

UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA DE EUCALIPTONA PRODUÇÃO DE COQUE METALÚRGICO *

Renata Dias e Souza Silva¹
Guilherme Liziero Ruggio da Silva²
João Ricardo Denicolo Braga³
Lays Augusta Leal Carvalho⁴
Paulo Santos Assis⁵

Resumo

A fim de investigar o consumo de biomassas, estudou-se sua participação na mistura base utilizada para a produção de Coque Metalúrgico, substituindo-a em 2% e 5% por madeira e serragem. Foram realizados ensaios em duplicata na unidade piloto de coque da Gerdau Ouro Branco com a caracterização de ensaios de reatividade (CRI), resistência após reação com CO₂ (CSR), *Drum index* (DI) e granulometria do coque produzido. A inserção da madeira mostrou-se mais viável do que a adição do mesmo nível de serragem. Para a participação de 2% de biomassa de madeira, os parâmetros metalúrgicos CSR e CRI apresentaram queda de 2,4pp (pontos percentuais) e aumento de 0,51pp respectivamente, apresentando também uma redução de 2,34pp no DI, 3,55pp no rendimento do coque para alto forno e redução singela de 0,03pp em porcentagem de enxofre.

Palavras-chave: Coque; Biomassa; Serragem, Madeira.

EUCALYPTUS BIOMASS USE FOR METALLURGICAL COKE PRODUCTION

Abstract

Aiming to investigate the consume of biomass, studies were carried out using it as partial constituent in a coal mixture, replacing it in 2% and 5% in mass percentage for wood and sawdust. Tests were conducted in Gerdau's pilot scale coke plant and produced coke's CSR, CRI, DI and granulometric distribution were characterized. The use of wood presented more satisfactory results when compared to the same participation of sawdust. For 2% of wood biomass participation the metallurgical parameters (CSR and CRI), presented a reduction of 2,4pp on CSR value and increase of 0,51 pp on CRI, also presenting a reduction of 2,34pp on DI, 3,55 on coke yield-BF, a small reduction of 0,33pp in sulphur percentage.

Keywords: Coke, Biomass, Sawdust, Wood.

¹ *Doutoranda da REDEMAT, engenheira metalurgista, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil*

² *Doutor em engenharia de materiais, engenheiro metalurgista, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil*

³ *Graduando em engenharia metalúrgica, bolsista, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil*

⁴ *Graduanda em engenharia metalúrgica, bolsista, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil*

⁵ *Doutor em metalurgia, engenheiro metalurgista, prof. na REDEMAT e Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil*

1 INTRODUÇÃO

As usinas siderúrgicas consomem grandes quantidades de combustíveis fósseis durante o processo de redução, seja como agente redutor ou fonte de energia, consumidos principalmente após a pirólise do carvão na forma de coque metalúrgico. [1]. Nesse contexto se faz interessante a redução do consumo dos combustíveis fósseis, com a utilização de materiais alternativos como biomassa com forte contribuição para a redução das emissões de CO₂ no processo de coqueificação[2].

De modo geral biomassas são fontes abundantes, renováveis e com forte apelo de sustentabilidade. Em comparação ao carvão, biomassas possuem maiores razões entre hidrogênio e carbono (1.26-1.58), indicando que podem doar hidrogênio durante a pirólise simultânea com o carvão, tendo em vista que o H₂ formado por uma pirólise de uma biomassa sob as mesmas condições de um carvão é de 5 até 16 vezes maior[1]. Sabe-se que a utilização de biomassa proveniente de madeiras tem atraído a atenção de pesquisadores como fonte de energia alternativa pois é considerada como neutra em emissões de carbono, como exposto por Ueki et. al [3] e estudos sobre seu aproveitamento também já foram realizados por alguns pesquisadores, como Silva et. al [4] e por Medrado et. al [5], evidenciando a viabilidade de sua utilização através da adição de finos de carvão vegetal a mistura base de carvões.

Partindo do processo de coqueificação, onde o mesmo começa na preparação da mistura de carvões a ser enfiada e em sua posterior pirólise, que pode ser genericamente definida como a de decomposição química na ausência de oxigênio, com balanço energético positivo, como proposto por Aires et. al [6], espera-se que ao blendar o carvão com um resíduo de madeira aconteça de forma simultânea a pirólise do carvão, com a liberação de subprodutos como alcatrão, óleos leves, gás de coqueria e um resíduo de estrutura sólida carbonosa, porosa e com elevada resistência mecânica denominado coque, conforme afirma Filho[7] e da madeira onde as reações seguem a dinâmica da produção de carvão vegetal, onde as rupturas das ligações ocorrem nas hemiceluloses, lignina e celulosas em temperaturas abaixo da do carvão mineral Martins [8]. Formando assim um sistema de pirólise simultânea de biomassa e carvão, com um sistema de volatilização combinado, que favorece a desvolatilização do carvão em temperaturas menos elevadas do que o de costume, devido transferência de radicais de H oriundos da biomassa para o carvão, gerando o produto rico em carbono, que conhecemos como coque e gás composto majoritariamente por CO, CO₂, CH₄, H₂ [3]. A figura 1 mostra as duas rotas clássicas de utilização de resíduo de madeira. A primeira com utilização de moída de carvão vegetal e a segunda com a adição de resíduos de madeira *in natura*, sem carbonização prévia.

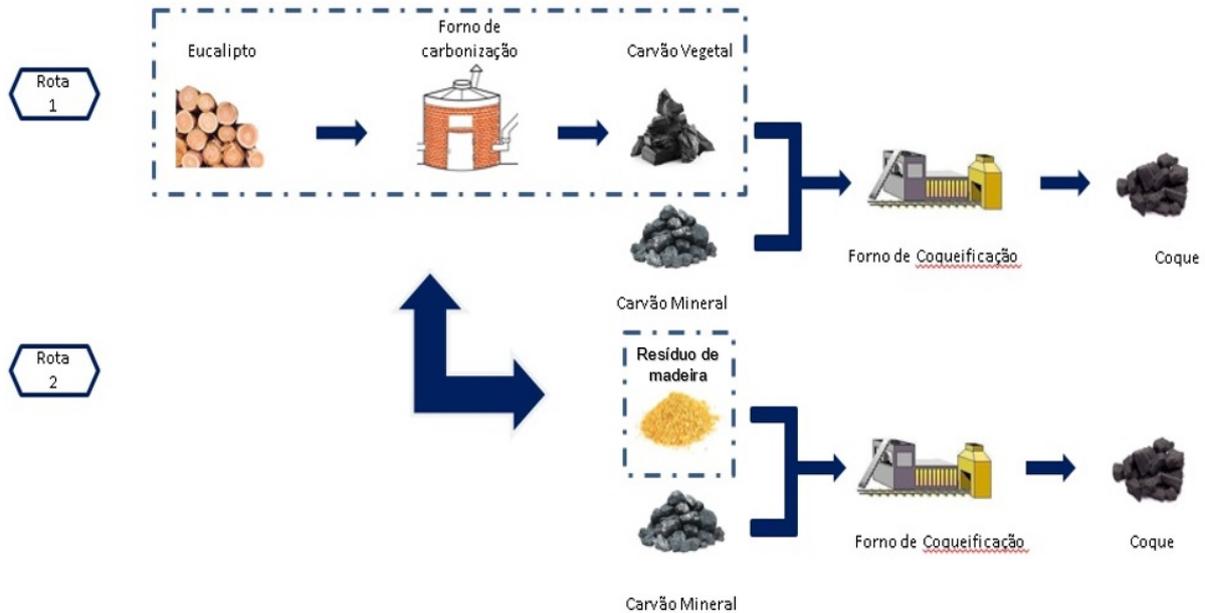


Figura 1. Fluxograma das rotas de coqueificação utilizando biomassa

Sendo as propriedades metalúrgicas e físicas do coque intrinsecamente relacionadas com a origem da carga de carvão e da temperatura de coqueificação, conforme afirma Filho[7], e a composição química da biomassa dependente do tipo de madeira da qual é proveniente, possuindo diferentes teores de carboidratos, determinados a partir da quantidade de xilanas, hemiceluloses e celulose presentes na madeira, conforme exposto por Magaton et. al [9], espera-se que a blendagem dessas duas matérias primas acarrete na alteraçãoda qualidade do coquemetalúrgico.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Preparação da Mistura

Utilizando-se o procedimento de rotina da unidade piloto de coque (UPC) da Gerdau Ouro Branco, realizou-se a caracterização imediata e de enxofre de dois resíduos de madeira(eucalipto) em duas granulometrias: resíduo de madeira granulado e serragem. Conforme apresentado pelatabela 1efigura 2:

Tabela 1. Normas das análises imediatas utilizadas para a caracterização das matérias primas

Análise e Ensaios	Conteúdo	Método
Análise Imediata	Cinza	ASTM-D-3174
	Matéria volátil	ASTM-D-3175
	Enxofre total	ASTM-D-2492

Tabela 2. Resultados das análises imediatas das matérias primas

Matérias-Primas	Análise Química [%]		
	MV	CZ	S
Mistura Base	21,78	6,68	0,959
Serragem	30,3	0,4	0,02
Resíduo Madeira<10mm	23,84	0,15	0,03



Figura 2. Amostras da serragem (à direita) e mistura base de carvões (à esquerda) utilizadas no experimento

Os enforamentos foram feitos em 2 níveis e em duplicata, totalizando 150kg de massa na base seca, comparando com o enforamento(branco) composto apenas pela mistura de carvão base, conforme exposto na tabela 3:

Tabela 3. Descrição da composição da mistura base nos enforamentos

Enforamento	MB (%)	Madeira (%)	Serragem (%)
Mistura Base	100	0	0
MB com 2% Madeira	98	2	0
MB com 2% Serragem	98	0	2
MB com 5% Madeira	95	5	0
MB com 5% Serragem	95	0	5

Para realizar a homogeneização utilizou-se pás, realizando o procedimento padrão do método de pilhas cônicas, onde foram formadas três pilhas cônicas em sequência utilizando-se o mesmo material da mistura.

2.2 Enforamento

Após a homogeneização, as misturas foram carregadas na tremonha de carregamento da UPC e então enforada no forno de coque piloto com parede móvel, aquecido por resistências elétricas, a 1200°C, segundo procedimento de rotina da Gerdau. Após o tempo de 20h o processo de pirólise terminou, sendo o coque desenforado no carro de extinção e então extinguido à úmido, conforme a figura 3 esquematiza:



Figura 3. Sequência de etapas do enformamento da mistura de carvões e madeira.

2.3 Estabilização do Coque

Após o desenformamento as amostras foram submetidas ao processo de estabilização do coque, onde por três vezes consecutivas foram colocadas sob o estabilizador de coque, que tem forma de uma correia transportadora, elevando o coque até altura determinada em procedimento padrão da UPC e então submetida a queda livre até superfície no mesmo nível do piso. Após as três quedas consecutivas, foram submetidas a homogeneização em pilhas cônicas e em seguida foram quarteadas, sendo dois cantos opostos retirados para envio ao laboratório, totalizando massas em torno de 50kg cada, vide figura 4 a seguir:



Figura 4. Sequência das etapas de estabilização do coque

2.4 Análises Químicas e Granulométricas

Ao serem enviados ao laboratório, as amostras foram submetidas a análise granulométrica utilizando uma peneira com uma série de 8 malhas: 100mm, 75mm, 63mm, 50mm, 37,5mm, 25mm, 19mm, 13,2mm, conforme a Figura 5 ilustra. As frações específicas dos ensaios de reatividade (CRI), resistência após reação com CO_2 (CSR), *Drum index* (DI) e análises químicas foram separadas e enviadas para o laboratório responsável. 10 kg das amostras acima de 25mm foram separadas para a realização do teste de *Drum Index* e 10kg de

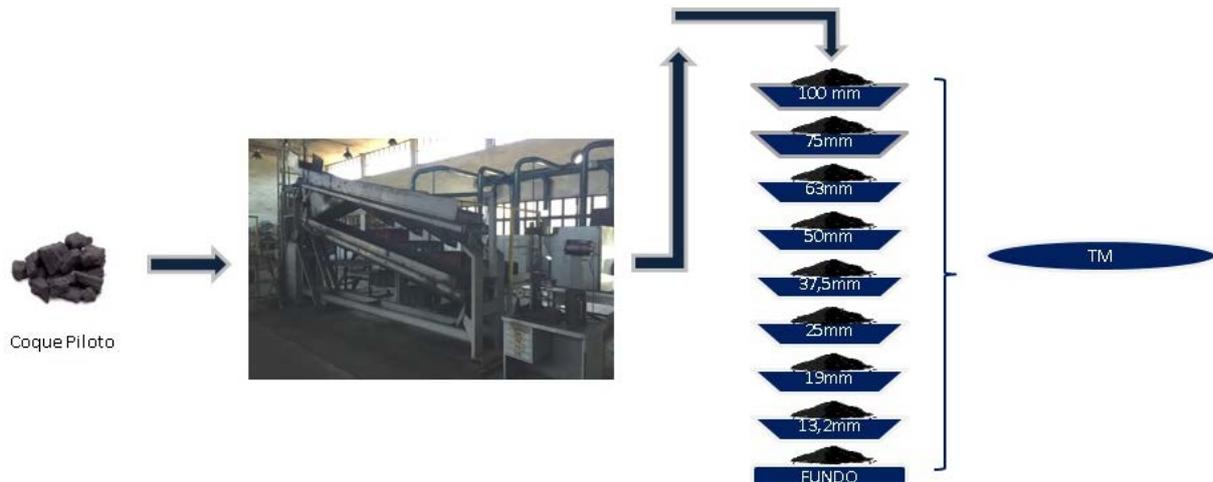


Figura 5. Fluxograma do peneiramento realizado

amostras de granulometria acima de 13,2mm foram separadas para a realização dos ensaios de CSR e CRI. Para cada uma das análises imediatas retirou-se 1kg e preparou-se amostras de 60g. A preparação das amostras seguiu as normas expostas na tabela 4:

Tabela 4. Análises e ensaios da caracterização do coque metalúrgico

Análises e Ensaios	Conteúdo	Método
CRI/CSR	Reatividade e Resistência após reação ao CO ₂	NSC
DI	Resistência Mecânica a frio – Drum Index	JIS 2185
Análise Imediata	Cinza	ASTM-D-3174
	Matéria volátil	ASTM-D-3175
	Enxofre total	ASTM-D-2492

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISES QUÍMICAS

As figuras 6 e 7 apresentam os resultados de cinza (CZ) e enxofre (S) no coque, tanto para a madeira quanto para a serragem. Observa-se a redução desses teores com o aumento da participação da biomassa, devido ao seu baixo conteúdo de cinza e enxofre. De modo geral, para 1% de adição de biomassa é gerada uma queda de 0,01pp (pontos percentuais) no teor de cinzas e 0,02pp no teor de enxofre do coque. Segundo Montinano et al. [10], baixos valores de enxofre e cinzas contribuem positivamente para a mistura base a ser coqueificada, culminando na baixa variação de Cinza e Enxofre obtida.

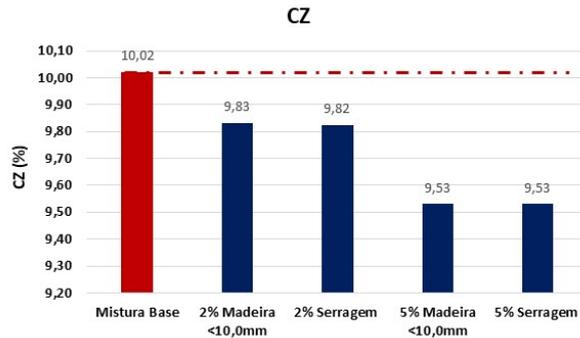


Figura 6. Resultados das análises de Cinza (CZ)

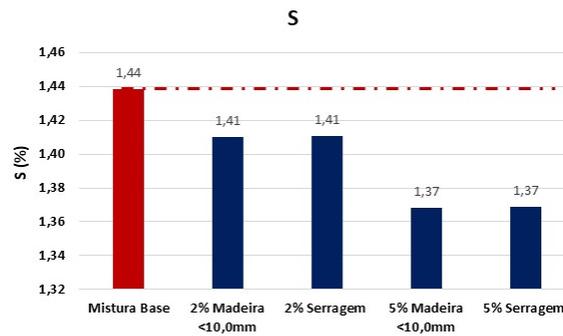


Figura 7. Resultados das análises de Enxofre (S)

3.2 DI, CSR E CRI

Como constatado por Montiniano et. al [11], a adição de serragem acarreta no aumento da porosidade do coque metalúrgico, e pode influenciar em resistência mecânica, o que pode ser reforçado pelas conclusões de Quan et. al [1], onde o aumento das partículas inertes durante o estado plástico diminui a participação dos componentes necessários para atingir um estado de aglomeração referência. Esse comportamento pode ser claramente observado no gráfico da figura 8, onde os valores de DI decaem com o aumento da participação tanto da madeira quanto da serragem. Não foram encontradas diferenças significativas entre os níveis com 2% de madeira e 2% de serragem, que apresentam a redução média de 2,43pp em relação a mistura base de referência. Para os níveis de 5% uma queda expressiva nos valores é notada, chegando ao valor de 8,86pp para 5% de serragem e 4,54pp para 5% de madeira.

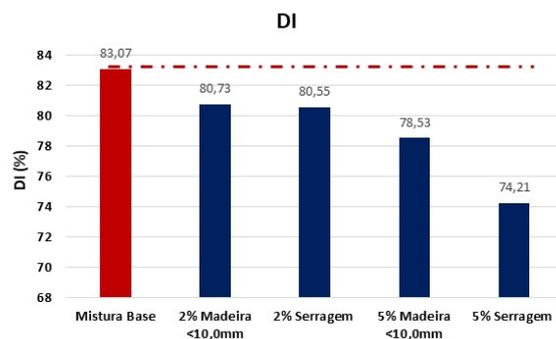


Figura 8. Resultado do ensaio de Drum Index

Os ensaios de CRI e CSR realizados forneceram os resultados expostos nas figuras 9 e 10, respectivamente, onde foram constatadas relação inversa e direta entre participação de serragem e madeira no CSR e CRI, respectivamente. A adição de 2% de serragem gerou uma queda de 3,9 pp no CSR e aumento de 0,63 pp na reatividade, contra a expressiva queda de 12,29pp no CSR e aumento de 2,54 pp na reatividade para a adição de 5%. Quando comparado com a serragem 2%, a madeira 2% apresentou uma menor queda nos valores de CSR (1,5 pp) e menor aumento nos valores de CRI (0,08 pp). Já a madeira 5% mostrou um valor ainda maior de CSR (66,14pp) em relação ao nível de serragem 5% (59,74pp), com um aumento de CRI para o valor de 23,65pp contra 22,65pp da serragem. Assim como no caso do DI, os resultados também podem ser interpretados com base no volume de poros presentes no coque, que acabam facilitando a difusão de CO₂ em sua estrutura, assim como exposto por Montinano et. al [10], Quin et. al [12] e Quan et. al [1], tendo em vista que tanto a serragem como a madeira apresentam maior perda de voláteis durante a fase de amolecimento do que o carvão mineral, onde a serragem apresenta uma maior homogeneidade de distribuição na matriz do coque, com distribuição granulométrica expressivamente menor do que a madeira, gerando uma distribuição de biomassa ao longo da estrutura também diferente, gerando diferentes comportamentos do sólido durante a contração, fornecendo diferentes quantidade de trincas e poros.

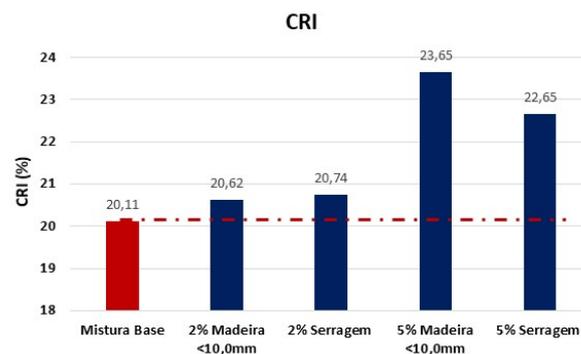


Figura 9. Resultados dos ensaios de CRI para cada nível de enforamento.

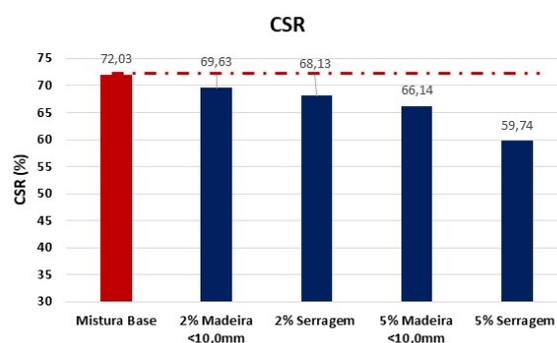


Figura 10. CSR (esquerda) para cada nível de enforamento.

3.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E RENDIMENTOS

O rendimento dos enforamentos para todos os níveis de ensaios são expostos nos gráficos das figuras 11 e 12, segundo o rendimento da produção de coque alto-forno (coque AF) e coque/carvão, de onde podemos concluir a relação indireta entre a participação da biomassa na mistura e o rendimento de coque para o

alto forno ou seja, amassa de coque acima da granulometria de coque breeze dividida pela massa total de coque desenformado, sendo o resultado mais satisfatório obtido com a participação de 2% de madeira, apresentando uma queda de apenas 3,55pp e o pior dos cenários com 5% de serragem, apresentando uma queda de 27,4pp. Já no que diz respeito ao rendimento de coque/carvão, a madeira e a serragem apresentaram um comportamento inverso, onde a participação de 5%(1,42pp) de madeira gerou uma queda menor no rendimento do que a participação de 2%(2,03pp), e a serragem apresentou uma queda menor para a participação de 2%(0,81pp) do que para 5%(2,52pp).

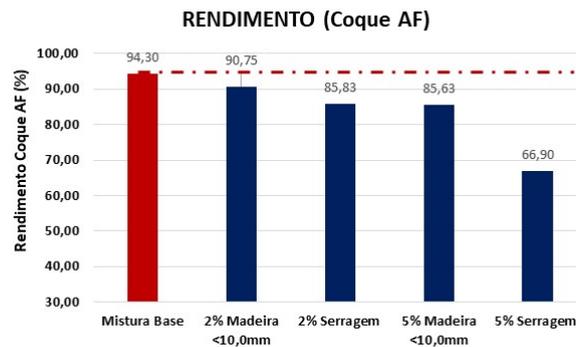


Figura 11. Resultados dos rendimentos de coque Alto-Forno

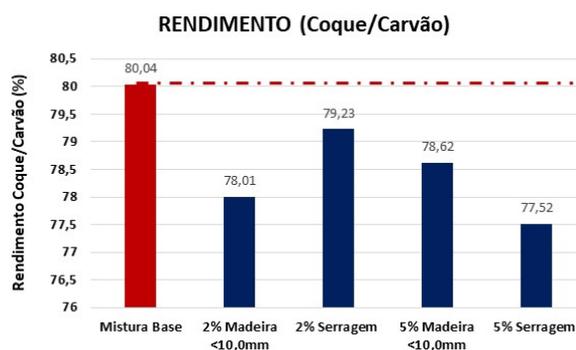


Figura 12. Resultados dos rendimentos de coque carvão

A mudança no rendimento também pode ser evidenciada pela mudança da produção de coque metalúrgico, e de coque breeze, conforme exposto na figura 13 e 14 respectivamente, onde o aumento da participação da biomassa gerou a redução da fração de coque metalúrgico devido ao aumento do material volátil presente na mistura que foi coqueificada, conforme constatado por Quan et. al [1] Montiniano et. al [10] em contra partida das relações inversa e direta entre a geração de coque breeze e participação da serragem participação da madeira, respectivamente.

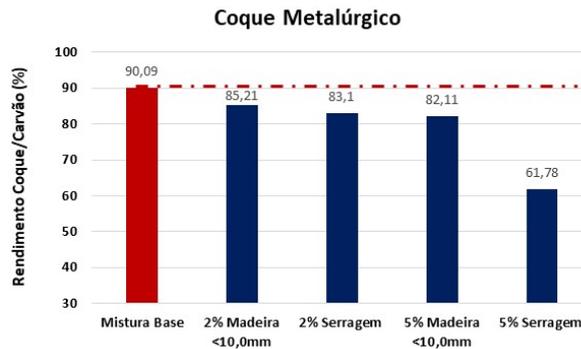


Figura13. Resultados da fração de coque metalúrgico

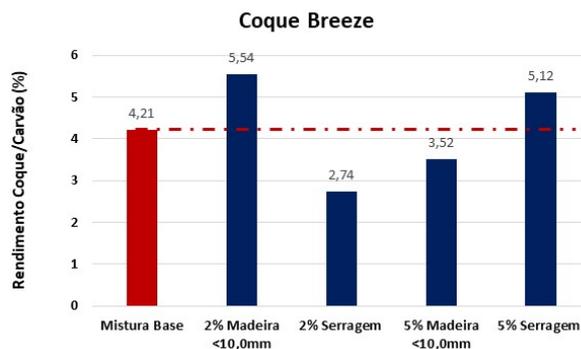


Figura 14. Resultados da fração de coque breeze produzido

4 CONCLUSÃO

A utilização de biomassa de madeira de eucalipto como matéria prima para a produção do coque metalúrgico mostrou-se viável apenas em faixas de até 2% participação na mistura base, principalmente devido as consequências de seu alto teor de material volátil, responsável por gerar, conforme granulometria e distribuição, um aumento significativo na porosidade do coque. O CSR atingiu valores de 69,63% e 68,13% para madeira e serragem respectivamente, com um pequeno aumento na reatividade quando comparado com o coque de referência, com valores de 20,62% para madeira 20,74 para serragem, sendo todos os valores satisfatórios do ponto de vista industrial. Os valores de DI também apresentaram maiores quedas para as participações de 5%, confirmando suas inviabilidades. O rendimento de coque/carvão não apresentou grandes variações entre as diferentes participações e biomassas, enquanto o rendimento de coque AF apresentou melhores resultados para a participação de madeira em 2% (90,5%) devido a menor redução da fração de coque metalúrgico quando comparado aos outros níveis, apesar do aumento de 3,55pp de produção de coque breeze em relação a mistura base de referência. Mostrou-se mais viável, em âmbito geral, a participação de 2% de madeira granulada do que na forma de serragem.

Agradecimentos

Os mais sinceros agradecimentos a toda a equipe por trás desse estudo, em especial a equipe da planta piloto de Coque e Sínter da Gerdau Ouro Branco que com maestria e qualidade executaram os experimentos aqui relatados. Também a equipe do Laboratório de Matérias Primas pelos resultados confiáveis e por último, mas não

menos importante ao Projeto Reatividade do coque pelas portas abertas a todos nós.

REFERÊNCIAS

- 1 Quan, C., Gao, N. Copyrolysis of Biomass and Coal: A Review of Effects of Copyrolysis Parameters, Product Properties, and Synergistic Mechanisms
- 2 Ariyama, T. Sato. Optimization of ironmaking process for reducing CO₂ emissions in the integrated steel works. ISIJ International 2006, v. 46, p. 1736-1744.
- 3 Ueki, Y.; Nunome, Y.; Yoshiie, R.; Ichiro Naruse, I.; Nishibata, Y.; and Aizawa, S. Effect of Woody Biomass Addition on Coke Properties. ISIJ International, Vol. 54 (2014), No. 11, pp. 2454–2460.
- 4 Silva, Guilherme L. R.; Braga, Erick M. H.; Assis, Paulo S.; Quintas, Alfredo C. B.; Dornelas, Paulo H. G.; Mouro, Lorena C. A.; Souza, Renata D. S. Utilização de Finos de carvão vegetal para Produção de Biocoque Metalúrgico. Contribuição técnica ao 46º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 17º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 4º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, parte integrante da ABM Week, realizada de 26 a 30 de setembro de 2016, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- 5 Da Silva, A.M., Bentes, M. A., Medrado, B. S. Estudo da utilização da Biomassa em Substituição Parcial ao Carvão Mineral na Fabricação do Coque na Coqueria da CSN. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2008.
- 6 Aires, R.D., Lopes, T. A., Barros, R. M., Pirólise, III Fórum de Estudos Contábeis, Centro Superior de Educação Tecnológica CESET - UMNICAMP, Limeira-SP, Curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental Laboratório de Pesquisas Ambientais LAPA, 2003
- 7 Filho, O. A. V. “Estudo para o uso de matérias-primas em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em Altos-fornos de alta produtividade”. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. UFMG. Belo Horizonte, 2005. 127p
- 8 Martins, H. Madeira como fonte de energia. In: Penedo, W. R. (Ed.) Uso de madeira para fins energéticos. Belo Horizonte: CETEC, 1980. v.1, p9-26
- 9 Magaton, Andréia S. ; Oliveira, R. ; Lopes, O. R. ; Milagres, F. R. ; Palmeiras, L. P. S. ; Pilo-Veloso, D. ; Colodette, J. L. . Composição Química da Madeira de Espécies de Eucalipto. In: 29a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. Resumos da 29a. Reunião Anual da

- Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006.
- 10 Montiniano, M.G., Barriocanal, C., Alvarez, R. Effect of the addition of wastesawdust on thermoplastic properties of a coal. Fuel, v. 106, 2013, p. 537-543.
 - 11 Montiniano, M.G.,Diaz-Faes,E.; Barriocanal,C.,Alvarez,R. Influence of Biomass on metallurgical coke quality. Fuel, v. 116, 2014, p. 175-182.
 - 12 Qin, L. Han, J., Ye,w.,Zhang, S.,Yan, Q., Yu,F. Characteristics of Coal and Pine Sawdust Co-carbonzation. Energy Fuels, v. 28, p. 848-857.