

# CARACTERIZAÇÃO DE CHARS OBTIDOS EM ATMOSFERAS CONVENCIONAL ( $O_2/N_2$ ) E DE OXI- COMBUSTÃO ( $O_2/CO_2$ ) COM VISTAS À INJEÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO EM ALTOS-FORNOS<sup>1</sup>

Juliana Gonçalves Pohlmann<sup>2</sup>  
Angeles Gómez Borrego<sup>3</sup>  
Antônio Cezar Faria Vilela<sup>4</sup>  
Eduardo Osório<sup>5</sup>

## Resumo

A tecnologia de oxi-combustão consiste na queima de carvão em uma atmosfera livre de  $N_2$ , o qual é substituído por um gás rico em  $CO_2$ . Visando a possibilidade de aplicação desta tecnologia na siderurgia, chars de três carvões de diferentes ranks típicos de PCI foram obtidos em atmosfera convencional ( $O_2/N_2$ ) e de oxi-combustão ( $O_2/CO_2$ ) em forno de queda livre. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a reatividade ao  $CO_2$  destes chars por termogravimetria via método isotérmico a  $1000^\circ C$ . Resultados de burnout, de área superficial e a morfologia dos chars antes da gaseificação auxiliaram a análise da reatividade. A reatividade foi, em geral, mais alta quanto mais baixo o rank do carvão e tendeu a aumentar com o burnout, o qual foi associado ao aumento na área superficial BET. As reatividades ao  $CO_2$  dos chars de atmosfera  $O_2/N_2$  e  $O_2/CO_2$ , obtidos com o mesmo teor de oxigênio, não apresentaram diferenças significativas.

**Palavras-chave:** Carvão; Char; Injeção de carvão pulverizado; Reatividade; Oxi-combustão.

## CHARACTERIZATION OF CHARS OBTAINED UNDER CONVENTIONAL ( $O_2/N_2$ ) AND OXY-FUEL ( $O_2/CO_2$ ) ATMOSPHERES AIMING AT PULVERIZED COAL INJECTION IN BLAST FURNACE

## Abstract

Oxy-fuel combustion technology consists of burning coal in a  $N_2$ -free atmosphere, which is exchanged by a  $CO_2$ -rich gas. Aiming at a possible application of oxy-fuel combustion in blast furnace, chars of three typical PCI coals of different ranks were obtained under conventional ( $O_2/N_2$ ) and oxy-fuel ( $O_2/CO_2$ ) atmospheres in drop tube furnace. The aim of this work was to evaluate the  $CO_2$  reactivity of these chars via thermogravimetric analysis by isothermal method at  $1000^\circ C$ . Coals burnouts, BET surface areas of chars and chars morphology before gasification gave support in the reactivity results analyse. In general, the higher reactivities were observed for the lower rank coal chars. Reactivity increased when coal burnouts and chars BET surface areas also increased. The  $CO_2$  reactivities of conventional and oxy-fuel chars, obtained under the same oxygen content, have not shown significant differences.

**Keywords:** Coal; Char; Pulverized coal injection; Reactivity; Oxy-fuel combustion.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 40º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 11º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 19 a 22 de setembro de 2010, Belo Horizonte, MG.

<sup>2</sup> Eng. MSc., LASID, UFRGS

<sup>3</sup> Pesquisadora, Dr<sup>a</sup>., Instituto Nacional Del Carbón, Espanha

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

<sup>5</sup> Prof. Dr., LASID, UFRGS.

## 1 INTRODUÇÃO

A injeção de carvão pulverizado (*Pulverized Coal Injection* - PCI) é praticada nas ventaneiras dos altos-fornos com o objetivo de substituir parcialmente o coque, provendo energia e gases redutores ao processo. Devido ao curto tempo disponível para a queima do char na zona de combustão, com o aumento da taxa de injeção, aumenta também a probabilidade do char sair desta zona sem ter sido totalmente queimado, competindo com o coque pelo CO<sub>2</sub> na cuba do alto-forno. O excesso de char incombusto acarreta problemas na permeabilidade do forno, diminuindo a produtividade do processo.<sup>(1)</sup>

Nos últimos anos, tem crescido a preocupação mundial em reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa para a atmosfera. O aumento da eficiência da combustão e o consumo total do char incombusto pela gaseificação com o CO<sub>2</sub> na cuba tornam-se chave no sentido de diminuir o *fuel rate*, aumentar a produtividade do alto-forno e liberar menos CO<sub>2</sub> para a atmosfera. A otimização do processo de PCI tem sido então voltada também para a diminuição do impacto ambiental causado pela indústria siderúrgica.

A tecnologia de oxi-combustão (*oxy-fuel*) consiste na queima de carvão em uma atmosfera livre de N<sub>2</sub>. Usualmente, o nitrogênio é substituído por um gás rico em CO<sub>2</sub>, o qual é recirculado do próprio processo. O foco de estudo e aplicação da tecnologia de oxi-combustão tem sido para uso em plantas de geração de energia, novas ou já existentes. Diversos estudos de combustão de carvões em laboratório têm sido feitos comparando diferentes atmosferas e as características de chars produzidos em condições convencional (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) e de oxi-combustão (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>),<sup>(2-4)</sup> voltados para a geração de energia em plantas termelétricas. Há, portanto, uma carência de estudos voltados para o contexto do alto-forno.

Com vistas à aplicação da tecnologia de oxi-combustão na siderurgia, foi realizado um projeto de cooperação bilateral entre o INCAR (*Instituto Nacional del Carbón* – Espanha) e o Laboratório de Siderurgia da UFRGS para o estudo da combustão de chars em atmosferas convencional e de oxi-combustão. A primeira etapa compreendeu a obtenção dos chars em diferentes atmosferas O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> em forno DTF (*Drop Tube Furnace* – Forno de queda livre), simulando diferentes condições na zona de combustão do alto-forno. Tais chars foram caracterizados quanto à eficiência da combustão (*burnout*) e reatividade aparente ao ar em termobalança e os resultados foram publicados previamente.<sup>(5)</sup>

Em continuação à primeira etapa da pesquisa, o objetivo deste trabalho foi avaliar a reatividade aparente ao CO<sub>2</sub> a 1.000°C dos mesmos chars em termobalança, simulando a reação que ocorre com o char incombusto na saída da zona de combustão. Medidas de área superficial foram utilizadas para auxiliar na análise dos resultados de reatividade. Os resultados obtidos neste trabalho foram relacionados com os resultados anteriores já publicados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Matérias Primas

Os carvões utilizados para a obtenção dos chars são típicos de PCI. A caracterização imediata, elementar e petrográfica está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1** – Análise imediata, elementar e petrográfica dos combustíveis individuais

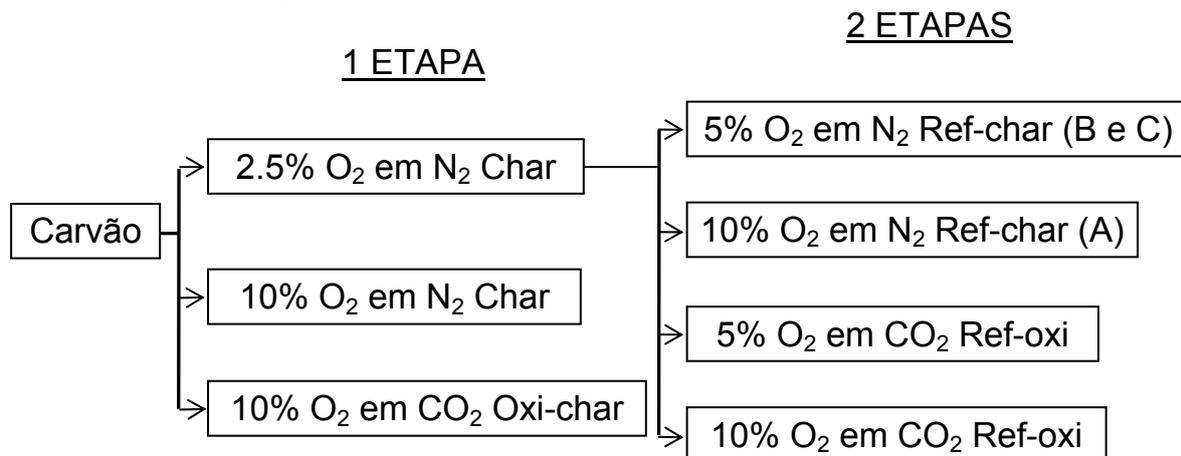
Material	Cz	MV	C	H	N	O	S	R <sub>r</sub>	V	L	I
	bs%	bsic%						%	vol imm %		
A	6.9	42.5	80.9	5.1	1.6	11.3	1.1	0.63	77.2	2.4	20.4
B	9.5	29.3	83.4	4.3	2.0	10.6	0.7	1.02	61.8	2.8	35.4
C	9.8	17.6	87.2	3.8	1.9	5.6	0.7	1.56	69.3	-	30.7

*MV = material volátil; Cz = cinzas; R<sub>r</sub> = refletância da vitrinita; V = vitrinita; L = liptinita; I = inertinita; bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinzas; imm = isento de matéria mineral; vol = volume.*

Conforme a Tabela 1, os carvões cobrem um ampla faixa de *rank*, sendo um alto volátil betuminoso C (A), outro médio volátil betuminoso (B) e outro baixo volátil betuminoso (C), conforme norma ASTM D 388 **colocar na lista de referências e citar número**. O carvão A é o mais rico em vitrinita e os teores de inertinita são moderados a altos nos carvões de maior *rank*.

## 2.2 Obtenção dos Chars em Forno de Queda Livre

Os chars foram obtidos em forno DTF a 1.300°C conforme as atmosferas apresentadas na Figura 1.



**Figura 1** - Esquema da metodologia de obtenção dos chars e oxi-chars no DTF.

Conforme a Figura 1, os carvões foram alimentados no forno DTF em três diferentes atmosferas: 2,5% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, estes denominados chars, e a 10% O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub>, denominado oxi-char. Estas amostras foram preparadas passando uma vez pelo forno DTF, caracterizando uma etapa. A injeção do carvão numa atmosfera com baixo teor de oxigênio (2,5% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> – aproximadamente 30% do oxigênio estequiométrico) leva à desvolatilização sem uma considerável combustão. A obtenção de chars em DTF simula as condições experimentadas pelas partículas de carvão ao ingressarem na região das ventaneiras<sup>6</sup>. A injeção do carvão a 10% O<sub>2</sub> tanto com N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> (condição aproximadamente 20% acima da estequiométrica, dependendo do combustível) garante *burnouts* na faixa de 60 a 90%<sup>5</sup>. Devido a problemas operacionais, a amostra de uma etapa em atmosfera de oxi-combustão (Oxi-char 10%) do carvão A não pôde ser obtida.

A amostra 2,5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foi realimentada no reator em atmosferas de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, denominadas *refired char* (com 5% O<sub>2</sub> para os chars dos carvões B e C - *Ref-char 5%* e com 10% O<sub>2</sub> para o char do carvão A - *Ref-char 10%*), de 5% O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub> e 10% O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub>, denominadas *refired oxi-chars* (*Ref-oxi 5%* e *Ref-oxi 10%*, respectivamente) para os chars dos três carvões. Este procedimento caracterizou a preparação de amostras em duas etapas (requeimadas), a fim de alcançar uma combustão em alta temperatura sem a interferência dos voláteis.

O *burnout* dos carvões foi calculado pelo método *ash tracer*, o qual é um balanço de massa entre a quantidade de cinzas que entra e que sai do reator, conforme a Equação 1 a seguir:

$$Burnout (\%) = \left[ 1 - \left( \frac{Ash_{coal.}}{100 - Ash_{coal.}} \right) \left( \frac{100 - Ash_{char-comb.}}{Ash_{char-comb.}} \right) \right] \times 100 \quad (\text{Equação 1}).$$

Na Equação 1, o termo  $Ash_{coal}$  se refere ao teor de cinzas presente no carvão e o termo  $Ash_{char-comb.}$  se refere ao teor de cinzas presentes no resíduo da combustão.

## 2.3 Caracterização dos Chars

### 2.3.1 Microscopia ótica

Os chars obtidos no DTF foram embutidos e analisados em microscópio ótico de luz polarizada incidente com objetivas de imersão em óleo e placa de retardo de  $1\lambda$ .

### 2.3.2 Determinação da área superficial BET

A área superficial dos mesoporos foi avaliada pelo método isotérmico de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K. Antes dos experimentos de adsorção, os chars foram aquecidos sob vácuo, a 5°C.min<sup>-1</sup> e mantidos nas temperaturas de 90°C (1h) e 350°C (4h) a fim de eliminar a umidade e os voláteis condensados, os quais poderiam impedir a acessibilidade dos gases adsorventes. A teoria de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) foi aplicada nos dados de adsorção. A distribuição de tamanhos de poros foi obtida na faixa de 0,4 a 250nm e os resultados expressos em base isenta de cinzas.

### 2.3.3 Avaliação da reatividade ao CO<sub>2</sub>

Os testes foram realizados em termobalança NETZSCH modelo STA 409 PC Luxx. O teste ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa, 8mg de char foram colocadas sobre um cadinho tipo prato e aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C em N<sub>2</sub> à vazão de 60 ml/min. Imediatamente o N<sub>2</sub> foi substituído por CO<sub>2</sub> à mesma vazão e mantida a isoterma até a estabilização da perda de massa. Nesta etapa, gaseificação, a injeção do gás oxidante (CO<sub>2</sub>) provoca a perda de massa devido ao consumo de carbono presente na amostra, referente à reação de *Boudouard* ( $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$ ).

A taxa da reação foi calculada a partir da tangente da curva que representa o melhor ajuste linear entre os pontos da perda de massa, ocorrida na isoterma de 1000°C. Essa taxa mede o consumo de reagente em função do tempo de reação e é determinada através da Equação 2:

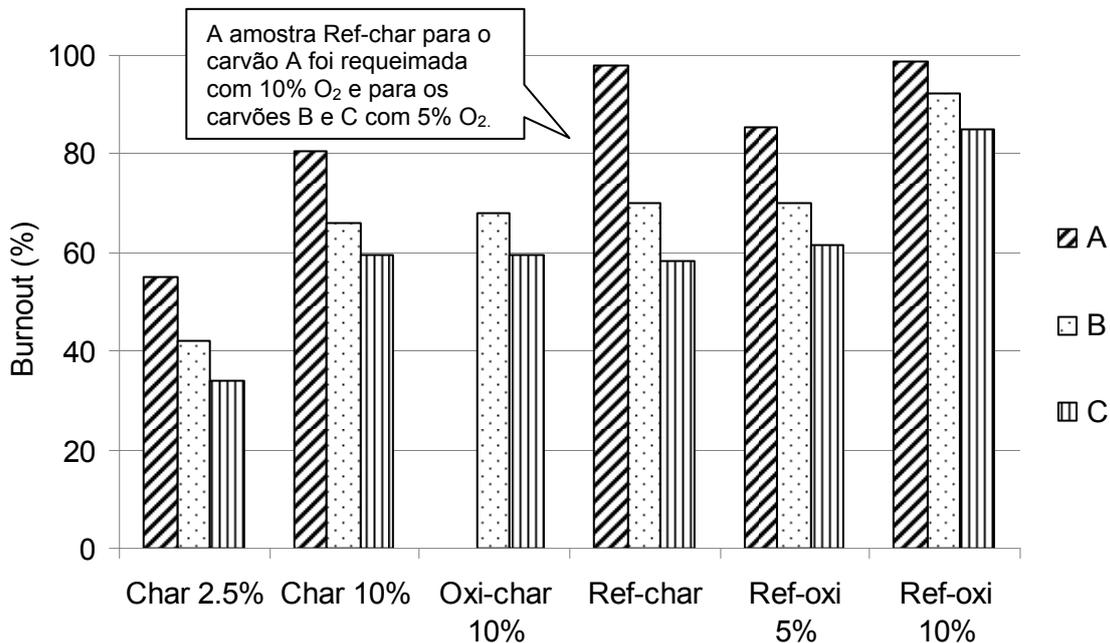
$$R = 1/w_0 (dw/dt) \quad (\text{Equação 2})$$

na qual,  $w_0$  é a massa inicial isenta de cinzas (em miligramas) e  $dw/dt$  é a variação da perda de massa no instante de tempo  $t$  (em segundos), logo, a taxa da reação  $R$  é representada em  $s^{-1}$ . Foi escolhida a taxa de reação calculada para o momento em que a amostra alcançou 50% de conversão para a comparação dos resultados.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Ensaios de Combustão no DTF

A Figura 2 apresenta os resultados de *burnout* obtidos nos ensaios em forno DTF para cada carvão em atmosferas convencional e de oxi-combustão a diferentes teores de oxigênio (a nomenclatura das amostras se deu conforme esquema representado na Figura 1).



**Figura 2.** *Burnout* dos carvões em atmosferas convencional e de oxi-combustão a diferentes teores de oxigênio.

Na Figura 2, pode-se verificar que os resultados de *burnout* dos carvões foram menores quanto mais alto o *rank*. Como esperado, as amostras obtidas a 2,5%  $O_2$  em  $N_2$  (menor teor de  $O_2$ ) foram as de menores *burnouts*.<sup>(2,3)</sup> Comparando os chars produzidos em atmosfera convencional com os chars de oxi-combustão, ambos de uma etapa e obtidos à mesma concentração de  $O_2$  (Char 10% e Oxi-char 10%), os *burnouts* dos oxi-chars foram bastantes semelhantes aos *burnouts* dos chars para os carvões B e C. Não existe ainda um consenso a respeito de uma tendência do *burnout* quando comparadas amostras de combustão convencional e de oxi-combustão na mesma concentração de oxigênio. Diferentes grupos de pesquisa encontraram tanto *burnouts* mais baixos para atmosfera de oxi-combustão,<sup>(7,8)</sup> como iguais,<sup>(2,3)</sup> e também mais altos.<sup>(2,3)</sup> A concentração de oxigênio e o tipo de carvão são os principais motivos destas diferenças. Além dos motivos para os diferentes comportamentos de *burnout* citados acima dentro do mesmo grupo de trabalho, diferenças entre grupos de pesquisa se devem também às condições experimentais como tipo de equipamento, tempo de residência e temperatura de ensaio.

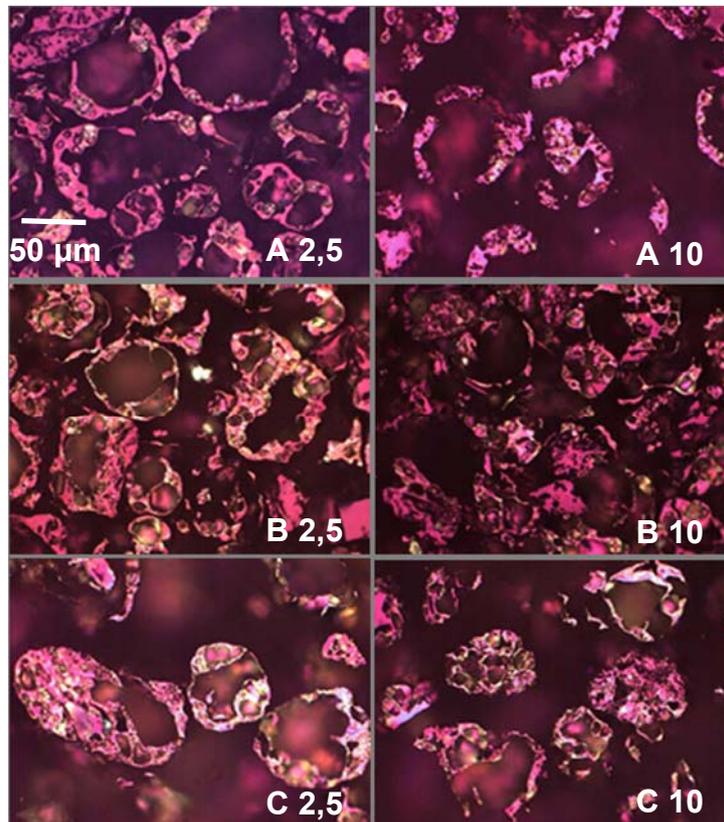
Os *burnouts* das amostras requeimadas a 10% O<sub>2</sub> do carvão A, (*Ref-char* 10% e *Ref-oxi* 10%) foram semelhantes entre si. Para os oxi-chars de duas etapas (*Ref-oxi* com 5 e 10%) dos carvões B e C, mais altos *burnouts* foram observados para as amostras requeimadas em maior teor de oxigênio. As amostras requeimadas com 10% O<sub>2</sub>, independente da atmosfera, apresentaram os mais altos *burnouts* por terem experimentado as situações de mais alto teor de oxigênio (1ª etapa 2,5% O<sub>2</sub> + 2ª etapa 10% O<sub>2</sub>).

Estas observações comentadas acima indicam que, para os três carvões estudados neste trabalho, o fator mais relevante na eficiência da combustão foi o teor de oxigênio na atmosfera na qual o char foi gerado, independente da atmosfera, se convencional (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) ou de oxi-combustão (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>).

### 3.2 Caracterização dos Chars

#### 3.2.1 Análise das estruturas dos chars em microscópio ótico

Quanto à aparência dos chars ao microscópio ótico, são apresentadas as micrografias na Figura 3, salientando principalmente as diferenças devido ao tipo de material e ao teor de oxigênio no DTF.



**Figura 3** - Micrografias óticas dos chars obtidos a 2,5% e 10% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>.

Conforme a Figura 3, para os três carvões foram observadas partículas cenosféricas, típicas de altas taxas de aquecimento.<sup>(9)</sup> Qualitativamente, pode-se observar que quanto mais alto o teor de voláteis do combustível (A>B>C), maior foi a porosidade das partículas, devido ao desprendimento dos voláteis. O carvão A gerou uma estrutura isotrópica, esperada para um carvão de baixo *rank* e paredes grossas. O carvão de médio *rank* (B) gerou chars de estrutura principalmente anisotrópica, pequenas regiões isotrópicas e paredes grossas. Os chars gerados pelo carvão de alto *rank* (C) apresentaram estrutura anisotrópica de grandes domínios, indicando

maior ordenamento comparado ao carvão B, o que é lógico devido ao mais alto *rank* do carvão C frente ao carvão.<sup>(10)</sup>

### 3.2.2 Determinação da área superficial BET

Os resultados da análise de área superficial medida por adsorção de N<sub>2</sub> (mesoporos) são apresentados na Tabela 2. Devido ao alto teor percentual de cinza restante na amostra, principalmente nos testes de alta conversão, algumas amostras apresentaram resultados incoerentes, então, nem todos os chars puderam ser analisados.

**Tabela 2** - Áreas superficiais BET ( $S_{BET}$ ) (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) dos chars obtidos em diferentes atmosferas.

	A	B	C
Char 2.5%	13,08	12,65	12,16
Char 10%	48,48	40,66	23,59
Oxi-char 10%	n.d.	n.d.	22,70
Ref-char 5%	36,54 <sup>b</sup>	20,30	13,97
Ref-oxi 5%	27,11	20,89	n.d.
Ref-oxi 10%	75,80	n.d.	20,06

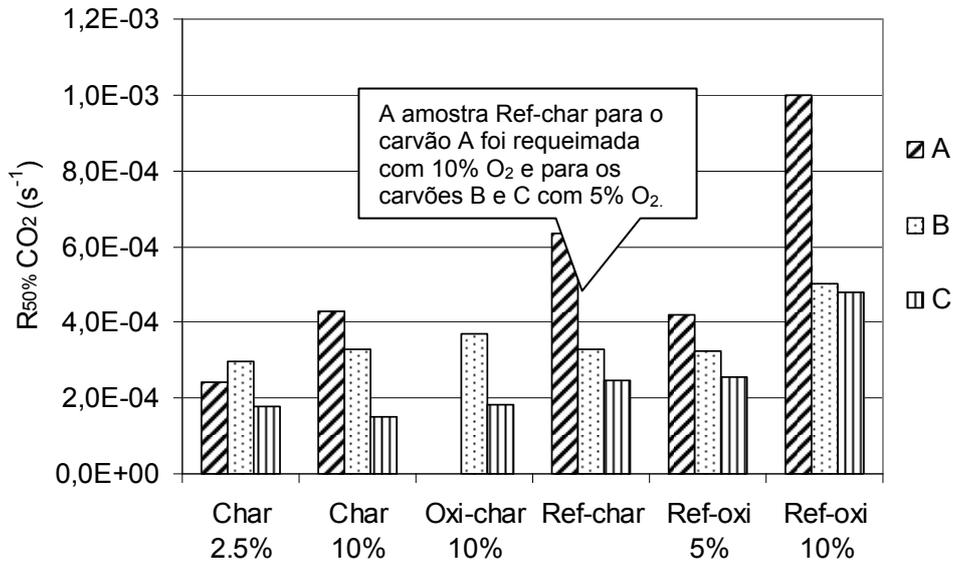
n.d. não determinado. <sup>b</sup> No caso do char A, o teor de O<sub>2</sub> na atmosfera foi 10% ao invés de 5%.

Pode ser observado na Tabela 2 para os três carvões que houve um aumento da área superficial com o progresso da combustão. Comparando as amostras Char 2,5% e Char 10%, verifica-se que a área superficial do char A aumentou em torno de 3,7 vezes para a amostra mais queimada. Para o char B, este aumento foi de 3,2 vezes e para o char C de 1,9 vezes. Ou seja, quanto mais baixo o *rank* do carvão, maior foi o aumento em área superficial BET com o aumento de O<sub>2</sub>. Qualitativamente, estas observações podem ser comprovadas na Figura 3. Outros autores<sup>2,11</sup> também observaram resultados semelhantes. O aumento da área BET com o progresso da combustão também pode ser visto ao comparar as amostras de uma etapa obtidas com 2,5% O<sub>2</sub> com as amostras de duas etapas obtidas a 5% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> para os chars dos carvões A e B. Para o char do carvão C não houve aumento na área BET ao comparar estas duas amostras. Pode-se afirmar que este aumento na área superficial BET com o progresso da combustão ocorreu devido à coalescência e alargamento de microporos<sup>12</sup>.

Devido aos problemas experimentais já comentados, a influência da atmosfera de oxi-combustão só pôde ser analisada em três casos específicos. Para os chars dos carvões de mais alto *rank*, nenhuma diferença significativa de área BET foi observada, no caso do char C, entre as amostras Char 10% e Oxi-char 10% e no caso do char B, entre as amostras Ref-char 5% e Ref-oxi 5%. Já, para o char A, comparando a amostra Ref-char 10% com a amostra Ref-oxi 10%, verifica-se que esta segunda apresentou área superficial BET duas vezes maior que a primeira, além disso, esta última foi a amostra de maior área superficial BET dentre todas as amostras analisadas. A maior área superficial de chars produzidos em atmosfera de oxi-combustão é provavelmente devido ao alargamento dos poros provocado pela gaseificação do char com o CO<sub>2</sub>, o que pode ser relevante no sentido de aumentar a reatividade dos chars em atmosfera oxidante.<sup>(3)</sup>

### 3.2.3 Reatividade ao CO<sub>2</sub>

Na Figura 4 a seguir é apresentada a reatividade a 50% de conversão de todos os chars.



**Figura 4** - Reatividade ao CO<sub>2</sub> a 50% de conversão dos chars preparados em forno DTF a diferentes atmosferas.

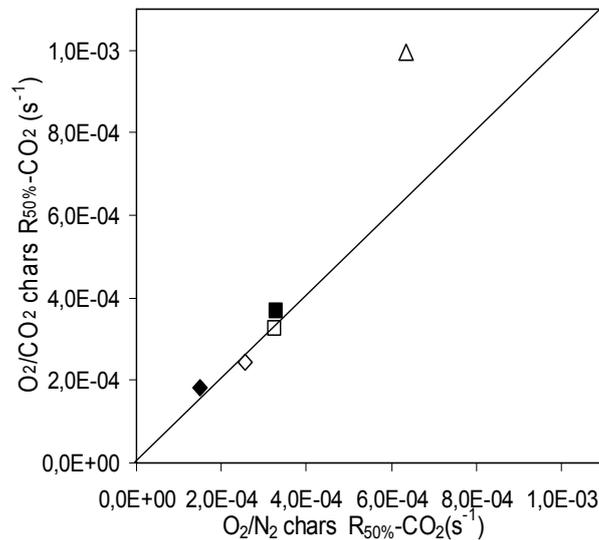
Da mesma forma que ocorreu com o *burnout*, na Figura 4 é possível observar que houve uma tendência de aumento da reatividade ao CO<sub>2</sub> quanto mais baixo o *rank* do carvão para amostras obtidas na mesma atmosfera no forno DTF. É também possível verificar na Figura 4 que o char do carvão de baixo *rank* variou a reatividade em uma faixa mais ampla ao comparar todas as amostras dos três carvões. No caso do Char 2,5% O<sub>2</sub>, a amostra do carvão de baixo *rank* (A) foi menos reativa do que a amostra do carvão de médio *rank* (B). Outros autores<sup>(5)</sup> também encontraram que a reatividade máxima do char A 2,5% O<sub>2</sub> ao ar a 550°C foi menor do que a esperada para um char proveniente de carvão alto volátil. Segundo os autores, não foi encontrada nenhuma razão específica via análise química ou petrográfica para a baixa reatividade deste char. No entanto, a baixa temperatura de amolecimento das cinzas deste carvão<sup>13</sup> pode ter levado à deposição de material fundido sobre a superfície das partículas, bloqueando a porosidade, diminuindo a área superficial ativa e, em consequência, a reatividade da amostra.

Comparando os chars de atmosfera convencional obtidos em uma etapa a 2,5% e 10% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, maior reatividade pode ser observada para a amostra mais queimada (Char 10% O<sub>2</sub>) do carvão mais alto volátil (A) (Figura 4). Para os chars médio (B) e baixo volátil (C) não houve diferenças significativas nem uma relação clara entre a reatividade ao CO<sub>2</sub> a 1.000°C e o aumento de O<sub>2</sub> no DTF. Tal resultado de reatividade não acompanha o aumento de área superficial observado com o aumento de O<sub>2</sub> para estas mesmas amostras, já comentado anteriormente. No entanto, sabe-se que há uma diminuição na reatividade intrínseca em materiais mais queimados<sup>14</sup>. Conclui-se então, que os efeitos do aumento em área superficial e da diminuição da reatividade intrínseca do material podem ter se contrabalanceado de maneira que a reatividade dos chars não variou.

Pode acontecer, então, que o efeito do aumento do *burnout* e consequentemente da área superficial se sobreponha à menor reatividade intrínseca da amostra mais queimada, como ocorreu com as amostras do carvão A Char 2,5% comparada com Char 10% e Ref-oxi 5% comparada com Ref-oxi 10% (Figura 4). Ao

comparar estas duas amostras vê-se que a área superficial BET, bem maior para a amostra obtida a 10% O<sub>2</sub> (Tabela 2), com certeza foi a responsável pela maior reatividade ao CO<sub>2</sub> desta amostra. Para os outros carvões, não se pode confirmar este resultado em termos de área superficial.

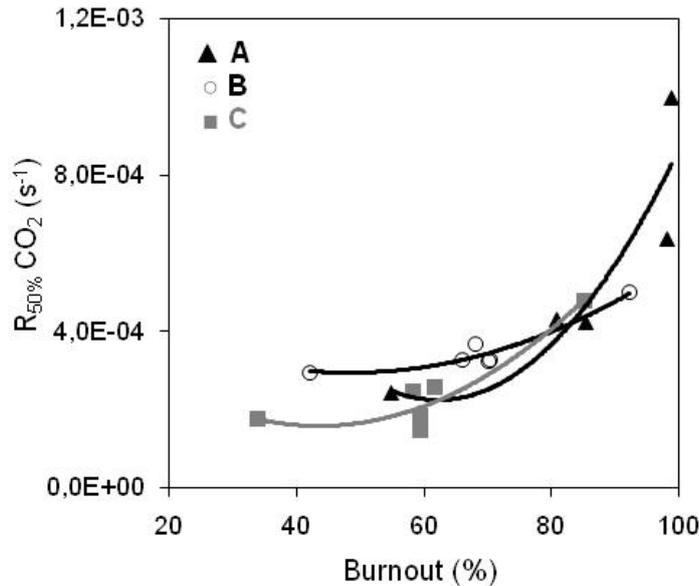
A Figura 5 a seguir apresenta a comparação da reatividade das amostras de atmosfera convencional (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) e de oxi-combustão (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) obtidas com equivalente teor de oxigênio tanto em uma quanto em duas etapas.



**Figura 5** - Reatividade dos chars de combustão convencional (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) vs. Reatividade dos chars de oxi-combustão (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) obtidos à mesma concentração de oxigênio. Símbolos sólidos = 1 etapa; Símbolos vazios = 2 etapas (re-queimados); ▲=A; ■=B; ◆=C.

Conforme a Figura 5, a reatividade dos chars obtidos em combustão convencional foi semelhante à reatividade dos chars de oxi-combustão para as amostras provenientes dos carvões B e C, tanto para uma etapa quanto para duas etapas. No caso dos chars de duas etapas do carvão A obtidos a 10% O<sub>2</sub> (*Ref-char* 10% O<sub>2</sub> vs. *Ref-oxi* 10% O<sub>2</sub>), a amostra obtida em atmosfera de oxi-combustão (*Ref-oxi* 10% O<sub>2</sub>) foi mais reativa do que a amostra obtida em combustão convencional. Esta maior reatividade da amostra de oxi-combustão do char do carvão A está relacionada à maior área superficial BET, como pode ser visto na Tabela 2 ao comparar estas duas amostras.

O efeito do *burnout* na reatividade é apresentado na Figura 6.



**Figura 6** - Relação da reatividade aparente ao CO<sub>2</sub> a 1.000°C com o *burnout* dos chars.

Para os chars dos três carvões, pode ser observado que a reatividade aparente ao CO<sub>2</sub> aumentou com o aumento do *burnout* (Figura 6). Este aumento na reatividade aparente com o *burnout* é devido ao aumento na área superficial BET das amostras, o qual ocorreu em função do aumento do *burnout*. O aumento da reatividade aparente ao CO<sub>2</sub> com o *burnout* indica que esta reação ocorreu em regime misto, pois para mais altos *burnouts* a maior área superficial BET facilitou a difusão do gás nas partículas do char, melhorando a reatividade.

Este trabalho se propôs a dar indicativos para a possibilidade de aplicação da tecnologia de oxi-combustão no processo de injeção de combustíveis auxiliares nas ventaneiras do AF. Os resultados se mostraram positivos, pois o *burnout*, a área superficial BET e a reatividade ao CO<sub>2</sub> foram semelhantes ao comparar amostras obtidas com o mesmo teor de oxigênio em atmosferas O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. No entanto, este trabalho é apenas o início de um longo estudo que deve ser feito a respeito da aplicação da tecnologia de oxi-combustão no AF. Testes que simulem mais próximo as condições da zona de combustão deverão ser realizados afim de confirmar os resultados obtidos.

## 5 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser descritas a respeito deste estudo:

- O comportamento dos chars nos testes foi fortemente influenciado pelo *rank*. Foram alcançados *burnouts*, áreas superficiais e reatividades mais altas quanto menor o *rank* do carvão. Além disso, a amostra de menor *rank* apresentou uma faixa maior de variação de área BET e de reatividade ao comparar as diferentes amostras.
- O teor de oxigênio na atmosfera na qual o char foi gerado foi o fator que mais influenciou no *burnout* e na área superficial BET, sendo estes diretamente proporcionais ao teor de oxigênio no DTF.
- Para os três carvões estudados neste trabalho, não foi verificado efeito no *burnout* devido à substituição do N<sub>2</sub> (atmosfera convencional) pelo CO<sub>2</sub> (atmosfera de oxi-combustão).

- Para os resultados de área superficial, somente foi verificada diferença entre chars obtidos em atmosfera convencional e de oxí-combustão com o mesmo teor de oxigênio no caso dos chars provenientes do carvão de baixo *rank* e mais altamente queimados;
- A reatividade aparente ao CO<sub>2</sub> dos chars aumentou com o aumento do *burnout*, tendo sido o aumento na área superficial BET responsável por este fato.
- A reatividade ao CO<sub>2</sub> dos chars obtidos em combustão convencional foi semelhante à reatividade dos chars de oxí-combustão para as amostras provenientes dos carvões de mais alto *rank*, tanto em uma quanto em duas etapas. No caso dos chars do carvão de baixo *rank* mais altamente queimados, a amostra de oxí-combustão foi mais reativa do que a amostra de combustão convencional. Esta mais alta reatividade foi relacionada à maior área superficial BET.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à Rede Carvão pelo suporte financeiro.

### REFERÊNCIAS

- 1 AKIYAMA, T.; KAJIWARA, Y. Generation of fine in blast furnace at high rate PCI. In: Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. cap. 8, p. 169-215.
- 2 BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D. Comparison of chars obtained under oxy-fuel and conventional pulverized coal combustion atmospheres. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 3171-3179, 2007.
- 3 RATHNAM, R. K.; ELLIOT, L. K.; WALL, T. F.; LIU, Y.; MOGHTADERI, B. Differences in reactivity of pulverized coal in air (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and oxy-fuel (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) conditions. *Fuel Processing Technology*, v. 90, 2009a, p. 797-802.
- 4 TAPPE, S.; KRAUTZ, H. J. An experimental approach to the kinetics of the combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres. In: *Oxy-fuel Combustion Conference*, 1., 2009, Cottbus. *Electronic Proceedings...* Cottbus: IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2009. Disponível em: <[http://www.co2captureandstorage.info/OCC1/OCC1\\_Programme.htm](http://www.co2captureandstorage.info/OCC1/OCC1_Programme.htm)>. Acesso em: 21 jan. 2010.
- 5 BORREGO, A. G.; OSORIO, E.; CASAL, M. D.; VILELA, A. C. F. Coal char combustion under a CO<sub>2</sub>-rich atmosphere: Implications for pulverized coal injection in a blast furnace. *Fuel Process. Tech.*, v. 89, 11, 2008, p. 1017-1024.
- 6 LU, L.; SAHAJWALLA, V.; KONG, C.; MCLEAN, A. Chemical structure of chars prepared under conditions prevailing in the blast furnace PCI operation. *ISIJ International*, v. 42, n. 8, 2002, p. 816-825.
- 7 LI, Q.; ZHAO, C.; CHEN, X.; WU, W.; LIN, B. Properties of char particles obtained under O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion environments. *Chem. Eng. Process.* 2010b. doi: 10.1016/j.cep.2010.03.007.
- 8 BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D.; FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ, I.; BALLESTEROS, J. C.; MENÉNDEZ, R. Low volatile coal combustion under oxy-fuel atmosphere. In: *ICCS&T*, 2007.
- 9 MARSH, H. *Introduction to carbon technologies*. Publicaciones de la Universidad de Alicante. Spain, 1997.
- 10 ALONSO, M. J. G. *et al.* A reactivity study of chars obtained at different temperatures in relation to their petrographic characteristics. *Fuel Processing Technology*, v. 69, 2001, p. 257-272.
- 11 ALVAREZ, D.; BORREGO, A. G. The evolution of char surface area along pulverized coal combustion. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1085-1091, 2007.



- 12 GALE, T. K.; FLETCHER, T. H.; BARTHOLOMEW, C. H. Effects of pyrolysis conditions on internal surface areas and densities of coal chars prepared at high heating rates in reactive and nonreactive atmospheres. *Energy & Fuels*, v. 9, 1995, p. 513-524.
- 13 BAGATINI, M. C., GHIGGI, M. L. F., OSORIO, E., VILELA, A. C. F., DEFENDI, G., CRUZ, R. Behaviour of coal ashes for pulverised coal injection at high temperatures in relation to their chemical and mineralogical composition – experimental and computational analysis. *Ironmaking and Steelmaking*, 36, 8, 2009, p. 583-589.
- 14 FENG, B.; BHATIA, S. K.; BARRY, J. C. Structural ordering of coal char during heat treatment and its impact on reactivity. *Carbon*, v. 40, 2002, p. 481-496.