

ESTUDO DA COMBUSTÃO DE MISTURAS COM CARVÃO FAXINAL POR TGA E MICROSCOPIA ÓTICA¹

Maria Luisa F. Ghigg²

Eduardo Osório³

Antônio C. F. Vilela⁴

Wolfgang D. Kalkreuth⁵

Diego Álvarez⁶

Angeles G. Borrego⁶

Resumo

Os testes de combustão por TGA são muito usados para uma avaliação rápida da combustibilidade. Este trabalho faz parte de um estudo mais amplo de flexibilização na preparação de misturas para o PCI de alto-forno. O objetivo é avaliar o comportamento de combustão de misturas com o carvão Faxinal do RS. No estudo foram usadas duas séries de misturas, uma de carvão Faxinal/carvão betuminoso AV e outra de carvão Faxinal/coque de petróleo. As amostras foram caracterizadas e moídas entre 75-20 μ m antes da preparação das misturas. Nos testes de combustão as amostras foram aquecidas até 1000°C numa taxa de 25°Cmin⁻¹. Os perfis de combustão mostraram dois comportamentos diferentes. A comparação entre as curvas experimentais e as calculadas indicou efeitos diferentes para as temperaturas características de combustão e para a reatividade das misturas. Também foram realizados testes em que a reação foi interrompida a 50% de conversão e as amostras examinadas por microscopia ótica. A combustão das partículas segue o modelo do núcleo não reagido. A refletância das partículas aumenta durante o aquecimento, independentemente da refletância do carvão de origem e das características do combustível misturado.

Palavras-chave: Combustão; Termogravimetria; Petrografia

COMBUSTION STUDIES OF FAXINAL COAL BLENDS BY TGA AND OPTICAL MICROSCOPY

Abstract

Combustion at programmed temperature in a thermobalance is a common test for the rapid assessment of coal combustibility. This work takes part of a larger project for the flexibility of coal blend preparation for PCI in blast furnaces. It aims to assess the combustion behaviour of Faxinal low-rank coal blends. In this study two series of blends (low rank /medium rank coal and low rank /petroleum coke) have been tested. Samples have been ground and sieved to 20-75 μ m prior to blend preparation. The comparison of the calculated and experimental curves indicated different effects of blending on the relevant temperatures and reactivity of the blends. In order to visualize relative combustibility of the coals the reaction was stopped at 50% conversion and the samples were examined through the microscope. The combustion of the particles followed a shrinking core model. The reflectance of the coals increased with increasing the temperature at which the reaction was stopped, regardless the rank of the parent coal following a linear trend.

Keywords: Combustion; Petrography; Reactivity

¹ *Contribuição técnica ao XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 18 a 21 de setembro de 2007, Salvador - BA, Brasil.*

² *Engenheira Metalúrgica LASID / DEMET/ PPGEM/ UFRGS*

³ *Prof. Dr. LASID / DEMET/ PPGEM/ UFRGS*

⁴ *Prof. Dr.-Ing LASID / DEMET/ PPGEM/ UFRGS*

⁵ *Prof.Dr.-Ing Instituto de Geociências/UFRGS*

⁶ *Dr.-Ing.Instituto Nacional del Carbon INCAR/CSIC,Espanha*

1 INTRODUÇÃO

A mistura de carvões é uma prática comum nos processos industriais de combustão do carvão, tanto nas caldeiras a carvão pulverizado para a produção de energia elétrica quanto no processo de injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do alto forno. O uso de misturas de carvões aumenta a flexibilidade dos combustíveis e pode ser a solução para atingir os limites de emissões estabelecidos pela regulamentação ambiental local. Entretanto, o comportamento de misturas de carvões nas condições drásticas de alta temperatura e de baixo tempo de residência existentes nos equipamentos industriais é pouco entendido, principalmente devido às dificuldades de reproduzir tais condições em escala de laboratório. Su et al.⁽¹⁾ fizeram uma revisão crítica dos diferentes tipos de equipamentos usados para estudar a combustão de misturas de carvão. Apesar da grande diferença de condições operacionais em relação aos processos de escala industrial, os analisadores termogravimétricos têm sido freqüentemente utilizados para avaliar o desempenho de misturas de carvões, principalmente devido às condições bem controladas e à flexibilidade destes equipamentos. Efeitos sinérgicos, antagônicos e mesmo nenhum efeito foram verificados para várias combinações de misturas de carvões^(2,3) em testes termogravimétricos.

Este estudo é parte de um projeto mais amplo de flexibilização na preparação de misturas para o processo de PCI no alto forno, cujo objetivo é avaliar o comportamento de misturas com o carvão do Faxinal do Rio Grande do Sul.⁽⁴⁻⁶⁾ Particularmente, este trabalho tem a intenção de explorar as transformações que ocorrem em partículas colocadas num cadinho de uma termobalança durante o curso da combustão a uma temperatura programada. Isto já foi realizado para carvões individuais por Alonso et al.⁽⁷⁾ e para frações densimétricas de carvões por Ménendez et al.,⁽⁸⁾ onde a microscopia ótica mostrou informações relevantes para entender o modo de combustão das partículas.

Neste estudo foram selecionados três componentes para misturas cujas combinações produzem diferentes formatos de perfil de combustão. Primeiramente, as curvas experimentais foram comparadas às curvas calculadas e posteriormente a reação foi interrompida e o resíduo remanescente foi preparado para microscopia ótica.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os combustíveis selecionados para o estudo foram: o carvão subbetuminoso Faxinal (A), que foi usado nas duas séries de misturas, um carvão betuminoso alto volátil (B) e um coque de petróleo (C). As misturas dos carvões A e B foram designadas por AXB, onde X varia de 1 a 3, indicando a proporção do carvão B na mistura (1=25%, 2=50% e 3=75%). Similarmente, AXC se refere à mistura do carvão Faxinal com o coque de petróleo.

A caracterização das amostras individuais foi realizada através das análises imediata, elementar e petrográfica, segundo as normas da ASTM.

Para os testes termogravimétricos, as amostras dos combustíveis e misturas preparadas foram moídas e peneiradas entre 20-75 μ m, dentro do intervalo típico de tamanho para partículas de carvão pulverizado, porém suficientemente grande para que as partículas pudessem ser visualizadas no microscópio ótico. Estes testes foram realizados num equipamento Netzsch STA409C, no qual 30mg de amostra foram espalhados num cadinho prato e aquecidas de 25 a 1000°C, numa taxa de

25°Cmin⁻¹ e vazão de ar de 50mlmin⁻¹. A reatividade foi calculada em base seca isenta de cinzas como $R = -1/m_0(dm/dt)$, onde m_0 é a massa inicial da amostra seca e isenta de cinzas. Parâmetros característicos também podem ser obtidos através do perfil de combustão e são definidos como: temperatura de ignição (Tg), aquela na qual o carvão inicia a queima, temperatura inicial (Ti), aquela em que a perda de massa é 1/5 da perda máxima, temperatura final (Tf) ou de *burnout*, aquela em que o carvão pára de queimar e temperatura de pico (Tp), aquela em que ocorre a taxa máxima de reação (Rp). Como a temperatura de ignição nem sempre pode ser determinada somente por análise termogravimétrica³ (TGA), optou-se pela determinação de Ti.

Para verificar se existe alguma interação entre os carvões na combustão das misturas estudadas, utilizou-se um perfil calculado para nenhuma interação, baseado na regra da aditividade.^(3,9) Isto é, a curva calculada é a soma dos perfis dos componentes individuais nas proporções mássicas relativas a cada mistura. As temperaturas denominadas Ti-calc, Tp-calc, Tf-calc e reatividade máxima Rp-calc foram então determinadas a partir das curvas calculadas.

Um segundo conjunto de testes gravimétricos foi realizado, no qual a reação foi interrompida a 50% de conversão e o ar substituído por N₂ até o resfriamento da amostra. O resíduo resultante foi concentrado num pequeno molde, embebido em resina e preparado para análise petrográfica. A refletância das partículas de vitrinita foi medida e a quantidade dos carvões componentes no resíduo foi contada usando métodos petrográficos adaptados ao tamanho e quantidade da amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as análises químicas e petrográficas dos combustíveis individuais. O menor grau de carbonificação ou *rank* do carvão A (subetuminoso) quando comparado com o do carvão B (betuminoso alto volátil C) é verificado pela menor refletância, pelo menor teor de carbono e pelo maior teor de matéria volátil. O carvão A apresenta também um maior teor de enxofre, um maior teor de cinzas e um maior teor de vitrinita do que o carvão B. O coque de petróleo C é um combustível rico em carbono, com baixo teor de voláteis, baixo teor de enxofre e baixíssimo teor de cinzas.

Tabela 1 - Análises imediata, elementar e petrográfica dos combustíveis individuais.

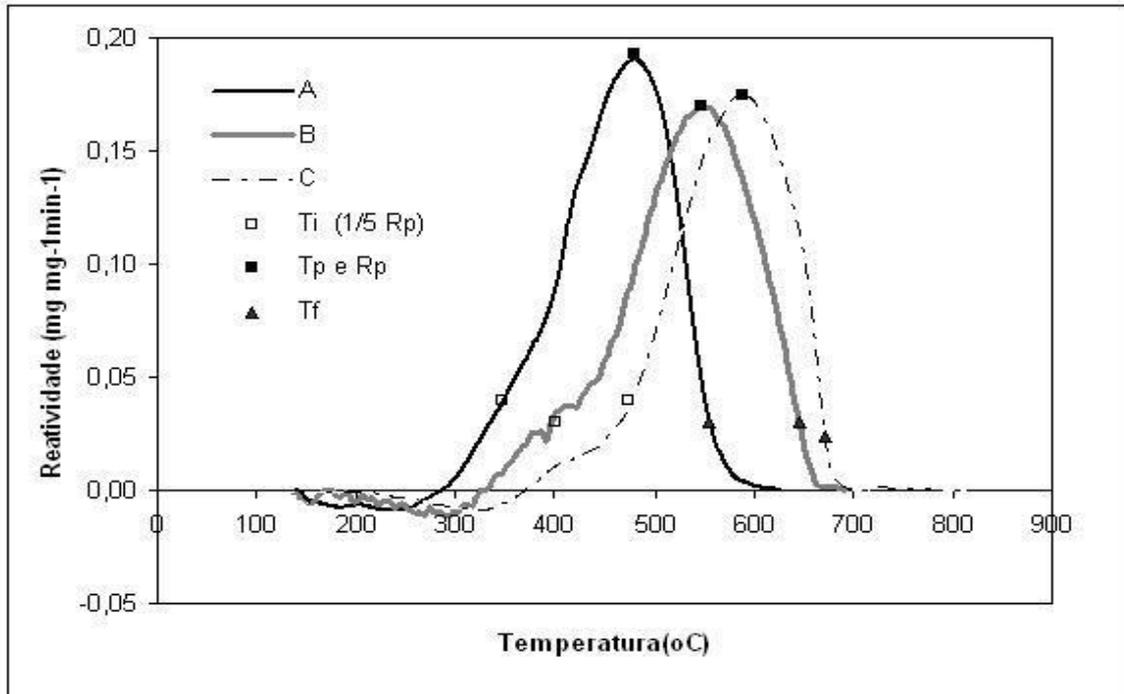
Combustível	Cinzas %bs	MV	C	H	N	O	S	R _r	V	L	I
		%bsic							%	%vol	
A	15.7	39.2	81.0	5.3	1.5	12.9	1.0	0.48	91.0	4.4	4.6
B	9.5	29.3	83.4	4.3	2.0	10.6	0.7	0.90	63.3	2.9	36.2
C	0.1	11.7	91.3	3.9	2.7	1.2	0.9	-	-	-	-

MV=matéria volátil; R_r=refletância aleatória da vitrinita; V=vitrinita; L=liptinita; I=inertinita ;bs=base seca;bsic=base seca isenta de cinzas,vol=volume.

Os perfis de combustão das amostras dos combustíveis individuais são apresentados na Figura 1. Os perfis mantêm certa simetria, exceto no início da combustão. Nesta figura são mostrados os parâmetros característicos (Ti, Tp, Tf e Rp) descritos na metodologia. Os valores são apresentados na Tabela 2. Todos os parâmetros confirmam o que era esperado a partir da caracterização do carvão, isto é, maior reatividade máxima e menores temperaturas características para o carvão subetuminoso (A) quando comparado ao betuminoso (B) e as maiores temperaturas características para o coque de petróleo (C) que tem o mais baixo teor de matéria

volátil. Apesar das mais altas temperaturas a reatividade máxima do coque de petróleo é bem alta porque este queima num intervalo estreito de temperatura. O carvão B apresenta a menor reatividade máxima e o maior tempo de combustão, o que está provavelmente relacionado ao alto teor de inertinita deste carvão.

A combustibilidade é avaliada pela temperatura de pico,⁽¹⁰⁾ quanto menor esta temperatura, maior é a combustibilidade. Assim, o carvão do Faxinal tem maior combustibilidade seguido do carvão betuminoso e por último do coque de petróleo.



A Tabela 2 apresenta os parâmetros característicos dos perfis de combustão das misturas que são mostrados na Figura 2 (curvas experimentais).

Tabela 2 – Parâmetros característicos dos perfis de combustão das amostras

Amostras	Ti(°C)	Tp(°C)	Tf(°C)	Rp(mgmg ⁻¹ min ⁻¹)	t _{Tf-Ti} (min)
A	347	479	554	0,1925	7,5
A1B	352	480	567	0,1718	8,3
A2B	361	490	597	0,1488	9,1
A3B	369	540	611	0,1486	9,3
B	399	547	634	0,1697	8,7
A1C	366	486	619	0,1652	9,8
A2C	375	490	630	0,1298	9,9
A3C	419	588	642	0,1629	8,7
C	472	588	671	0,1749	7,1

Ti= temp.inicial ,Tp= temp.pico ,Tf= temp. final, Rp= reatividade máx., t_{Tf-Ti}= tempo de combustão entre Ti e Tf, A = Faxinal, B = betuminoso alto volátil, C= coque de petróleo, 1= 25% 2=50%, e 3=75%, de B ou C.

Os perfis de combustão destas duas séries de misturas são muito diferentes. As curvas das misturas AB (Figura 2, à esquerda) apresentam um único pico. Nestas misturas, as temperaturas características são intermediárias àquelas dos carvões individuais e aumentam quando é aumentada a participação do carvão B (Tabela 2).

Pode-se dizer então que a combustibilidade da mistura é diminuída quando se aumenta a participação do carvão B. Por outro lado, as reatividades máximas das misturas são menores e diminuem com o aumento da quantidade do carvão B até 50%, enquanto que o intervalo de combustão é aumentado. Nas misturas A2B (50%B) e A3B (75%B) tanto a reatividade máxima quanto o tempo de combustão são similares.

As misturas AC apresentam dois picos (A1C e A2C) ou um pico com uma grande inflexão (A3C). Segundo Rubiera et al.,⁽¹¹⁾ estes tipos de curvas ocorrem quando se queimam misturas de carvões de reatividades muito diferentes e os componentes tendem a queimar independentemente. As temperaturas T_i , T_p e T_f são intermediárias àquelas dos combustíveis individuais e aumentam quando se aumenta a quantidade de coque de petróleo. No entanto, T_p tende a se manter próxima daquela do combustível de maior proporção. Quanto mais próxima é a proporção dos dois componentes, menor é reatividade máxima e maior é o tempo de combustão, sendo o caso extremo o da mistura 50:50, A2C (Figura 2). No caso das misturas AC, há uma queda na combustibilidade, quando se aumenta a quantidade de coque de petróleo.

Para avaliar se ocorre interação ou não entre os componentes das misturas, além das curvas experimentais a Tabela 2 apresenta as curvas calculadas obtidas para as séries de misturas (AXB e AXC). Como exemplo, são comparadas as misturas de 50:50, A2B e A2C. Os carvões A e B têm os perfis de combustão bastante sobrepostos e é esperado que a curva composta apresente um intervalo maior de combustão que as curvas individuais. A curva experimental se aproxima da calculada, embora seja menos simétrica e as temperaturas T_i e T_p sejam menores. A reatividade também é menor na curva experimental, o que resulta num maior tempo de combustão. As amostras A e C têm perfis de combustão separados e é esperado que a curva composta tenha um pico principal com uma inflexão. Entretanto, a curva experimental apresenta dois picos bem definidos de mais alta temperatura do que o calculado, além da mistura queimar num intervalo de temperatura mais estreito. Especificamente, a presença do carvão subetuminoso parece aumentar a taxa de reação do coque de petróleo. As diferenças observadas nos parâmetros característicos de combustão entre as curvas das misturas A2B e A2C também são mantidas para os outros membros das séries.

O efeito da proporção relativa dos carvões nas séries de misturas é observado melhor na Figura 3, na qual os valores experimentais para T_i , T_p , T_f e R_p são plotados versus os valores calculados. Nas misturas AC, tanto T_i como T_p (experimental e calculado) são razoavelmente similares, enquanto os valores de T_f são menores do que o calculado (Figura 3a). Isto é consistente com a maior reatividade experimental das misturas contendo coque de petróleo (Figura 3b). Nas misturas AB, a situação é diferente desde que a combustão inicia mais cedo do que o esperado, como pode ser visto pelas temperaturas inicial e de pico mais baixas (Figura 3a). Porém, o tempo de combustão é mais longo devido à redução na reatividade (Figura 3b). Um resultado similar foi encontrado por Arenillas et al.³, para misturas de dois carvões de características similares.

Pode-se afirmar então que nos testes de combustão por TGA tanto as misturas AB como as AC apresentam algum tipo de interação entre os carvões.

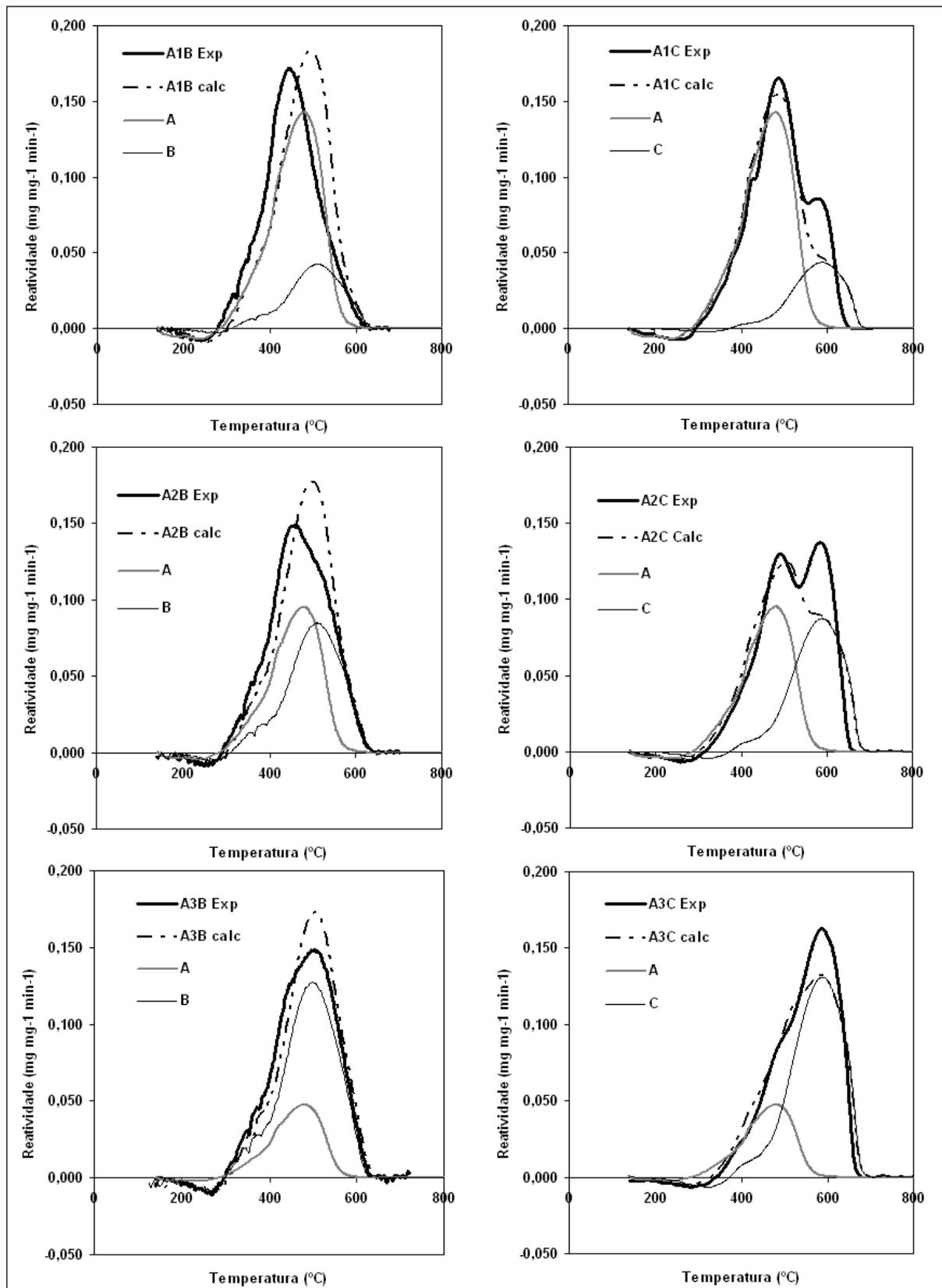


Figura 2 – Curvas experimentais e calculadas das misturas AB (à esquerda) e AC (à direita). A = Faxinal, B = betuminoso alto volátil, C= coque de petróleo, 1= 25% 2=50%, e 3=75%, de B ou C.

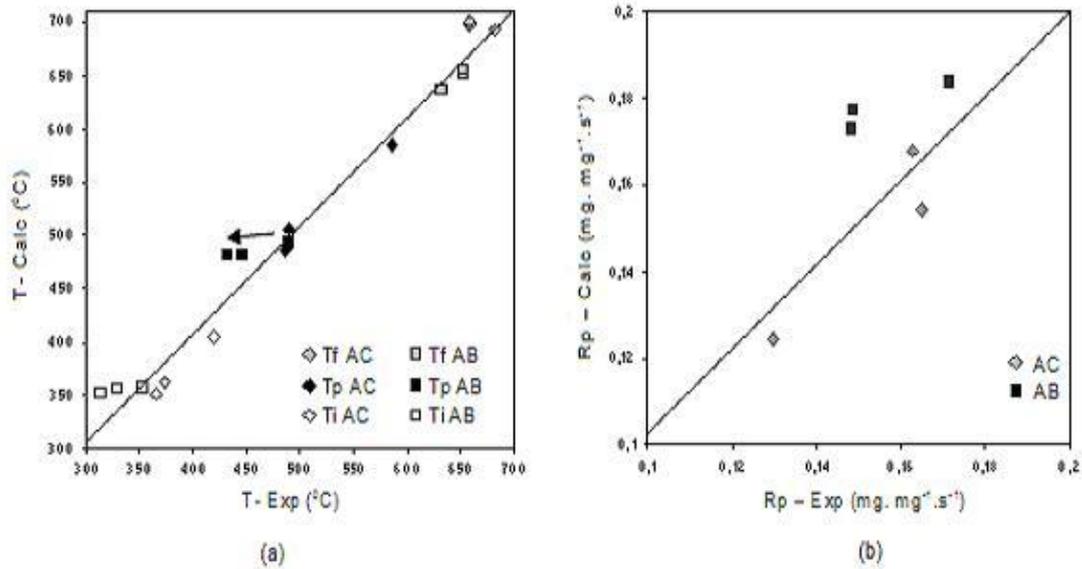


Figura 3 – Relação entre as temperaturas (a) e as reatividades máximas (b) calculadas e experimentais e para as duas séries de misturas.

A análise petrográfica dos resíduos de combustão, após interromper a reação a 50% de conversão, mostra alguns resultados ilustrativos. A maioria das partículas apresenta uma borda oxidada clara que é mais evidente no carvão subbetuminoso (Figura 4a). As partículas deste carvão mantêm uma aparência isotrópica também no centro. O carvão betuminoso alto volátil desenvolve no aquecimento uma textura ótica de mosaico no centro, enquanto que a borda é isotrópica (Figura 4b). Já no coque de petróleo, que é altamente anisotrópico, a borda oxidada é bem mais fina e só pode ser observada em partículas com menor textura ótica. Isto indica que a combustão de misturas numa termobalança segue o modelo do núcleo não reagido, o qual limita a possibilidade de forte interação entre as partículas durante o processo.

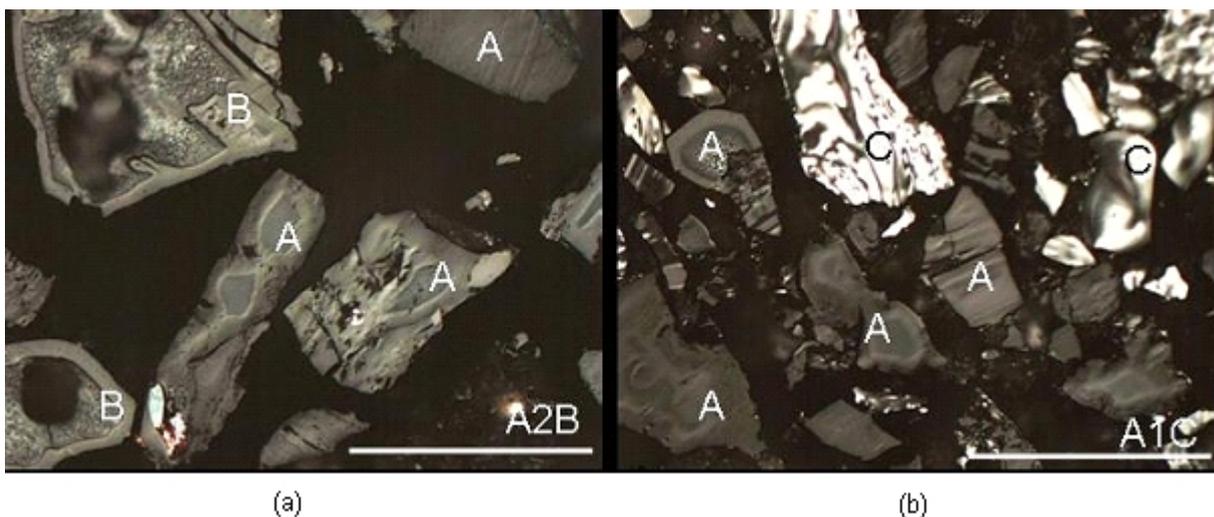


Figura 4 - Resíduo de combustão de duas misturas a 50% de conversão. Barra=50 μ m

Devido às diferenças na aparência ótica das partículas dos componentes das misturas, é possível distinguir o combustível original no resíduo da mistura. No caso

das misturas AC, não há nenhuma incerteza na distinção porque o coque de petróleo é diferente de qualquer componente do carvão (Figura 4b). No caso das misturas AB, existe uma incerteza associada às inertinitas isoladas. De qualquer maneira, a maioria destas partículas deve pertencer ao carvão B, que possui um teor de inertinita significativamente maior do que o carvão A.

A avaliação quantitativa das partículas nos resíduos, apresentada na Tabela 3, indica que a 50% de conversão o carvão Faxinal (mais reativo) é preferencialmente queimado e é consumido em temperaturas mais baixas na mistura AB do que na AC.

Tabela 3 - Avaliação quantitativa das partículas nos resíduos a 50% de conversão.

Amostra	T _{50%conv} (°C)	A no resíduo (%vol)	B no resíduo (%vol)	C no resíduo (%vol)
A	468	100	---	---
A1B	485	54	46	---
A2B	505	41	59	---
A3B	525	0	100	---
B	544	---	100	---
A1C	498	51	---	49
A2C	533	20	---	80
A3C	566	0	---	100
C	582	---	---	100

A = Faxinal, B = betuminoso alto volátil, C= coque de petróleo, 1= 25% 2=50%, e 3=75%, de B ou C.

Por outro lado, a refletância das partículas de vitrinita dos carvões nos resíduos de combustão reflete sua transformação durante o aquecimento. A 50% de conversão, o carvão A aumentou sua refletância de 0,48 para 1,37% e o carvão B de 0,9 para 2,15%. Na mistura AB ocorre uma grande superposição das refletâncias dos dois carvões e o valor médio de refletância reflete a temperatura na qual a reação foi interrompida, independentemente da refletância do carvão de origem (Figura 5). O combustível que acompanha não parece ter influência na refletância da vitrinita, como mostra a boa correlação ($R^2 = 0,9044$) das misturas AB e AC na Figura 5.

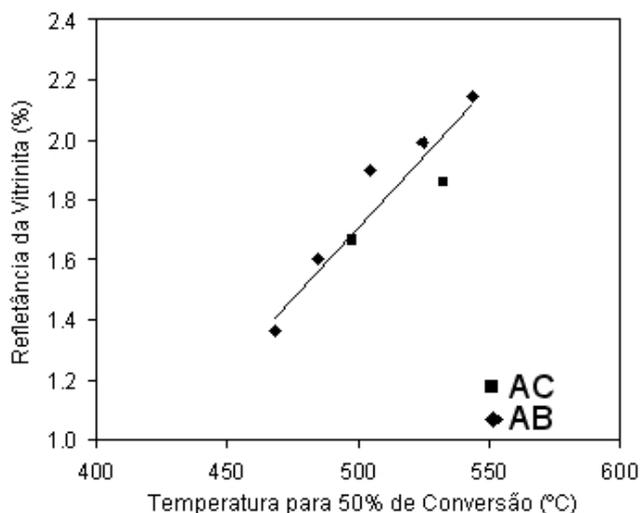


Figura 5 – Refletância alcançada pelas partículas de vitrinita do carvão nas misturas em função da temperatura na qual a reação foi interrompida.

4 CONCLUSÕES

Os estudos de combustão por TGA permitem afirmar que:

- O carvão do Faxinal apresenta a maior taxa de reação e as menores temperaturas características de combustão (inicial, pico e final) indicando ter maior combustibilidade do que o carvão betuminoso alto volátil e do que o coque de petróleo.
- O coque de petróleo possui uma alta reatividade porque queima num intervalo estreito de temperatura, apesar das mais altas temperaturas características.
- A menor reatividade máxima do carvão AV pode estar associada ao seu alto teor de inertinita.
- Os perfis de combustão das duas séries de misturas estudadas são bem distintos.
- Nas misturas Faxinal / betuminoso AV, as temperaturas características são intermediárias àquelas dos carvões individuais, aumentando com o aumento da participação do carvão AV. Então, quanto maior a quantidade de Faxinal, maior é a combustibilidade da mistura. A reatividade diminui e o tempo de combustão aumenta até 50% de AV, porém se mantêm praticamente constantes entre 50 e 75%.
- Nas misturas Faxinal / coque de petróleo, as temperaturas características são intermediárias quando comparadas aos componentes individuais e tendem a aumentar quando é aumentada a quantidade de coque de petróleo. Assim, também neste caso quanto maior a quantidade de Faxinal, maior é a combustibilidade da mistura. Por outro lado, quanto mais próximas forem as proporções dos dois componentes, menor a reatividade máxima e maior o tempo de combustão.
- A comparação das curvas experimentais das misturas com as calculadas indica que há interação entre os carvões na combustão das misturas.
- Os perfis de combustão das misturas Faxinal/ AV mostram que a combustão inicia mais cedo do que calculado e o tempo de combustão é mais longo devido à redução da reatividade.
- Os perfis das misturas Faxinal /coque de petróleo mostram temperaturas de início e de pico similares às calculadas, porém a reatividade do coque de petróleo é maior do que esperado. Sugere-se que o carvão Faxinal aumenta a taxa de reação do coque de petróleo.

A análise petrográfica dos resíduos da combustão das amostras indica que:

- A combustão de uma mistura de carvões numa termobalança segue o modelo do núcleo não reagido, o que limita a possibilidade de grande interação entre as partículas no processo.
- O carvão Faxinal é queimado preferencialmente nas duas séries de misturas estudadas.
- As partículas de carvão aumentam regularmente sua refletância durante o aquecimento, independentemente da refletância dos carvões originais e das características dos combustíveis misturados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio do CNPq e da USIMINAS pela cedência das amostras e análise química dos carvões.

REFERÊNCIAS

- 1 SU, S.; POHL, J.H.; HOLCOMBE, D.; HART, J.A. Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in p.f. power station boilers. *Progress Energy Combustion*, 27, 75-98, 2001.
- 2 ARTOS, V.; SCARONI, W. TGA and Drop Tube reactor studies of the combustion of coal blends. *Fuel* 72, 927-933, 1993.
- 3 ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; ARIAS, B.; PIS, J.J.; FAÚNDEZ, J.M.; GORDON, A.L.; GARCÍA, X.A. A TG/DTA Study on the effect of coal blending on ignition behaviour. *J. Thermal Anal & Calori* 76, 603-614, 2004.
- 4 GOMES, M.L.I.; OSÓRIO, E.; VILELA, A.C.F. Estudos preliminares da viabilidade técnica da utilização de carvões gaúchos para PCI. Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, Vitória, 2002. *Anais. ABM*, v.1, p.209-217, 2002.
- 5 OSÓRIO, E. ET al. Evaluation of combustion and properties of south Brazilian coal and high rank coals for use in PCI. In: 2nd Internacional Meeting on Ironmaking. Vitória, 2004. *Anais. ABM*, v.1, p.169-179, 2004.
- 6 GHIGGI, M.L.F.; OSÓRIO, E.; VILELA, A.C.F. Estudo de reatividade de misturas de carvão Faxinal e coque de petróleo para uso em PCI. Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, Ouro Preto, 2006. *Anais. ABM*, v.1, p.213-221, 2006.
- 7 ALONSO, M.J.G.; BORREGO, A.G.; ÁLVAREZ, D.; KALKREUTH, W. ; MENÉNDEZ, R. Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion. *Fuel* 80, 1857-1870, 2001.
- 8 MÉNENDEZ, L.B.; BORREGO, A.G.; MARTÍNEZ-TARAZONA, M.R.; MENÉNDEZ, R. Influence of petrographic and mineral matter composition of coal particles on their combustion reactivity. *Fuel* 82, 1875-1882, 2003.
- 9 NDAJI, F.E.; ELLYATT, W.A.T.; MALIK, A.A.; THOMAS, K.M. Temperature programmed combustion studies of co-processing of coal and waste materials. *Fuel* 78, 301-307, 1999.
- 10 ULLOA, C., et al. Temperature programmed combustion studies of co-processing of coal and waste materials. *Fuel* 78, 301-307, 1999.
- 11 RUBIERA, F., et al. Modification of combustion behavior and NO emissions by coal blending. *Fuel Processing Technology*, v.77-78, p. 111-117, 2002.