

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CAL E PELLET-FEED SOBRE A REATIVIDADE DO SMALL-COKE AO CO₂*

João Ricardo Denicolo Braga¹
Iara Patricia Vieira de Oliveira²
Lorena Cristina Amorim Moura³
Guilherme Liziero Ruggio da Silva⁴
Paulo Santos Assis⁵
Leandro Rocha Lemos⁶

Resumo

Nos últimos anos diversos trabalhos evidenciam a possibilidade de utilização de small coque como constituinte da carga metálica dos altos-fornos, visando a redução na temperatura da zona de reserva térmica. Esse trabalho avalia a viabilidade técnica, em escala laboratorial, da produção de um determinado small coque altamente reativo, através da adição de 2 catalisadores: pellet feed e cal virgem totalizando 3% em massa, em sua superfície. Foram realizadas caracterizações químicas dos catalisadores por meio de Fluorescência de Raios-X (FRX) e avaliados os impactos destas adições sobre CRI (Coke Reactivity Index) e CSR (Coke Strength after Reaction) das amostras produzidas. Os resultados mostraram aumentos acima de 2% na reatividade do small coque, tanto para a adição de cal virgem quanto para pellet feed, porém mais significativo para a adição de cal virgem, comprovando que a técnica de Pós-adição de catalisadores da reação de Boudouard no small coque, pode ser uma alternativa para redução de custo e emissões de CO₂ no Alto-Forno.

Palavras-chave: small coque, reatividade, zona de reserva térmica, catalisadores.

STUDY OF THE INFLUENCE OF CAL AND PELLET-FEED ADDITION ON THE REACTIVITY OF SMALL-COKE TO CO₂

Abstract

In recent years, several studies have demonstrated the possibility of using small coke as a constituent of the blast furnace metal load, aiming at reducing the temperature of the thermal reserve zone and, consequently, the consumption of reducing agents. This work evaluates the technical feasibility, on laboratory scale, of the production of a small highly reactive coke through the dusting of 3% of 2 catalysts, pellet feed and virgin lime on its surface. Chemical characterization of the catalysts was carried out using X-ray fluorescence (FRX) and the impacts of these additions on CRI (Coke Reactivity Index) and CSR (Coke Strength after Reaction) of the produced samples were evaluated. The results showed increases of up to 2% in the reactivity of small coke, both for the addition of virgin lime and pellet feed, but more significant for the addition of virgin lime, proving that the technique of Post-addition of Boudouard reaction catalysts in small coke, can be an alternative for cost reduction and CO₂ emissions in the blast furnace.

Keywords: small coke, reactivity, thermal reserve zone, catalysts

¹ Mestrando Engenharia Materiais, REDEMAT/UFOP,.

² Mestranda Engenharia Materiais, REDEMAT/UFOP,.

³ Mestranda Engenharia Materiais, REDEMAT/UFOP,.

⁴ Doutor Engenharia de Materiais REDEMAT/UFOP, Gerdau Ouro Branco, Brasil.

⁵ Prof. Dr. Titular da Escola de Minas da UFOP

⁶ Prof. Dr. Adjunto do DEMET – Escola de Engenharia da UFMG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os estudos sobre a redução de emissão de dióxido de carbono ganharam a atenção da comunidade científica devido ao protocolo de Kyoto, que entrou em vigor a partir do ano de 2005, e devido à significativa utilização de carvão mineral e outros recursos energéticos fósseis na indústria siderúrgica, projetos voltados à redução do consumo de combustíveis nos Altos-fornos se tornaram protagonistas para a redução de emissões de CO₂. Segundo Takeda (2013), uma das principais iniciativas é o FerroCoque, composto carbono-metálico desenvolvido através da briquetagem de carvão mineral/minérios de baixa qualidade seguido de um processo de coqueificação e redução direta da carga metálica. O Briquete final obtido para ser usado como small coque, é mostrado na Figura 1.

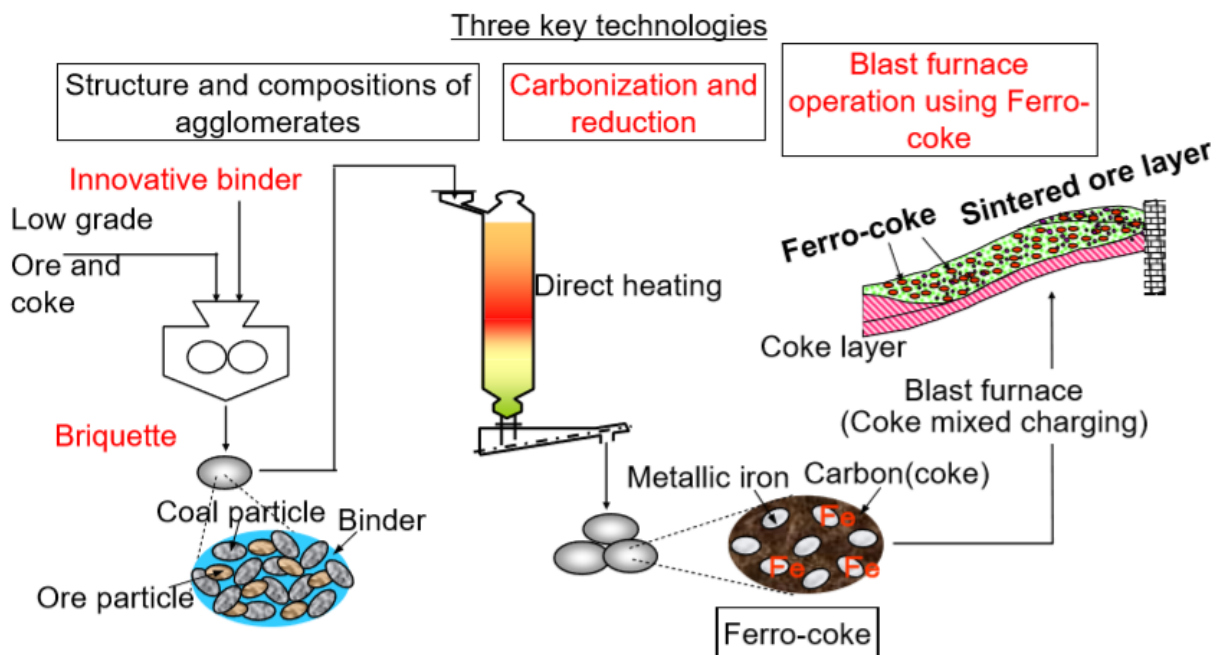


Figura 1. Conceito do Projeto FerroCoque, Takeda (2013).

Ariyama e Sato (2006) investigaram o impacto da utilização de FerroCoque como small coque, e comprovaram que a temperatura inicial da reação de Boudouard para o FerroCoque é menor do que a temperatura do Small Coque convencional, o que eleva a eficiência da redução indireta da carga metálica na zona granular e, por consequência, reduz o consumo de redutores e emissões de CO₂, conforme mostra a Figura 2.

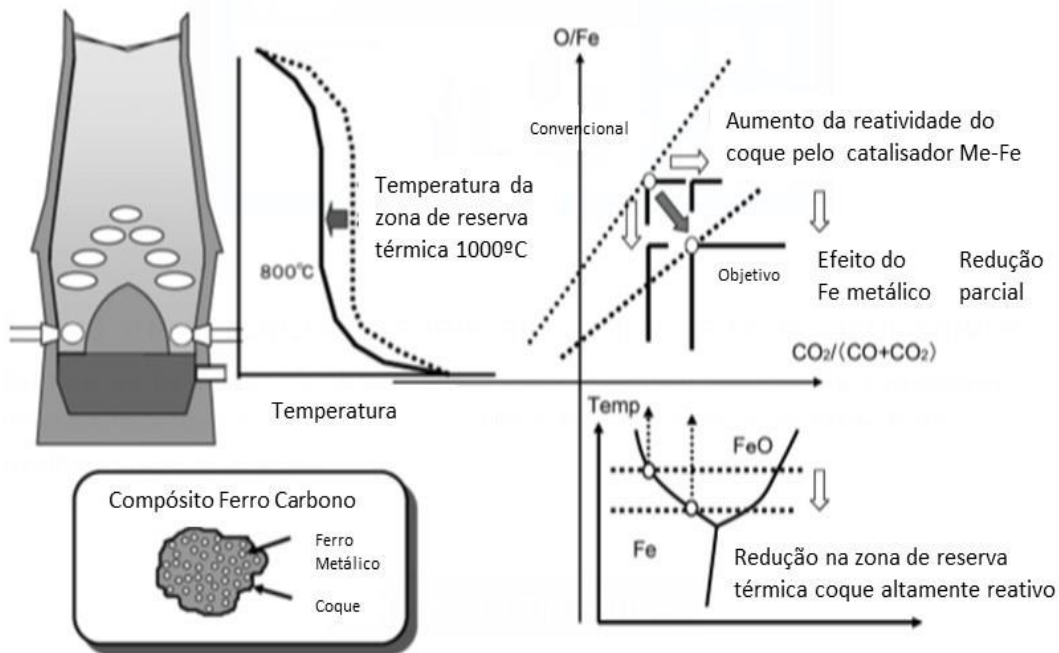


Figura 2. Efeito do FerroCoque no Alto-Forno, adaptado de Ariyama et al. (2006).

Outra tecnologia desenvolvida para a redução da temperatura da zona de reserva térmica foi estudada por Nomura et al. (2006), onde a utilização de coque de alta reatividade, produzido a partir da adição de Cal virgem (CaO) na mistura de carvões, melhorou a eficiência das reações de redução da carga ferrífera, diminuindo o consumo de agente redutor em 10kg/t gusa.

A produção do small coque altamente reativo e seus benefícios, no processo de redução da carga metálica no Alto-forno, foram alvos de pesquisas realizadas por Nomura et al. (2007). Estes trabalhos apresentaram 2 rotas de produção de small coque reativo: a primeira através da adição de ferro metálico, óxido de ferro e cal virgem (CaO), dentre outros catalisadores, à mistura base de carvões minerais para a produção do coque metalúrgico, e a segunda, através da adição daqueles catalisadores à superfície do coque já produzido, conforme mostrado na Figura 3, onde a presença do catalisador nos poros do coque é destacada.

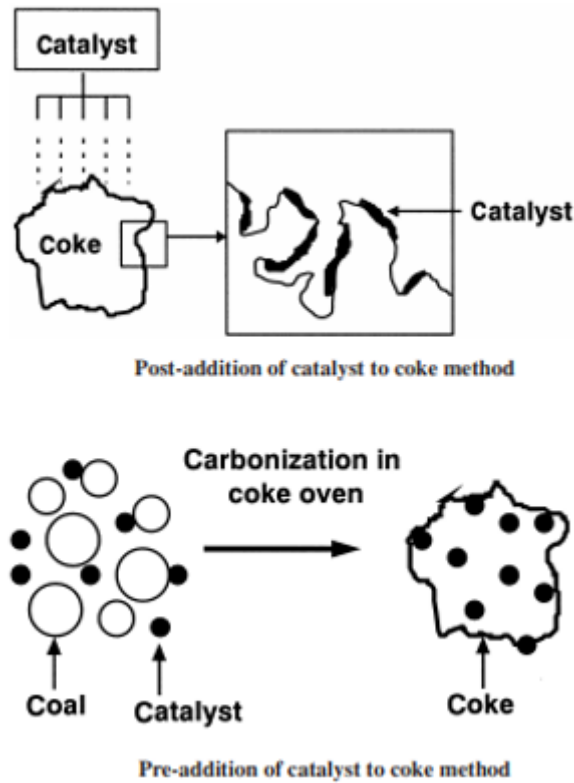


Figura 3. Pré e Pós-adição de catalisador para produção de Small Coque reativo, adaptado de Nomura et al. (2007)

Nomura et al. (2007) fizeram algumas considerações sobre os métodos de adição de catalisadores. No caso da pré-adição de catalisadores na mistura da Coqueria, ocorreram reduções na resistência mecânica a frio (DI_{150-15}) e CSR do coque metalúrgico produzido. Já a pós-adição no small coque não influencia significativamente na resistência mecânica deste, tendo em vista que a adição é superficial e não afeta a qualidade do coque metalúrgico. Os resultados dos estudos propostos por Nomura et al. (2007) são mostrados na Figura 4, a presença dos catalisadores na superfície provoca um aumento significativo da reatividade ao CO_2 (CRI) das amostras de small coque, principalmente no caso da adição de compostos com Cálcio.

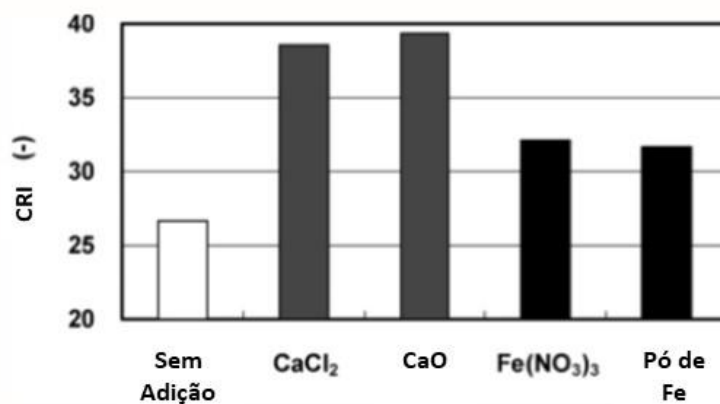


Figura 4. Efeito da adição de diferentes catalisadores no CRI do small coque, adaptado de Nomura et al. (2007)

Um receio sobre a pós-adição, é a possibilidade das partículas de catalisadores se separarem do small coque, devido à sua movimentação ao longo do seu trajeto até o alto-forno. Esta possibilidade foi, também estudada por Nomura et al. (2007), que comprovou que a retenção do catalisador pode chegar a 70%, mesmo após 6 quedas consecutivas de 2m de altura, conforme mostra a Figura 5.

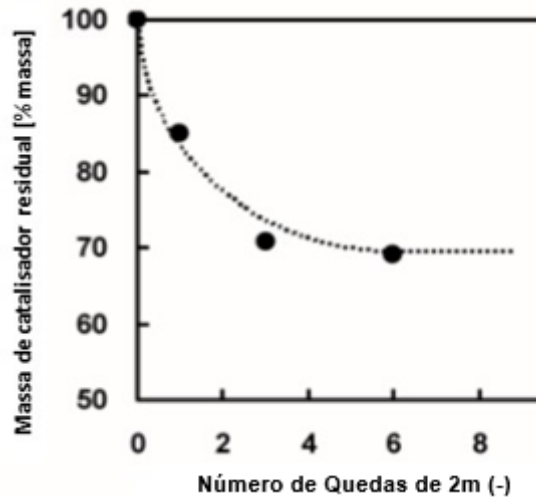


Figura 5. Efeito dos impactos causados pela queda na quantidade de catalisares remanescentes no coque, adaptado de Nomura et al. (2007)

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais, que foram aplicados no estudo da produção de small coque de alta reatividade, através da adição de cal virgem e pellet feed, são mostrados neste tópico.. A Figura 6 mostra o fluxograma das etapas experimentais adotadas.

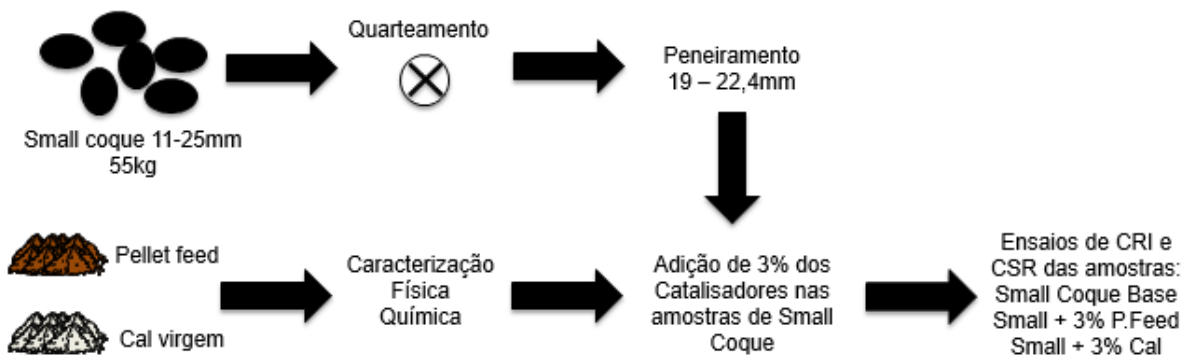


Figura 6. Fluxograma da metodologia

A partir da coleta de 55kg de amostra de small coque, com granulometria entre 11 e 25mm, foi realizado quarteamento e peneiramento para adequação à granulometria indicada para a realização dos ensaios de CRI e CSR. Em paralelo, as amostras dos catalisadores, cal virgem e pellet feed, foram submetidas à análise de composição química e depois polvilhadas no coque já peneirado, sendo então submetidos aos

ensaios de CRI e CSR. Foram realizados três níveis de ensaio: o small coque sem adições (referência), com adição de 3% em massa de cal virgem e 3% de adição em massa de pellet feed. A fim de garantir a confiabilidade dos ensaios, todos os ensaios foram feitos em duplicata.

2.1. Amostragem e Análise Química dos Catalisadores

Os dois catalisadores (pellet feed e cal virgem) foram amostrados nas pilhas dos respectivos materiais e, após quarteamento das amostras brutas, foram retiradas 200g de cada material para a caracterização química e granulométrica, conforme Figura 7.

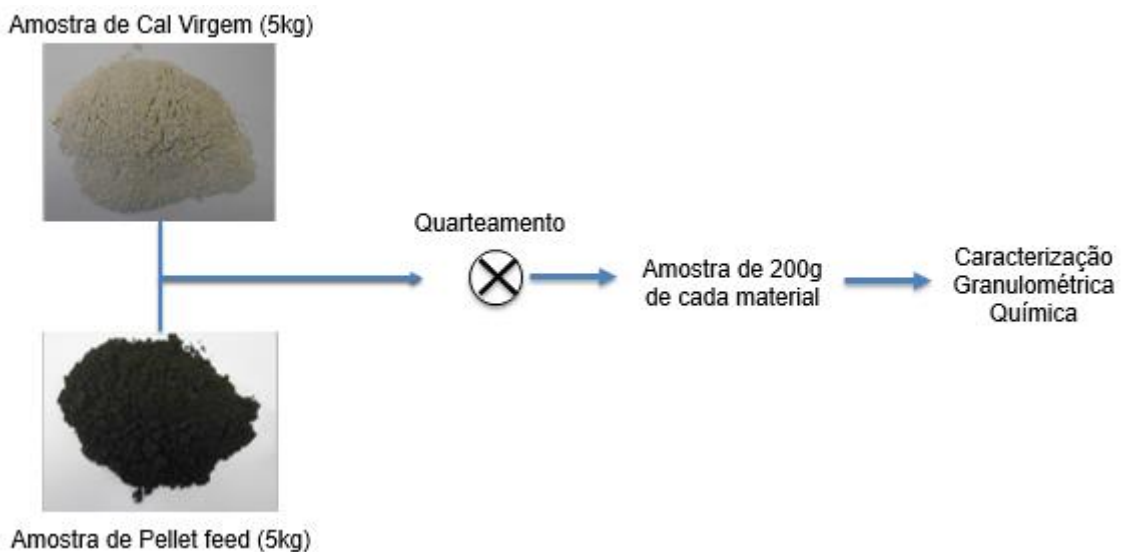


Figure 7. Amostragem de Cal virgem e Pellet feed

Os aditivos foram caracterizados através de análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). A Tabela 1 mostra a composição química e a distribuição granulométrica dos aditivos utilizados.

Tabela 1. Caracterização dos aditivos

Material	Análise Granulométrica (%)			
	+6,35mm	+1mm	+0,149 – 1mm	-0,149mm
Pellet Feed	2,9	11,1	22,9	63,1
Cal Virgem	0,00	0,1	0,4	99,5

Material	Análise Química (%)					
	FeT	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P
Pellet Feed	64,4	-	0,93	0,29	0,04	0,037
Cal Virgem	-	96,41	0,46	0,22	0,36	0,06

2.2. Amostragem e Peneiramento do Small Coque

A amostragem do small coque foi realizada a partir da coleta de incrementos em pontos aleatórios da pilha deste material. Ao todo, coletou-se 55kg de small coque. Em seguida, foi conduzido o quarteamento da amostra, reduzindo a massa da amostra final para 6kg. Na sequência, efetuou-se o peneiramento do material utilizando as malhas de 19 e 22,4mm, referenciadas na norma ASTM 5341 para realização de ensaios de Reatividade do coque, CRI.

O material retido em 19mm e passante em 22,4mm foi homogeneizado pelo método de pilhas cônicas e então disposto no piso em forma de canteiro, onde foram retirados incrementos em posições aleatórias até obter 250g de amostra. Ao todo, foram coletadas 6 amostras acondicionadas em sacos plásticos.

2.3 Preparação das amostras de Small Coque com catalisador

Após a separação das amostras de small coque, seguiu-se para a preparação para os ensaios metalúrgicos. A cal virgem e o pellet feed foram dispostos em bandejas com dimensões de 30x45cm e então duas amostras de coque (19-22,4mm) foram colocadas em cima de cada material e polvilhadas de maneira homogênea até que uma adição de 3% em massa foi atingida nas amostras de coque, oriunda do material aderido durante o polvilhamento, conforme a Figura 8. Na sequência, separou-se 200g de cada amostra para os ensaios de Reatividade e Resistência após reação ao CO₂, conforme a norma ASTM-D-5341.



Figura 8. a) Small coque sem adições, b) small coque com 3% de cal virgem e c) small coque com 3% de pellet feed

3 RESULTADOS E DISCUÇÕES

A Figura 9 mostra as médias de reatividade e CSR de cada material analisado. Observa-se um aumento expressivo no CRI tanto para a adição de cal virgem quanto para pellet feed, porém mais significativo para a adição de cal virgem. Portanto, verifica-se a ação catalisadora tanto da cal virgem quanto do pellet feed, que em contato direto com a superfície porosa do small coque, contribuem para o abaixamento da energia de ativação da reação de Boudouard e, portanto, para redução da temperatura com que a reação de gaseificação do carbono torna-se termodinamicamente favorável, gerando um aumento na taxa de perda de massa do

small coque quando comparado ao caso base para uma mesma temperatura – conforme Nomura *et al.* (2006).

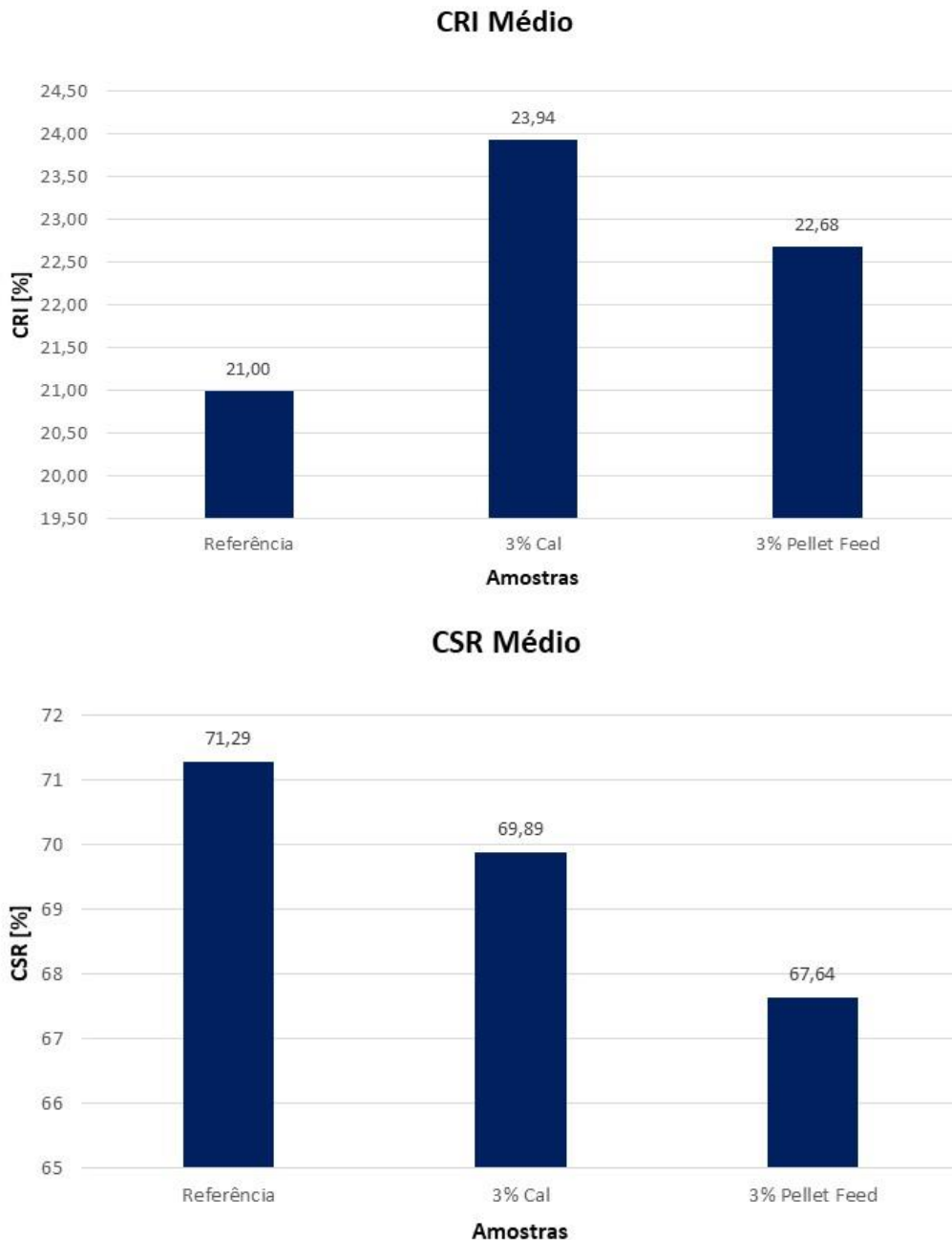


Figura 9: Resultados Médios CRI/CSR

Como a adição de catalisadores é apenas superficial, a ação catalisadora dos elementos adicionados acaba sendo reduzida conforme a frente de reação avança da superfície para o centro da massa carbonácea, uma vez que o grau de impregnação dos catalisadores no coque não se faz suficiente para manter as partículas aderidas em sua estrutura. Como as partículas são apenas polvilhadas, a partir de certo momento, a concentração dos catalisadores se torna praticamente nula, tanto em função do consumo dos catalisadores, como pelo fluxo gasoso ascendente no reator, e movimentação das partículas de coque, seguindo-se então as reações de maneira regular, conforme nas amostras padrão de small coque. A

Figura 10 mostra o fenômeno do aumento da taxa de redução da carga pelo small coque reativo.

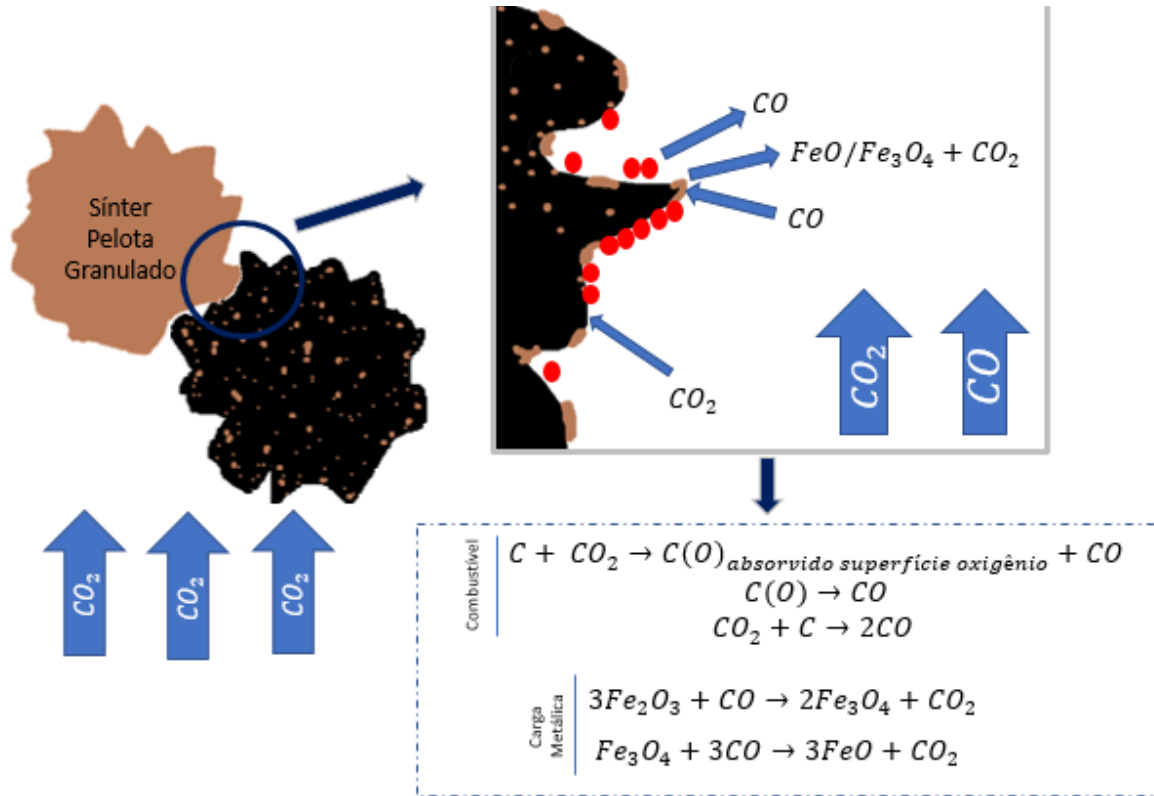


Figura 10: Elevação da taxa de Redução de carga metálica – Small Reativo.

4 CONCLUSÃO

Portanto, a técnica de pós-adição de catalisadores à base de pellet feed e cal virgem no small coque, contribui significativamente para o aumento da sua reatividade, sendo uma alternativa para contribuir na diminuição da temperatura da zona de reserva térmica, com benefício direto na redução do consumo de redutor e mitigação das emissões de CO₂.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da GERDAU e da UFOP para a realização do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 AGUIAR, P. G. O.; Balanço de massa integrado do ferro-gusa entre altos-fornos e aciaria da Aperam South America. 2016. 72p. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade

- Federal de Minas Gerais- Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
- 2 TAKEDA, K. Development of Ferro-Coque Process for Mitigating CO₂ Emissions in Ironmaking. IEGHG/IETS iron & Steel Industry CCUS & Process Integration Workshop, Tokyo Institute of technology, Japan. Nov, 2013.
 - 3 American Society for Testing and Materials. D5341/D5341M: Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR). 2014. Pensilvânia, Estados Unidos.
 - 4 ARIYAMA, T.; SATO, M. Optimization of Ironmaking Process for Reducing CO₂ Emissions in the Integrated Steel Works. ISIJ, v. 26,2006, n. 12, pp. 1736-1744.
 - 5 BRAGA, E. M. H. Efeitos do catalisador Thermact na síntese do coque metalúrgico. Ouro Branco. 2017. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, UFOP.
 - 6 DÍEZ, R. M.; ALVAREZ, C. B. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. International Journal of Coal Geology. 2002. v. 50, pp. 389-412.
 - 7 ERRERA, M. R., MILANEZ, L. F. Thermodynamic analysis of a coke dry quenching unit. Energy Conversion & Management. 2000. v. 41, pp. 109-127.
 - 8 HILDING, T.; KAZUBERNS, K.; GUPTA, S.; SAHAJWALLA; V., SAKUROVS, R.; BJORKMAN, B.; et al. Effect of Temperature on Coke Properties and CO₂ Reactivity Under Laboratory Conditions and in an Experimental Blast furnace. AISTech 2005 Proceedings. Charlote: Warrendale, PA.
 - 9 ICHIKAWA, K.; ISHII,J.; WATAKABE,S.; SATO, M. OYAMA, N. e MATSUNO, H. Estimation of minimum coke layer thickness by developing pressure drop estimation model about cohesive zone in blast furnace. Proc. Conf. METAC and 2nd European steel technology and application days. June 2015, Düsseldorf, Germany. pp.1–5.
 - 10 K. FUKADA, U. SHIMOYAMA, M. ASANUMA, H. FUJIMOTO, T. YAMAMOTO, T. ARIYAMA and K. HANAOKA: CAMP-ISIJ, 17 (2004), 84.
 - 11 NOMURA, S.; KITAGUCHI, H.; YAMAGUCHI, K. e NAITO, M. The Characteristics of Catalyst-coated Highly Reactive Coke. ISIJ International. v. 47. n.2. 2007a. pp. 245–253.
 - 12 NOMURA, S.; NATO, M., KOIZUMI, S.; KITAGUCHI, H.; MATSUZAKI, S.; AYUKAWA, H.; ABE, T.; TAHARA, T. Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency Through the Use of Catalayst-doped Highly Reactive Coke. Nippon Steel Technical Report, n. 94. Julho, 2006.
 - 13 NOMURA, S.; TERASHIMA, H.; SATO, E.; NATO,M. Some Fundamental Aspects of Highly Reactive Iron Coke Production. ISIJ International. v. 47. n.6. 2007b. pp. 823–830.