



ESTUDO DA CINÉTICA DE GASEIFICAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS PARA USO EM BRIQUETES AUTORREDUTORES¹

Michel Gaier²

Maurício Bagatini³

Eduardo Osório⁴

Antonio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

Os processos metalúrgicos em seus vários setores geram uma grande quantidade de resíduos. Uma alternativa para a reutilização de resíduos ricos em óxidos de ferro é a tecnologia de autorredução. Este trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de gaseificação de diferentes tipos de materiais redutores para a utilização em briquetes autorredutores. Foram avaliados três materiais carbonosos: carvão mineral, finos de carvão vegetal e coque de petróleo. Inicialmente os redutores foram submetidos a caracterização química e posteriormente a ensaios de gaseificação em termobalança ao CO₂. A partir dos resultados obtidos, foi possível o cálculo das constantes cinéticas de gaseificação e energias de ativação dos redutores. Os resultados mostram que os finos de carvão vegetal possuem uma maior cinética de gaseificação quando comparado ao carvão mineral e ao coque de petróleo.

Palavras-chave: Autorredução; Materiais carbonosos; Cinética.

STUDY OF KINETICS OF GASIFICATION OF CARBONACEOUS MATERIALS FOR USE IN SELF-REDUCING BRIQUETTES

Abstract

Metallurgical processes in their various sectors generate a large amount of waste. An alternative to reuse some wastes with high iron oxides content is the self-reducing technology. This study aimed to evaluate the gasification kinetics of different types of reducing materials to use in self-reducing briquettes. It was evaluated three carbonaceous materials: coal, charcoal fines and petroleum coke. Initially the reducers were submitted to chemical characterization and subsequently were carried out the gasification tests under CO₂ atmosphere in a thermobalance. From the curves obtained in thermobalance it was possible to calculate the kinetic constants for the gasification and activation energy of the reducers studied. The results showed that the charcoal fines have a higher gasification kinetics comparatively to coal and petroleum coke.

Key words: Self-reducing; Carbonaceous materials; Kinetics.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Estudante de graduação em Engenharia Metalúrgica da UFRGS (Porto Alegre-RS)

³ Eng. Metal., MsC, Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; LASID; UFRGS, (Porto Alegre-RS)

⁴ Dr., professor, do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS)

⁵ Dr.-Ing., professor, Laboratório de Siderurgia, LASID; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)

1 INTRODUÇÃO

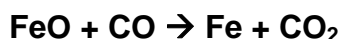
Os processos metalúrgicos em seus vários setores geram uma grande quantidade de resíduos. Muitos desses resíduos são constituídos de óxidos de ferro e em muitos casos não possuem um destino sustentável.⁽¹⁾ Uma alternativa para a reutilização destes resíduos é através de briquetes autorredutores. O briquete é constituído essencialmente de uma mistura do óxido com um material redutor, que ao serem submetidos a altas temperaturas promovem a formação de ferro metálico através das reações de redução.^(2,3)

As principais reações que ocorrem no briquete quando submetido a altas temperaturas, são as seguintes:^(2,4)

Reação de Boudouard:



Reações de redução dos óxidos de ferro:



A reação de Boudouard, ou reação de gaseificação do carbono, gera o gás redutor CO, que por sua vez reduz os óxidos presentes no briquete com objetivo final de se obter ferro metálico.⁽⁴⁾

Segundo a literatura,^(2,5) a reação de Boudouard pode se processar mais lentamente e ser a etapa controladora da cinética global de redução no briquete, sobretudo em condições de baixas temperaturas. Portanto, a escolha do material redutor é de grande importância para a elaboração de briquetes autorredutores.⁽⁶⁾

Diversos materiais carbonosos têm sido testados na confecção de misturas autorredutoras.⁽⁷⁻⁹⁾ Contudo, os recentes estudos priorizam a utilização de materiais redutores alternativos. O estado do Rio Grande do Sul, por exemplo, possui uma considerável produção de carvão vegetal, realizada predominantemente por pequenos produtores. Neste processo produtivo uma grande quantidade de finos residuais é gerada e ainda não apresenta um destino adequado.⁽¹⁰⁾

Este trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de gaseificação de diferentes tipos de materiais redutores para a utilização em briquetes autorredutores. A obtenção de dados cinéticos de gaseificação destes materiais deve contribuir ainda para o modelamento de briquetes autorredutores.^(2,7)

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias-primas

Neste trabalho foram avaliados três materiais redutores com possibilidade de utilização nos briquetes: carvão mineral (CM), finos de carvão vegetal (CV) e coque de petróleo (CP) (Figura 1). O carvão mineral é proveniente de uma jazida do município de Minas do Leão enquanto que os finos de carvão vegetal foram obtidos de uma carvoaria do município de Brochier, ambos situados no interior do Rio

Grande do Sul. Já o coque de petróleo, provém de uma indústria petrolífera e se trata de um co-produto do processamento do petróleo.



Figura 1. Exemplo dos materiais redutores utilizados no trabalho.

É interessante salientar que os finos de carvão vegetal é um resíduo gerado pela indústria carvoeira do interior do estado do Rio Grande do Sul e que na maioria das vezes é descartado de maneira inadequada, como se pode observar nas figuras seguintes.



Figura 2. Descarte dos finos de carvão vegetal gerados nas carvoarias do interior do RS.

2.2 Análises de Caracterização

Os materiais redutores foram submetidos à Análise Imediata que determina os teores de cinzas (NBR 8289), matéria volátil (NBR 8290), carbono fixo e umidade (NBR 8293), e à Análise Elementar que identifica os principais elementos presentes no material. **colocar na lista de referências as três normas**

2.3 Ensaios de Gaseificação

A avaliação da cinética de gaseificação dos redutores foi realizada a partir de ensaios em termobalança (Figura 3). A termobalança é constituída de um forno resistivo que possui entrada de gases na parte inferior e saída pela parte superior. Em seu interior há um cadinho de alumina do tipo prato (onde é colocada a amostra) sustentado por um termopar que por sua vez está conectado a uma balança de alta sensibilidade e precisão. Assim foi possível analisar a variação de massa da amostra em função do tempo e da temperatura.

Para estes ensaios foram utilizados 30 mg de amostra com granulometria entre 200 mesh (0,074 mm) e 325 mesh (0,044 mm). Durante o aquecimento com taxa de 30°C/min foi mantida uma atmosfera inerte de N₂. Após atingir a temperatura prevista, de 800°C, 900°C ou 1.000°C, o gás foi substituído pelo CO₂, iniciando a gaseificação do carbono sob temperatura constante. A vazão de entrada dos gases foi mantida a 100 mL/min.



Figura 3. Termobalança e cadinho utilizado nos ensaios.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Imediata e Análise Elementar

A Tabela 1 fornece os resultados das análises imediata e elementar, ambos expressos em base seca.

Tabela 1. Resultados das análises imediata e elementar, expressos em base seca

	% Cz	%MV	%Cf	%C	%H	%N	%S _{total}
CV	9,65	19,65	70,7	76,46	2,92	1,19	0,06
CM	15,68	32,6	51,72	62,96	4,22	1,19	0,88
CP	0,02	11,09	88,9	91,59	3,86	2,48	0,78

Pode-se observar na tabela acima que se tratando de carbono fixo, elemento de maior interesse para o processo, o coque de petróleo apresenta o maior teor, enquanto o carvão mineral o menor.

Também se verificou que o carvão mineral é o que apresenta o maior teor de cinzas (cerca de 15%), enquanto que para o carvão vegetal e para o coque de petróleo os teores encontrados foram respectivamente 9,65 e 0,02%. Quanto maior o teor de cinzas de um redutor, menos favorável é sua utilização, uma vez que estas são consideradas impurezas contidas no redutor.

3.2 Avaliação da Cinética de Gaseificação

A partir dos gráficos gerados em termobalança foi possível avaliar a variação de massa em função do tempo e da temperatura (exemplo mostrado na Figura 4). A perda de massa inicial durante o aquecimento ao N₂, se deve a pirólise do material, ou seja, a perda de umidade e matéria volátil. Após a estabilização da massa, trocou-se a atmosfera para o gás CO₂ e foi observado o decréscimo de massa devido a gaseificação do carbono fixo (reação de Boudouard).

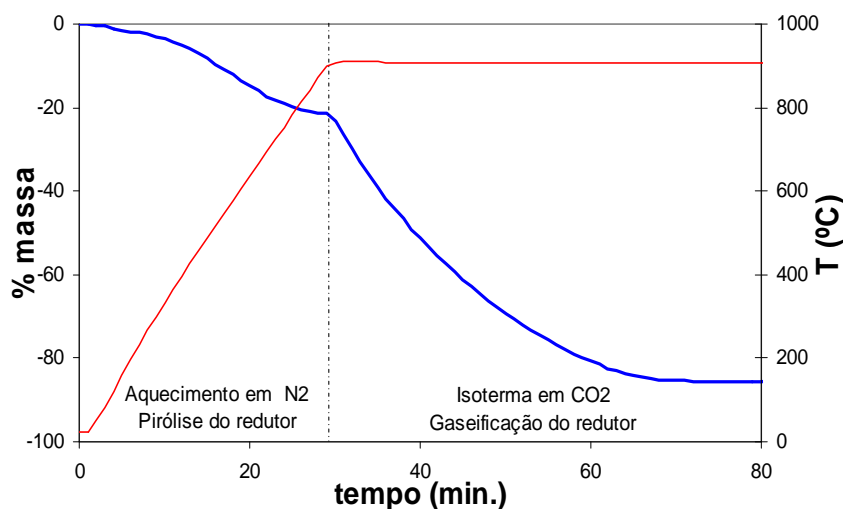


Figura 4. Exemplo de curva obtida em termobalança.

3.2.1 Cálculo da conversão

A partir dos resultados da perda de massa em função do tempo e da temperatura obtidos em termobalança, é possível calcular a conversão (X) para a gaseificação dos redutores, a partir da fórmula a seguir:⁽¹¹⁾

$$X = \frac{M_o - M_t}{M_o - M_{cz}}$$

Onde:

M_o = massa inicial no início da gaseificação

M_t = massa no instante t

M_{cz} = massa de cinzas da amostra

As curvas de conversão plotadas em função do tempo, referentes às três temperaturas utilizadas para os redutores em estudo, são mostradas nas Figuras 5, 6 e 7.

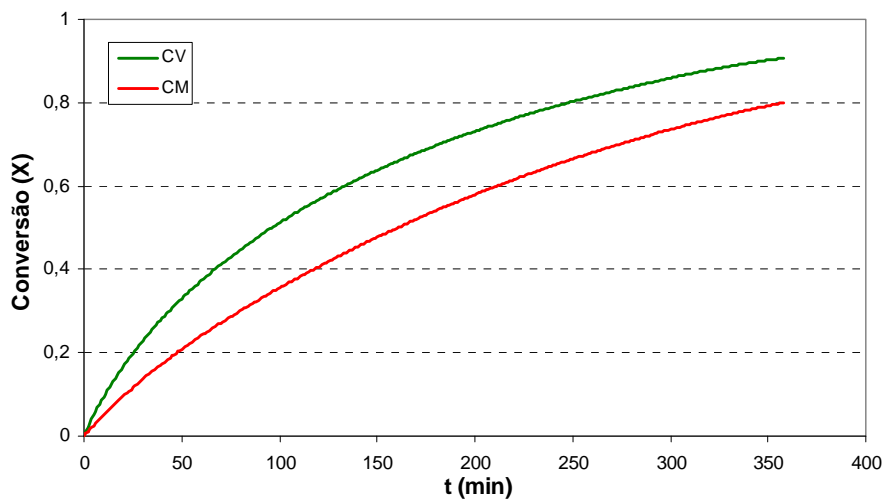


Figura 5. Conversão dos redutores em 800°C.

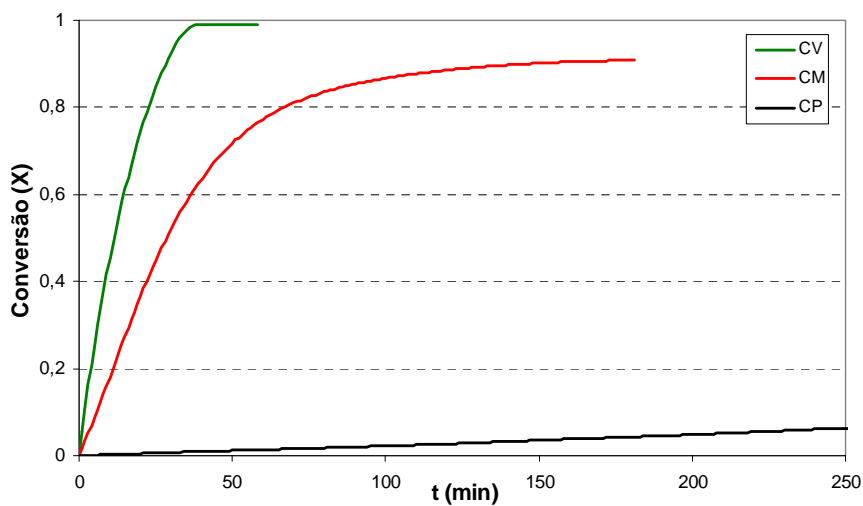


Figura 6. Conversão dos redutores em 900°C.

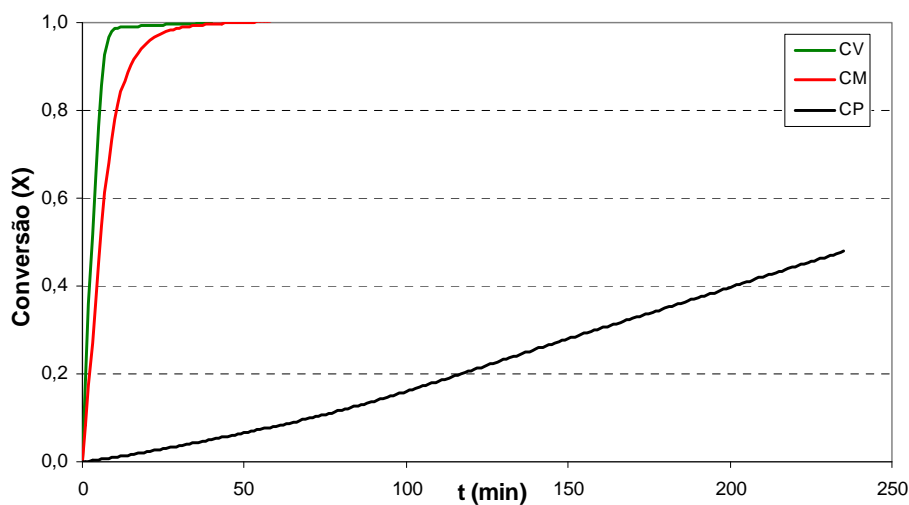


Figura 7. Conversão dos redutores em 1000°C.

Nota-se que o aumento da temperatura resultou em uma maior velocidade de conversão para todos os redutores. Observa-se também que para as temperaturas

avaliadas, o carvão vegetal apresentou uma maior velocidade de conversão comparativamente aos demais redutores. A gaseificação do coque de petróleo se mostrou bastante lenta em todas as temperaturas, inclusive não reagindo a 800°C, o que justifica a ausência da curva no gráfico respectivo (Figura 5).

Verifica-se, por exemplo, a partir da Figura 6 (temperatura de 900°C), que em 40 minutos o carvão vegetal obteve 100% de conversão, enquanto que o carvão mineral 65%. O coque de petróleo, nesta mesma temperatura, necessitou de 250 minutos para uma conversão próxima de apenas 10%.

3.2.2 Cálculo da constante cinética (k)

Com os resultados de conversão foi possível calcular as constantes de velocidade (k) para as diferentes temperaturas (exemplo na Figura 8). Segundo Lúcio,⁽¹²⁾ nas condições de regime químico, a reação pode ser considerada de primeira ordem e o k obtido pela inclinação da reta segundo a função:

$$\ln(1-X) = -kt$$

Onde:

k = constante de velocidade (min.⁻¹)

t = tempo (min.)

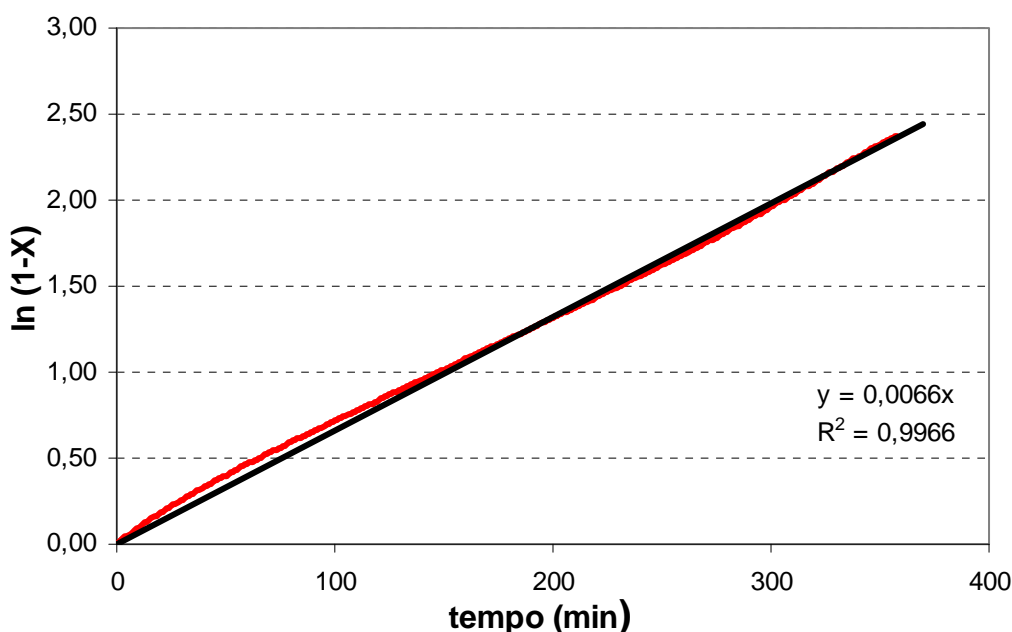


Figura 8. Exemplo do gráfico utilizado para o cálculo da constante de velocidade.

A equação cinética utilizada se mostrou satisfatória, pois os fatores de correlação linear para todos os gráficos foram próximos de 1. As constantes de velocidade obtidas se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Constantes cinéticas (expressa em min⁻¹) obtidas para os redutores

T (°C)	CV	CM	CP
800	0,0066	0,0044	X
900	0,0775	0,0225	0,0003
1000	0,3604	0,1496	0,0033

Nota-se que, com o aumento da temperatura os redutores obtiveram um significativo acréscimo em suas constantes cinéticas. O carvão vegetal obteve as maiores constantes cinéticas em todas as temperaturas avaliadas frente aos demais materiais carbonosos. Estes resultados são condizentes àqueles encontrados na literatura.^(8,13)

A velocidade de gaseificação do coque de petróleo se mostrou extremamente lenta. Por exemplo, em 1.000°C a constante cinética foi inferior a que os outros redutores obtiveram em 800°C. O carvão mineral apresentou velocidades intermediárias de gaseificação.

A partir dos valores da constante cinética k para as diferentes temperaturas, foi possível construir o gráfico de Arrhenius e calcular as energias de ativação (Figura 9). Devido à amostra de coque de petróleo não reagir na temperatura de 800°C, foi feita uma nova análise na temperatura de 950°C para que fosse possível a obtenção de três pontos para determinar a energia de ativação.

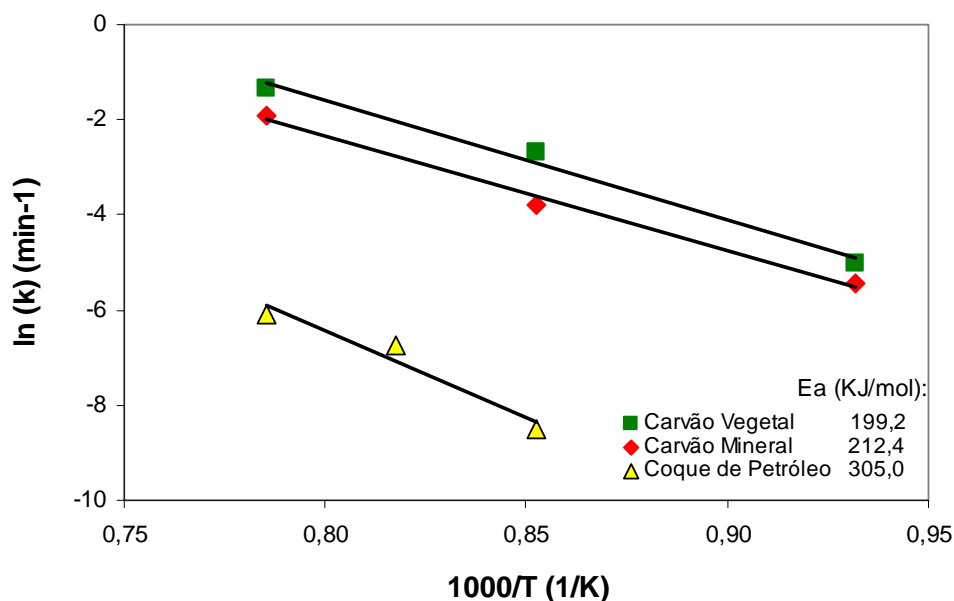


Figura 9. Gráfico de Arrhenius e respectivas energias de ativação para os redutores.

Os valores de energia de ativação calculados para o carvão vegetal, o carvão mineral e o coque de petróleo foram 199 kJ/mol, 212 kJ/mol e 305 kJ/mol, respectivamente. Ainda, as energias de ativação obtidas, quando comparadas aos dados da literatura,^(5,9) indicam que os ensaios ocorreram em condições nas quais o regime químico é predominante.

Portanto, quando se busca uma maior velocidade de redução dos óxidos contidos no briquete, o carvão vegetal se mostrou como o redutor mais adequado.

4 CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que os finos de carvão vegetal possuem uma maior cinética de gaseificação (indicada pelas constantes calculadas) quando comparado ao carvão mineral e ao coque de petróleo. Embora o coque de petróleo tenha alto teor de carbono fixo e baixo teor de cinzas, a velocidade de gaseificação deste redutor se mostrou bastante lenta, sendo que na temperatura de 800°C o material não reagiu. As energias de ativação calculadas para o carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo foram 199, 212 e 305 kJ/mol, respectivamente.



Os finos de carvão vegetal, dentre os redutores analisados, apresentaram-se como os mais indicados para a utilização em briquetes autorredutores que necessitem de uma alta velocidade de redução. Os valores das constantes cinéticas obtidos devem contribuir para a elaboração de modelos matemáticos que descrevem a cinética de redução de briquetes autorredutores.

Agradecimentos

Michel Gaier agradece pela bolsa de iniciação científica concedida pelo CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 KOROS P. J. Dust, Scale, Slags, Sludges... Not wastes, but Sources of **Profits**, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 34B, p. 769-779, 2003.
- 2 MOON J., SAHAJWALLA V. Kinetic Model for the Uniform Conversion of Self Reducing Iron Oxide and Carbon Briquettes, **ISIJ International**, v. 43, p. 1136-1142, 2003.
- 3 GODINSKII N. A. et al. Use of Iron-Carbon-Bearing Briquets in Electric Steelmaking, **Material Research**, v. 47, p. 16-19, 2003.
- 4 SANTOS D. M., MOURÃO M. B., TAKANO C. Análise Qualitativa do ferro Metálico Formado na Redução Carbotérmica em Elevadas Temperaturas de Pelotas Autorredutoras de Minério de Ferro, **63º Congresso Anual da ABM**, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil.
- 5 FRUEHAN R.J. et al. Reduction of Iron-Oxide-Carbon Composites: Part I. Estimation of the Rate Constants, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 39B, p. 784-794, 2008.
- 6 BAGATINI M. C. Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir da Carepa e de Finos de Carvão Vegetal para utilização em Fornos Elétricos a Arco. Exame de Qualificação para obtenção do título de Doutor em Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- 7 DONSKOI E; McELWAIN D. L.S; Estimation and Modeling of Parameters for Direct Reduction in Iron Ore/Coal Composites: Part II. Kinetic Parameters, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 34B, p. 255-266, 2003.
- 8 BENEDUCE NETO F., FERREIRA NETO J. B., TAKANO C., MOURÃO M. B., Avaliação da Reatividade de Produtos Carbonosos, **61º Congresso Anual da ABM**, 24-28 de julho de 2006, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 9 COETSEE T. et al. Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets, **Pyromet'02**, p. 919-929, Cape Town, South África, 2002.
- 10 BUZIN P. J. W. K ; BAGATINI M. C ; SCHNEIDER I. A. H ; VILELA A. C. F ; OSÓRIO E. Caracterização de Finos de Carvão Vegetal produzidos no estado do Rio Grande do Sul para uso em Briquetes Autorredutores, **64º Congresso Anual da ABM**, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- 11 Shin S. et al. Properties and Reactivity of Coal Chars for COREX Process, **MINPREX 2000**, p. 587-596, Vic, 11 – 13 September 2000, Melbourne.
- 12 LÚCIO A. Físico-química Metalúrgica, volume 2. Belo Horizonte. UFMG, 1965. 4v.
- 13 TURKDOGAN E. T., VINTERS J. V. Kinetics of oxidation of graphite and charcoal in carbon dioxide. **Carbon** 7, p. 1001-117, 1969.