

AValiação DA REATIVIDADE DE PRODUTOS CARBONOSOS¹

Flávio Beneduce Neto²
João Batista Ferreira Neto³
Cyro Takano⁴
Marcelo Breda Mourão⁵

Resumo

Ensaio de reatividade de materiais carbonosos foram realizados utilizando uma balança termo-gravimétrica usando dois métodos alternativos: a oxidação com CO₂ e a redução de minério de ferro a 900°C, temperatura em que a reação de Boudouard é a etapa controladora do processo. Os resultados em ambos métodos forma similares mas algumas inconsistências ocorreram as quais serão investigadas em trabalhos futuros. A 1100°C o negro de fumo é o material mais reativo pelo método da oxidação com CO₂ enquanto que a 900°C o carvão vegetal é o mais reativo por ambos métodos. Estes resultados indicam a aplicabilidade dos métodos utilizados. As energias de ativação aparentes encontradas pelo ensaio de oxidação foram 15, 38, 45 e 33 kcal/mol respectivamente para o carvão vegetal, coque de petróleo, grafite e negro de fumo.

Palavras-chave: Redução carbotérmica; Reatividade; Balança termo-gravimétrica.

EVALUATION OF THE REACTIVITY OF CARBONACEOUS PRODUCTS

Abstract

Reactivity experiments of carbonaceous materials were carried out in thermo-gravimetric apparatus using two alternative methods: oxidation with CO₂ and reduction of iron ore at 900°C, temperature where the Boudouard reaction is the controlling mechanism. The results of both methods were quite similar but some inconsistencies showed up which will be investigated in future works. At 1100°C carbon black is the most reactive material according to the oxidation with CO₂ experiments. At 900°C charcoal is the most reactive material according both methods. These results indicate the applicability of the utilized methods. Apparent activation energy of 15, 38, 45 and 33 kcal/mol were found for the oxidation with CO₂ respectively for charcoal, petroleum coke, graphite and carbon black.

Key words: Carbothermic reduction; Reactivity; Thermo-gravimetric analysis.

¹ Contribuição ao 61º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais da ABM, 24-28 de Julho de 2006, Rio de Janeiro-RJ

² Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Doutor, Prof. do Centro Universitário da FEI – UNIFEI, Pesquisador do IPT-LMMC

³ Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Doutor, Pesquisador do IPT-LMMC

⁴ Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Livre Docente, Prof. da EPUSP – Dep^{to} de Eng^a Metalúrgica e de Materiais

⁵ Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Livre Docente, Prof. da EPUSP – Dep^{to} de Eng^a Metalúrgica e de Materiais

1 INTRODUÇÃO

A reatividade de produtos carbonosos normalmente é estabelecida pela norma ASTM D5341-99(1)⁶ que consiste, sumariamente, na reação por 2 horas a 1100°C de uma quantidade conhecida de material contido numa câmara metálica estanque com um fluxo de CO₂. Após aquele tempo, o gás é trocado por N₂ e o material é retirado do forno para resfriamento. A massa é então medida e um índice de reatividade (CRI) é calculado pela fórmula:

$$\text{CRI} = \frac{\text{massa inicial da amostra} - \text{massa após o ensaio}}{\text{massa inicial da amostra}} \times 100$$

O problema é que não é possível a aplicação do método em materiais com um tamanho de partícula muito pequeno como pós, já que eles seriam, no mínimo, arrastados pelo fluxo de gás. Este é justamente o caso dos materiais redutores utilizados em aglomerados auto-redutores, cujo tamanho médio de partícula é normalmente pequeno.

Uma das alternativas é adaptar a norma a um ensaio em balança termo-gravimétrica cujas vantagens vão desde a possibilidade do registro contínuo da massa das amostras até um melhor controle da temperatura e atmosfera do sistema. Como desvantagem pode-se apontar a pequena massa da amostra (de 40 a 100 mg comparado com os mais de 200 g do ensaio normalizado) que pode não ser significativa se o material ensaiado for muito heterogêneo.

Outra alternativa é avaliar a reatividade desses materiais analisando diretamente a reação de redução de minério de ferro numa faixa de temperatura que a reação de Boudouard é garantidamente a etapa controladora do processo, por exemplo, a 900°C. A grande vantagem desse método é a de analisar a reatividade real do redutor. A desvantagem, por sua vez, recai na necessidade de se padronizar o minério de ferro utilizado já que ele tem sua reatividade própria ligada a sua composição química, fases presentes e granulometria o que influenciaria o resultado final.

O presente trabalho analisa criticamente esses dois métodos alternativos utilizando para tanto redutores tradicionais e redutores alternativos, como o negro de fumo.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados numa balança termo-gravimétrica NETZSCH STA-409-CD utilizando um cadinho de alumina tampado. A tampa, também de alumina, apesar de não ser estanque, servia para impedir que o gás de proteção, no caso o argônio ultra-puro comercial, ou o gás de reação, no caso o,CO₂, arrastasse o material para fora do cadinho.

O procedimento adotado foi o seguinte:

- Aquecimento a 900/1000/1100°C com uma taxa de 27,5°C/min, sob um fluxo de 50-70 mL/min de argônio ultra-puro;
- Manutenção da temperatura por 10 minutos no mínimo para que o sistema atinja o equilíbrio térmico;
- Injeção de CO₂ comercial numa vazão de 300 mL/min.

⁶ Measuring test method for measuring coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR)

O registro da perda de massa era feito pelo programa de aquisição de dados que acompanha o equipamento.

Os materiais carbonosos utilizados foram moídos em moinho de bolas e foram ensaiadas somente as frações inferiores a 325 mesh (44 μ m) e as suas características básicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características básicas dos produtos carbonosos testados

Material	Carbono fixo	Cinzas	Voláteis	S	Umidade	BET
Carvão vegetal	90,9	3,8	5,3	na	0,7	70
Coque de petróleo*	99,5	0,1	0,4	0,7	0,3	0,1
Grafite	94,3	3,5	2,2	<0,1	0,1	1
Negro de fumo	na					120

*desvolatilizado; na: não analisado

Para os ensaios de reatividade por redução, foi utilizado um “pellet feed Carajás” fornecido pela Companhia Vale do Rio Doce – CVRD com uma granulometria 70,55% abaixo de 400 mesh (38 μ m). A composição química do minério está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do minério utilizado*

%								
Fe total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	CaO	MgO	TiO ₂	PPC
67,65	0,67	0,61	0,029	0,289	0,030	0,060	0,036	1,44

* Fornecida pela CVRD

As misturas estequiométricas de minério e redutor foram feitas considerando o carbono fixo do redutor e o Fe total do minério, supondo ser Fe₂O₃. Tais misturas foram colocadas soltas em cadinhos de alumina tampados para evitar a penetração do gás de proteção (N₂). A vazão do gás de proteção foi de 60 ml/min. O ciclo térmico consistiu do aquecimento a 20°C/min até 500°C, manutenção dessa temperatura por 15 minutos seguido do aquecimento a 100°C/min até 900°C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios de Oxidação com CO₂

Alguns resultados selecionados do ensaio de oxidação com CO₂ estão apresentados na Figura 1. Nela podem ser observadas as bruscas variações de queda de massa quando da troca do argônio para CO₂.

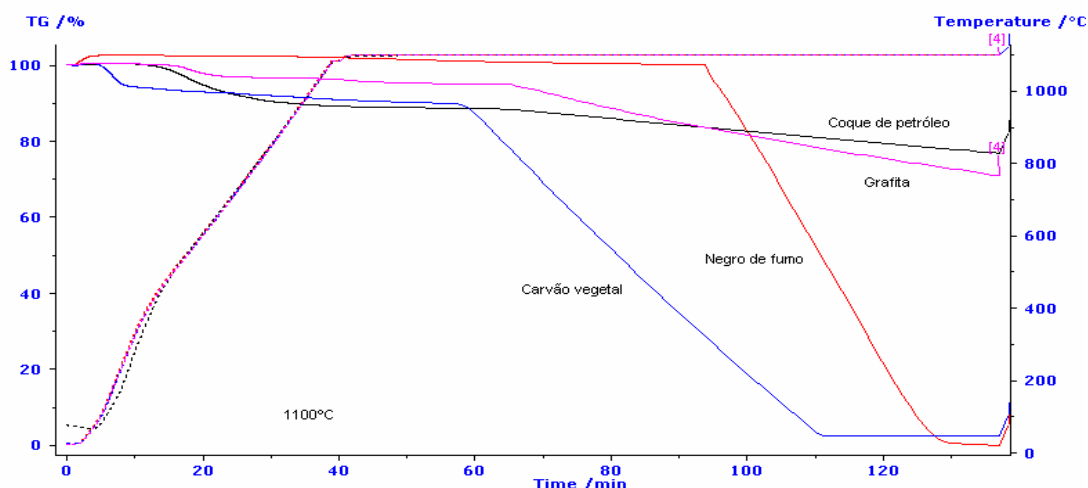


Figura 1. Resultados selecionados de ensaios termo-gravimétricos de oxidação com CO₂.

Para a comparação das diversas amostras, utilizou-se um modelo cinético considerando o ajuste estatístico dos resultados. O melhor ajuste estatístico foi o da equação:

$$\alpha = k.t$$

$$\alpha = \Delta m/m_i$$

$$\Delta m = \text{massa inicial} - \text{massa no tempo } t = m_i - m_t$$

Onde α é a fração de reação e k é a constante cinética. Conseqüentemente, k pode ser avaliado pelo coeficiente angular do gráfico α versus t . Na Figura 2 está apresentado um dos resultados obtidos. Vale mencionar que quanto maior o valor de k maior será a velocidade na qual o CO_2 reage com o produto carbonoso, ou seja, está diretamente ligado à sua reatividade.

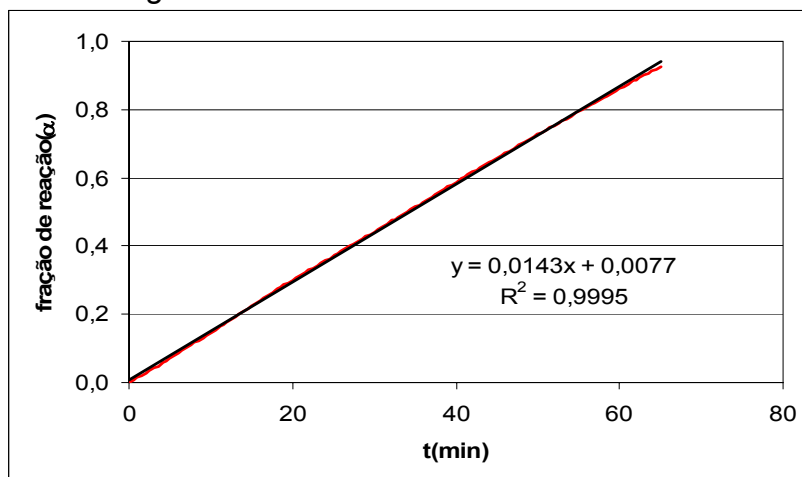


Figura 2. Variação da fração de reação com o tempo do ensaio com carvão vegetal a 1000°C

Observa-se na Figura 2 que o ajuste estatístico obtido foi excelente, caracterizado por um R^2 (coeficiente de correlação linear) muito próximo de 1. Em todos os ensaios os R^2 foram superiores a 0,99. Ensaios em duplicata ou triplicata foram realizados para confirmação dos resultados. Os resultados de todos os ensaios estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Constantes de velocidade obtidas nos ensaios adaptados de reatividade.

Material	k (min ⁻¹)	T(°C)
C_{veg}	0,0082	900
	0,0143	1000
	0,0209	1100
	0,0222	1100
C_{pet}	0,0002	900
	0,0007	1000
	0,0026	1100
	0,0018	1100
GRA	0,0002	900
	0,0009	1000
	0,0037	1100
	0,0029	1100
NF	0,0040	900
	0,0126	1000
	0,0316	1100
	0,0299	1100

Para melhor visualizar os resultados em termos de reatividade a 1100°C, eles foram normalizados em % em relação ao carvão vegetal, material carbonoso tradicional de grande reatividade. Os resultados estão apresentados na Tabela 4. Eles indicam, por exemplo, que as reatividades do coque de petróleo e da grafite são respectivamente cerca de 10% e 15% daquela do carvão vegetal enquanto que a reatividade do negro de fumo é cerca de 45% maior que a do carvão vegetal.

Tabela 4. Reatividade porcentual a 1100°C dos materiais ensaiados em relação ao carvão vegetal.

Material	%
Carvão vegetal	52
	100
	106
Coque de petróleo	9
	12
Grafite	14
	18
Negro de fumo	151
	143

É interessante notar que a adaptação do ensaio de reatividade normalizado ao ensaio em balança termo-gravimétrica não alterou as reatividades relativas de materiais conhecidos quando se compara carvão vegetal com coque de petróleo e grafite.

A literatura⁽¹⁾ menciona, por exemplo, as reatividades de coque de petróleo e grafite, nos mesmos moldes das do presente trabalho, como sendo iguais a 0,006 e 0,048 min⁻¹, respectivamente. Tais resultados, apesar de não serem exatamente iguais aos obtidos nos ensaios realizados, têm a mesma ordem de grandeza e na mesma seqüência de reatividade, mostrando a aplicabilidade do ensaio adaptado adotado.

Supondo válida a equação de Arrhenius, com os dados apresentados na Tabela 1 pode-se avaliar as energias de ativação aparentes da oxidação por CO₂ dos produtos carbonosos estudados no presente trabalho como é apresentado na Figura 3. Nela pode-se observar que o negro de fumo é mais reativo que o carvão vegetal a alta temperatura (1100°C) mas é menos reativo a baixa temperatura (900°).

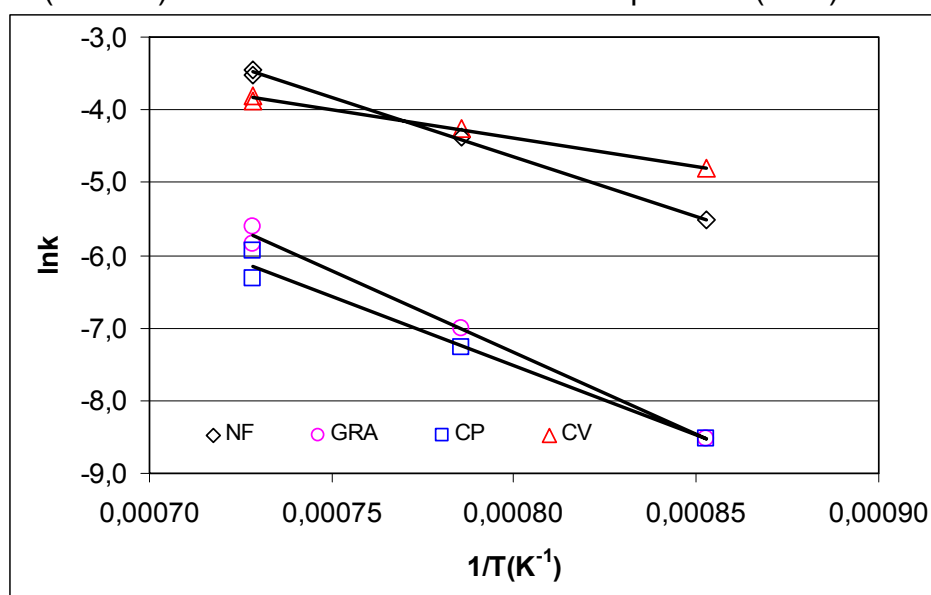


Figura 3. Gráfico de Arrhenius dos ensaios de oxidação por CO₂

Na Tabela 5 estão apresentadas as energias de ativação aparentes obtidas a partir do gráfico de Arrhenius da Figura 3.

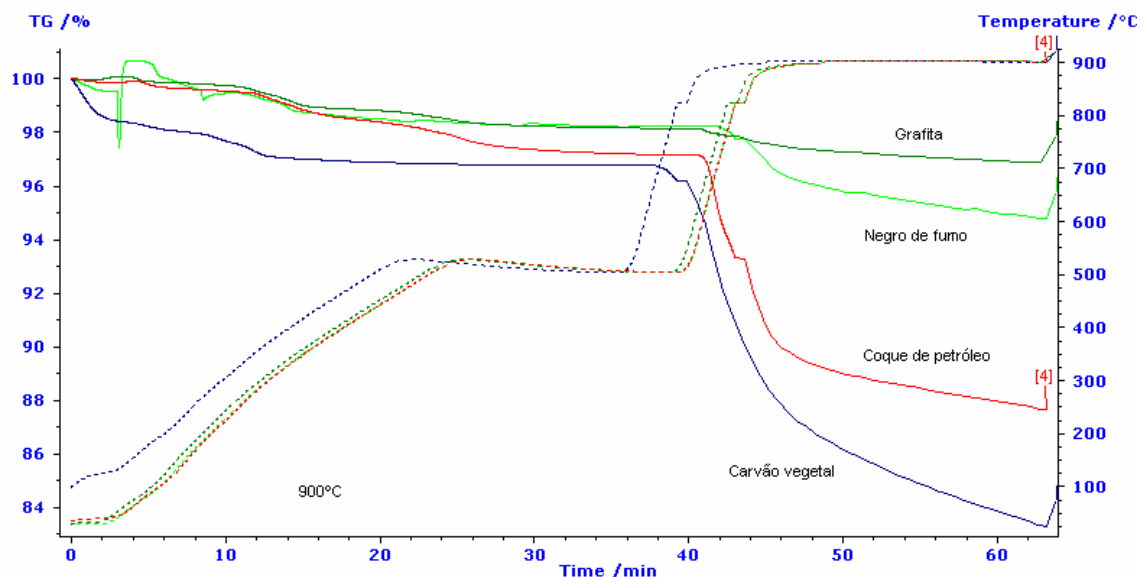
Tabela 5. Energias de ativação aparentes da oxidação por CO₂

Produto	Ea(kcal/mol)
C _{veg}	16
C _{pet}	38
GRA	45
NF	33

Os resultados obtidos e apresentados na Tabela 3 mostram que energias de ativação aparentes são semelhantes àquela característica da reação de Boudouard^(1,3-5) com exceção do carvão vegetal sugerindo que a etapa de difusão da camada gasosa estaria interferindo nos resultados obtidos, neste caso, implicando num mecanismo misto de controle.

3.2 Ensaios de Redução

Alguns dos ensaios de redução realizados estão apresentados na Figura 3.



Os dados de perda de massa durante a parte isotérmica dos ensaios receberam um tratamento cinético considerando que o processo obedece a uma cinética de 1ª ordem⁽³⁻⁵⁾ e, conseqüentemente, a equação cinética é:

$$\ln(1-\alpha) = -k.t$$

Onde:

k = constante de velocidade (min⁻¹)

t = tempo (min)

Isto significa que quanto maior o valor de k maior será a velocidade de redução e, conseqüentemente, mais reativo será o redutor. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Constantes de velocidade dos ensaios de redução a 900°C

Produto	$k(\text{min}^{-1})$
C_{veg}	0,0066
C_{pet}	0,0018
	0,0017
GRA	0,0008
NF	0,0018

Na Tabela 6 pode ser observado que as constantes de velocidade obtidas por este método não são iguais àquelas obtidas pelo método da oxidação com CO₂ a 900°C apresentadas na Tabela 1 muito embora de mesma ordem de grandeza e seguindo a mesma ordem de reatividade, ou seja, o carvão vegetal é o material carbono de maior reatividade e a grafita o de menor. A maior discrepância fica por conta do coque de petróleo que foi muito maior no ensaio de redução do que no ensaio de oxidação. A razão para tal fato pode estar ligado à heterogeneidade do coque de petróleo e ensaios adicionais devem ser realizados para dirimir esta dúvida. Vale mencionar, entretanto, que as reatividades da grafita e do coque de petróleo foram consideradas semelhantes em trabalhos anteriores⁽⁶⁾.

4 CONCLUSÕES

- A adaptação do ensaio normalizado a um ensaio em balança termo-gravimétrica possibilitou a medida da reatividade de materiais carbonosos em pó;
- Dos materiais ensaiados, o de maior reatividade a 900° foi o carvão vegetal seguido pelo negro de fumo. Já a 1100°, temperatura do ensaio normalizado, as posições se inverteram, refletindo a maior energia de ativação do negro de fumo;
- Os materiais de menor reatividade são a grafite e o coque de petróleo;
- O ensaio de reatividade pela redução de minério de ferro refletiu parcialmente a ordem de reatividade do ensaio de oxidação com CO₂. As inconsistências encontradas deverão ser objeto de estudos adicionais na continuidade deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 ZAMALLOA, M et al – Oxidation rates of industrial cokes with CO₂ and air, ISIJ Intl., vol.35, nº5, pp.458-463, 1995.
- 2 LEVENSPIEL O. – Chemical Reaction Engineering, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1972
- 3 TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V. Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. Carbon, Oxford, v.8, pp.39-53, 1970
- 4 FRUEHAN, R.J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. Metallurgical Transactions B, Warrendale, v.8B, pp.279-286, 1977
- 5 MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T.. Rate of reduction of iron oxide in carbon-bearing pellets. Trans. Inst. Min. Metall.. section C, v.105, pp.190-196, 1996.
- 6 BENEDUCE, F.N.; TAKANO, C.; MOURÃO, M.B.. Efeito do tipo de redutor na redução de finos de cromita. In: Anais do 59º Congresso Anual da ABM, São Paulo, Julho, 2004