

# REATIVIDADES DE MATERIAIS CARBONÁCEOS MINERAIS E DE BIOMASSAS<sup>1</sup>

José Carlos D'Abreu<sup>2</sup>  
Jerson Edwin Alvarado Quintanilla<sup>3</sup>  
Helio Marques Kohler<sup>4</sup>

## Resumo

Estudos comparativos de reatividade ao CO<sub>2</sub> foram realizados usando finos de coque metalúrgico, de coque verde de petróleo-CVP e de carvões de biomassas (eucalipto e capim elefante), na condição desvolatilizados, utilizando análise termogravimétrica – TGA, seguido do estudo cinético dos resultados obtidos. Complementarmente, foram realizados ensaios de reatividade em forno tubular atendida a norma ASTM-D5341, e feitas observações em microscópio eletrônico de varredura – MEV.

**Palavras-chave:** Carvões de biomassas; Coque metalúrgico; Coque verde de petróleo; Reatividade.

## MINERALS AND BIOMASSES CARBONACEOUS MATERIALS REACTIVITIES

### Abstract

Comparative studies of CO<sub>2</sub> reactivity were made using fines of metallurgical coke, petroleum coke and biomasses charcoals (eucalyptus and elephant grass), using a thermogravimetric analyzer – TGA, followed by a kinetic analysis of the obtained results. Additionally, tests were made in a tubular furnace, according to the ASTM-D5341 standard test, followed by a microscopic analysis using the SEM technique.

**Key words:** Charcoals; Metallurgical coke; Petroleum coke; Reactivity.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> DSc., Professor Emérito. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Eng. Metalúrgico; MSc, Doutorando em Engenharia Metalúrgica e Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Eng. Metalúrgico, PhD. pesquisador do Grupo de Siderurgia do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O alto forno, consagrado em todo o mundo como principal equipamento de redução de minério de ferro e obtenção de ferro-gusa, é responsável por aproximadamente 95% da produção mundial de ferro primário.<sup>(1)</sup> Este processamento do minério de ferro no alto forno é realizado empregando-se majoritariamente o coque metalúrgico e, particularmente no Brasil, também o carvão vegetal, ambos cumprindo a dupla função de combustíveis e redutores. Para os materiais carbonosos desempenharem de forma adequada essas funções no alto forno, propriedades metalúrgicas, mecânicas, químicas e físicas precisam ser atendidas, destacando-se, entre elas, a reatividade ao CO<sub>2</sub>, parâmetro medido tendo como base a reação de Boudouard.<sup>(2-4)</sup> Considerando que o consumo de combustível-redutor no alto forno é uma das parcelas mais significativas do custo do gusa, o comportamento reacional dessas matérias primas ao CO<sub>2</sub> (*solution loss*), é tradicionalmente de suma importância na medida do *carbon rate* do processo, o que torna suas reatividades uma das propriedades chaves para a otimização de seus consumos e, em consequência, da própria performance do alto forno.<sup>(2)</sup> Adicionalmente, a diminuição de reservas e crises energéticas mundiais, afetando o suprimento dos carvões minerais metalúrgicos, também têm motivado estudos e práticas no sentido de encontrar alternativas que reduzam sua participação nas misturas de coqueificação. Neste particular, um bom número de materiais carbonosos alternativos têm sido testados nas coquerias, tais como carvões de biomassas, coque verde de petróleo – CVP, carvões minerais não-coqueificáveis, etc.<sup>(5-7)</sup> Os fatores citados, acrescidos dos conhecidos problemas ambientais inerentes às coquerias, também têm estimulado o aparecimento de novos processos para a produção de ferro metálico. Tais processos, como o ITmk3, Hismelt, Tecnored, etc, sendo baseados em tecnologias que dispensam o uso de coque metalúrgico, também revestem de grande importância o conhecimento sobre as reatividades ao CO<sub>2</sub> dos materiais carbonosos alternativos ao coque metalúrgico.<sup>(8-11)</sup>

## 2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais selecionados apresentam as seguintes análises imediatas:

### 1) Carvão vegetal (eucalipto):

C. Fixo	_____	66,0	%
Mat. Volátil	_____	31,2	
Cinzas	_____	2,8	
Enxofre	_____	0,06	

### 2) Carvão de capim elefante

C. Fixo	_____	56,2	%
Mat. Volátil	_____	32,7	
Cinzas	_____	11,1	
Enxofre	_____	0,2	

### 3) Coque metalúrgico

C. Fixo	_____	84,2	%
Mat. Volátil	_____	2,8	
Cinzas	_____	13,0	
Enxofre	_____	0,5	

#### 4) Coque verde de petróleo (CVP)

C. Fixo	_____	90,8	%
Mat. Volátil	_____	9,1	
Cinzas	_____	0,1	
Enxofre	_____	0,8	

As análises imediatas atenderam às normas ASTM D-3174 e ASTM D-3175, realizadas em base seca.

Todas as matérias carbonosas foram amostradas após cominuição abaixo de 100 mesh e homogeneizadas. Em seguida foram realizados os experimentos termogravimétricos –TGA (equipamento 51H - Shimadzu), em amostras com 1g, incluindo inicialmente uma etapa de aquecimento sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e, sequencialmente, um estágio final sob atmosfera de CO<sub>2</sub>, em condições isotérmicas (1100°C).

Análises cinéticas posteriores, visando estabelecer o mecanismo reacional dos materiais quando submetidos ao CO<sub>2</sub>, foram conduzidas buscando estabelecer a condição de melhor ajuste para as perdas de peso e para as conversões medidas nos ensaios de TGA. Testes posteriores, realizados sob fluxos contínuos de gás CO<sub>2</sub> em forno tubular, foram realizados numa temperatura constante de 1100°C, durante 2h (norma ASTM-D5341), usando pastilhas cilíndricas de 5 g, visando posterior análise morfológica em microscópio eletrônico de varredura – MEV.<sup>(12)</sup>

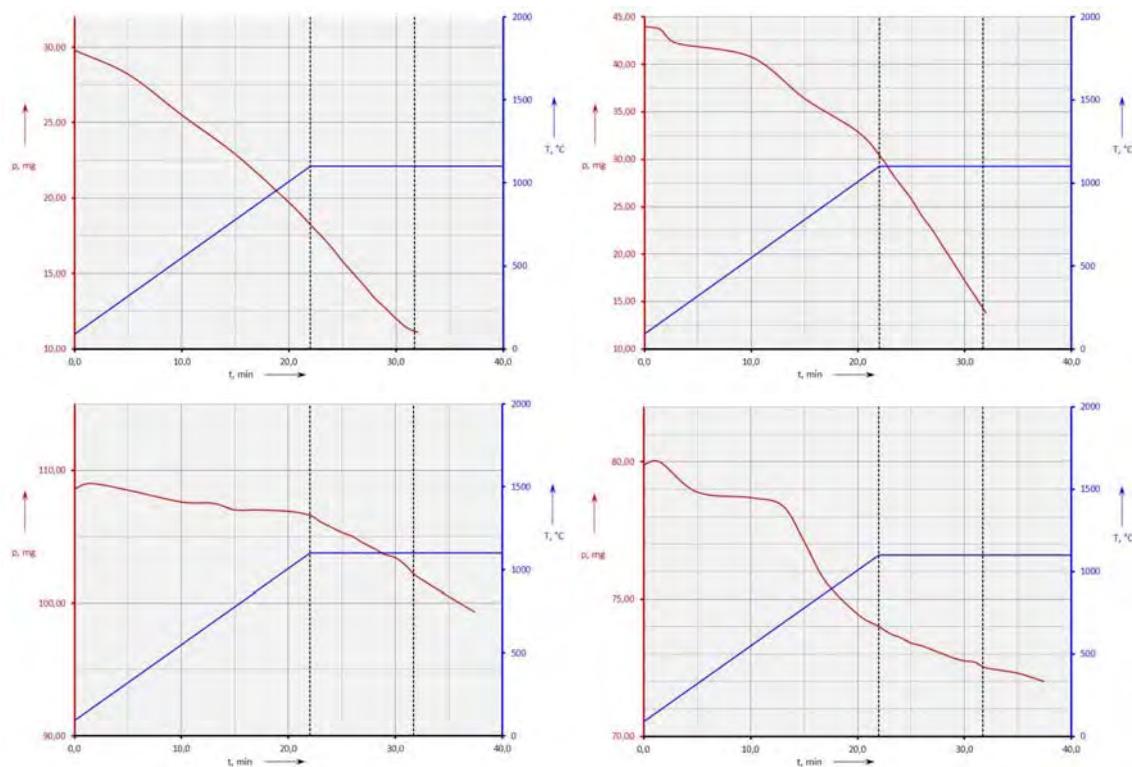
Todos os experimentos foram realizados em triplicata, para verificar suas reprodutibilidades e manter os resultados sob controle estatístico. As amostras, quando necessário, foram desvolatilizadas atendendo à norma ASTM D-3175.

**colocar na lista de referências.**

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

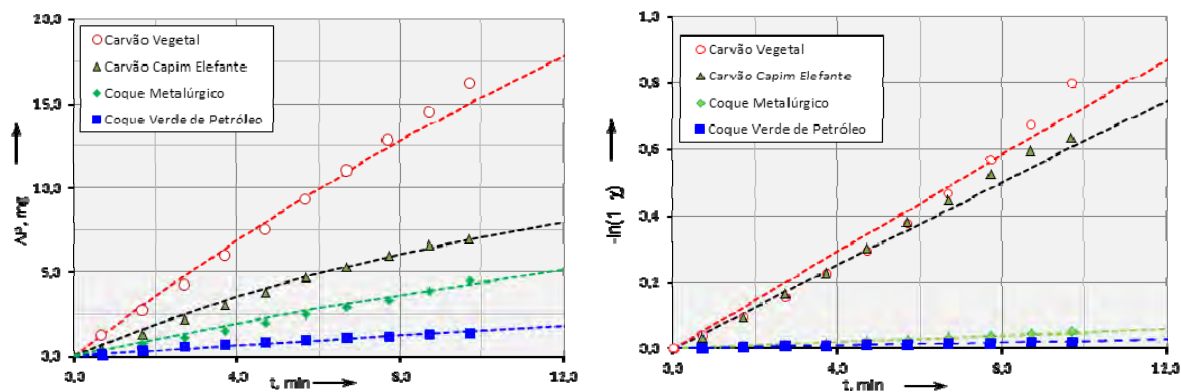
Nas Figuras 1a e 1b é verificado que, na presença de CO<sub>2</sub>, os finos dos carvões de biomassas, carvão vegetal (eucalipto) e carvão de capim elefante, apresentaram, decorridos 9,7 min, nas condições dos testes isotérmicos a 1100°C, os consumos de carbono mais altos, ou seja, 16,20 mg (54,0%) e 6,90 mg (38,3%), respectivamente. Por outro lado, o coque metalúrgico e o CVP, Figuras 1c e 1d, apresentaram, nos mesmos testes, consumos de carbono menores, isto é, 4,49 mg (4,2%) e 1,38 mg (1,9%), respectivamente.



**Figura 1.** Termogramas das matérias carbonosas (a) Carvão eucalipto, (b) Carvão capim elefante, (c) Coque metalúrgico e (d) Coque verde de petróleo. T(patamar): 1100°C; atmosfera: CO<sub>2</sub>; taxa de aquecimento 50°C/min.

### 3.2 Análise Cinética

As curvas de perda de peso com o tempo e as de ajuste do modelo cinético, considerando os resultados da etapa isotérmica do ensaio TGA, estão mostradas nas Figuras 2a e 2b, respectivamente.



**Figura 2.** (a) Perda de peso versus tempo: dados experimentais e curvas do modelo reacional corrigido; (b) função cinética de conversão versus tempo: dados experimentais e curvas do modelo cinético.

A perda de peso, Figura 2a, foi modelada utilizando o modelo reacional corrigido (Equação 1), que apresentou a correlação de 0,991:<sup>(7,13,14)</sup>

$$\Delta P = A ( 1 - e^{-t/\tau} ) \quad (1)$$

Onde  $\Delta P$  é a variação de peso, em mg,  $\tau$  um parâmetro temporal e  $t$  o tempo, ambos em minutos. Os valores determinados para  $A$  e  $\tau$  estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Constantes cinéticas do modelo reacional corrigido

Material	A (mg)	$\tau$ (min)
Carvão vegetal	48,99	26,5
Carvão de capim elefante	12,80	12,5
Coque metalúrgico	14,57	27,9
Coque verde de petróleo	9,57	58,0

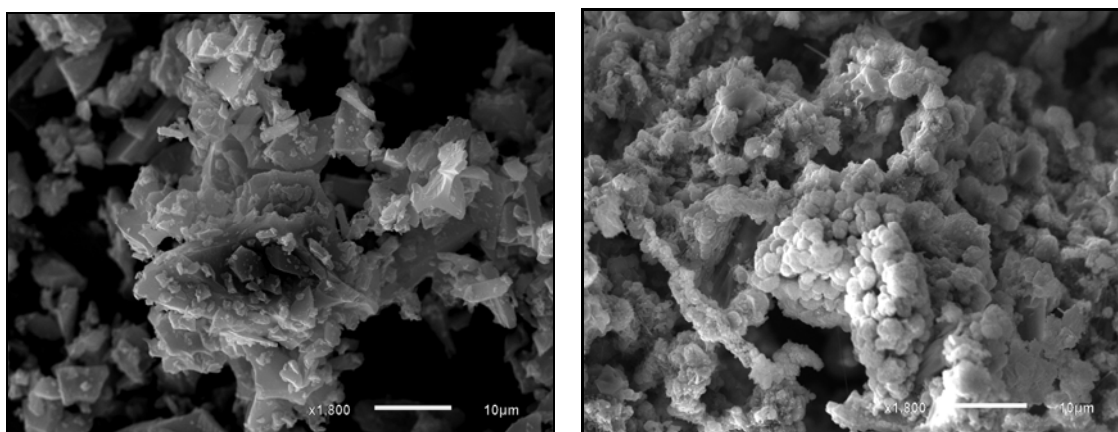
A função do modelo cinético proposto, utilizada na análise dos dados do ensaio TGA, Figura 2b, apresentou a correlação de 0,995. A equação do modelo que correlaciona a conversão em função do tempo, está representada na Equação 2.<sup>(15)</sup>

$$-\ln(1-\chi) = \kappa t \quad (2)$$

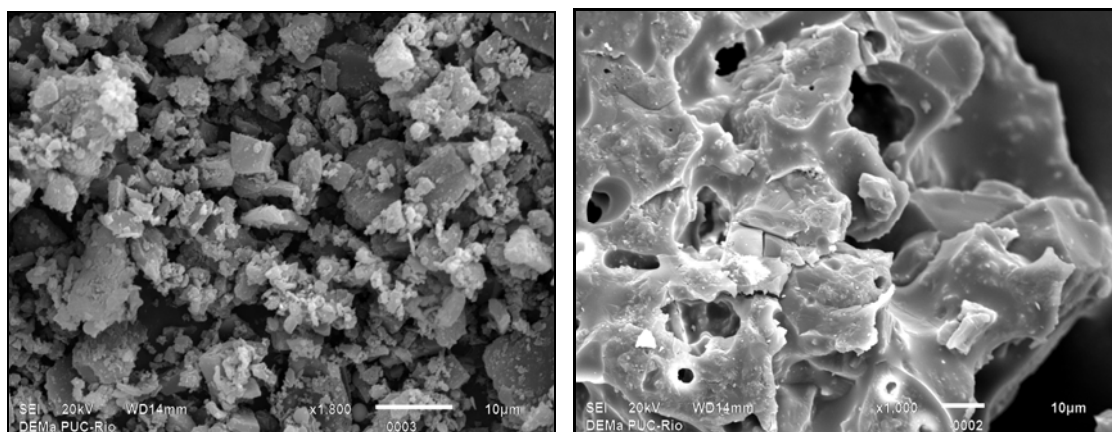
Onde  $\chi$  é a conversão da reação das amostras com o  $\text{CO}_2$ ,  $\kappa$  a constante cinética e  $t$  o tempo. Os valores obtidos de  $\kappa$ , em  $\text{min}^{-1}$ , foram: 0,0739 para o carvão eucalipto, 0,0564 para o carvão capim elefante, 0,0048 para o coque metalúrgico e 0,0023 para o CVP.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

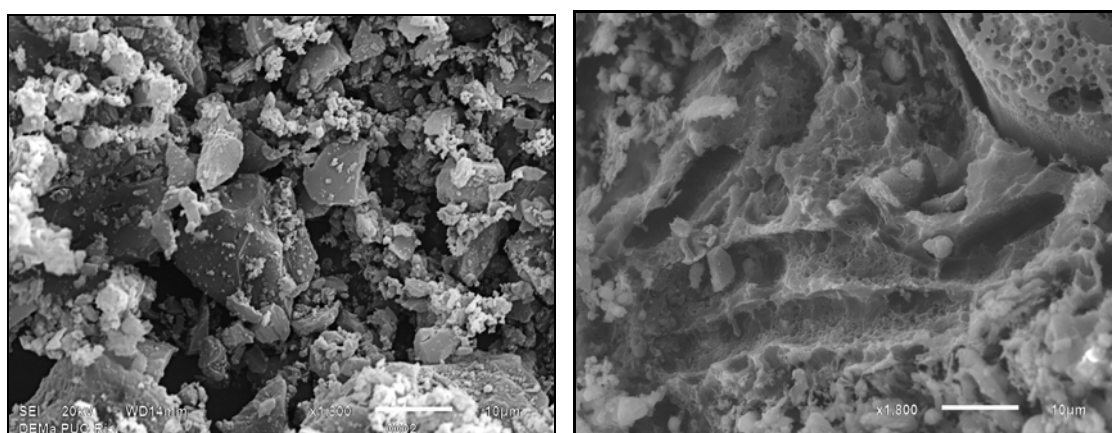
Nas Figuras 4 a 7 são apresentadas as micrografias dos materiais carbonosos estudados, nas condições *antes* e *após* o ensaio no forno tubular (ASTM D-5341). Na condição *após* reação com  $\text{CO}_2$ , todos os materiais, à exceção do CVP, apresentaram tendências de aglomeração das suas partículas. No caso do carvão eucalipto, *após* ensaio (Figura 4a), observou-se microestrutura com significativa porosidade, enquanto o carvão capim elefante e o coque metalúrgico (Figuras 5a e 6a), apresentaram claros vestígios de transformações de fases ocorridas durante o ensaio, sugerindo ativa influência dos seus mais altos teores de cinzas. Neste particular, efeito oposto foi observado nas amostras de CVP, material com baixo teor de cinzas, na condição *após* reação (Figura 7a), já que manteve sua morfologia microestrutural praticamente inalterada com relação à condição inicial.



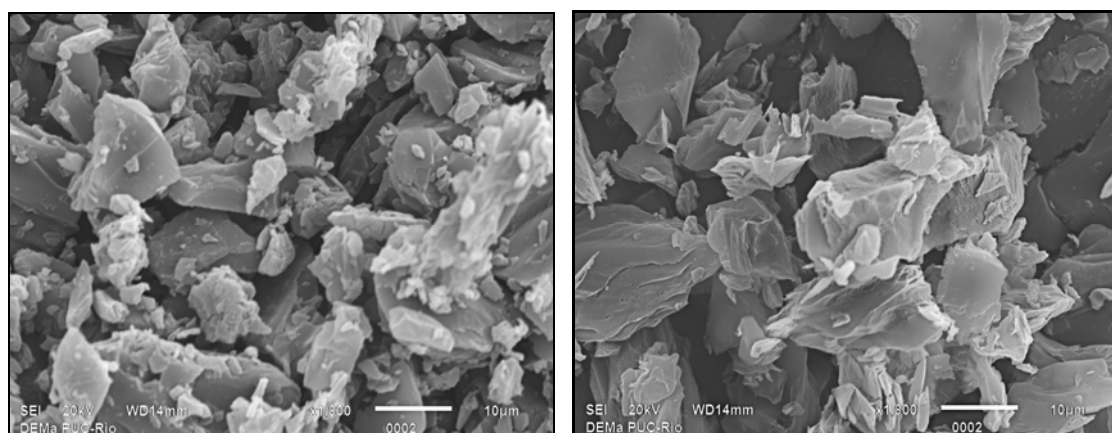
**Figura 4.** Amostras de carvão eucalipto, antes (a) e após (b) reação com  $\text{CO}_2$ ; T: 1100°C, 1.800x.



**Figura 5.** Amostras de carvão capim elefante, antes (a) e após (b) reação com CO<sub>2</sub>, T: 1100°C, 1.800x.



**Figura 6.** Amostras de coque metalúrgico, antes (a) e após (b) reação com CO<sub>2</sub>, T: 1100°C, 1.800x.



**Figura 7.** Amostras de coque verde de petróleo, antes (a) e após (b) reação com CO<sub>2</sub>, T: 1100°C, 1.800x.

#### 4 CONCLUSÕES

- Nas condições dos experimentos de análise termogravimétrica realizadas no presente trabalho, o carvão eucalipto mostrou ser o mais reativo (54,0%) e o CVP o de menor reatividade (1,9%);
- as análises cinéticas realizadas mostraram, para as duas metodologias usadas, altas correlações: 0,991, para a perda de peso versus tempo e 0,995, para a conversão química versus tempo;

- o exame em MEV, na condição **após** ensaio de reatividade, mostrou microestrutura marcadamente porosa para o carvão eucalipto, morfologia compatível com a alta reatividade ao CO<sub>2</sub> exibida por este material;
- as microestruturas em MEV do carvão capim elefante e do coque metalúrgico, na condição **após** ensaio, mostraram ter ocorrido transformações de fase estruturais em ambos, decorrentes dos seus teores de cinzas mais altos; e
- o CVP mostrou ser o material carbonoso menos reativo à reação com o CO<sub>2</sub>, resultado coerente com seu baixo teor de cinzas e inexistência de alterações microestruturais marcantes detectadas no exame em MEV.

## Agradecimentos

À Capes pela bolsa de pós-graduação e ao grupo de Siderurgia da PUC-Rio pelo apoio na realização dos experimentos

## REFERÊNCIAS

- 1 NOLDIN JUNIOR, J.H.; D'ABREU, J. C. . Self-Reduction and the Future of Ironmaking. In: The Iron & Steel Technology Conference and Exposition, Pittsburgh. AIST Proceedings Sp. Warrendale: AIST, 2010. v. 1. p. 02-21, 2010.
- 2 BABICH, D. S. Effect of coke reactivity and nut coke on blast. Iron making and Steelmaking, p. 222-229, 2009.
- 3 DONNELLY, R.P.; BRENNAN, L. J. and ROUILLARD, A., Comparative determinations of reactivities of chars, cokes, charcoals and graphite by a thermogravimetric method. Fuel Technology Division, p. 49- 60, 1969.
- 4 ZOLIN, A.; JENSEN, A.; PEDERSEN, L.S., and DAM-JOHANSEN, K. A Comparison of Coal Char Reactivity Determined from Thermogravimetric and Laminar Flow Reactor Experiments, Energy & Fuels, p. 268-276, 1998.
- 5 GOMES M. L., Thermal Analysis Evaluation of the Reactivity of Coal Mixtures for Injection in the Blast Furnace. Materials Research, p. 91 - 95, 2006.
- 6 ALONSO M.J.G. A reactivity study of chars obtained at different temperatures in relation to their petrographic characteristics. Fuel Processing Technology, p. 257-272, 2001.
- 7 ALVARADO QUINTANILLA, J.E., Reatividade ao CO<sub>2</sub> de Carvões Minerais, de Biomassas e Coques, Rio de Janeiro – Brasil, PUC-Rio: Dissertação de Mestrado, 2012.
- 8 D'ABREU, J. C.; NOLDIN JÚNIOR, J.H.; CONTRUCCI, M.. TECNORED PROCESS High Potential in Using Different Kinds of Solid Fuels. Materials Research, BRASIL, v. 8, No 4, p.447-452, 2005.
- 9 FRANCA, A. B.; PEREIRA, J.L.G. ; D'ABREU, J. C. ; SILVA, F. R. F. ; LINS, J. F. C.; ROCHA, E. P.; CASTRO, J.A. Substitution of Coke for Elephant Grass (Pennisetum Schum ) Charcoal on Iron Ore Sintering Process. In: 6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, 2012, Rio de Janeiro. 6th ICSTI 2012. São Paulo: Editora CUBO, 2012.
- 10 D'ABREU, J. C.; KOHLER, H.M.; TAKANO, C.; MOURÃO, M.B. Self-Reducing: Innovation Awareness. In: 6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, 2012, Rio de Janeiro. 6th ICSTI 2012. São Paulo: Editora CUBO, 2012.
- 11 D'ABREU, J. C. ; NOLDIN JUNIOR, J.H. Evolution of the TecnoRed Process - From Pilot Plant to Industrial Scale. In: TMS 2007 / Extraction, Processing, Structure and Properties Proceedings/ Materials Processing Fundamentals, 2007, Orlando, Florida - USA. TMS 2007 - 136th Annual Meeting & Exhibition / Extraction, Processing, Structure and Properties Proceedings, 2007. p. 153-161, 2007.
- 12 KOBA, K.; IDA, S., Gasification reactivities of metallurgical cokes with carbon dioxide, steam and their mixtures, FUEL, p. 59-63 Vol 59, January, 1979.

- 13 CARVALHO, R.J.; D'ABREU, J. C.; MACEDO, F. A. D. Análise Cinética da Reatividade de um Coque Siderúrgico Visando a Modelagem Matemática de Processos Pirometalúrgicos. In: XLVI Congresso Anual da ABM, 1991, São Paulo. Anais do XLVI Congresso Anual da ABM. São Paulo: ABM. v 1, p.155-166, 1991.
- 14 PALOMARES, Y. Reatividade comparativa de Coque, Carvão Mineral, Carvão Vegetal e Coque Verde de Petróleo. Rio de Janeiro – Brasil, PUC-Rio: Dissertação de Mestrado, 2011.
- 15 LEVENSPIEL, O, Engenharia das reações químicas, Ed. Edgard Blücher Ltda, SP, Brasil, 1980. ISBN 0070124469