

EFEITO DA UTILIZAÇÃO DO COQUE VERDE DE PETRÓLEO SOB A FORMA DE *SMALL* NO ALTO-FORNO*

Adriano Cesar Carvalhido¹

Beatriz Fausta Gandra²

Larissa Rodrigues de Carvalho Rocha³

Mauro Vivaldino Fernandes⁴

Maurício Covcevich Bagatini⁵

Resumo

O combustível com menor granulometria, denominado *small*, pode ser carregado juntamente com a carga metálica, em substituição ao coque, no intuito de melhorar as condições de permeabilidade do gás e a redutibilidade da carga no alto-forno. Na Usiminas, o equilíbrio na geração e no consumo desse material limita o seu uso em taxas abaixo da média nacional. Nesse sentido, foi avaliado o efeito do coque verde de petróleo (CVP) em substituição ao *small* coque no consumo de combustível e na estabilidade operacional do alto-forno. Os resultados do teste industrial indicaram a possibilidade de substituição até 45 kg/t gusa, com manutenção do *fuel rate*, da permeabilidade e da produtividade do alto-forno.

Palavras-chave: Alto-Forno; CVP, *Small*.

EFFECT OF PET COKE AS SMALL IN THE BLAST FURNACE CHARGE

Abstract

The fuel with small particle size, known as small, can be charged with the metallic burden, replacing the coke, to improve the gas permeability conditions and the iron ore reduction efficiency in the blast furnace. At Usiminas, the balance between generation and consumption of this material limits its use at rates below the national average. Therefore, it was evaluated the effect of pet coke to replace small coke in fuel consumption and blast furnace operational stability. The industrial test results indicated the possibility of replacement up to 45 kg/t hot metal, with fuel rate maintenance, burden permeability and blast furnace productivity.

Keywords: Blast Furnace; Pet Coke; Small.

¹ Engenheiro Mecânico, Gerência Técnica de Redução da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

² Membro da ABM; Engenheira Metalurgista, M. Sc., Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

³ Engenheira Metalurgista, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

⁴ Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, Gerência Técnica de Redução da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

⁵ Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, Dr., Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que a adição de coque com menor granulometria, o *small coque*, misturado à carga metálica, contribui para uma melhor permeabilidade ao gás, melhor cinética de redução, menor temperatura da zona de reserva térmica (ZRT) e boas propriedades em amolecimento e fusão da carga [1]. A utilização do *small coque*, em substituição ao coque, é uma prática comum nos altos-fornos ao redor do mundo, podendo variar entre 10 kg/t – 20 kg/t de gusa até 70 kg/t – 100 Kg/t gusa [1]. Na Usiminas, o consumo de *small coque* poderia ser mais explorado, entretanto, o equilíbrio na geração e no consumo desse material tem sido um fator limitante para elevar o seu uso nos altos-fornos. Foi identificado, por meio de ensaios de caracterização e comportamento a alta temperatura de diferentes combustíveis, o potencial uso do coque verde de petróleo (CVP) como combustível na forma de *small* [2]. Assim, buscou-se nesse estudo avaliar o efeito do CVP em substituição ao *small coque* no consumo de combustível e na estabilidade operacional do alto-forno.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizados sinter industrial, coque e CVP, ambos os combustíveis na forma de *small*. A composição química do sinter é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Análise química do sinter

Composto	Fe _T	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
(%)	56,6	6,35	10,4	6,05	1,56	1,10	1,72

Para o *small coque* e *small CVP* foi realizada a análise imediata (umidade, cinza e matéria volátil), análise elementar (C, H, O, N e S) e composição química da cinza (Figura 1). O CVP se destaca positivamente pelo baixo teor de cinza (0,77%) comparado ao coque.

MATERIAL: Small Coque				MATERIAL: Small CVP			
ANÁLISE IMEDIATA				ANÁLISE IMEDIATA			
Cinza		8,00		Cinza		0,77	
Matéria volátil		0,60		Matéria volátil		10,90	
Carbono fixo		91,40		Carbono fixo		88,33	
ANÁLISE ELEMENTAR				ANÁLISE ELEMENTAR			
Carbono	88,90	Oxigênio	0,67	Carbono	90,20	Oxigênio	-
Hidrogênio	0,17	Nitrogênio	1,59	Hidrogênio	3,78	Nitrogênio	2,20
Enxofre	0,69			Enxofre	0,80		
COMPOSIÇÃO DA CINZA				COMPOSIÇÃO DA CINZA			
SiO ₂	-	MgO	5,43	SiO ₂	36,47	MgO	1,75
Al ₂ O ₃	24,50	MnO	0,10	Al ₂ O ₃	9,39	MnO	0,07
Fe ₂ O ₃	17,20	P ₂ O ₅	0,53	Fe ₂ O ₃	7,75	P ₂ O ₅	0,24
CaO	4,86	Na ₂ O	0,56	CaO	23,48	Na ₂ O	1,56
TiO ₂	1,47	K ₂ O	1,57	TiO ₂	0,36	K ₂ O	0,71
SO ₃	-	ZnO	0,04	SO ₃	10,00	ZnO	0,09
		V ₂ O ₅	0,24			V ₂ O ₅	4,02

Figura 1. Análise química dos combustíveis.

Na Figura 2 é apresentada a imagem do CVP após seu recebimento na Usiminas.



Figura 2. Fotografia do CVP no pátio da Usiminas.

2.2 Métodos

2.2.1 Caracterização dos materiais

Para determinação da granulometria, os ensaios foram processados a seco e executados por meio de conjuntos de peneiras adequados à necessidade de cada material. A caracterização mineralógica foi realizada por meio da difração de raios-X, realizada em equipamento Bruker D8 Advanced, equipado com tubo de Co e configuração 2θ , por meio da técnica de análise quantitativa de Rietveld. Para todos os materiais foi avaliado o peso específico real (PER), por meio de um picnômetro que utiliza gás hélio.

Em termos de resistência mecânica do sinter foram realizados os ensaios de *shatter test* (JIS M 8711) e *tumbler test* (ISO 3271). O primeiro consiste em submeter a amostra ao esforço de impacto e o segundo ao impacto e a abrasão. Após os testes o material passa por classificação granulométrica. Os resultados dos ensaios são apresentados pela porcentagem da massa retida na peneira de malha de 10 mm. Para avaliar o comportamento metalúrgico dos materiais foram realizados os ensaios de degradação sob redução (RDI: ISO 4696-2) e redutibilidade (RI: ISO 7215), Tabela 2. O RDI mede a degradação granulométrica durante sua redução, avaliada por meio do material passante na peneira de 3,15 mm e de 0,5 mm. O RI mede a quantidade de oxigênio retirado da amostra, pelo CO, em tempo e temperatura fixos.

Tabela 2. Parâmetros dos ensaios de RDI e de RI

Ensaio	RDI (ISO 4696-2)	RI (ISO 7215)
Granulometria	10 mm a 12,5 mm	18 mm a 20 mm
Gás redutor	20% CO + 20% CO ₂ + 2% H ₂ + 58% N ₂	30% de CO e 70% de N ₂
Temperatura de ensaio	500°C	900°C

No intuito de medir a resistência física a frio dos combustíveis na forma de *small* foi realizado um ensaio de *shatter test* nesses materiais. Assim como para o sinter, os resultados foram expressos pela porcentagem de material > 10 mm remanescente após degradação. Foram realizados também os ensaios de qualidade CRI/CSR, índice de reatividade do coque e índice de resistência após reação, respectivamente, e a análise termogravimétrica para informações complementares sobre a reatividade desses combustíveis.

2.2.2 Avaliação da permeabilidade em leito granulado

Os ensaios de permeabilidade em escala piloto foram realizados no equipamento Simulador de Perda de Carga em Alto-Forno, no qual são feitas as simulações para avaliar a permeabilidade da carga formada pelas matérias-primas utilizadas no alto-forno. O equipamento é composto por um cilindro, onde as matérias-primas são carregadas pelo topo e submetidas à passagem de um fluxo gasoso controlado (N₂) (Figura 3). O resultado da variação de pressão Delta P (ΔP), em mmca, foi obtido a partir de um sistema de manômetro de tubo em 'U', implementado no equipamento por proporcionar melhor repetibilidade na leitura dos resultados durante os testes de validação.

Os valores absolutos do ΔP não podem ser comparados com aqueles reais dos altos-fornos. Isto porque existem aspectos no processo que não são considerados em escala piloto tais como: a presença das reações de redução em elevadas temperaturas, degradação da carga no interior dos altos-fornos, composição da carga metálica e combustíveis, distribuição de carga, altura da zona granular e interferências da zona coesiva. Sendo assim, o parâmetro de referência utilizado para comparação é a velocidade a vazio do gás.

Os ensaios foram realizados a frio, em leitos fixos e em condições previamente determinadas, de acordo com o procedimento padrão para execução desses ensaios, visando garantir a padronização e a confiabilidade dos resultados.

Conhecendo as vazões do gás, a sua velocidade a vazio V_0 (m/s) pode ser obtida pela Equação (1). Em que, Q é a vazão do gás (Nm³/h) e A é a área da seção transversal do cilindro (m²). O ΔP obtido no ensaio é dado em mmca de acordo com a Equação (2), em que $P(\text{base})$ e $P(\text{topo})$ são, respectivamente, as pressões de base e de topo do leito.

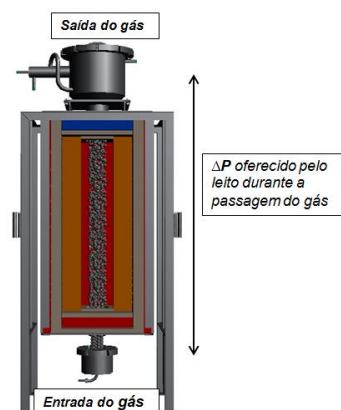


Figura 3. Simulador de Perda de Carga em Alto-Forno.

$$V_0 = \frac{Q}{(A \cdot 3600)} \quad (1)$$

$$\Delta P = P(\text{base}) - P(\text{topo}) \quad (2)$$

Cada vazão inserida no ensaio corresponde a uma velocidade a vazio e gera um resultado de perda de carga (ΔP). Foram utilizadas vazões entre 24 Nm³/h e 66 Nm³/h, com as velocidades a vazio correspondentes de 0,5 m/s a 1,4 m/s. Como referência, as velocidades a vazio aproximadas praticadas nos Altos-Fornos 1 e 2 e no Alto-Forno 3 da Usiminas são, respectivamente, 0,6 m/s e 1,0 m/s.

O resultado gerado nos ensaios de permeabilidade é uma correlação entre a velocidade a vazio do gás e a perda de carga gerada (ΔP) pela passagem desse gás pelo leito, em que quanto maior o ΔP , pior é a permeabilidade do leito.

Os testes de permeabilidade foram realizados com o sinter industrial, o *small* coque e o *small* CVP. As matérias-primas foram avaliadas conforme apresentado na Tabela 3: (i) leitos formados pelas matérias-primas individualmente, contemplando apenas a faixa granulométrica predominante de cada material; (ii) leitos em combinações binárias, variando a proporção do combustível na forma de *small* no leito de sinter.

Tabela 3. Condições dos leitos para os ensaios de permeabilidade

Composição do Leito		Faixa Granulométrica (mm)	Peso da Carga (kg)
Leitos individuais	100% Sinter	5 a 50	25
	100% <i>Small</i> Coque	10 a 25	10
	100% <i>Small</i> CVP	10 a 25	10
Leitos em combinações binárias correspondente a 1300 Kg <i>Small</i> /Carga	Sinter	5 a 50	25
	<i>Small</i> Coque	10 a 25	1,275
Leitos em combinações binárias correspondente a 1300 Kg <i>Small</i> /Carga	Sinter	5 a 50	25
	<i>Small</i> CVP	10 a 25	1,275
Leitos em combinações binárias correspondente a 1000 Kg <i>Small</i> /Carga	Sinter	5 a 50	25
	<i>Small</i> Coque	10 a 25	0,975
Leitos em combinações binárias correspondente a 1000 Kg <i>Small</i> /Carga	Sinter	5 a 50	25
	<i>Small</i> CVP	10 a 25	0,975
Leitos em combinações binárias correspondente a 700 Kg <i>Small</i> /Carga	Sinter	5 a 50	25
	<i>Small</i> Coque	10 a 25	0,675
Leitos em combinações binárias correspondente a 700 Kg <i>Small</i> /Carga	Sinter	5 a 50	25
	<i>Small</i> CVP	10 a 25	0,675

O Simulador de Perda de Carga em Alto-Forno não possibilita o controle da pressão da linha de alimentação do gás. Portanto, à medida que se realiza o acréscimo da vazão e, como consequência, a queda de pressão na linha, ocorrem limitações para continuar aumentando a quantidade de gás. Essas limitações são diretamente afetadas pela condição da pressão de base dos leitos, ou seja, se a pressão de base estiver muito elevada, não é possível realizar o acréscimo de vazão.

2.2.3 Teste industrial

O planejamento do consumo do *small* CVP para testes foi realizado de acordo com a quantidade de material adquirido dentro da especificação granulométrica desejada, sendo 900 t de CVP na faixa granulométrica de 10 mm a 30 mm. Os testes foram realizados em três etapas, como apresentado na Figura 4.

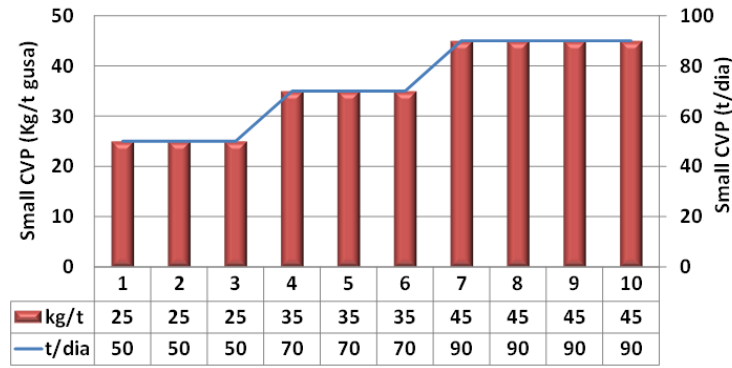
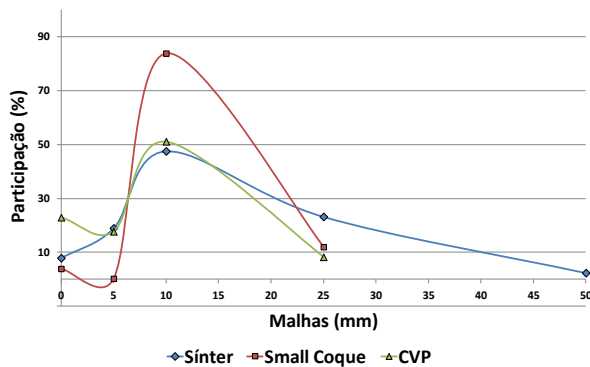


Figura 4. Planejamento do teste industrial no Alto-Forno 1.

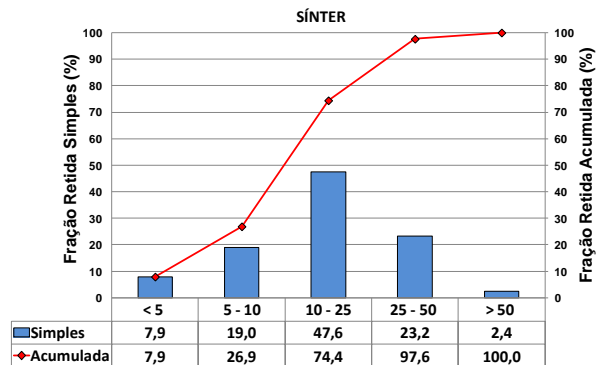
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Principais Características dos Materiais Avaliados

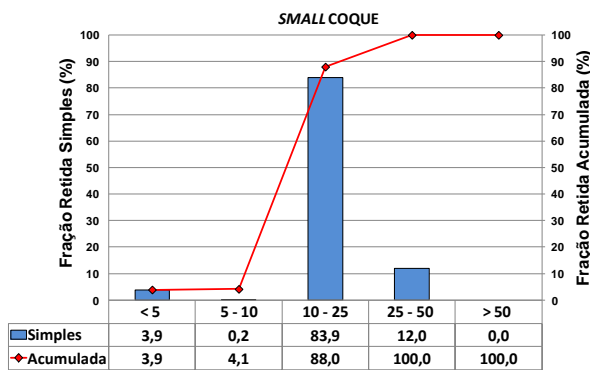
Na Figura 5 são apresentados os resultados de análise granulométrica dos materiais. O sinter é o material mais distribuído, com maior fração de partículas entre 10 mm e 25 mm, que é a faixa indicada para esta carga metálica considerando o processo de redução, contemplando uma faixa granulométrica mais extensa que as demais matérias-primas. O *small* coque também está concentrado entre 10 mm e 25 mm, enquanto o *small* CVP apresentou maior participação nas faixas granulométricas menores, ou seja, mais fino que a granulometria planejada para sua utilização no teste industrial.



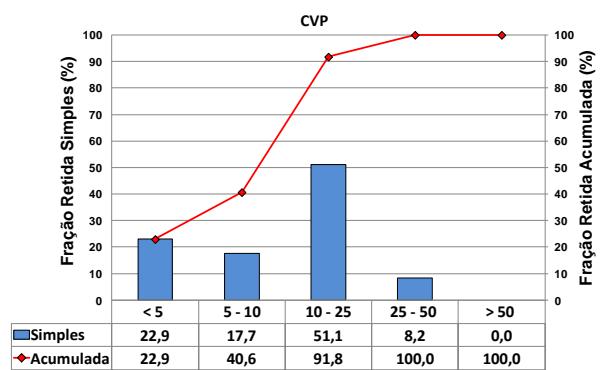
(a) comparativo global



(b) sinter



(c) *small* coque



(d) *small* CVP

Figura 5. Distribuição granulométrica dos materiais.

Os resultados de peso específico real do sinter ($4,51 \text{ g/cm}^3$), *small* coque ($1,97 \text{ g/cm}^3$) e *small* CVP ($1,45 \text{ g/cm}^3$) foram obtidos por meio de picnometria a hélio. Em DRX, método Rietveld, o sinter apresentou 25% de hematita, 32% de magnetita, 0,4% de wustita e 0,8% de quartzo, além da presença de SFCA e silicatos, que não são quantificados pela técnica. Na Tabela 4 são indicados os resultados da análise nos combustíveis.

Tabela 4. Resultados em DRX nos combustíveis (%)

Material	Amorfo	Cristalino	Fases cristalinas	
<i>Small</i> Coque	95,48	4,52	Hematita (Fe_2O_3)	1,34
			Quartzo (SiO_2)	37,72
			Mulita	57,89
			Calcita	3,05
<i>Small</i> CVP	91,10	8,90	Anortita	1,12
			Quartzo (SiO_2)	18,83
			Dolomita	0,72
			Calcita	79,34

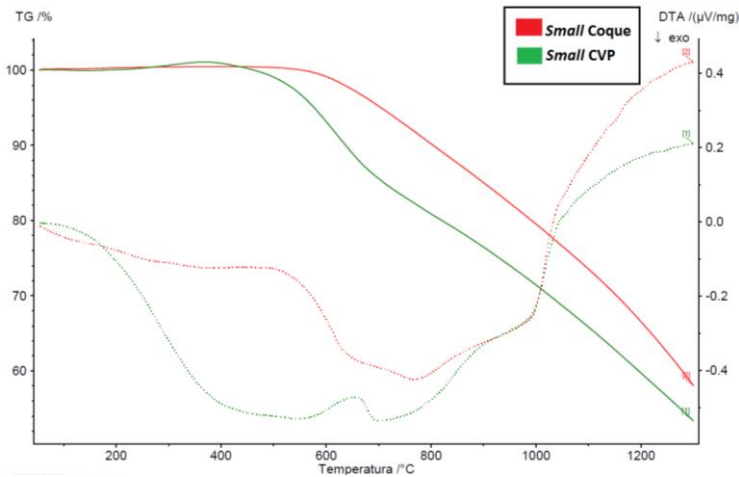
O índice de redutibilidade (RI: 67,45%) foi razoável. No entanto, é sabido que este material se destaca quando submetido a temperaturas mais elevadas, em função de sua distribuição de poros e de suas fases constituintes. Em termos de degradação sob redução o sinter apresentou 16,2% > 6,3 mm e elevada geração de material menor que 3,15 mm (45,6%), entretanto, a geração de finos abaixo de 0,5 mm (9,8%) foi baixa. Esta é uma característica importante na análise de carga metálica, uma vez que afeta a permeabilidade do alto-forno, especialmente da zona de granular.

Os resultados dos ensaios mecânicos realizados são apresentados na Tabela 5. O sinter apresentou relativa alta resistência à abrasão/*tumbler* e moderada resistência ao impacto/*shatter*, o que pode levar a geração de finos durante seu manuseio para o alto-forno. O *small* coque indicou maior resistência a frio (*shatter* = 96,50%), mas vale ressaltar que a resistência do CVP (*shatter* = 83,80%) se mostrou adequada para sua aplicação como combustível na forma de *small*.

Tabela 5. Resultados dos ensaios mecânicos realizados nos materiais

Ensaio	Sinter	<i>Small</i> Coque	<i>Small</i> CVP
<i>Shatter</i> (%)	65,83	96,50	83,80
<i>Tumbler</i> (%)	86,75	-	-

A reatividade e a resistência após reação dos combustíveis são apresentadas na Figura 6. Pela análise termogravimétrica tem-se que o CVP e o coque iniciam as reações em temperaturas similares, entre 550°C e 600°C. Da mesma forma, o início da reação com o consumo do combustível sob a forma de *solution loss*, para ambos os materiais, é iniciada entre 700°C e 800°C. Foi observada maior perda de massa no CVP, embora o seu índice de reatividade (CRI = 19,29%) tenha sido menor que o do coque (CRI = 29,41%). Possivelmente, essa maior reatividade do coque está associada à temperatura 1100°C, por 120 min. Por outro lado, em termos de resistência após reação, o coque apresentou melhor comportamento.



(a) análise termogravimétrica

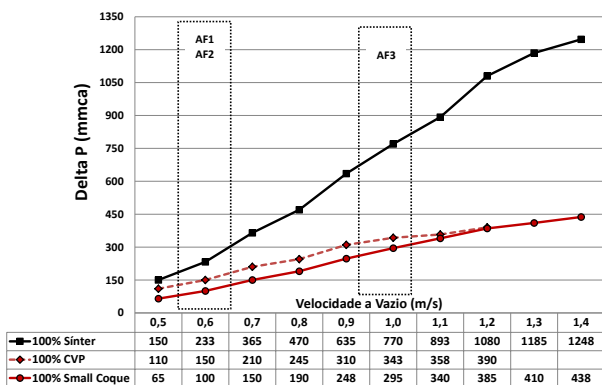
Ensaio	Small Coque	Small CVP
CRI	29,41	19,29
CSR	61,05	29,48

(b) CRI/CSR

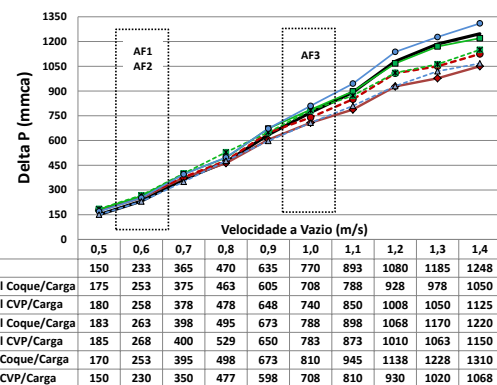
Figura 6. Avaliação da reatividade e da resistência após reação dos combustíveis.

3.2 Ensaios de Permeabilidade em Escala Piloto

Os resultados da perda de pressão dos leitos formados pelas matérias-primas individualmente, contemplando apenas a faixa granulométrica predominante de cada material e para os leitos em combinações binárias, variando a proporção do combustível na forma de *small* no leito de sinter são apresentados na Figura 7. Foram destacadas as velocidades a vazio correspondentes àquelas dos Altos-Fornos 1, 2 e 3 da Usiminas. Para combinações binárias, o acréscimo dos combustíveis na forma de *small*, variaram a sua proporção nos seguintes níveis: (i) 1300 kg *small*/carga (~50 kg/t gusa); (ii) 1000 kg *small*/carga (~40 kg/t gusa); (iii) 700 kg *small*/carga (~25 kg/t gusa).



(a) leitos avaliados individualmente



(b) leitos avaliados em combinações binárias

Figura 7. Resultados de resistência à permeabilidade.

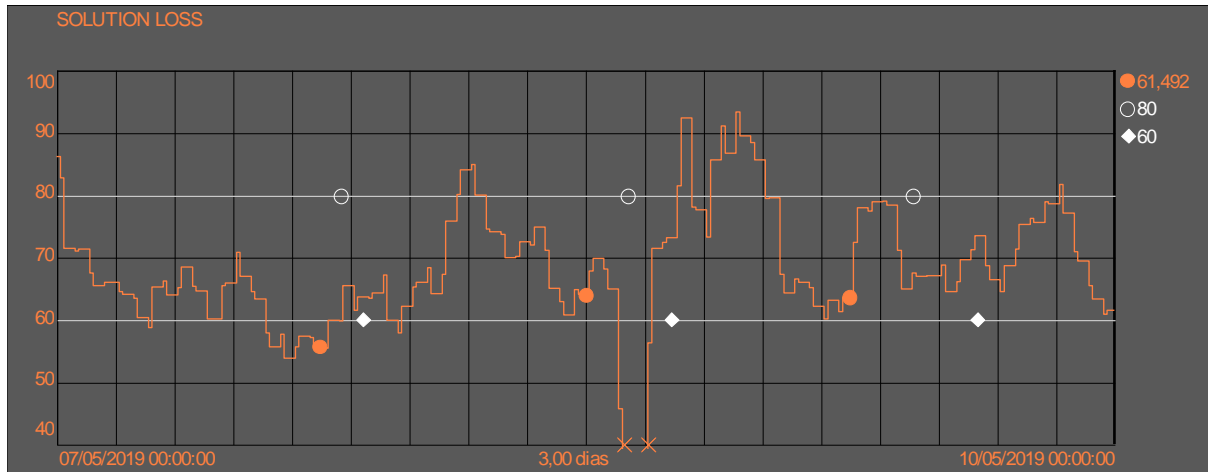
Para todas as matérias-primas, ao elevar a vazão de gás e, conseqüentemente, elevar a velocidade a vazio, ocorreu maior perda de pressão do gás ao percorrer o leito poroso. Nas velocidades a vazio correspondentes àquelas dos altos-fornos, tanto a presença de *small* coque como a presença de *small* CVP não causou variação significativa na resistência à permeabilidade do leito de sinter. Importante salientar que o ganho de permeabilidade no uso de combustíveis sob a forma de *small* está associado às reações de redução à medida a temperatura é elevada, variável que é considerada no ensaio em questão.

3.3 Teste Industrial

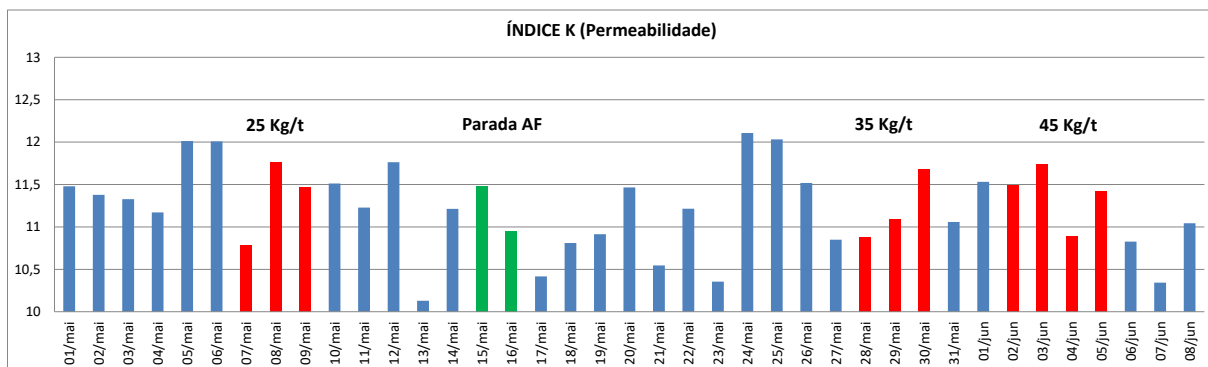
Os principais parâmetros operacionais durante os períodos de teste são apresentados na Figura 8.



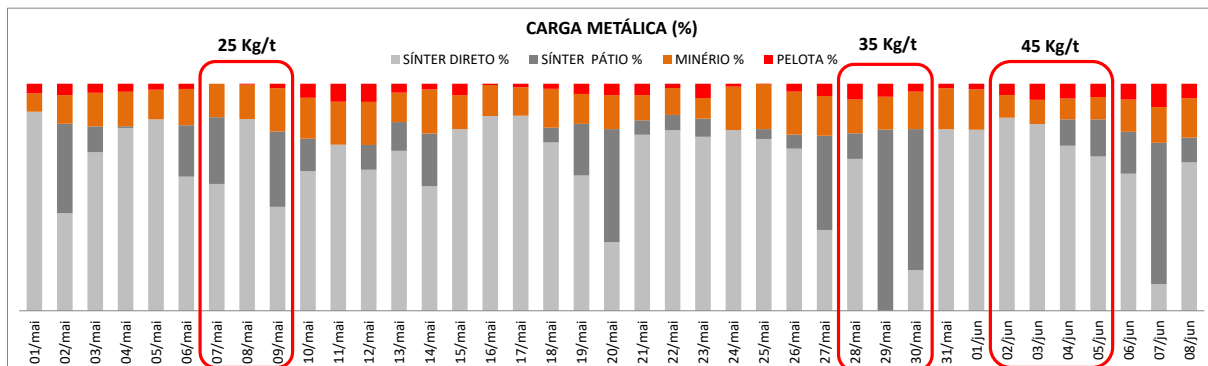
Figura 8. Parâmetros operacionais no período de teste.



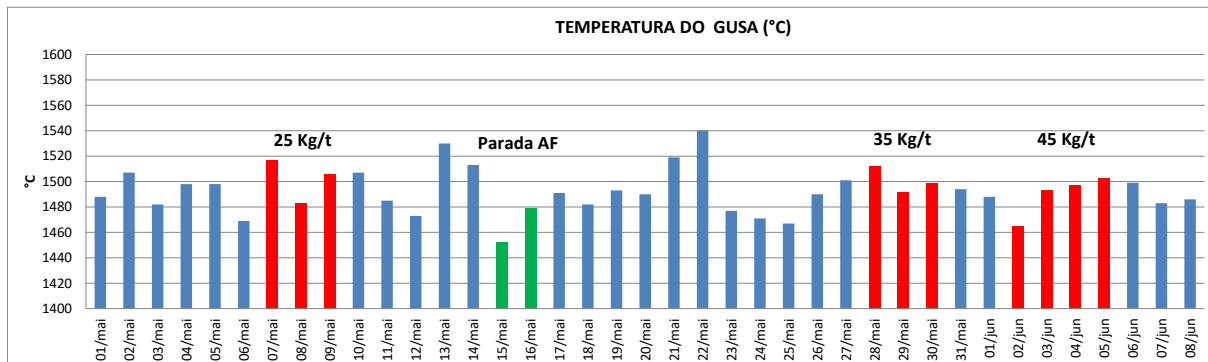
(e) carbono solution loss



(f) índice de resistência à permeabilidade

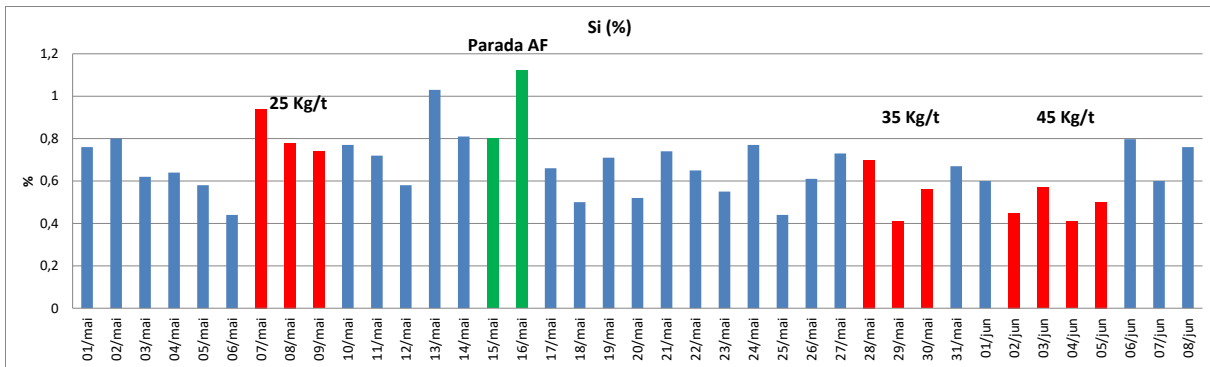


(g) carga metálica



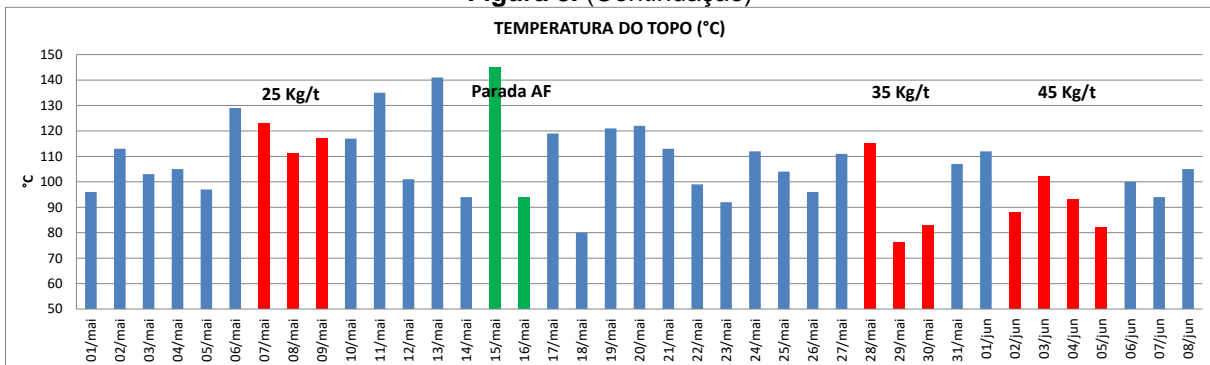
(h) temperatura do gusa

Figura 8. (Continuação)



(i) silício no gusa

Figura 8. (Continuação)



(j) temperatura de topo

Figura 8. (Continuação)

A produção do alto-forno não foi afetada pelo consumo do small CVP, apresentando até mesmo picos de produção no período. Não foi observada elevação do *fuel rate* e do *coke rate*, sendo mantida a taxa média usual nos períodos do teste. O rendimento gasoso foi superior a 50% quando foi carregado 45 Kg/t de CVP na carga. O carbono *solution loss* (CSL) trabalhou dentro da faixa de controle na maior parte do tempo. Não foi observada variações significativas na temperatura e silício do gusa. A temperatura do topo trabalhou dentro da média, com exceção dos dias 29/05/19 e 30/05/19, quando apresentou temperaturas muito baixas devido consumo excessivo de sínter do pátio.

Foi avaliada a amostra do pó de balão no período do teste com consumo de 35 kg/t, na qual foi identificada a presença de 16% de CVP livre, 38% de partícula mineral e 46% de coque. A presença do CVP no pó de balão, oriundo do arraste dos finos pelo gás, indica a necessidade de ajuste na granulometria desse material, para garantir o seu carregamento na faixa granulométrica maior que 10 mm. Na figura 9 são apresentadas as fotomicrografias do pó de balão, com a presença de partículas livres de CVP.

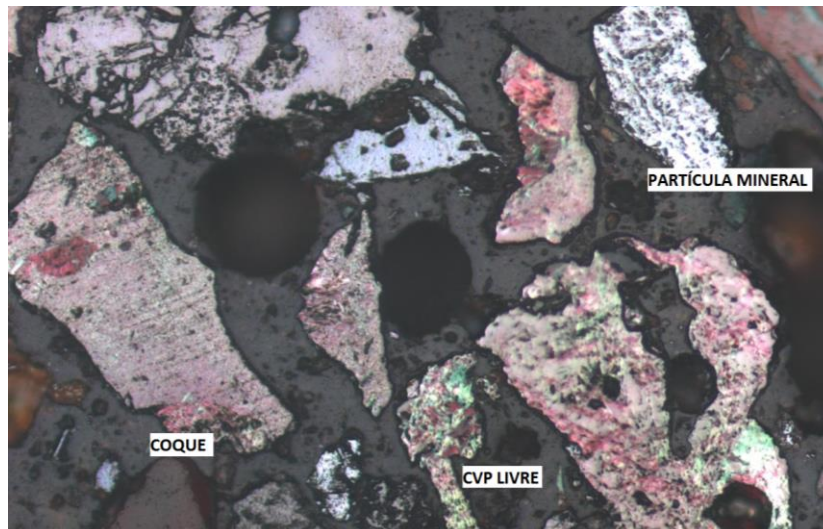


Figura 9. Fotomicrografias do pó de balão no período de teste.

4 CONCLUSÃO

O consumo do coque verde de petróleo (CVP) em substituição ao *small* coque, avaliado em teste industrial no Alto-Forno 1 de Ipatinga, não impactou no consumo de combustível e na estabilidade operacional do alto-forno, indicando a possibilidade de substituição de até 45 kg/t gusa, com manutenção do *fuel rate*, da permeabilidade e da produtividade do alto-forno.

REFERÊNCIAS

- 1 GAVEL, D. J. Review on Nut Coke Utilisation in the Ironmaking Blast Furnaces. Materials Science and Technology, 2016.
- 2 GANDRA, B. F.; REIS, H. M. B.; FERNANDES, M. V. Análise do Efeito de Diferentes Combustíveis na Condição de *Small* em Altos-Fornos. Contribuição Técnica ao 45º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, parte integrante da ABM Week. Rio de Janeiro, Brasil, 2015.