

# AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE E COMBUSTIBILIDADE DE MISTURAS DE CARVÕES COM FINOS DE CARVÃO VEGETAL PARA INJEÇÃO EM ALTO-FORNO<sup>1</sup>

Claudia Caroline Teixeira Barbieri<sup>2</sup>

Eduardo Osório<sup>3</sup>

Antonio Cezar Faria Vilela<sup>4</sup>

## Resumo

Uma forma eficiente de reduzir o consumo de coque é a injeção de carvão pulverizado nos altos-fornos (PCI). O Brasil é o maior produtor de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal. Porém este tipo de carvão gera grande quantidade de finos, inadequados para alto-forno. Uma boa alternativa para aproveitamento dessa biomassa seria sua injeção em altos-fornos a coque. O carvão vegetal tem a vantagem de ser neutro em relação às emissões de CO<sub>2</sub>, proporcionando um ganho ambiental. A alta combustibilidade é essencial para um carvão destinado à injeção. Além disso, o *char* gerado deve ser altamente reativo ao CO<sub>2</sub> para que seja consumido na cuba do alto-forno. Este trabalho teve por objetivo avaliar a combustibilidade e a reatividade ao CO<sub>2</sub> de misturas binárias de finos de carvão vegetal com carvões fósseis visando PCI. O estudo foi realizado através de análise termogravimétrica (TGA). As proporções de finos de carvão vegetal agregadas foram de 10%, 20% e 50% em massa. As misturas apresentaram um aumento de combustibilidade e de reatividade de seus *chars* ao CO<sub>2</sub> em relação aos carvões fósseis individuais. Foi observado que basta o carvão vegetal estar em granulometria inferior a 1 mm para serem alcançados resultados satisfatórios.

**Palavras-chave:** PCI; Misturas de carvão e biomass; Reatividade; Combustibilidade; TGA.

## EVALUATION OF REACTIVITY AND COMBUSTIBILITY OF COALS BLENDS AND CHARCOAL FINES AIMING PCI

### Abstract

An efficient way to reduce the coke rate is the pulverized coal injection into the blast furnaces (PCI). Brazil is the largest producer worldwide of pig iron in charcoal blast furnaces. However, charcoal generates a large amount of fines, unsuitable to blast furnace. A good alternative for harnessing this biomass would be the injection into coke-based blast furnaces. Charcoal has the advantage of being neutral with regard to CO<sub>2</sub> emissions, providing environmental gain. The high combustibility is essential for a coal to injection. In addition, the char generated should be highly reactive to CO<sub>2</sub>, so that it is possible its consumption in the stack of the blast furnace. This work aimed to evaluate the combustibility and reactivity to CO<sub>2</sub> of binary blends of charcoal fines and coals with purpose to PCI. The study was carried out by thermogravimetric analysis (TGA). The proportions of charcoal fines added were 10%, 20% e 50% in mass. The blends showed an increase in combustibility and reactivity of its chars in relation to individual coals. It was noted that is enough the charcoal particle size less than 1 mm to be achieved satisfactory results.

**Key words:** PCI; Coal and biomass blends; Ccombustibility; Reactivity.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Quim. Industrial. Mestranda em Engenharia Metalúrgica, Laboratório de Siderurgia - LASID; UFRGS, (Porto Alegre - RS - Brasil)

<sup>3</sup> Engº Metalúrgico. Prof. Dr., Laboratório de Siderurgia - LASID; UFRGS, (Porto Alegre - RS - Brasil)

<sup>4</sup> Engº Metalúrgico. Prof. Dr.-Ing., Laboratório de Siderurgia - LASID; UFRGS, (Porto Alegre - RS - Brasil)

# 1 INTRODUÇÃO

O PCI é uma das tecnologias mais eficazes para reduzir o consumo de coque no alto-forno. Uma das principais vantagens deste processo é a possibilidade de substituir até 40-50% do coque requerido em um alto-forno, o que levaria a uma redução nos custos de produção do metal quente devido à considerável diferença de preço entre um carvão coqueificável e um não-coqueificável.<sup>(1)</sup> Nas duas últimas décadas, a maioria dos processos de produção de ferro primário em altos-fornos utiliza a tecnologia de PCI em função dos benefícios econômicos, operacionais e ambientais atingidos (produtividade mais alta, consumo de coque mais baixo, menor investimento em novas coquerias e menor emissão de gases poluentes).<sup>(2)</sup> A razoável flexibilidade do processo de PCI permite uma expansão dos tipos de carvões a serem utilizados, especialmente sob a forma de misturas.<sup>(3)</sup>

O Brasil é um dos países do mundo que oferece o maior potencial para produção e utilização de biomassa. O país é o maior produtor de ferro-gusa oriundo de altos-fornos a carvão vegetal do mundo. Esta tecnologia verde é viável devido a grande extensão de terras em áreas tropicais no Brasil.<sup>(4)</sup> Porém, é impossível a utilização de somente carvão vegetal em altos-fornos com grandes dimensões, como os que utilizam coque. Isto se deve principalmente a sua alta reatividade e baixa resistência mecânica. A alta friabilidade do carvão vegetal possibilita a geração de até 25% de finos.<sup>(5)</sup> Dentre as alternativas tecnológicas para aproveitamento de finos de carvão vegetal, a mais viável seria sua injeção em grandes altos-fornos. O carvão vegetal é um combustível de biomassa que emite menos SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> para a atmosfera do que o carvão fóssil e não contribui para a emissão de gases de efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>. Além disso, apresenta alta reatividade e oferece vantagens ao produto final, como baixos teores de enxofre e de cinzas.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a combustibilidade de misturas binárias de carvões fósseis e de finos de carvão vegetal e a reatividade de seus *chars* ao CO<sub>2</sub>. Desta forma, buscou-se avaliar propriedades importantes para aplicação em PCI. As amostras foram caracterizadas por análise imediata, análise elementar, poder calorífico, análise petrográfica (para os carvões fósseis) e FSI. Ensaios de combustão não-isotérmica foram utilizados para avaliar a combustibilidade dos carvões e misturas, ao passo que a reatividade foi determinada por ensaios isotérmicos dos *chars* em CO<sub>2</sub>. Ambos os tipos de ensaios foram conduzidos através de análise termogravimétrica (TGA). Embora esta técnica não represente as condições reais encontradas por um carvão ao ser injetado na zona de combustão de um alto-forno, apresenta-se como uma ferramenta bastante útil para traçar comparativos acerca da reatividade de carvões ao ar e ao CO<sub>2</sub>.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Matérias-primas

Os combustíveis selecionados para o estudo foram carvões de diferentes *ranks* identificados como A, B, e C, além de finos de carvão vegetal provenientes do estado de Minas Gerais, nomeados como CV.

## 2.2 Preparação e Caracterização das Amostras

Os carvões foram preparados segundo a norma ASTM D2013-03.<sup>(6)</sup> A caracterização foi realizada através de análise imediata,<sup>(7-9)</sup> análise elementar,<sup>(10)</sup> poder calorífico superior (PCS)<sup>(11)</sup> e análise do índice de inchamento livre (FSI).<sup>(12)</sup> Os carvões fósseis também foram caracterizados por análise petrográfica (análise de macerais - ISO 7403/3-84<sup>(13)</sup> e poder refletor da vitrinita - ISO 7404/5-84<sup>(14)</sup>). As misturas foram caracterizadas por análise imediata.<sup>(7-9)</sup>

Para os ensaios de combustão e de reatividade ao CO<sub>2</sub>, as amostras de carvão fóssil foram cominuídas abaixo de 90 µm. Os finos de carvão vegetal foram separados em 5 faixas granulométricas, assim discriminadas: CV - 1 mm, CV 1 mm – 0,5 mm, CV 0,5 mm – 0,25 mm, CV 0,25 mm – 90 µm e CV – 90 µm. Misturas binárias foram elaboradas pela incorporação de 10%, 20% e 50% em massa de finos de carvão vegetal abaixo de 1 mm aos carvões fósseis seguida de homogeneização mecânica.

## 2.3 Ensaios de Combustibilidade e Reatividade ao CO<sub>2</sub>

Foi empregada uma termobalança de modelo STA 409 PC Luxx fabricada pela Netzsch para a realização dos ensaios de combustibilidade e reatividade ao CO<sub>2</sub>. Utilizou-se 30 mg de amostra espalhada em uma finíssima camada sobre um cadinho de alumina tipo prato.

Nos ensaios de combustão os carvões e misturas foram aquecidos a uma taxa de 30°C/min até a temperatura de 1000°C sob fluxo de ar de 100 mL/min. Através do perfil de combustão obtido em cada ensaio foi possível determinar as temperaturas características da amostra.

Para os testes de reatividade dos *chars* dos carvões e misturas, a primeira etapa consistiu na produção dos referidos *chars* a partir da pirólise dos carvões. Isto foi feito pelo aquecimento a 30 °C/min de 30 mg de amostra a uma vazão de nitrogênio de 100 mL/min até 1000 °C. Os *chars* foram mantidos nesta temperatura e atmosfera por 10 minutos para garantir a liberação dos voláteis e estabilização da massa. Após, o gás foi trocado para CO<sub>2</sub>, no mesmo fluxo, tendo início a reação de gaseificação (a chamada reação de Boudouard) na isoterma a 1000°C, a qual teve seu término com uma nova estabilização da massa.

A reatividade em ambos os tipos de ensaio foi avaliada de acordo com a equação  $R = -1/m_0 (dm/dt)$ , onde R é a taxa de reação ou reatividade, m<sub>0</sub> é a massa inicial de amostra em base seca isenta de cinzas e dm/dt é a taxa máxima de perda de massa do carbono fixo. A reatividade aqui definida é chamada de aparente, enquanto a reatividade intrínseca é aquela na qual é feita a correção para a área superficial da amostra.<sup>(15)</sup>

É usual a referência a um específico valor de conversão para uma reatividade representativa. Neste trabalho, o valor adotado foi 50% de conversão para a definição da reatividade característica do *char*.<sup>(16)</sup> A conversão para um determinado tempo foi calculada por  $X = (m_0 - m) / (m_0 - m_c)$ , onde X é a conversão, m<sub>0</sub> é a massa inicial desvolatilizada, m<sub>c</sub> é a massa das cinzas (base seca) e m é a massa no instante de tempo em que a conversão é avaliada. Todas as amostras foram analisadas em duplicata e as curvas corrigidas para o efeito de empuxo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização Físico-química das Amostras

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização dos carvões e misturas utilizados neste estudo.

**Tabela 1.** Caracterização das amostras

Amostra	Cz bs (%)	MV bs (%)	CF bs (%)	C bsic (%)	H bsic (%)	N bsic (%)	O bsic (%)	S <sub>Total</sub> bsic (%)	PCS (kcal/kg)	FSI	HGI
A	8,8	40,4	50,8	79,0	5,8	1,6	12,6	1,0	7454	2,5	52
B	10,4	20,9	68,7	80,7	4,2	1,6	13,0	0,4	7165	1,5	62
C	9,5	17,1	73,3	82,8	4,4	1,3	10,8	0,6	7730	2,0	105
CV	4,5	24,2	71,3	80,7	3,3	0,6	15,3	0,04	6931	-	-
CV -1 mm	5,2	23,3	71,5	-	-	-	-	-	-	-	-
CV 1 mm - 0,5 mm	4,0	23,9	72,1	-	-	-	-	-	-	-	-
CV 0,5 mm - 0,25 mm	4,5	23,1	72,4	-	-	-	-	-	-	-	-
CV 0,25 mm - 90 µm	5,2	22,5	70,3	-	-	-	-	-	-	-	-
CV -90 µm	6,4	23,3	70,2	-	-	-	-	-	-	-	-
A:CV 90:10	8,8	37,5	53,7	-	-	-	-	-	-	-	-
A:CV 80:20	8,5	35,7	55,8	-	-	-	-	-	-	-	-
A:CV 50:50	7,4	32,3	60,3	-	-	-	-	-	-	-	-
B:CV 90:10	9,3	21,4	69,3	-	-	-	-	-	-	-	-
B:CV 80:20	7,7	22,7	69,6	-	-	-	-	-	-	-	-
B:CV 50:50	10,4	20,9	68,8	-	-	-	-	-	-	-	-
C:CV 90:10	9,9	17,5	72,6	-	-	-	-	-	-	-	-
C:CV 80:20	9,1	18,9	72,0	-	-	-	-	-	-	-	-
C:CV 50:50	7,9	20,0	72,1	-	-	-	-	-	-	-	-

Na Tabela 1 os carvões fósseis foram posicionados em ordem decrescente de matéria volátil e as frações dos finos de carvão vegetal foram dispostas em ordem decrescente de granulometria para facilitar a visualização. Como o limite de teor de cinzas geralmente aceito é 10%, os carvões encontram-se adequados para injeção neste quesito, estando o carvão B levemente acima deste limite. Quanto às faixas de carvão vegetal, observa-se que há pouca variação na análise imediata. Destaca-se o

baixo teor de cinzas dos finos de carvão vegetal, concentrados na faixa de menor granulometria. Este acúmulo provavelmente se deve ao peneiramento vibratório para separação das frações. O teor de matéria volátil do CV é médio, o que é favorável para injeção.

Os percentuais de enxofre comumente utilizados em PCI ficam em torno de 1%, mas existem dados comprovando o uso de carvões com até 10% deste elemento.<sup>(17)</sup> Os finos de carvão vegetal são praticamente isentos de enxofre, um ponto positivo para PCI, visto que este elemento sempre é danoso tanto do ponto de vista da qualidade do produto quanto das emissões atmosféricas de SOx. Todos os carvões fósseis também atendem a esta especificação de 1%. Além disso, o carvão vegetal contém pouco nitrogênio, tendo potencial para emitir menos NOx em sua queima.

O ensaio de FSI foi feito apenas para os carvões minerais, pois o carvão vegetal não sofreu carbonificação e sim carbonização, portanto não tem propriedades aglutinantes. Os carvões apresentaram fracas propriedades aglutinantes nos ensaios de FSI. É desejável que carvões para injeção não possuam propriedades aglutinantes, pois isto pode ocasionar problemas operacionais no alto-forno, como por exemplo, entupimento da lança de injeção. O carvão A é o que apresenta maior índice de inchamento, com FSI de 2,5. Porém, em carvões de baixo *rank*, como é o caso, este valor maior de FSI pode estar ligado à baixa viscosidade da massa, que permite a fácil saída de voláteis, provocando o inchamento.

O carvão A apresenta o menor HGI (52), ou seja, é o mais duro, o que concorda com o fato de que carvões de baixo *rank* geralmente possuem baixos valores de HGI.<sup>(3)</sup>

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise petrográfica.

**Tabela 2.** Análise petrográfica dos carvões fósseis

	A	B		C	
Rr (%)	0,62	1,59*	R <sub>1</sub> : 0,64 R <sub>2</sub> : 1,19 R <sub>3</sub> : 2,51 R <sub>4</sub> : 4,06	1,35*	R <sub>1</sub> : 0,83 R <sub>2</sub> : 1,27 R <sub>3</sub> : 1,83
Vitrinita (% v)	73,0	65,8**		62,1**	
Liptinita (% v)	12,0	2,4**		0,6**	
Inertinita (% v)	9,4	30,0**		32,1**	
Minerais (% v)	4,8	3,2**		5,2**	
Outros	0,8	-		-	
FSI	2,5	1,5		2,0	

\* refletância média dos grupos de vitrinitas; \*\* teor total

Conforme se observa na Tabela 2, Os valores de poder calorífico variam de 6931 a 7730 kcal/kg, encontrando-se na faixa adequada para injeção.<sup>(18)</sup>

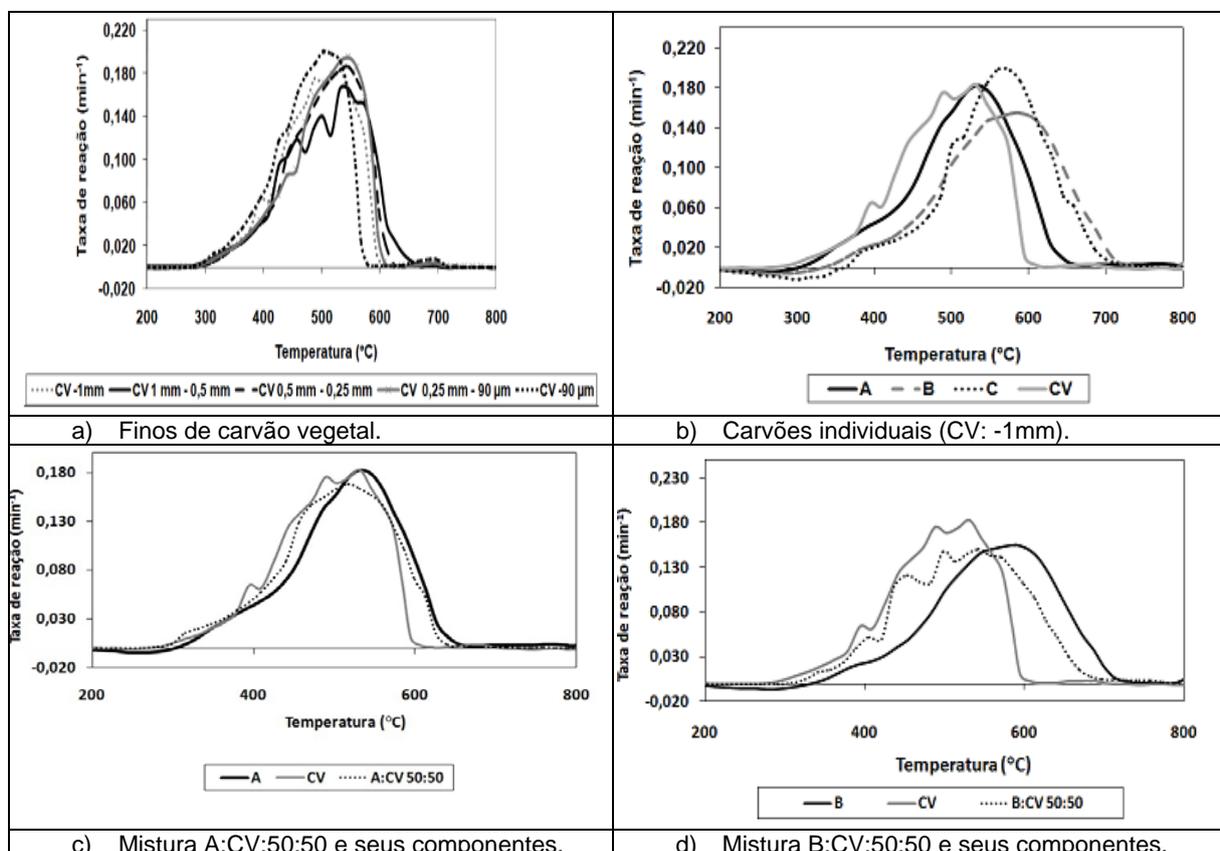
A análise petrográfica mostrou que os carvões B e C são misturas, o que foi detectado por diferentes grupos de vitrinitas. Para esses carvões, na Tabela 2 o Rr dado é a média de refletância de todos os grupos de vitrinitas presentes e os teores de macerais apresentados são os totais. O carvão A é considerado um sub-betuminoso A (Rr = 0,62), o C é uma mistura de betuminosos alto (R<sub>1</sub> = 0,83), médio (R<sub>2</sub> = 1,27) e baixo volátil (R<sub>3</sub> = 1,83) e o carvão B é composto de sub-betuminoso A (R<sub>1</sub> = 0,64), betuminoso médio volátil (R<sub>2</sub> = 1,19), semi-antracito (R<sub>3</sub> = 2,51) e meta-antracito (R<sub>4</sub> = 4,06). Nos carvões C e B, há um alto teor de inertinita. Para a

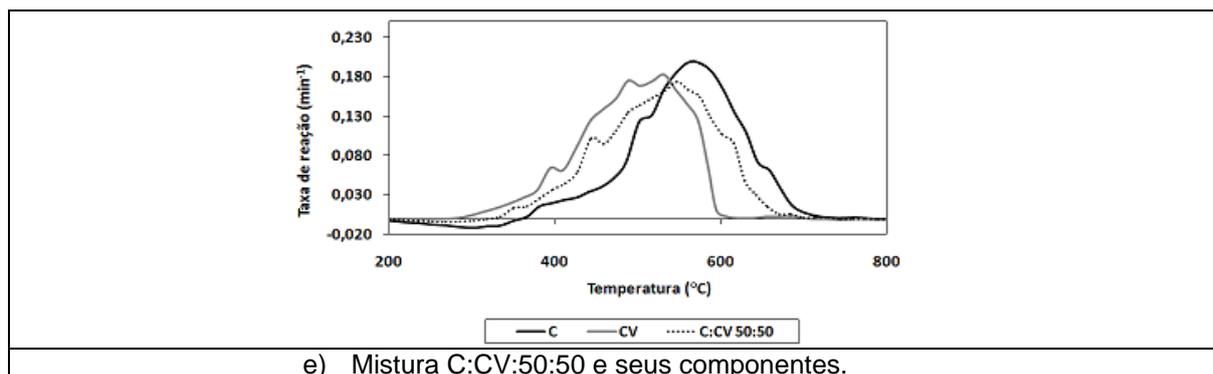
combustão, normalmente inertinitas são menos reativas que vitrinitas em um mesmo carvão devido à sua natureza química mais aromática<sup>(19)</sup>. O carvão A contém o maior teor de liptinita, o que está de acordo com seu alto teor de matéria volátil.

### 3.2 Ensaios de Combustibilidade

A primeira derivada da curva de perda de massa (DTG) obtida em ar é chamada de perfil de combustão e fornece a taxa reação com o tempo (ou reatividade). A reatividade em cada ponto foi determinada pela Equação  $R=1/m_0(dm/dt)$ , já mencionada na seção 2.3. A reatividade máxima depende, além da quantidade e características particulares da amostra submetida a determinadas condições, da sobreposição de fenômenos que ocorrem a altas temperaturas envolvendo os macerais. Contudo, as temperaturas características extraídas dos perfis combustão são menos sensíveis a esse efeito de sobreposição.<sup>(20)</sup> As referidas temperaturas são as seguintes:  $T_i$  (temperatura inicial, correspondente a 20% da reatividade máxima),  $T_p$  (temperatura de pico, correspondente à taxa máxima de reação -  $R_{máx}$ ) e  $T_f$  (temperatura final de queima).<sup>(21)</sup> A combustibilidade dos carvões pode ser dada pela temperatura de pico e quanto menor for esta temperatura, maior será a combustibilidade do carvão.<sup>(20,22)</sup> Este foi o parâmetro de comparação utilizado no presente trabalho.

A Figura 1 mostra os perfis de combustão dos carvões individuais e das misturas 50:50, as quais foram escolhidas para representação por serem as que apresentaram as maiores diferenças em relação aos perfis dos carvões fósseis individuais. A Tabela 3 apresenta as temperaturas características retiradas de todos os perfis de combustão obtidos. Para facilitar o entendimento, as discussões serão baseadas conjuntamente na Figura 1 e Tabela 3.





**Figura 1.** Perfis de combustão dos carvões e misturas na proporção 50:50.

**Tabela 3.** Temperaturas características dos ensaios de combustão e intervalos de combustão

Amostra	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Intervalo de combustão (T <sub>f</sub> -T <sub>i</sub> ) (°C)
CV -1 mm	381	510	598	217
CV 1 mm - 0,5 mm	384	538	642	258
CV 0,5 mm - 0,25 mm	390	539	614	224
CV 0,25 mm - 90 µm	388	539	604	216
CV -90 µm	368	503	575	207
A	382	539	642	260
A:CV 90:10	376	526	635	259
A:CV 80:20	374	519	616	242
A:CV 50:50	369	517	631	261
B	424	589	710	286
B:CV 90:10	412	580	712	300
B:CV 80:20	403	560	705	302
B:CV 50:50	382	543	680	298
C	455	561	698	243
C:CV 90:10	421	554	684	263
C:CV 80:20	419	561	678	258
C:CV 50:50	394	547	664	270

É possível notar na Figura 1 b, 1c, 1d e 1e valores negativos de taxa de reação na fase inicial do ensaio. Isto é atribuído a um aumento de massa provocado pela quimissorção de oxigênio na estrutura do carvão.<sup>(20)</sup>

Devido à semelhança entre os perfis de combustão das faixas de CV (Figura 1a) e as temperaturas características (Tabela 3), optou-se por utilizar a faixa de maior granulometria (abaixo de 1 mm) como representativa do carvão vegetal para comparação com os carvões fósseis. Esta faixa de trabalho a partir de agora será denominada apenas como CV para simplificação. Observa-se que mesmo estando em granulometria muito maior que a dos carvões fósseis, a combustibilidade do carvão vegetal é bastante superior à de qualquer um deles, o que traria uma vantagem econômica na redução da moagem.

Os resultados dos carvões fósseis indicam que o carvão de baixo *rank* (A) é o mais reativo, com menores temperaturas T<sub>i</sub>, T<sub>p</sub> e T<sub>f</sub>, apresentando a curva DTG deslocada para a zona de menor temperatura, enquanto que para o de alto *rank* (C) ocorre o oposto, o que está de acordo com a literatura.<sup>(22)</sup>

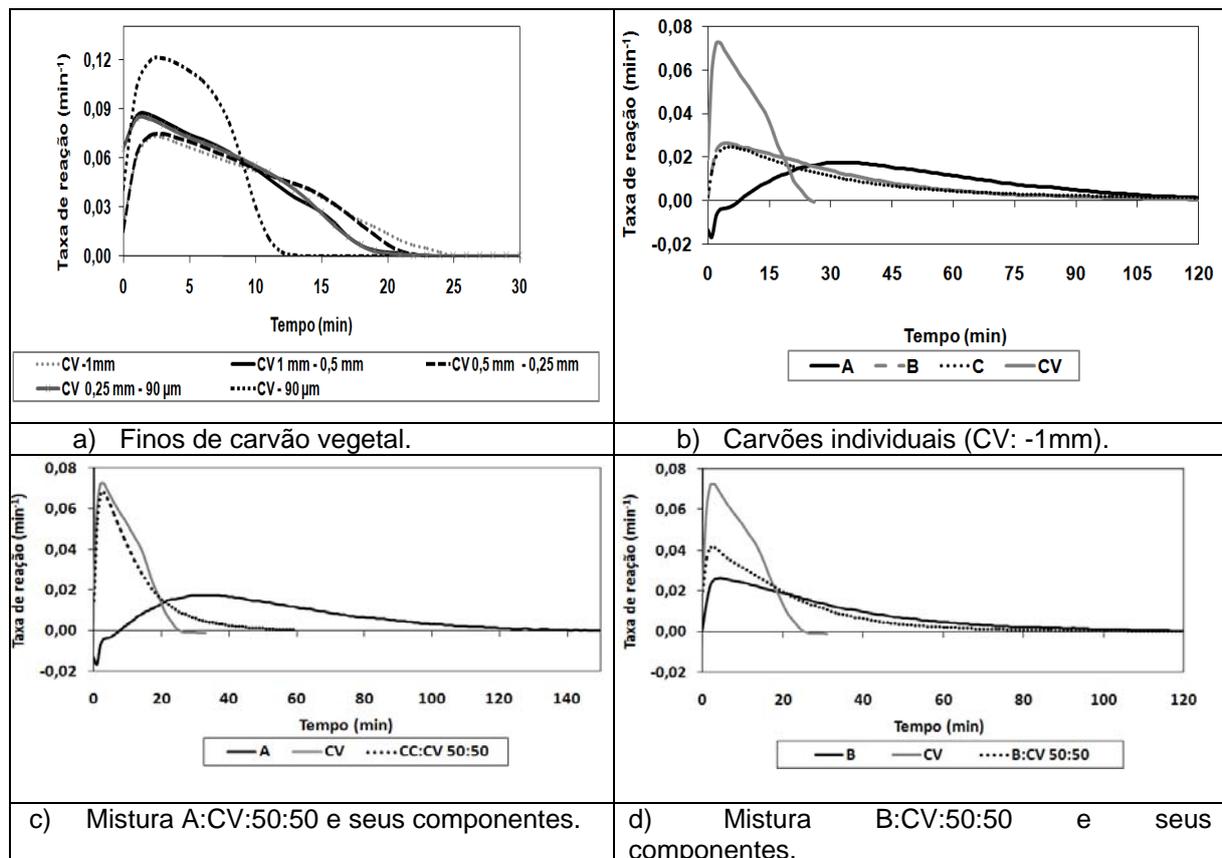
Dentre os carvões fósseis, a ordem de combustibilidade observada segundo o critério da menor T<sub>p</sub> é CV > A > C > B. A menor combustibilidade apresentada pelo carvão B é justificada pelos antracitos presentes em sua composição. Em relação

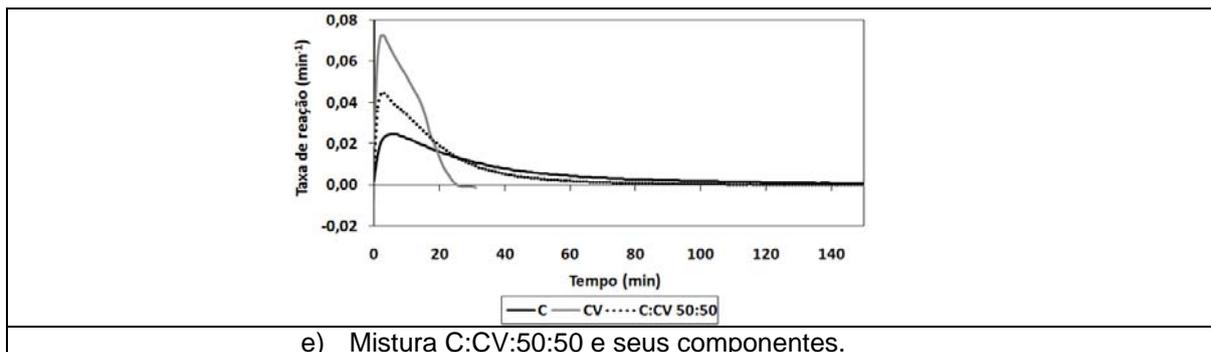
aos carvões que são misturas (B e C), o carvão B contém vitrinitas de menor poder refletor (0,64), logo sua queima inicia antes do C, que contém vitrinitas de maior poder refletor (0,83). Observa-se também que a  $T_f$  é a mais alta para o carvão B, sendo condizente com a presença dos antracitos. O maior intervalo de combustão deste carvão ocorre porque sua queima inicia antes do C e termina depois, demonstrando a maior diferença de reatividade entre seus componentes.<sup>(21)</sup>

Os perfis de combustão e as temperaturas características das misturas revelam uma redução na temperatura de pico com a adição de carvão vegetal, indicando um aumento da combustibilidade. Esse fato poderia ser atribuído a um efeito combinado de combustão dos voláteis do carvão vegetal e pirólise do carvão fóssil. Além disso, devido a maior diferença entre as reatividades dos carvões componentes das misturas houve uma tendência de aumento dos intervalos de combustão.

### 3.3 Ensaios de Reatividade dos Chars ao CO<sub>2</sub>

Conforme mencionado, o parâmetro de reatividade adotado neste trabalho foi a reatividade a 50% de conversão ( $R_{50\%}$ ). A Figura 2 apresenta as curvas de reatividade ao CO<sub>2</sub> dos chars dos finos de carvão vegetal, dos carvões individuais e das misturas na proporção 50%-50% em função do tempo. Embora a representação gráfica seja mostrada somente para as misturas 50:50, a discussão será em função de todas as misturas produzidas. Na Tabela 5 estão os valores encontrados para as  $R_{50\%}$ , assim como os tempos para atingir esta conversão.





**Figura 2.** Reatividade ao CO<sub>2</sub> dos chars dos fins de carvão vegetal.

**Tabela 5.** Reatividade ao CO<sub>2</sub> dos chars de carvão vegetal para 50% de conversão e tempo para atingir esta conversão

Amostra	R <sub>50%</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>50%</sub> (min)
CV -1 mm	0,0592	7,8
CV 1 mm - 0,5 mm	0,0712	6,1
CV 0,5 mm - 0,25 mm	0,0624	7,4
CV 0,25 mm - 90 μm	0,0684	6,3
CV -90 μm	0,1156	4,5
A	0,0165	48,7
A:CV 90:10	0,0366	10,5
A:CV 80:20	0,0395	9,9
A:CV 50:50	0,0466	8,6
B	0,0175	23,1
B:CV 90:10	0,0179	22,0
B:CV 80:20	0,0178	21,3
B:CV 50:50	0,0261	14,5
C	0,0130	26,2
C:CV 90:10	0,0148	23,3
C:CV 80:20	0,0176	19,7
C:CV 50:50	0,0306	12,9

Observa-se na Figura 2a que em pouco mais de 10 minutos a fração mais fina de carvão vegetal tem o seu término de gaseificação, enquanto as demais faixas continuam a reação até aproximadamente 25 minutos sem grandes variações. Como nestes ensaios o parâmetro de avaliação adotado para a reatividade dos chars foi a R<sub>50%</sub>, o char da faixa mais fina de CV, abaixo de 90 μm, é o mais reativo, enquanto o menos reativo é o da faixa de maior granulometria, abaixo de 1 mm, conforme a Tabela 5. Nas demais faixas a variação de reatividade é pequena.

A Figura 2b mostra as curvas de reatividade ao CO<sub>2</sub> dos chars dos carvões individuais e os valores da reatividade a 50% de conversão e do tempo para alcançá-la constam na Tabela 5.

Observa-se na Figura 2b que a taxa máxima de reação foi atingida para todos os carvões antes de 10 minutos de reação. O char de carvão vegetal, cuja estrutura típica é porosa e desordenada, tem reatividade superior à dos chars dos carvões fósseis. Esta maior reatividade era esperada, pois devido a porosidade característica do char de carvão vegetal uma maior área superficial está disponível para a reação.<sup>(23)</sup> Em pouco mais de 20 minutos se dá o final da gaseificação do char dos fins de CV, ao passo que para os chars dos carvões fósseis a reação se completa somente após 120 minutos.

O *char* do carvão A apresentou a menor reatividade dentre os carvões fósseis, ao contrário do que seria esperado devido a seu baixo *rank*. O tempo muito grande que este carvão levou para atingir  $R_{50\%}$  pode estar relacionado ao seu índice de inchamento (FSI), que foi o maior dentre os carvões em questão. Em análise preliminar, verificou-se que o *char* deste carvão apresentou uma aparência aglomerada, bastante distinta da dos demais *chars*. Uma investigação mais aprofundada a respeito da estrutura dos *chars* será realizada e os resultados apresentados em trabalho posterior. O alto *rank* do carvão C é coerente com sua baixa reatividade, assim como o grande tempo para atingir a conversão de 50% está de acordo com seu alto teor de inertinidade.

Conforme a Tabela 5, a ordem decrescente de reatividade ao  $\text{CO}_2$  para os carvões é  $\text{CV} > \text{B} > \text{A} > \text{C}$ . O *char* dos finos de carvão vegetal é 4,6 vezes mais reativo que o do carvão C, 3,6 vezes mais reativo que o do A e 3,4 vezes mais reativo que o do B.

Nas Figuras 2c, 2d e 2e é possível verificar que o maior ganho de reatividade em relação ao carvão fóssil individual foi alcançado com a mistura com o carvão A, de baixo *rank*, que se comportou similarmente ao carvão vegetal isolado. Na Tabela 5 visualiza-se a maior reatividade de todas as misturas com o carvão A. O carvão C, de baixo *rank*, também apresenta notável ganho de reatividade com a adição de CV. Um detalhe muito interessante é que a baixa reatividade do carvão A só se manifesta no carvão puro. Em qualquer proporção de CV adicionado a reatividade aumenta consideravelmente. Uma possível explicação seria o fato de o carvão vegetal, por ser um material inerte à aglutinação, impedir a aglomeração do carvão A durante a pirólise. Dessa forma, a superfície das partículas do *char* gerado estaria mais exposta para a gaseificação.

## 5 CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente estudo podem ser assim resumidas:

- Os finos de carvão vegetal apresentaram baixíssimo teor de enxofre, baixo teor de cinzas e médio teor de matéria volátil, o que são aspectos desejáveis para PCI;
- O carvão B é uma mistura de carvão sub-betuminoso A, betuminoso médio volátil, semi antracito e meta antracito. O carvão C é uma mistura de carvões betuminosos alto, médio e baixo volátil;
- Sobre a composição química dos carvões em termos de teor de cinzas, matéria volátil, enxofre e poder calorífico, pode-se considerar que misturas binárias entre os carvões fósseis e carvão vegetal nas proporções de 10%, 20% e 50% de carvão vegetal seriam satisfatórias para PCI;
- Conforme a proporção de carvão vegetal aumentou nas misturas, o teor de cinzas tendeu a reduzir, com máxima redução para a mistura com o carvão C, na proporção 50:50;
- Observou-se que combustibilidade teve pouca influência da granulometria do carvão vegetal nas granulometrias testadas. Por esta razão, a faixa escolhida para a formulação das misturas foi abaixo de 1 mm, requerendo menos moagem;
- A ordem de combustibilidade dos carvões individuais tomando a temperatura de pico como parâmetro é  $\text{CV} - 1\text{mm} > \text{A} - 90\ \mu\text{m} > \text{C} - 90\ \mu\text{m} > \text{B} - 90\ \mu\text{m}$ . A menor combustibilidade do carvão B é justificada pelos antracitos presentes em sua composição;

- A adição de carvão vegetal teve pouca influência no comportamento de combustão das misturas nas proporções de 10 e 20%;
- Todas as misturas apresentaram um aumento de combustibilidade em relação aos carvões fósseis individuais;
- A mistura de maior combustibilidade é a A:CV 50:50, enquanto que a de menor combustibilidade é a B:CV 90:10;
- A ordem decrescente de reatividade dos *chars* dos carvões individuais ao CO<sub>2</sub> é CV – 1 mm > B - 90 µm > A - 90 µm > C - 90 µm. A baixa reatividade inesperada do *char* do carvão A, de baixo *rank*, pode estar relacionada ao seu tipo de estrutura;
- Todas as misturas tiveram um aumento de reatividade ao CO<sub>2</sub> em relação aos carvões fósseis individuais;
- A 50% de conversão, a base utilizada neste trabalho, a mistura de maior reatividade ao CO<sub>2</sub> é a A:CV 50:50, enquanto que a de menor reatividade é a C:CV 90:10.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio ao projeto.

## REFERÊNCIAS

- 1 KALKREUTH, W. *et al.* Exploring the possibilities of using Brazilian subbituminous coals for blast furnace pulverized fuel injection. *Fuel*, 2005, v. 84, p. 763-772.
- 2 GHIGGI, M. L. F. *et al.* Avaliação do comportamento das cinzas de misturas de carvões para PCI em altas temperaturas e sua relação com a composição química e mineralógica. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral, 2011, Vila Velha – ES, Anais..., Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.1160-1174, 2011.
- 3 GOMES, M. L. I. Avaliação da viabilidade da técnica da utilização de misturas do carvão Faxinal com importados para injeção em altos-fornos. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- 4 FERREIRA, E. N., CASTRO, J. A., SILVA, A. J. Análise da injeção conjunta de carvão vegetal pulverizado e carvão mineral nacional com base em balanços gerais e Modelo CFD. In: 40 Seminário de Redução de Minério de Ferro & Tecnologia mineral, 2010, Belo Horizonte. 40 Seminário de Redução de Minério de Ferro & Tecnologia mineral, 2010. v. 1. p. 231-240.
- 5 OLIVEIRA, E. Correlação entre parâmetros de qualidade madeira e do carvão de *Eucalyptus grandis*. 1988. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.
- 6 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis. ASTM D 2013 – 03. West Conshohocken, PA, USA. 2003.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8289: carvão mineral – Determinação do teor de cinzas. Rio de Janeiro, 12/83.
- 8 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8290: carvão mineral – Determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 12/83.
- 9 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8293: carvão mineral – Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 12/83.

- 10 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. ASTM D 5373 - 08. West Conshohocken, PA, USA. 2008.
- 11 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. ASTM D 5865-04. West Conshohocken, PA, USA. 2004.
- 12 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal. ASTM D 720-91. West Conshohocken, PA, USA. 1971.
- 13 ISO 7404/3-1984. International Standard. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition.
- 14 ISO 7404/5-1984. International Standard. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.
- 15 BORREGO, A. G. *et al.* Characteristics of high heating biomass chars prepared under N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres. *International Journal of Coal Geology*, 2009, v. 77, p. 409-415.
- 16 OLLERO, P. *et al.* Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination, n. 81, p. 1989-2000.
- 17 HUTNY, W. P., *et al.*, Quality of coal for blast furnace injection. In: *Blast Furnace Injection Symposium*, Cleveland. Proceedings. Ohio, p. 1-31, 1996.
- 18 CARPENTER. A. M. Use of PCI in blast furnaces. CCC/116, London, UK, IEA Clean Coal Centre. Sep 2006, 66 pp.
- 19 MILLIGAN, J.B. *et al.* Temperature-programmed combustion studies of coal and maceral group concentrates. *Fuel*, 1997 v.76, p.1249-1255.
- 20 ALONSO, M. J. G., *et al.* "Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion". *Fuel*, 2001, v.80, p. 1857-1870.
- 21 OSÓRIO, E., *et al.* Tracing the combustion of coal blends in a thermobalance by optical microscopy. In: *International Conference on Coal Science & Technology*, 2007, Nottingham, Inglaterra.
- 22 RUBIERA, F., *et al.* Modification of combustion behavior and NO emissions by coal blending. *Fuel Processing Technology*, 2002. v.77-78, p. 111-117.
- 23 SAMI, M., ANNAMALAI, K., WOOLDRIDGE, M. Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2001, v. 27, p. 171-214.