

DIVERSOS ENFOQUES DA CO-CARBONIZAÇÃO DE CARVÕES

TALITA FURLANETTO MENDES

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo comentar diversos enfoques da co-carbonização de carvões, quais sejam: 1) a valorização de produtos derivados de petróleo ou de carvão; 2) aumentar a flexibilidade de escolha dos carvões que participam de misturas coqueificantes e, 3) a modificação da textura óptica dos coques.

Engenheira Química, Mestre em Engenharia e
Gerente do Programa Energia da Fundação de
Ciência e Tecnologia - CIENTEC

I. Introdução:

Entende-se por co-carbonização de carvões a carbonização dos mesmos em mistura com materiais betuminosos, geralmente derivados de petróleo ou de carvão. O termo co-pirólise é empregado como sinônimo, porém há uma tendência para o emprego deste último nos casos em que se tem como objetivo principal a obtenção de líquidos. Por sua vez, o termo co-carbonização é mais adotado, quando a produção de coque é a meta principal.

São diversos os fatores que levaram ao desenvolvimen-

to de estudos onde se processa simultâneamente carvões com materiais betuminosos. No caso de co-pirólise, busca-se, geralmente, aumentar o rendimento em líquidos. No caso da co-carbonização, vão ser comentados os seguintes: a valorização de produtos derivados de petróleo ou de carvão, o aumento da flexibilidade de escolha de carvões que participam de misturas coqueificantes e a modificação das texturas ópticas do coque.

2. Estudos de co-pirólise e co-carbonização

2.1. Co-pirólise

Como exemplos de estudos de co-pirólise, citam-se os da Silesian Polytechnical University da Polônia e os do Processo Seacoke, realizados na unidade de desenvolvimento do processo COED (Char, oil, energy development). Os primeiros buscam o desenvolvimento de um processo de obtenção de combustíveis e/ou matérias primas para a indústria química, a partir de carvões não aglomerantes em mistura com resíduo da destilação a vácuo de petróleo. A escolha do processo de pirólise foi ratificada pelos resultados experimentais obtidos numa retorta de Jenkner modificada, processando 300-360g de material em cada batelada. Os rendimentos da fração líquida da co-pirólise desta mistura, à pressão atmosférica e em condições não catalíticas, foram superiores àqueles obtidos pela soma dos rendimentos das frações líquidas resultantes da pirólise em separado de cada um de seus constituintes. O máximo excesso no rendimento de produtos líquidos foi obtido quando o carvão participou com 50-60% da mistura. Acreditam os autores que este fato é consequência de interações entre os produtos primários dos dois

processos simultâneos - decomposição do carvão e decomposição do resíduo de petróleo que ao reagirem mutuamente, criam moléculas menores. O hidrogênio, que é produzido majoritariamente pela decomposição do resíduo de petróleo, desempenha um papel importante na estabilização de radicais, evitando a policondensação que leva à formação de "char".

O Processo Seacoke, por sua vez, é baseado na co-pirólise de carvão e óleos residuais em múltiplos estágios, utilizando reatores de leito fluidizado. Os resultados experimentais mostram que o mais importante benefício da co-pirólise em relação à pirólise em separado é que o óleo obtido tem um teor de hidrogênio mais elevado, sendo o teor de hidrogênio do gás correspondente mais baixo. Adicionalmente, o rendimento em óleo é ligeiramente aumentado e o rendimento em hidrocarbonetos gasosos é diminuído. Foram testados dois diferentes carvões e três óleos residuais. Os testes realizados, na planta com capacidade para 1 tonelada de carvão/dia, confirmaram o sinergismo observado anteriormente no laboratório.

2.2 Co-carbonização

Embora este trabalho se destine a comentar com mais ênfase estudos de co-carbonização, salienta-se que não se tem a pretensão de que o mesmo seja exaustivo.

Um dos fatores que conduziram à realização de estudos de co-carbonização foi a busca da valorização de derivados de petróleo e de carvão. O Centre de Pyrolyse de Marienau-CPM, vinculado ao Grupo Charbonnages de France, iniciou em 1984 estudos com esse objetivo. A idéia é processar estes materiais, através de sua

incorporação às misturas coqueificantes, nas instalações industriais de carbonização a alta temperatura. Argumentam que a adição deste tipo de material a uma mistura coqueificante pode permitir a sua transformação com pequenos investimentos, no caso em que as coquearias possuem uma capacidade marginal disponível para o tratamento dos produtos obtidos e desde que a qualidade do coque não seja comprometida. Acrescentam ainda que o balanço econômico de um processo de coqueificação não depende somente do preço dos carvões utilizados e do coque produzido, mas também dos preços dos subprodutos. Foi realizado um número considerável de testes, sendo a sua maioria na retorta de Jenkner (-1,2kg), utilizando-se também um forno de 400kg e um ensaio em um forno de uma coqueria industrial. Previa-se, para 1986, a realização de um estudo industrial para obtenção de 1000 toneladas de alcatrão, que foi temporariamente suspenso. Um balanço econômico, com preços referentes a janeiro de 1986, realizado com base no balanço de massa obtido em escala industrial, partindo-se de uma mistura de carvões aditivada de 10%, em peso, de óleo pesado de nafta, indicou que a diferença a mais era muito pequena.

Durante o ano de 1986, o CPM começou a fazer testes experimentais, utilizando como aditivos materiais que tenham capacidade de doar hidrogênios (óleo de criseno hidrogenado e piche A240), estudando sua influência no balanço de massa e sobre a textura óptica do coque, utilizando como ferramental a retorta de Jenkner.

Sobre outro enfoque, residem alguns estudos realizados na Alemanha, onde estudou-se a co-carbonização de carvões, usando como adjuvantes diversos betumes e resíduos derivados de carvão ou de petróleo com a finalidade de ampliar a gama de carvões que participam de misturas coqueificantes, cuidando para utilizar ao má-

ximo a capacidade dos fornos de coqueificação. Os trabalhos experimentais foram realizados em escala semi-industrial (250kg) e industrial. Os ensaios realizados nestas instalações demonstraram que pela adição de adjuvantes betuminosos, pode-se: 1) produzir melhorias significativas na resistência mecânica do coque obtido a partir de carvões com características coqueificantes muito ruins, 2) obter um condicionamento ideal, isto é, partindo-se de proporções convenientes e britando os carvões de modo apropriado é possível aumentarsignificativamente o inventário de carvões aptos à coqueificação.

Com o intuito de modificar a textura óptica dos coques, pesquisadores ingleses e japoneses têm realizado um grande número de estudos de co-carbonização. Salienta-se que o objetivo final destes trabalhos é aumentar a participação de carvões de baixo "rank" na produção de coque. Nestes trabalhos, de uma forma geral, um carvão e um aditivo são misturados e co-carbonizados e o resultado do experimento é avaliado pela comparação entre a textura óptica do coque do carvão puro e daquele obtido por co-carbonização. Embora ainda estejam sendo estudadas as relações entre as características físicas do coque e sua textura óptica, sabe-se por estudos realizados, que os melhores carvões coqueificantes são também os que produzem coques com textura óptica completamente anisotrópica e, além disso, as texturas anisotrópicas de maior tamanho entre os coques de carvões.

No outro extremo, podem ser encontrados carvões antracíticos e carvões de baixo "rank" que produzem coques com textura óptica inteiramente isotrópica. Entre os diversos adjuvantes utilizados encontram-se a tetralina, o decaciclono, o antraceno, o 9,10 di-hidroantraceno, o pireno, o criseno, diversos produtos

derivados de petróleo, notadamente os piches, e diversos produtos derivados de carvão como piche de alcatrão, como óleo antracênico hidrogenado ou não e frações do refino de carvão por solventes e produtos da liquefação de carvão. Os carvões empregados abrangem toda a escala de carbonificação, tendo sido feitos estudos com carvões oxidados.

Entre os materiais, que foram mais efetivos no sentido de aumentar a proporção ou o tamanho das texturas ópticas anisotrópicas dos coques de co-carbonização encontram-se os piches derivados de petróleo produzidos pela Ashland Petroleum Co, entre os quais o mais estudado é o piche A240. Salienta-se que o piche A240 hidrogenado é ainda mais efetivo que o não hidrogenado, sobretudo quando carbonizado com carvões de baixo rank. É importante notar que os adjuvantes que têm a capacidade de doar hidrogênios (como os compostos naftênicos) são também, de uma forma geral, os mais aptos a modificar as texturas ópticas isotrópicas.

Nestes últimos estudos além de ser analisada a influência do teor de adjuvante, são introduzidas outras variáveis experimentais como taxa de aquecimento, temperatura final e tempo de permanência na temperatura final, por exemplo.

3. Comentários

Uma diferença entre os últimos estudos de co-carbonização comentados neste trabalho e os anteriores é que estes buscam resultados para aplicação imediata, utilizando as tecnologias empregadas atualmente na produção de coque. Os últimos estudos têm caráter mais científicos e vão fundamentar, possivelmente, processos

de coqueificação a serem utilizados no futuro.

Todos estes trabalhos são importantes, na medida em que visam ampliar o espectro dos carvões utilizáveis na produção de coque, tendo em vista que o preço do coque representa uma parcela considerável do preço de produção de gusa.

É sabido que existem uma série de técnicas não convencionais como estampagem da carga, secagem e pré-aquecimento, briquetagem parcial e britagem seletiva dos carvões, algumas já estudadas no Brasil, que permitam aumentar a participação de carvões de baixo poder coqueificante ou não coqueificantes na composição das misturas, às quais a co-carbonização vem se somar, devendo ser selecionada a que melhor se adaptar às condições de contorno de cada caso.

Os estudos de caráter mais científico são também muito importantes na medida que um melhor conhecimento dos fenômenos ocorrentes durante a coqueificação permite que se possa, com maior propriedade, introduzir modificações nos processos e/ou desenvolver novos, com o intuito de minimizar o preço do coque.

BIBLIOGRAFIA

1. BERTAU, R. & MENDES, T. F. - Compte-rendu de co-pyrolyse industrielle. 4. Aspects économiques. Centre de Pyrolyse de Marienau - CPM. Abr. 1986.
2. DUCHÉNE, J.M. Caracterisation des cokes - Petrographie des cokes Centre de Pyrolyse de Marienau - CPM. Abr. 1986.
3. MARSH, H. et al. Carbonization and liquid crystal (mesophase) development. 14. Co-Carbonization of coals with A240 Ashland petroleum pitch: effects of conditions of carbonization upon optical textures of resultant cokes. Fuel 59(5): 343-8, Mai.1980.
4. MARSH, H & NEAVEL, R.C. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 15. A Common stage in mechanisms of coal liquefaction and coal blends for coke making. Fuel, 60(7):511-22, Jul. 1980.
5. MENDES, T. F. Compte-rendu d'essai en cornue Jenkner n° 15: La co-pyrolyse avec des additifs donneurs d'hydrogène. I Charbon Peak-Downs + 3 Adjuvants. Centre de Pyrolyse de Marienau - CPM, Nov. 1986.
6. MENDES, T.F. La co-pyrolyse avec des additifs donneurs d'hydrogène. II Charbon Merlebach + 3 Adjuvants. Centre de Pyrolyse de Marienau - CPM. Abr. 1987.
7. MOCHIDA, I. & Marsh, H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 10. The co-carbonization of coals with solvent-refined coals and coal extracts. Fuel, 58(11): 790-6, Nov.1979.
8. MOCHIDA, I. & Marsh, H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 11. The co-carbonization of low-rank coals with modified petroleum pitches. Fuel, 58(11): 797-802, Nov.1979.
9. MOCHIDA, I. et al. Carbonization of coals into anisotropic cokes 8. Carbonization of a Canadian Weathered coal into anisotropic coke. Fuel, 65(3):429-32, mar. 1986.

10. MOCHIDA, I. et al. Formed coke from weathered coals through short contact time copenheattreatment. Carbon 1986.4th International Carbon Conference. Baden-Baden, 1986, p. 169-70.
11. NAKAMURA K. et al. Hydrogen donor (Da) and acceptor (Aa) abilities of coal and pitch (II) - ESR study of coal and pitch doped with iodine. Carbon 1986-4th International Carbon Conference. Baden-Baden, 1986, p.119-21.
12. NASHAN, G. & WESKAMP, W. Utilisation de brai de goudron de houille pour profiter au maximum de la capacité de fours a coke tout en restant largement independants dans le domaine de l'approvisionnement des charbons d'enfournement; Ruhrkohle AG.
13. OLIVEIRA, A.M.: OLIVEIRA, W. V. e BORBA, P.E.M. Experiência da USIMINAS no emprego de carvões de baixo poder coqueificante. 41º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais.1986,p.209-24.
14. PATRICK, J.W. & WALKER, A. The texture and strength of metallurgical coke. Carbon 1986-4th International Carbon Conference. Baden-Baden, 1986.
15. SEGLIN, L. & BRESLER, S.A Low-Temperature Pyrolysis Technology, In: ELLIOTT, M.A. Chemistry of Coal Utilization; Second Supplementary Volume. Houston, John Wiley & Sons, 1981.cap.13,785-846.
16. SZUBA, J. et al. Co-pyrolysis of coal. Coal Chem 2000.IChem E Symposium Series nº 62 p. H1-H12, 1980.
17. YOKONO, T. et al. Hydrogen transfer reaction during carbonization of coal and pitch. Transactions ISIJ,26: 512-8, 1986.

