

# ESTUDO DE REATIVIDADE E COMBUSTÃO DE CARVÕES MINERAIS, CARVÃO VEGETAL E MISTURAS<sup>1</sup>

*Janaína Machado<sup>2</sup>*

*Eduardo Osório<sup>3</sup>*

*Antônio Cezar Faria Vilela<sup>4</sup>*

*Alexander Babich<sup>5</sup>*

*Dieter Senk<sup>6</sup>*

*Heinrich Wilhelm Gudenau<sup>6</sup>*

## **Resumo**

Visando diminuir a dependência externa do carvão mineral, o carvão nacional, que tem uso limitado devido ao alto teor de cinzas, enxofre e álcalis, foi misturado com carvão importado e carvão vegetal. O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica contribui para a minimização das emissões de CO<sub>2</sub>, desde que ele represente uma fonte renovável de energia. O objetivo do trabalho é caracterizar os carvões e analisar o comportamento de combustão e reatividade das amostras. A reatividade dos carvões e misturas foi analisada através de ensaios em termobalança. A eficiência de combustão foi determinada por meio de testes num simulador da zona de combustão do AF. Resultados deste estudo são apresentados e discutidos.

**Palavras-chave:** Carvão brasileiro; Biomassa; PCI; Reatividade; Combustão.

## **STUDY OF THE REACTIVITY AND COMBUSTION BEHAVIOR OF COALS, CHARCOAL AND MIXTURES**

## **Abstract**

In order to decrease the dependence on imported coals, Brazilian coal, which has limited use due to high ash content, was suggested to be mixed with imported coal and charcoal. The aim was to characterize the coals and charcoal and to examine the reactivity and combustion behaviour of the samples. The charcoal use in the steel industry contributes to the CO<sub>2</sub> emission reduction, since it represents a renewable source of energy. The reactivity of the coals, charcoal and mixtures was evaluated through TGA. To provide a useful insight into the practice of PCI in BFs, a laboratory rig that simulates the behaviour of fines injected into the raceway was used. Results of this study are presented and discussed.

**Key words:** Brazilian coal; Charcoal; Pulverized coal injection; Reactivity; Combustion.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto, MG.*

<sup>2</sup> *M.Sc., LASID, PPGEM UFRGS*

<sup>3</sup> *Prof. Dr., LASID, PPGEM, UFRGS*

<sup>4</sup> *Prof. Dr. Ing., LASID, PPGEM, UFRGS*

<sup>5</sup> *Dr., IEHK, RWTH Universidade Técnica de Aachen, Alemanha*

<sup>6</sup> *Prof. Dr.- Ing., RWTH Universidade Técnica de Aachen, Alemanha*

# 1 INTRODUÇÃO

A importância da tecnologia de injeção de carvão pulverizado (PCI) para os altos fornos (AF) tem aumentado a cada ano. Comparativamente a operação do AF com somente coque, que depende do uso de carvões com propriedades coqueificantes, a técnica de PCI permite a utilização de carvões de menor valor agregado. Esta tecnologia possibilita inovações no processo através da injeção combinada de carvão com outros combustíveis como gás natural, plásticos, minério de ferro e biomassas. Assim, esta é uma tecnologia importante para o AF para ajudar a resolver problemas de matérias-primas, energia e de emissões de CO<sub>2</sub> no processo.

O Brasil é um dos maiores importadores de carvão. O carvão coqueificável é um item de grande importância nas importações, e contribui de modo significativo para o déficit da balança comercial brasileira. São importados cerca de 17 milhões t/ano de carvão, incluindo 13 milhões para fabricação de coque e 4 milhões para PCI.<sup>(1)</sup> O Brasil possui reservas provadas de carvão da ordem de 10 Gt,<sup>(2)</sup> sendo que as maiores reservas estão localizadas na região Sul do Brasil. Este carvão sub-betuminoso beneficiado no Brasil tem um baixo *rank*, alto teor de matéria mineral, propriedades não coqueificantes e alta reatividade.<sup>(3)</sup> O principal uso do carvão explorado no Brasil é para geração de energia elétrica. Estudos nas propriedades deste carvão tem mostrado que ele tem potencial para ser injetado nas ventaneiras dos AFs em misturas com carvões importados.<sup>(3,4)</sup>

Além do carvão mineral, outro combustível atrativo para o Brasil é a biomassa. O Brasil possui o maior parque siderúrgico vegetal do mundo. É um dos poucos países no mundo onde pequenos AFs utilizam como agente redutor o carvão vegetal.<sup>(5)</sup> O uso de carvão vegetal contribui significativamente para redução das emissões de CO<sub>2</sub>, desde que ele represente uma fonte renovável de energia proveniente do plantio de novas florestas.

A possibilidade de se injetar nas ventaneiras do AF um combustível mais limpo ou misturas de biomassa com carvão mineral é de grande importância para as usinas siderúrgicas. A injeção de misturas com um carvão mineral, como o carvão nacional também ocasiona importantes vantagens para o setor carbonífero no Brasil.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da reatividade e do comportamento de combustão do carvão vegetal, carvão mineral nacional, importado e misturas. O comportamento de reatividade ao CO<sub>2</sub> dos carvões e misturas foi avaliado através de ensaios em termobalança. A eficiência de combustão dos carvões e misturas foi determinada por meio de testes num simulador da zona de combustão do AF.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Matérias-primas

O carvão gaúcho (BC) utilizado neste trabalho foi proveniente da mina do Leão (CRM, RS). O carvão vegetal (CC) e o carvão importado (ICB) foram cedidos pela USIMINAS. Foram testadas as seguintes misturas na proporção mássica de 50%: BC-CC e BC-ICB.

Foram realizadas nos carvões diferentes análises para uma completa caracterização das amostras. Análise imediata, análise elementar, poder calorífico,

índice de moabilidade - HGI segundo as normas ABNT 8293,<sup>(6)</sup> ABNT 8290,<sup>(7)</sup> ABNT 8289,<sup>(8)</sup> ASTM 5373,<sup>(9)</sup> ASTM<sup>(10)</sup> e ASTM D409<sup>(11)</sup> respectivamente). Os testes de fusibilidade das cinzas foram realizados em um microscópio de aquecimento da marca LEITZ. Os testes foram em atmosfera de CO<sub>2</sub> (ISO 540).<sup>(12)</sup> A análise dos macerais presentes nos carvões e poder refletor da vitrinita foi feita usando procedimentos padrões de determinação (ISO 7404/5-1984<sup>(13)</sup> e 7404/3-1984<sup>(14)</sup>). A composição química das cinzas foi feita através da técnica de fluorescência de raios-X (FRX).

## 2.2 Análise Termogravimétrica

A reatividade dos carvões e das misturas foi avaliada através de ensaios em uma termobalança NETSCH - STA 409. Trata-se de um reator diferencial de leito fixo que opera à pressão atmosférica e permite o acompanhamento de reações gás-sólido através da variação de massa da amostra em função do tempo.

Na primeira parte do teste (pirólise) as amostras (30 mg) são aquecidas até 1.050°C, sob uma taxa de aquecimento de 30 K/min, sob um fluxo de N<sub>2</sub> (50 mL/min), sendo mantidas nesta temperatura até o final da perda dos voláteis. Após a estabilização da perda dos voláteis tem início o teste de reatividade propriamente dito, com a troca para o gás reatante CO<sub>2</sub> (50 mL/min), até atingir novamente a estabilização da perda de massa. Cada amostra foi analisada em duas vias.

O grau de conversão das amostras, isto é a fração da matéria carbonosa que reage com CO<sub>2</sub> e gera CO, foi calculada como:

$$X = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_c)} \times 100$$

onde X é a conversão, m<sub>0</sub> a massa inicial, m a massa no instante t e m<sub>c</sub> a massa de cinzas. A reatividade foi avaliada de acordo com:

$$R = -1/m_0 (dm/dt),$$

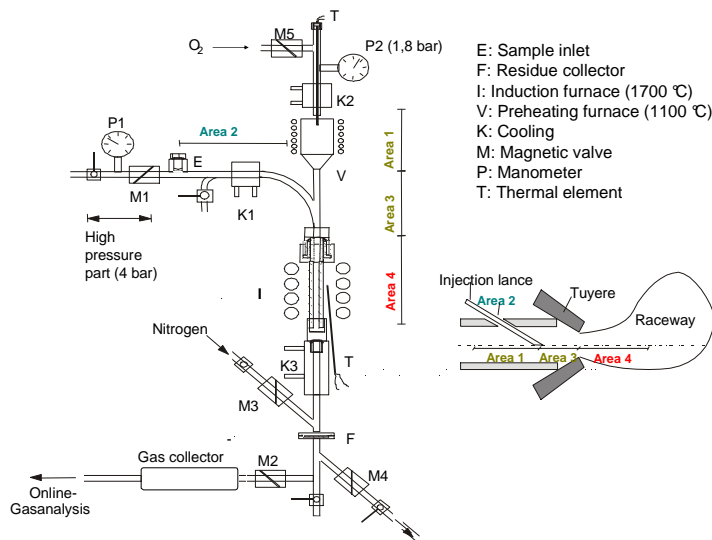
onde R é a reatividade máxima, m<sub>0</sub> é a massa inicial livre de cinzas e dm/dt a taxa de perda de carbono fixo.

A granulometria das amostras foi de 100% < 200 mesh (75 µm).

## 2.3 Simulador da Zona de Combustão

A combustibilidade dos carvões e misturas foi avaliada em condições próximas aquelas existentes na zona de combustão do AF. Para isso foi utilizado um simulador da zona de combustão na Alemanha, na Universidade Técnica de Aachen (RWTH) no Instituto de Siderurgia (IEHK).<sup>(15,16)</sup> Na Figura 1 pode ser visto um esquema do simulador.

O equipamento simula a injeção de materiais sólidos desde a ventaneira até a zona de combustão do AF. As áreas representadas na Figura 1 representam regiões específicas da zona de injeção do AF.



**Figura 1** – Esquema do simulador da zona de combustão do AF.

A área 1 descreve a zona da ventaneira até a entrada da lança de injeção. A área 2 simula a lança de injeção, enquanto a área 3 a parte na qual a matéria sólida entra no sopro. A área 4 equivale a zona da saída da ventaneira até cerca de 20 cm da zona de combustão do AF. O simulador consiste de uma parte à alta pressão e outra à baixa pressão. No começo do experimento, a zona de alta pressão, na área da válvula magnética “M1” é pressurizado com oxigênio a uma pressão de 4 bar e a amostra é carregada no compartimento “E”. Em seguida, o restante do equipamento é preenchido com oxigênio e este é aquecido conforme a temperatura de cada zona. Em um mesmo momento, as válvulas magnéticas “M1” e “M2” são abertas, e a amostra é misturada com o oxigênio aquecido a 1.100°C. Com o oxigênio pré-aquecido, tem-se então a chegada da amostra na zona de alta temperatura do equipamento, cerca de 1.700°C. As válvulas magnéticas M1 e M2 são abertas em um segundo e são automaticamente fechadas. Posteriormente, num mesmo momento as válvulas M3 e M4 são abertas para a inertização com nitrogênio do resíduo carbonoso não convertido, coletado em “F”. O gás gerado no experimento é coletado e analisado com relação aos teores de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. O equipamento de injeção simula a combustão até uma profundidade de 20 cm da zona de combustão do alto-forno

Com os dados da composição dos gases, temperaturas do experimento e dados sobre volume e pressão nas zonas de alta e baixa pressão, calcula-se o grau de conversão dos combustíveis. Os resultados são expressos em gráficos que mostram o grau de conversão versus a razão atômica O/C. No cálculo da razão O/C, a quantidade total de oxigênio considerada vem da soma do oxigênio da área de alta e baixa pressão e da amostra. A quantidade de carbono vem da determinação do teor de carbono da amostra.

A granulometria utilizada nos experimentos de combustão foi de 90 mm - 125 mm. As taxas de injeção usadas foram de 50 mg a 275 mg com variação de 25 mg. As taxas usadas no simulador equivalem no AF à taxas de ~ 55 to 450 kg t-1 ferro-gusa, dependendo do *rank* do carvão.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das Matérias-primas

Os resultados da análise imediata, elementar, poder calorífico, HGI, análise dos macerais e poder refletor da vitrinita para os carvões individuais são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Caracterização dos carvões

		BC	CC	ICB
Análise elementar (%,bsic)	C	74,7	83,7	89,8
	H	5,0	3,1	4,3
	N	1,4	1,1	2,0
	S <sub>t</sub>	1,0	0,1	0,5
	O	17,9	12,0	3,5
Análise imediata (%, bsic)	MV (%, bsic)	38,7	21,8	18,5
	CF (%, bsic)	61,3	78,2	81,5
	Cz (%, bs)	15,7	4,6	10,3
Poder calorífico (kcal/kg)		6110	7165	7635
HGI		50	79	91
Rr (%)		0,47	-	1,39
Análise petrográfica (vol.%)	V	75,1	-	73
	I	20,3	-	25,8
	L	4,6	-	0,2

C: Carbono, H: Hidrogênio, N: Nitrogênio, S<sub>t</sub>: Enxofre Total, O: Oxigênio, MV: Matéria volátil, CF: Carbono fixo, Cz: Cinzas, bs: base seca, bsic: base seca isenta de cinzas, Rr: poder refletor da vitrinita, V: vitrinita, I: inertinita, L: liptinita.

Na Tabela 1, para o carvão BC observa-se que o baixo teor de carbono elementar, alto teor de oxigênio e matéria volátil, estão de acordo com o *rank* deste carvão sub-betuminoso, determinado pelo poder refletor da vitrinita como sendo de Rr=0,47%. O ICB é um carvão com alto teor de carbono elementar e baixo teor de matéria volátil, o que está em concordância com o seu poder refletor de 1,39%. O resultado da composição dos macerais, conforme análise petrográfica, indica que os dois carvões minerais são ricos em vitrinita, com moderado teor de inertinita e possuem baixo ou nulo teor do maceral liptinita. Portanto nenhuma diferença significativa atribuída a análise petrográfica deve ser esperada.

O índice de moabilidade pode ter um impacto na seleção do combustível, pois um carvão de maior dureza pode causar problemas operacionais ou requerer maior energia na moagem. o carvão BC tem o menor valor de HGI. Isto significa que ele é um carvão que apresenta uma maior dificuldade de moagem em relação aos demais carvões mostrados na Tabela 1.

O carvão ICB apresenta o maior poder calorífico. Uma das propriedades que é influenciada pelo poder calorífico é a taxa de substituição de coque, conhecida pela sigla RR. O RR é definido como a massa, em kilogramas, de coque substituída por kilograma de carvão. Geralmente o RR aumenta quanto maior o poder calorífico do carvão.<sup>(17)</sup>

O teor de cinzas é um fator limitante para o uso de carvões no processo PCI. O carvão BC é caracterizado por um alto teor de cinzas (15,7%). Isto indica que a injeção individual desse carvão não é viável. O seu alto teor de enxofre (St=1%) também inviabiliza a sua utilização individual. O teor de cinzas do CC (4,6%) é consideravelmente menor em relação aos carvões. Isto afeta positivamente o

processo AF. A cinza é coletada na escória e é necessário calor para formação da mesma. Assim elas são prejudiciais pois aumentam o consumo de energia, de escorificante e geram maior volume de escória. O teor de enxofre total do CC é o menor em comparação com os carvões. O teor de enxofre de um combustível é de suma importância para o processo AF, desde que 70%-95% do enxofre que entra no AF vem do combustível.<sup>(18)</sup> A presença de elevados teores de enxofre no carvão aumenta o custo de produção do gusa através do processo de dessulfuração. O baixo teor de cinzas e enxofre do CC tornam o mesmo atrativo para misturas com o carvão importado e especialmente para misturas com o carvão nacional. O resultado da composição química das cinzas dos carvões minerais e vegetal é apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2** – Composição química das cinzas dos carvões minerais e vegetal

	CC	BC	ICB
Cinza (%)	4,64	15,68	10,27
SiO <sub>2</sub>	1,32	8,24	5,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	3,51	2,74
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,34	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,93	0,93
MnO	0,03	0,01	0,01
MgO	0,20	0,19	0,16
CaO	1,83	0,66	0,40
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,73	0,04
K <sub>2</sub> O	0,11	0,22	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,01	0,16
SO <sub>4</sub>	0,09	0,33	0,08
P.F.	0,71	0,50	0,36
Óxidos básicos	48,25	17,46	15,92

Na Tabela 2, para os carvões BC e ICB observa-se a presença majoritária da SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas cinzas. O alto teor destes elementos nas cinzas indica um caráter ácido das mesmas. O caráter básico da cinza do CC pode ser visto pela quantidade de óxidos básicos presentes no mesmo, 48,25%. Para os outros carvões os teores de óxidos básicos variam de 15% a 17%. O teor total de álcalis (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) do BC é consideravelmente maior em relação ao ICB e ao CC. A presença de álcalis no carvão deve ser controlada devido ao comportamento de recirculação que esses elementos possuem no alto-forno, o que acarreta maior consumo de coque e a formação de “cascões”. Fósforo, outro elemento não desejado na produção do aço, é encontrado em baixo teor no BC. Nas cinzas dos carvões CC e ICB, o teor deste elemento é maior.

O resultado do teste de fusibilidade das cinzas é mostrado na Tabela 3, onde tem-se as temperaturas correspondentes aos estágios característicos de amolecimento e fusão de cada carvão.

**Tabela 3** – Resultado do teste de fusibilidade das cinzas dos carvões individuais

Amostra	T amolecimento (°C)	T esfera (°C)	T semi-esfera (°C)	T fluidez (°C)
CC	1.220	1.320	1.360	>1.500
BC	1.140	1.240	1.340	1.420
ICB	1.200	1.380	1.400	1.440

A cinza do BC tem as menores temperaturas de amolecimento e fusão (1.140°C e 1.420°C), seguida pelo carvão ICB (1.200 °C e 1.440°C) e CC (1.220°C e >1.500°C). A temperatura de amolecimento e fusão da cinza do carvão pulverizado influencia as condições de trabalho das ventaneiras e nas zonas de oxidação.<sup>(19)</sup> Se a cinza do carvão tem uma temperatura de amolecimento comparável a temperatura da ventaneira, pode ocorrer a fusão da cinza com o subsequente risco de acúmulo na superfície interna das ventaneiras o que pode causar o bloqueio das mesmas e assim dificultar a operação do AF. Por outro lado, também foi determinado que a cinza originada na combustão do carvão segue com o gás da zona de combustão em um período menor que 1s para reagir com a escória da zona de gotejamento.<sup>(20)</sup>

O resultado da análise imediata das misturas é mostrado na Tabela 4.

**Tabela 4** – Análise imediata das misturas estudadas

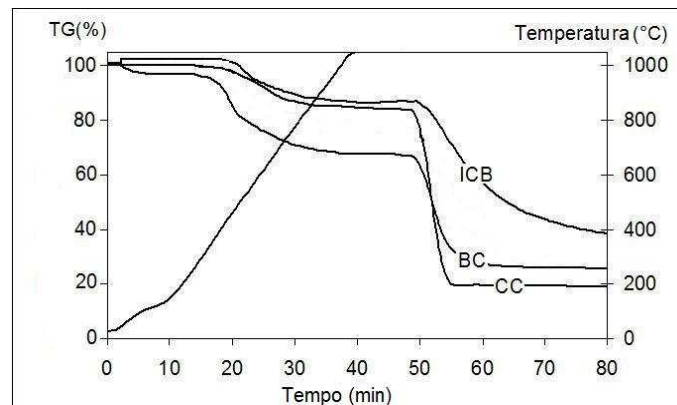
Mistura	(bsic, %)		
	MV	CF	Cz
BC-CC	27,4	72,6	10,5
BC-ICB	26,5	73,5	13,7

*MV: Matéria Volátil, CF: Carbono fixo, Cz: Cinzas, bsic: base seca isenta de cinzas*

Na mistura do carvão BC com o carvão CC foi gerado um produto com nível aceitável de cinzas (em torno de 10%) para o processo PCI. Teores de cinza um pouco acima do usual foram obtidos quando da mistura do ICB com o carvão BC (na faixa dos 13%).

### 3.2 Análise Termogravimétrica

A curva de perda de massa (TG) versus tempo obtida nos ensaios em termobalança para os carvões individuais é apresentada na Figura 2.



**Figura 2** - Curvas obtidas nos ensaios termogravimétricos para os carvões individuais.

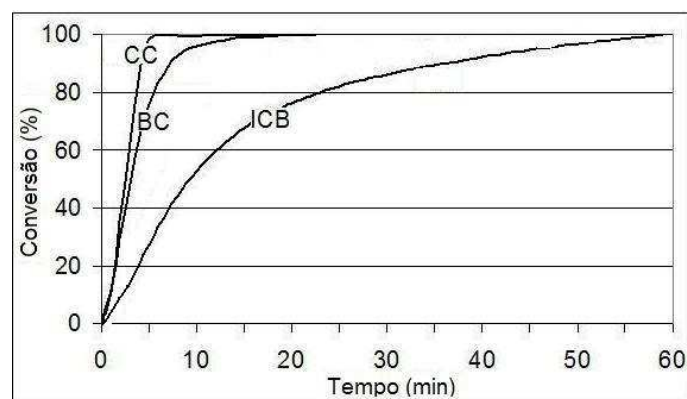
As curvas mostradas na Figura 2 referem-se ao comportamento completo dos carvões nos ensaios em termobalança, ou seja, contém as etapas de pirólise e gaseificação.

A perda de massa durante a pirólise segue a mesma tendência em relação ao teor de matéria volátil dos carvões (Tabela 1), com o carvão BC apresentando a maior perda de massa, seguido pelo CC e ICB. A temperatura de início da pirólise para o BC é de 396°C, sendo que para os carvões CC e ICB os valores são de 450°C e 480°C respectivamente. A temperatura na qual a pirólise ocorre depende do tipo de combustível e da taxa de aquecimento. Com o aumento do *rank* do carvão

tem-se um aumento na temperatura de pirólise.<sup>(21)</sup> Este fato está relacionado com a maior dificuldade das quebras térmicas da matéria orgânica associada com as diferentes espécies químicas que constituem as fases *labile* (fracas) dos carvões de baixo e alto rank.<sup>(21)</sup> No caso do carvão vegetal CC, sua temperatura de pirólise é semelhante a de um carvão mineral com equivalente teor de matéria volátil.

A perda de massa que começa em torno de 50 minutos refere-se a reação de *solution loss* ou reação de *Boudard* ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ). As curvas de conversão dos carvões individuais são mostradas na Figura 3.

A derivada da curva de perda de massa (DTG) fornece a taxa máxima de reação ou reatividade dos carvões. Na Tabela 5 podem ser vistos os valores referentes as taxas máximas de reação dos carvões e misturas. A taxa máxima experimental das misturas pode ser comparada com a taxa máxima teórica calculada através do somatório das respectivas taxas dos componentes individuais. O tempo para atingir 50% de conversão também é mostrado na Tabela 5.



**Figura 3** – Curvas de conversão dos carvões individuais.

**Tabela 5** – Dados de taxa máxima experimental, tempo para atingir esta taxa e para atingir 50% de conversão para os carvões e misturas. As taxas experimentais das misturas podem ser comparadas com as taxas máximas calculadas

Amostra	Taxa máxima experimental ( $\text{min}^{-1}$ )	Tempo para atingir taxa máxima (min)	Tempo para atingir 50% de conversão (min)	Taxa máxima calculada ( $\text{min}^{-1}$ )
CC	0,22	2,67	2,5	-
BC	0,16	2,33	3,1	-
ICB	0,06	5,33	9,3	-
<b>Mistura</b>				
BC-CC	0,11	2,3	4,4	0,20
BC-ICB	0,09	5,0	5,8	0,10

A Figura 3 mostra que o CC reage rapidamente com o  $CO_2$  e em cerca de 5 minutos todo carbono reagi. Para o BC o tempo para atingir 100% de conversão foi de cerca de 15 minutos. No caso do carvão importado ICB o tempo foi significativamente maior, em torno de 60 minutos.

CC tem a maior taxa ou reatividade (Tabela 3). Ele reage com o  $CO_2$  mais rapidamente do que o BC e ICB. O tempo para atingir a máxima taxa de reação é semelhante para o BC e CC, em torno de 2 minutos. Para o ICB este tempo é maior, cerca de 5 minutos.

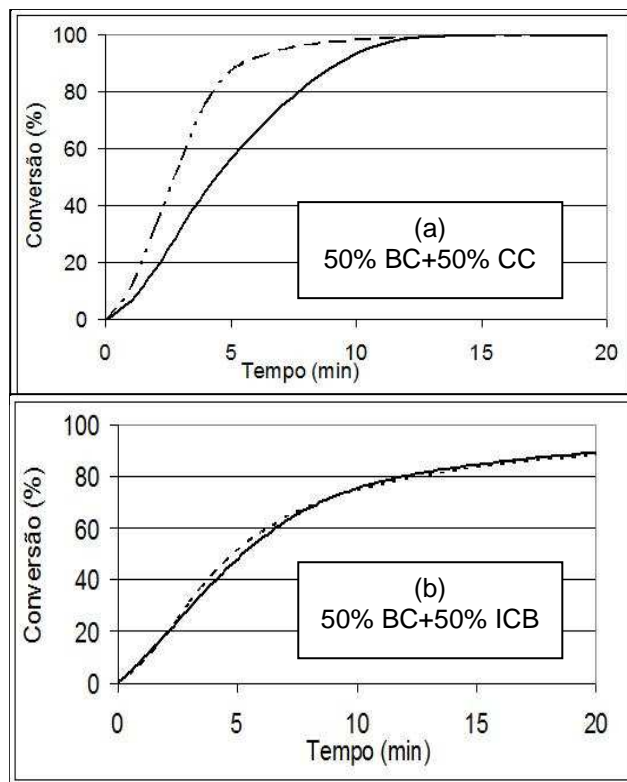
Os carvões CC e BC apresentaram os menores tempos para atingir a conversão de 50%. Para o ICB o tempo foi cerca de três vezes maior.



Conforme a literatura,<sup>(21)</sup> a alta reatividade do CC deve-se a sua estrutura carbonosa porosa e desordenada. A desordem estrutural pode levar a maiores reatividades da biomassa desde que mais carbono “edge” (que é mais reativo) esteja disponível.

A alta reatividade e maior conversão do BC, em relação ao carvão importado, deve-se ao seu menor *rank*. Durante a pirólise o carvão perde matéria volátil e a matéria carbonosa resolidifica com uma estrutura diferente daquela presente no carvão original.<sup>(22)</sup> No caso do BC, um carvão sub-betuminoso, a material carbonosa mantém uma estrutura desordenada e portanto mais reativa devido a abundância de estruturas *cross-links* no carvão in natura. No caso do ICB o carvão passa por um estágio plástico durante o aquecimento e a matéria carbonosa resolidifica com uma estrutura ordenada que é menos reativa do que a do BC.

As curvas de conversão das misturas são apresentadas na Figura 4. Na Figura 4 também foi representada a curva de conversão teórica calculada, que corresponde a soma das conversões de cada componente da mistura.



**Figura 4** - Curvas de conversão das misturas. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada.

Em relação a reação do char com  $\text{CO}_2$ , a Figura 4 (a) mostra que para a mistura BC-CC ocorreu um considerável desvio negativo em relação a curva de conversão calculada. Os dados de taxa máxima experimental e calculada (Tabela 5) também mostram o comportamento não-aditivo desta mistura. A taxa máxima de reação experimental da mistura BC-CC ( $0,11 \text{ min}^{-1}$ ) foi menor do que aquela calculada ( $0,20 \text{ min}^{-1}$ ). Apesar de diversos trabalhos relatarem a existência deste tipo de interação entre os mais diversos tipos de combustíveis, a causa desta interação não é claramente compreendida. Interações entre carvão/biomassa e linhito/biomassa têm sido publicada na literatura.<sup>(23,24)</sup> Já para a mistura BC-ICB,

praticamente não houve desvios nas curvas de conversão e os valores entre as taxas máximas calculadas e experimentais foram próximos.

Uma avaliação estatística dos dados obtidos (ANOVA) mostrou que a mistura BC-CC apresentou a maior reatividade. Ela alcançou a reatividade máxima na metade do tempo em relação a outra mistura. Outro dado importante é que esta mistura alcançou 50% de conversão num tempo menor.

### 3.3 Simulador da Zona de Combustão

O comportamento de combustão dos carvões individuais e misturas avaliados em um simulador que opera em condições próximas aquelas existentes na zona de combustão dos AFs pode ser visto na Figura 5.

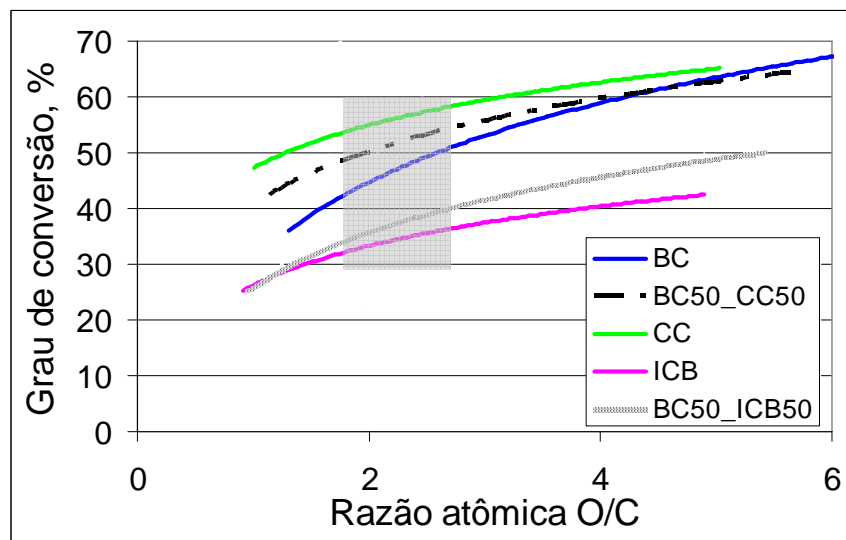


Figura 5 – Grau de conversão dos carvões individuais obtidos no simulador da zona de combustão.

O grau de conversão caracteriza o comportamento dos carvões injetados somente na ventaneira e na primeira parte da zona de combustão onde não ocorre a reação de *Boudouard*. A área cinza da Figura 5 corresponde às taxas usuais de injeção de 150-180 kg/tHM.

A Figura 5 mostra que com o aumento da razão atômica O/C o grau de conversão aumenta. Isto ocorre pois tem-se uma menor quantidade de carbono a ser queimado e mais oxigênio disponível para a reação de combustão.

Do ponto de vista estequiométrico a oxidação completa do carvão é limitada pela reação molar O/C crítica (O/C = 2), abaixo da qual não haverá condições para a ocorrência da reação completa de combustão.

Maiores taxas de injeção geram maior degradação das condições estequiométricas. A medida que se eleva a taxa de injeção, a relação O/C nas ventaneiras tende a se aproximar do patamar crítico e em alguns casos alcançar valores abaixo do limite estequiométrico.

Observa-se na Figura 5 que mesmo os carvões tendo condições estequiométricas favoráveis para a queima, tem-se a inexistência de reação completa de combustão. As dificuldades de obtenção da combustão completa do carvão na zona de combustão estão ligadas, sobretudo as condições cinéticas extremamente agressivas que imperam nesta região, principalmente quando se

analisa o tempo de residência do carvão na zona de combustão que é consideravelmente baixo (algo em torno de 20 ms).

Pode ser notado (Figura 5) que o CC é caracterizado por um maior grau de conversão, seguido pelo BC e ICB. No caso dos carvões minerais, a influência do *rank* no grau de conversão é claramente observada. A mesma seqüência em relação ao grau de conversão para os carvões estudados, isto é, CC > BC > ICB, foi observada em todas as taxas de injeção usadas. É interessante notar que a curva do carvão BC é mais inclinada em relação aos outros carvões. Isto mostra que a dependência da combustão do BC com a sua concentração no sopro é maior do que para os outros carvões.

Para as misturas observa-se na, Figura 5, que em todas as taxas de injeção usadas, a combustão da mistura BC-CC foi maior em relação à mistura BC-ICB. É interessante notar que em uma relação O/C maior do que 1,5, a adição do BC ao ICB levou a uma substancial melhora no grau de conversão da mistura. A partir desse ponto o aumento da concentração de oxigênio afetou positivamente a conversão da mistura em relação ao carvão ICB.

#### **4 CONCLUSÕES**

- Resultados da etapa de caracterização mostraram que misturas do CC com os carvões minerais, especialmente com o carvão nacional, são atrativas.
- A partir dos resultados da termobalança pode-se concluir que o CC tem a maior taxa ou reatividade. Ele reage com o CO<sub>2</sub> mais rapidamente do que o BC e ICB. O tempo para atingir a máxima taxa de reação é semelhante para o BC e CC, em torno de 2 minutos. Para o ICB este tempo é maior, cerca de 5 minutos. Os carvões CC e BC apresentaram os menores tempos para atingir a conversão de 50%. Para o ICB o tempo foi cerca de 3 vezes maior. Para a mistura BC-CC observou-se um comportamento não-aditivo. Já para a mistura BC-ICB, o comportamento foi aditivo. Uma avaliação estatística dos dados obtidos mostrou que a mistura BC-CC apresentou a maior reatividade. Ela alcançou a reatividade máxima na metade do tempo em relação a mistura BC-ICB. Outro dado importante é que esta mistura alcançou 50% de conversão num tempo menor
- Os ensaios realizados em um simulador da zona de combustão mostraram que o CC é caracterizado por um maior grau de conversão, seguido pelo BC e ICB. A mesma seqüência em relação ao grau de conversão, isto é, CC > BC > ICB, foi observada em todas as taxas de injeção usadas. Para as misturas, em todas as taxas de injeção usadas, a combustão da mistura BC-CC foi maior em relação à mistura BC-ICB.

#### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a Capes pelo suporte financeiro e a Usiminas pelas amostras de carvão mineral, vegetal e análises.

#### **REFERÊNCIAS**

- 1 Anuário estatístico, 2008.
- 2 Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, Informativo Anual da Indústria Carbonífera. 2006. Ministério de Minas e Energia, Brasília, Brasil. Informacao disponível em <http://www.dnpm.gov.br/>.

- 3 KALKREUTH, W., BORREGO, A.G., ALVAREZ, D., MENENDEZ, R., OSÓRIO, E., RIBAS, M., VILELA, A.C.F., ALVES, C.T.: Fuel, v. 84, No.6, p. 763-772, 2005.
- 4 OSÓRIO E., GOMES M.L.I., VILELA A.C.F., KALKREUTH W., ALMEIDA A.A.M., BORREGO A.G., ALVAREZ D.: Coal Geology, v. 68, No. 1-2, p. 14-29, 2006.
- 5 XXXVI Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas: 'Workshop sobre produção sustentável - O Programa Vale Florestar e a Sustentabilidade do Gusa a Carvão Vegetal', Ouro Preto, MG, Brazil, September 2006.
- 6 Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 8293: carvão mineral – Determinação da umidade, Rio de Janeiro, 12/1983.
- 7 Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 8290: carvão mineral – Determinação do teor de matérias voláteis, Rio de Janeiro, 12/1983.
- 8 Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 8289: carvão mineral – Determinação do teor de cinzas. Rio de Janeiro, 12/1983.
- 9 Standard Test Methods ASTM D 5373. Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke.
- 10 Standard Test Methods ASTM D 5865. A Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke.
- 11 Standard Test Methods ASTM D409. Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method.
- 12 International Standard ISO 540/2008. Hard coal and coke -- Determination of ash fusibility
- 13 International Standard ISO 7404/5-1984. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite: Part 3. Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. 11pp.
- 14 International Standard ISO 7404/3-1984. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite: Part 3. Method of determining maceral composition. 4pp.
- 15 KORTHAS, B.: 'Untersuchung der Verbrennungsvorgänge hoher Kohlenstaubmengen unter hochofennahen Bedingungen und ihre Auswirkungen auf die Hochofenströmung', Dr. Ing. Diss., IEHK, RWTH Aachen, 1987.
- 16 ASSIS, P. S.: 'Einblasen von Holzkohle in den Holzkohlehochofen', Dr. Ing. Diss., IEHK , RWTH Aachen, 1991.
- 17 CARPENTER, A.M., Use of PCI in Blast Furnaces (first ed.), IEA Clean Coal Center, London, 2006
- 18 BABICH, A., SENK, D., GUDENAU, H.W., MAVROMMATIS, K.: Ironmaking, Mainz GmbH, Aachen, 2008.
- 19 CORES, A., BABICH, A., MUÑIZ, M., ISIDRO, A., FERREIRA, S., MARTÍN, R.: Ironmaking & Steelmaking, v. 34, No.3, p. 231-240, 2007.
- 20 ICHIDA, M., ORIMOTO, T., TANAKA, T., KOIZUMI, F.: ISIJ International, v.41, No.4, p.325-332, 2001.
- 21 SAMI, M., ANNAMALAI, K., WOOLDRIDGE, M.: Prog. Energy Combust. Sci., v. 27, No. 2, p.171-214, 2001.
- 22 ALONSO, M.J.G., BORREGO, A.G., ALVAREZ, D., MENÉNDEZ, R. KALKREUTH, W.: Fuel, v. 80, p.1857-1870, 2001.
- 23 HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN, S.: Waste Manag., v. 28, No. 11, p. 2077-2084, 2008.
- 24 AHMARUZZAMAN, M., SHARMA, D.K.: J. Anal. Appl. Pyrol., v. 73, No. 10, p. 263-275, 2005.