO₂), os valores de referência situam-se na faixa de 65-70% [6]. O coque que possui baixa porosidade, com baixa basicidade da cinza, $[(CaO+MgO+Fe_2O_3+Na_2O+K_2O)]/[(SiO_2+Al_2O_3)] < 0,15$ e com grande concentração de texturas anisotrópicas são menos reativos e possuem maiores valores de CSR [1-2].

Nesse sentido, o presente projeto teve como propósito realizar a análise do coque em relação à reatividade e à resistência mecânica, por meio de ensaios de CRI (índice de reatividade do coque) em diversos tempos e temperaturas e de CSR (resistência do coque após a reação com dióxido de carbono). Os testes de CRI e de CSR foram realizados em forno resistivo e em tambor rotativo, respectivamente. Em seguida, os resultados foram analisados e posteriormente correlacionados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de CRI e CSR foram realizados no Laboratório de Processos Metalúrgicos da UFMG. A amostra de coque utilizada foi cedida por uma indústria siderúrgica nacional. Para execução desses testes seguiu-se a norma ASTM D – 5341 – 99 (2004). O CRI foi efetuado em quatro temperaturas: 500, 700, 900, e 1100 °C e, em três tempos diferentes (1, 2 e 3 h), totalizando 12 ensaios distintos. Os Valores de CRI e CSR para o ensaio de reatividade realizado a 1200 °C foram obtidos através de uma regressão linear.

Para o ensaio de reatividade, utilizou-se um forno resistivo, com controle de temperatura e de injeção de gás, e uma retorta com proporções adequadas para o teste, de acordo com a norma citada. Após a montagem da retorta, com o objetivo de verificar possíveis vazamentos, realizou-se uma purga com nitrogênio a uma vazão de aproximadamente 5 L/min. Em seguida, foi realizado o pré-aquecimento do forno. A retorta foi, então, enfiada e aquecida sob atmosfera de nitrogênio até a temperatura programada ser atingida e, conseqüentemente, esta ficar estável. Após isso, a válvula de injeção de dióxido de carbono foi aberta a uma vazão de aproximadamente 5 L/min e o ensaio teve início. Ao fim do tempo relativo ao ensaio,

realizou-se novamente uma purga com nitrogênio durante cinco minutos e, então, desligou-se o forno. Posteriormente, mediu-se a massa da amostra resultante do ensaio e calculou-se o CRI por meio da equação 1.

$$\text{CRI} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

A = Massa da amostra antes da reação com CO₂

B = Massa da amostra após a reação.

No caso do ensaio relativo à resistência mecânica (CSR), utilizou-se um tambor rotativo, com controle de velocidade e tempo, programado para realizar 600 rotações em 30 minutos. Após a realização do CRI, a amostra foi colocada nesse tambor para realizar o ensaio de CSR. Ao fim deste ensaio, realizou-se o peneiramento da amostra em uma peneira com abertura de 9,5 mm e a massa retida nesta peneira foi obtida. Em seguida, calculou-se o CSR de acordo com a equação 2.

$$\text{CSR} = \frac{B}{C} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C = Massa da amostra (> 9,5 mm) após ensaio de tamboramento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através dos ensaios em diferentes temperaturas e tempos, verificou-se que a reação de Boudouard (Figura 3), para o coque analisado, se iniciou a uma temperatura próxima a 900°C. Os ensaios de reatividade realizados em temperaturas inferiores (500 e 700°C) não apresentaram valores significativos de CRI, indicando a ausência de reação nas condições desses ensaios.



Figura 3: Reação de Boudouard.

A partir dos dados obtidos e das estimativas efetuadas, plotaram-se os gráficos do CRI (Figuras 4 e 5) e CSR (Figura 6), para cada tempo e temperatura de ensaio.

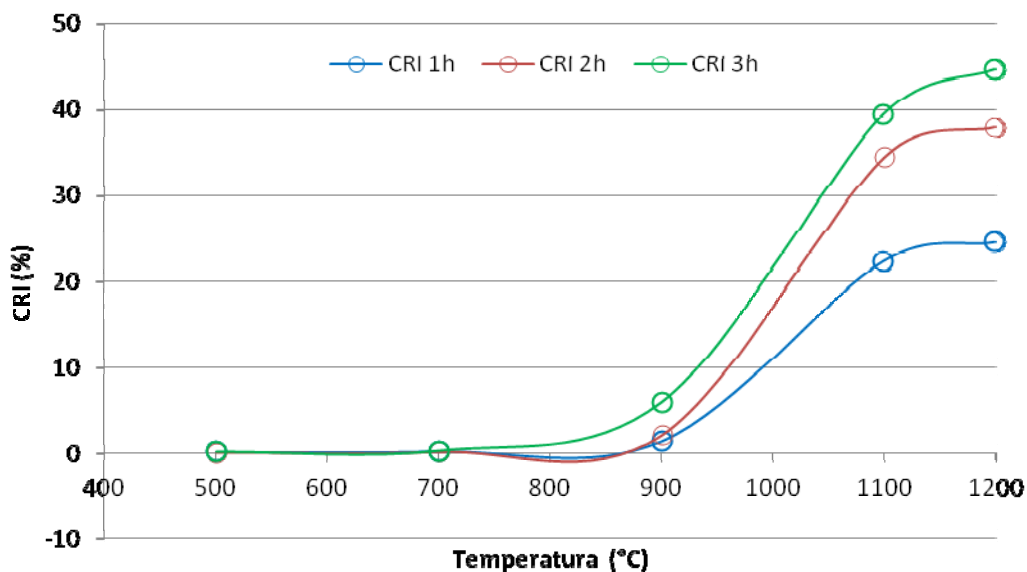


Figura 4. Valores de CRI para temperaturas e tempos programados.

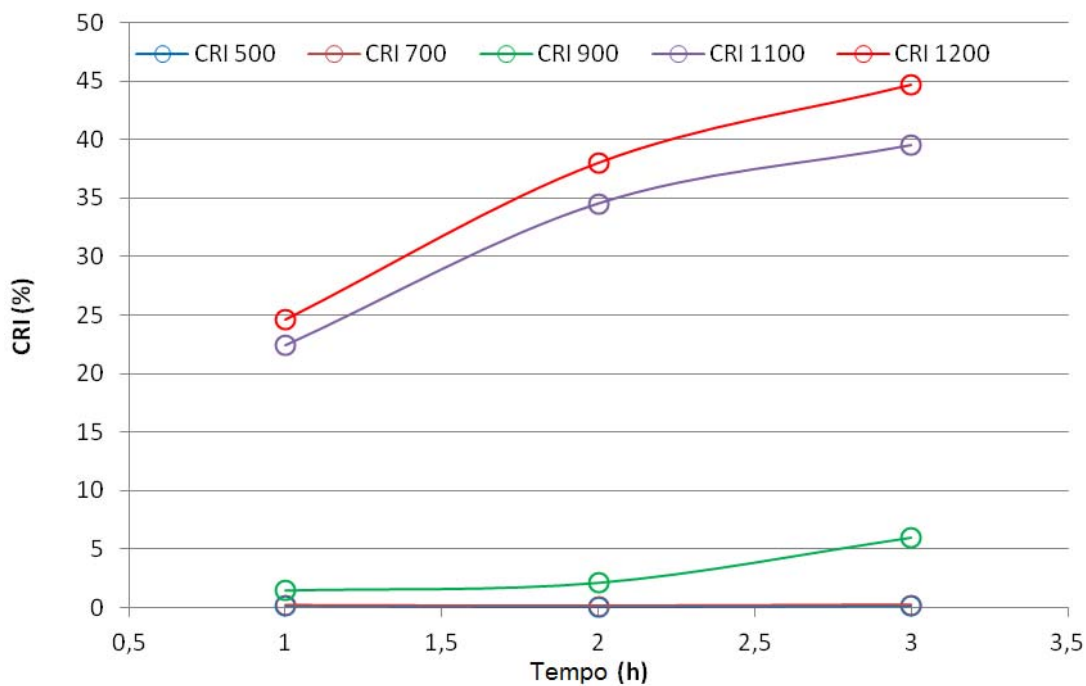


Figura 5. Valores de CRI para temperaturas e tempos programados.

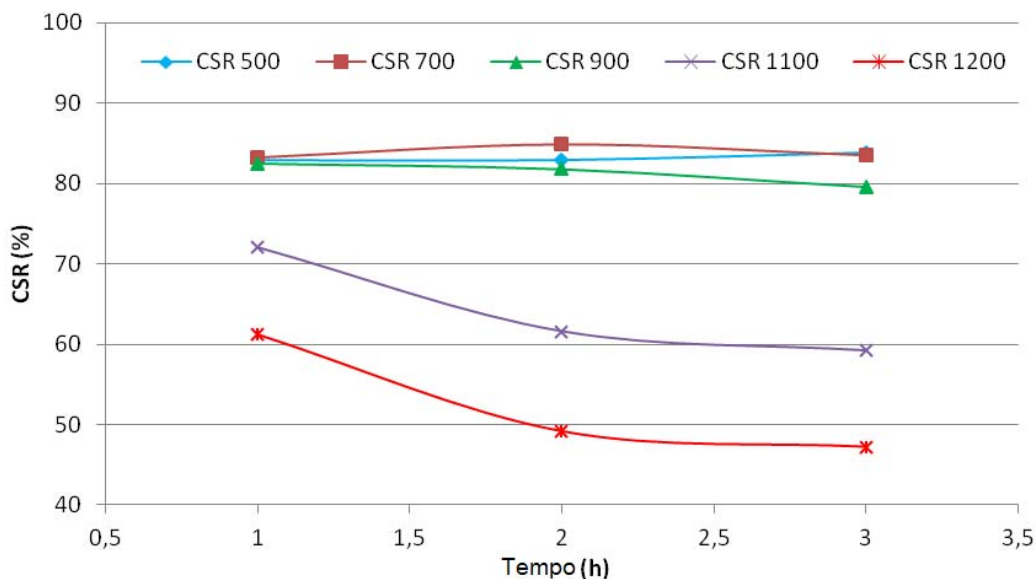


Figura 6. Valores de CSR respectivos aos ensaios de CRI.

Os valores de CRI e CSR são influenciados pela composição elementar da amostra de coque. Estudos e pesquisas já realizadas a respeito desse termo-redutor demonstram que o índice de reatividade do coque (para ensaios de 2 h, em 1100 °C) devem estar situados na faixa de 20 a 30% [7-8]. De acordo com a literatura, o CSR deve possuir um valor superior a 60% [8]. A avaliação dos índices de reatividade e resistência após reação, efetuados no laboratório, seguindo os parâmetros de 2 h e 1100 °C, demonstrou valor médio de CRI próximo a 35% e de CSR próximo a 62%.

Os resultados também mostraram a forte correlação existente entre a reatividade e a resistência pós-reação, vide Figura 7, para temperaturas de 900, 1100 e 1200°C, com $R^2 > 90\%$.

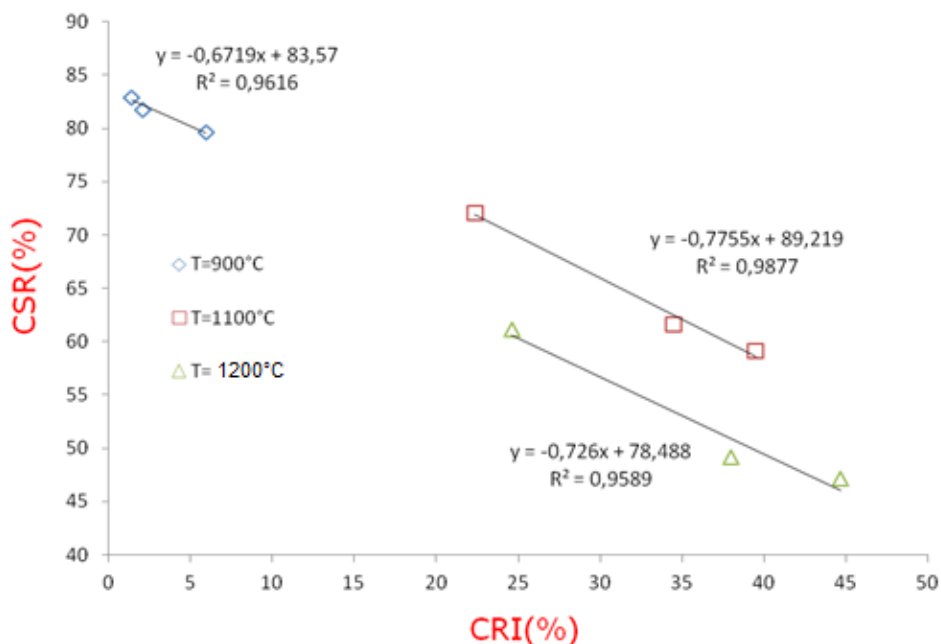


Figura 7: Correlação entre CRI e CSR.

Para uma análise mais aprofundada, realizou-se o cálculo das constantes cinéticas para cada temperatura de ensaio. Para isso, efetuou-se uma regressão linear, utilizando os valores do percentual de massa reagida e o tempo de cada ensaio. A equação que descreve a reta obtida pela linearização dos dados foi associada à equação 3, para a determinação dos valores das constantes.

$$\ln(1 - C) = -kt \quad (3)$$

Onde:

C = percentual da massa da amostra que reagiu com CO₂.

k = Constante de velocidade.

t = Tempo do ensaio (min).

Através dos valores de k obtidos (Tabela 1), construiu-se o gráfico abaixo (Figura 8). A energia de ativação, para a amostra de coque estudada, foi calculada através da equação fornecida pela regressão linear desse gráfico (Equação 4). Associando a Equação 4 e a equação de Arrhenius (Equação 5), tem-se que o termo Ea/R equivale ao coeficiente angular do gráfico.

Tabela 1. Valor das constantes cinéticas para cada temperatura de ensaio.

Temperatura (°C)	Constante k (min ⁻¹ x 10 ⁻³)
900	0,000396
1100	0,002109
1200	0,006160

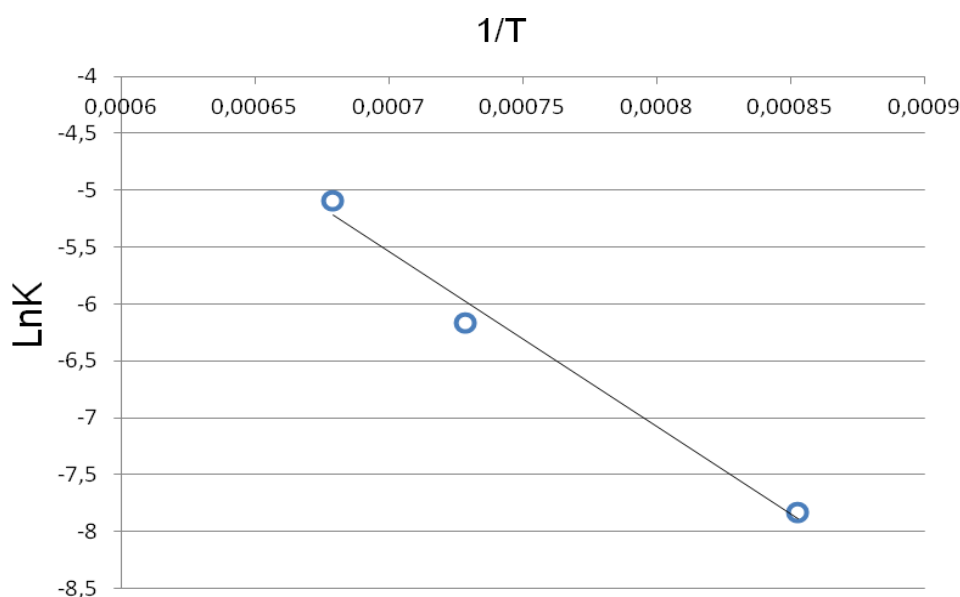


Figura 8. Gráfico para determinação da Energia de ativação do coque analisado.

$$f(x) = -15357x + 5,2053 \quad (4)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (5)$$

Onde:

A = Constante de Arrhenius.

E_a = Energia de ativação.

R = Constante universal dos gases perfeitos.

T = Temperatura (K).

Obteve-se um valor de energia de ativação, para a amostra de coque estudada, próximo a 127,7 kJ/mol. O valor obtido está de acordo com o encontrado na literatura. Diversos estudos apontam que a energia de ativação do coque deve permanecer na faixa de 100 a 200 kJ/mol [9-10].

4 CONCLUSÃO

A degradação do coque até sua entrada na Zona de Elaboração é resultado apenas da abrasão de partículas com partículas e de partículas com a parede do Alto-Forno, uma vez que há a ausência de reação de Boudouard nas regiões com temperatura abaixo de 900 °C. O valor obtido para energia de ativação (127,7 kJ/mol), mostra que a energia necessária para a ocorrência da reação de Boudouard, para essa amostra em particular, se aproxima dos valores apresentados em diversas pesquisas acerca do tema. Os testes de CRI e CSR realizados segundo a norma ASTM D – 5341 – 99 (2004) - ensaio de 2 h na temperatura de 1100 °C - apresentaram resultados condizentes com os valores encontrados na literatura. Através dos ensaios efetuados em temperaturas e tempos diferentes, verificou-se as propriedades que influenciam na velocidade da reação de Boudouard. Os valores de CRI obtidos mostraram que houve um aumento da velocidade da gaseificação com CO₂ a medida em que se aumentava a temperatura em que a amostra era submetida. Tal análise confirmou que a baixa reatividade nas temperaturas inferiores a 1100 °C é resultado também da baixa velocidade da reação química causada pela constante de difusão do gás CO₂ no interior do coque.

REFERÊNCIAS

- 1 Casagrande CM. Avaliação dos parâmetros de CRI e CSR do coque produzido em forno industrial, forno de soleira aquecida e BOX TEST. 2010. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais). REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- 2 Castro LFA, Figueira RM, Tavares RP. Princípios básicos e processos de fabricação do gusa ao aço líquido. 2004. 99p.
- 3 Juntgen H. Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal. Fuel, 1984, v. 63, n.6, p.731-737.
- 4 Nomura S, Naito M, Yamaguchi, K. Post-reaction Strength of Catalyst-added Highly Reactive Coke, ISIJ International, 2007, v. 47, n. 6, p. 831-839.
- 5 Zymła V. Curso de Carvão e Coque, Gerdau Ouro Branco, 2011.
- 6 Osório E, Vilela ACF, Sampaio CH. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008.
- 7 Quintanilla JEA. Reatividade ao CO₂ de carvões minerais de biomassas e coques. PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2013.
- 8 Diez MA, Alvarez R, Barriocanal C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking, International Journal of Coal Geology, v. 50, pag. 389 – 412, 2002
- 9 Flores IV. Estudo de materiais carbonosos alternativos para a utilização em autorredução. 2011. Dissertação de Mestrado. Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- 10 Flores BD, Borrego AG, Zymła V, da Silva GLR, Flores IV, Vilela ACF, Osório E. Estimation of optical texture and quality of cokes from coal blends using the characteristics of the individual blend-forming cokes. ICCST, 2013.