

USO DA NANOTECNOLOGIA NA MELHORIA DA QUALIDADE DO COQUE E/OU AUMENTO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COQUE¹

Luiz Carlos Rocha de Almeida²

Resumo

Apresentamos nesse trabalho os benefícios obtidos no processo de produção de coque em coqueiras com fornos horizontais e fornos verticais com o catalisador Thermact MT (Thermo + Active). A aplicação na proporção de 1 kg de Thermact MT para 4.000 kg de carvão apresentou resultados excelentes na qualidade e no processo. Aqui temos dos resultados: Aumentou o Drum Index (150/15) do coque em 1%, reduziu o teor de enxofre em 0,03% e aumentou o carbono fixo em 1%. O tempo de coqueificação foi reduzido em 10%. O Thermact MT funciona a partir dos princípios da Nanotecnologia. Distribuído na massa de carvão o mesmo sublima a 525°C e através do fenômeno de covalência do carbono, o catalisador converte parte dos átomos de carbono em um tipo peculiar e raro de agrupamento alotrópico, que tem a forma estrutural de uma bola de futebol (fulereno C60) que é internacionalmente conhecido como "buckball". Essa estrutura atua como uma gaiola molecular que aprisiona componentes presentes no carvão tais como umidade intrínseca e enxofre. Devido a forte tensão na estrutura das "buckballs", uma grande quantidade de energia é liberada com a quebra das mesmas – fenômeno esse também provocado pelo Thermact MT. Essa energia reduz o enxofre a um estado inerte; na umidade intrínseca haverá a quebra da cadeia H-O-H fazendo com que as moléculas de hidrogênio reajam com as moléculas de carbono do carvão, formando o metano (CH₄). Esse aumento de energia liberada promove uma aceleração na temperatura do forno.

Palavras-chave: Catalisador; Carvão; Qualidade; Coque; Enxofre.

USE OF THE NANOTECHNOLOGY IN COKE QUALITY IMPROVEMENT AND/OR INCREASE THE COKE PRODUCTION PROCESS

Abstract

We are presenting in this work the benefits obtained in the coke production in coking ovens with horizontal and vertical furnaces with the catalyst Thermact MT (Thermo+Active). The application in the proportion of 1 kg hermact MT to 4000 kg coal enabled excellent results in quality and process. Here we have some results: Drum Index (150/15) increased 1% in the coke and reduced 0,03% in sulfur content and increased 1% in fixed carbon. The cooking time was reduced by 10%. Thermact MT works from the principles of Nanotechnology. Distributed in the same coal mass sublimates at 525°C and by covalent carbon phenomenon, the catalyst converts some carbon atoms and in a particular kind of rare allotropic group, which has the structural form like as "football ball" (fullerene C60) which is internationally known as "buckball". This structure acts as a molecular cage that imprisons components present in coal such as intrinsic humidity and sulfur. Due to strong tension in the structure of "buckballs", a large amount of energy is released in the fall of the same - phenomenon also caused by Thermact MT. This energy will reduce sulfur to an inert state; intrinsic moisture in the same jail break H-O-H making hydrogen molecules react with the carbon molecules in coal, forming methane (CH₄). This increased of the energy released promotes the acceleration in the oven temperature.

Key words: Catalyst; Coal; Quality; Coke.

¹ *Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro, Diretor Comercial Orbetech Soluções Ecológicas Ltda., Cabedelo, Paraíba, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é a capacidade potencial de criar coisas a partir do micro, usando as técnicas e ferramentas que estão sendo desenvolvidas atualmente para manipular átomos e moléculas. Esse sistema de engenharia molecular, promete uma nova revolução industrial com importantes consequências econômicas, sociais, ambientais, etc.

Eric Drexler popularizou a palavra "nanotecnologia", nos anos 1980, referindo-se a construção de máquinas em escala molecular, com apenas alguns nanômetros: motores, braços de robô, computadores inteiros, muito menores que uma célula. A visão de Drexler para a nanotecnologia era futurista porém presa a uma perspectiva mais mecanicista. Na prática o significado da palavra mudou para abranger tipos mais simples, mais orgânicos de tecnologia em escala nanométrica.

Referir-se a nanotecnologia como uma "tecnologia de objetivos gerais" deve-se ao fato de que na sua fase madura terá um impacto significativo na maioria das indústrias e áreas da sociedade, melhorará os sistemas de construção e possibilitará a fabricação de produtos mais duráveis, limpos, seguros e inteligentes, tanto para a casa, como para as comunicações, os transportes, a agricultura e a indústria em geral.

Já é uma realidade na medicina a pesquisa em estágio avançado no desenvolvimento de drogas com estruturas manométricas que possuem capacidade de circular na corrente sanguínea e detectar e reparar células cancerígenas sem afetar as células saudáveis.

No campo da siderurgia uma das aplicações em boa fase de desenvolvimento é o processo de criar uma superfície molecular com propriedade inoxidável em aços de baixa liga deixando esse aço comparável aos aços de alta liga em termos de resistência a corrosão. Temos ainda o exemplo o Thermact MT que será objeto de apresentação nesse artigo.

Nos Estados Unidos, foi criada a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos para financiar esse tipo de tecnologia: a sua definição inclui qualquer elemento inferior a 100 nanômetros com propriedades novas. Os fundamentos da importância da nanotecnologia é o fato de que não só oferece produtos aperfeiçoados como também uma ampla variedade de melhores meios de produção por isso as vezes vista como "a próxima revolução industrial".

2 A ESTRUTURA ORGÂNICA NA NANOTECNOLOGIA: CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES UTILIZADOS NO THERMACT MT

O Thermact MT utiliza catalisadores especiais voltados a produção e destruição de um tipo particular de fulereno.

Fulereno é qualquer molécula composta totalmente de carbono, na forma de uma esfera oca, tubo ou elipsoide: é uma forma alotrópica do carbono, considerada a terceira mais estável após o diamante e o grafite.

Os fulerenos tornaram-se populares entre os químicos, tanto pela sua beleza estrutural quanto pela sua versatilidade para a síntese de novos compostos químicos.

A descoberta dos fulerenos ocorreu em setembro de 1985 quando um grupo de cientistas, nomeadamente Kroto et al.,⁽¹⁾ obtiveram uma série de estruturas químicas com 44 a 90 átomos de carbono, aparecendo em maior concentração aquelas com 60 átomos de carbono. Foi a primeira nova forma alotrópica a ser descoberta no

século XX, e valeu o Prêmio Nobel de Química em 1996.⁽²⁾ A Figura 1 mostra a estrutura cristalina do fulereno e a Figura 2 mostra uma imagem de microscopia eletrônica.

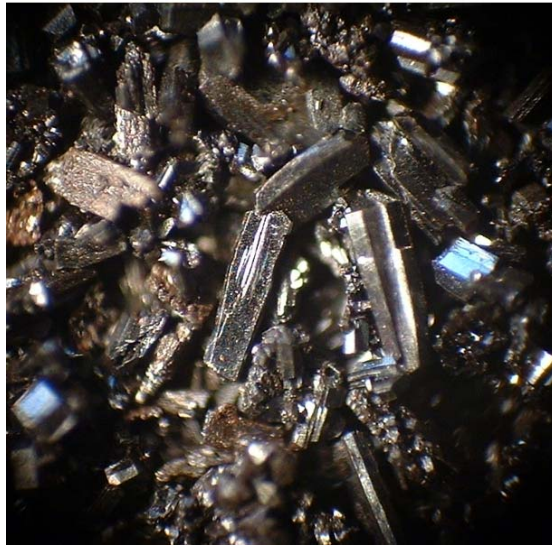


Figura 1. Estrutura cristalina do fulereno.

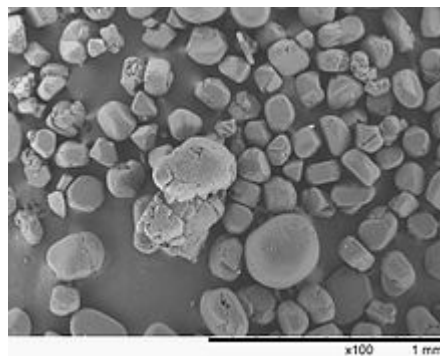


Figura 2. Microscopia eletrônica de estruturas do fulereno.

A estrutura dos fulerenos é formada pela ligação das bordas de uma folha de grafeno. Desse modo, os carbonos continuam unidos por fortes ligações sp^2 , como no grafeno, entretanto a curvatura trigonal das ligações leva a formação de uma estrutura pseudo sp^3 . Na forma de uma bola de futebol a mesma passou a ser chamada de Buckyball pois é formada por hexágonos interligados por pentágonos, sendo estes últimos responsáveis pela curvatura da molécula e consequentemente, por sua forma tridimensional.⁽³⁾

O representante mais conhecido e estável da família dos fulerenos é o C₆₀: 60 átomos de carbono dispostos na forma de um icosaedro truncado de simetria I_h , com um diâmetro de aproximadamente 1 nanômetro. A sua forma é a de uma cúpula geodésica composta por 20 hexágonos e 12 pentágonos, com um carbono em cada vértice. Os hexágonos mantêm a planaridade enquanto que cada pentágono inicia um ângulo de curvatura, sendo necessários 12 pentágonos para fechar a superfície sobre si mesma, formando uma bola.

As Figuras 3a e 3b mostram modelos estruturais do fulereno.

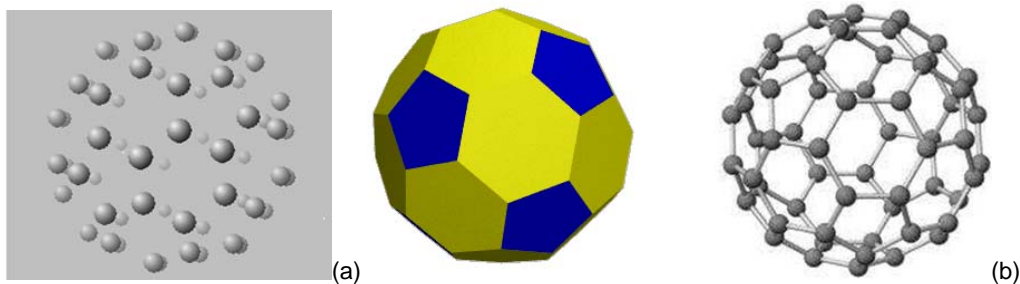


Figura 3. (a) Modelo espacial; e (b) modelo tridimensional mostrando as ligações dos elétrons.

O catalisador Thermact MT possui as seguintes características:

- catalisador multifuncional termo – ativo em forma granular;
- todos os ingredientes são de natureza orgânica;
- Ph(10% SOLUÇÃO): 7.6;
- torna-se ativo a 525°C; e
- contém propriedades catalisadoras de combustão ajudando a acelerar e realizar uma combustão completa.

3 PRINCIPIO DE FUNCIONAMENTO DOS CATALISADORES PRESENTES NOTHERMACT MT

Quando o Thermact-MT é dosado junto ao carvão e a temperatura atinge 525°C, ele sublima e começa a atuar nos seguintes passos:

- penetra na grade molecular do carvão provocando a formação de fulerenos tipo Buckyballs (C60). Essas estruturas não são comuns na natureza. Uma vez formada essa estrutura funciona como uma gaiola molecular aprisionando moléculas de água (presentes devido a umidade intrínseca do carvão) e também de enxofre (Figura 4);
- numa segunda etapa outro catalisador se liga à superfície das Buckyballs, para acelerar as interações entre duas moléculas mantendo-as juntas em uma superfície (Figura 5); e
- numa terceira etapa teremos uma agitação nas Buckyballs que provocará o rompimento dessas estruturas. Uma grande quantidade de energia será liberada causando uma quebra da ligação eletrônica entre os átomos de Oxigênio e Hidrogênio da molécula de água (umidade intrínseca aprisionada pela Buckyball).

As moléculas de Hidrogênio liberadas da estrutura da água reagirão diretamente com os átomos de Carbono para produzir Metano - CH₄. O radical de hidróxido fornece [O] para a combustão de carbono, CO e CH₄ levam a uma melhor combustão liberando mais calor quando comparado à combustão direta de carbono com oxigênio.

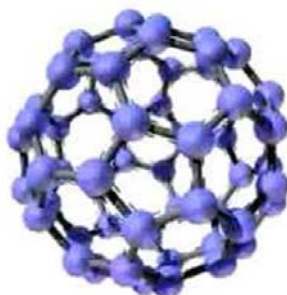


Figura 4. Estrutura do C60 provocada pelo Thermact MT.

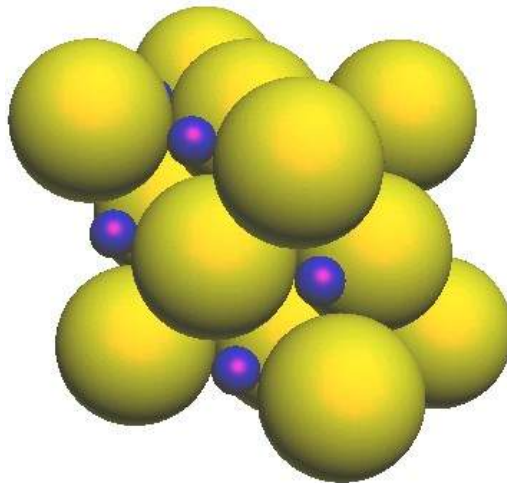


Figura 5. Mostra a interação do Thermact MT com as “Buckballs”.

Em síntese, a interação do catalisador Thermact MT promove as reações intermediárias de combustão do carbono com as moléculas da água contida na estrutura do carvão. Essa molécula aprisionada na gaiola de carbono (“Buckball”) terá o oxigênio desassociado do hidrogênio, que é representado das seguintes formas: [O] ou \ddot{O} é chamado de Oxigênio nascente (oxigênio ativo), uma espécie muito reativa de oxigênio. O hidrogênio por sua vez irá reagir com o carbono formando a molécula do metano (CH_4), que quando queimada irá gerar calor, conforme Figura 6.

Reação Básica de Combustão



Reações Intermediárias de Combustão com a Presença de THERMACT

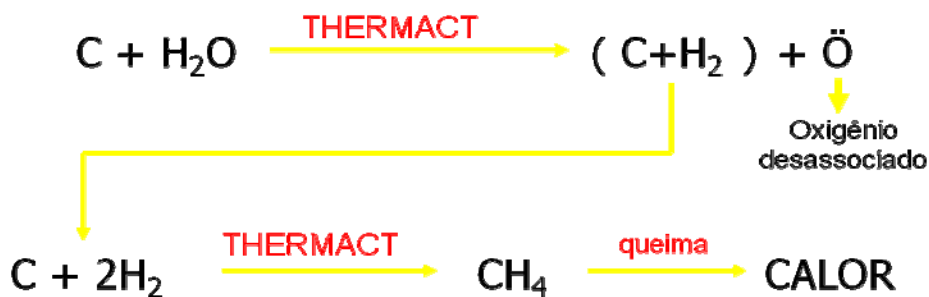


Figura 6. Reações de combustão.

A distribuição do catalisador Thermact MT na massa de carvão com o aquecimento produzirá no processo de combustão as reações mostradas na Figura 7.

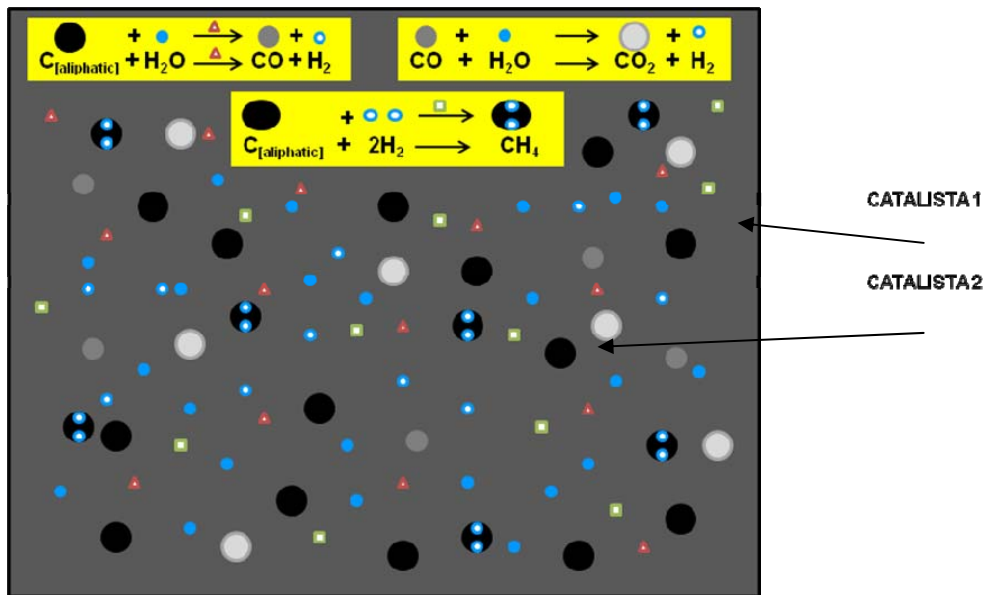


Figura 7. Reações ocorridas no processo de combustão do carvão.

Com isso o catalisador Thermact MT reduz a quantidade de energia de ativação necessária para liberar a matéria volátil no carvão. Esse catalisador, quando misturado ao carvão, antes da carbonização promove uma evolução mais rápida dos voláteis. A Figura 8 mostra o efeito do catalisador na energia de ativação.

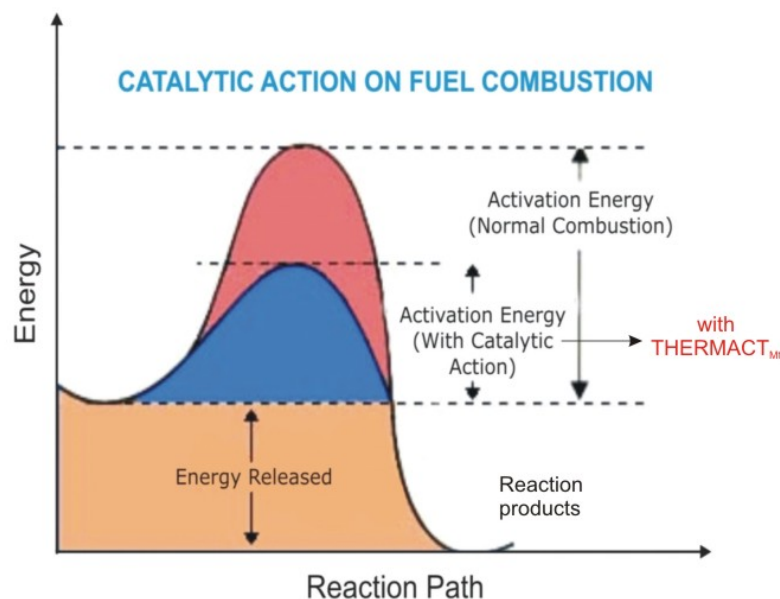


Figura 8. Efeito do catalisador na energia de ativação.

3.1 Benefícios da Utilização do Thermact MT

- Redução do tempo necessário para atingir a temperatura máxima de coqueificação da massa de carvão;
- redução do tempo total de coqueificação da massa de carvão no interior do forno, sem afetar a qualidade do coque;
- geração adicional de calor, resultando em um melhor perfil de temperatura;
- possível melhora nos valores de D.I. e CRI do coque produzido; e
- possível redução no teor final de enxofre no coque.

4 APLICAÇÕES DO THERMACT MT NA SIDERURGIA

Foram feitos diversos experimentos Na Índia, Brasil e Colômbia com o Thermact MT em vários tipos de fornos e os resultados foram bastante positivos.

Na sua aplicação o catalisador Thermact MT é adicionado ao carvão mineral de forma homogênea ou em camadas. Para essa dosagem fazemos uso de um dosador por rosca ou vibração (Figura 9).

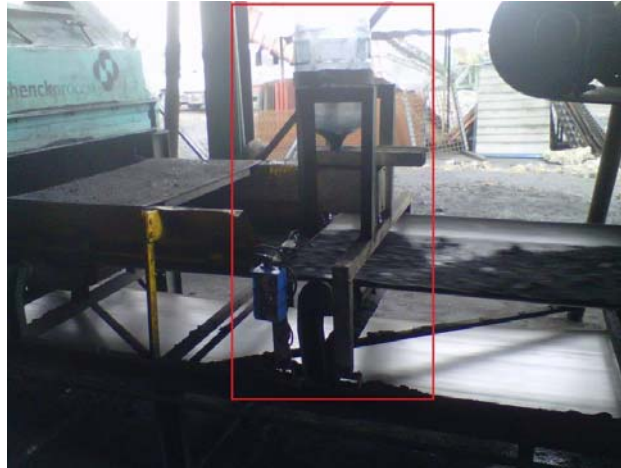


Figura 9. Dosador por vibração na mistura do carvão (Colômbia).

Uma vez no forno, ao ser aquecido a 525°C ele sublima, e na forma gasosa penetra na cadeia molecular do carvão. Devido as suas propriedades o catalisador atuará na umidade inerente do carvão ou mistura fazendo com que as moléculas de hidrogênio da água reajam diretamente com os átomos de carbono, produzindo o metano (CH₄) e liberando o oxigênio nascente trazendo os benefícios acima citados

4.1 Exemplos de Aplicação do Catalisador na Mistura de Carvão Utilizada na Produção de Coque em Coquerias do Tipo Stamp Charging Forno Horizontal

4.1.1 Coqueria Hoogly Met Coke & Power Co. (Tata Steel)

O Thermact MT é utilizado na Tata Steel na Índia na empresa Hooghly Met Coke & Power Co. Ltd, localizada em Haldia no oeste de Bengala, com o objetivo de reduzir o tempo total de coqueificação. Essa empresa tem capacidade de produzir anualmente 1,6 milhões de toneladas de coque metalúrgico com aproveitamento térmico para a geração de 120 MW.

A dosagem do Thermact MT na mistura de carvão é feita na proporção de 1 kg de Thermact MT para 7.000 kg de mistura de carvão, ou seja, 1 kg : 7000 kg. Como o peso de carvão de cada forno é de 48 t., sendo adicionado 7 kg de Thermact MT, distribuído em 3 camadas, adição essa, feita durante o carregamento do forno. A Figura 10 mostra as três camadas do Thermact MT no interior da carga da mistura de carvão.

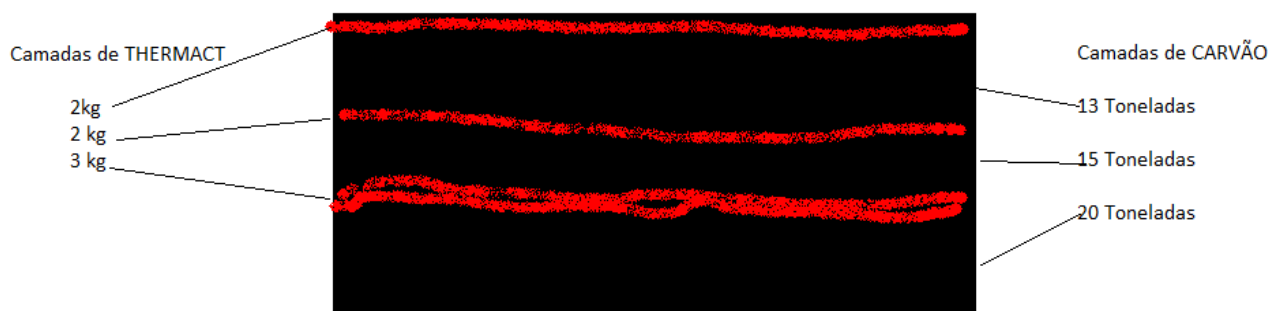


Figura 10. Camadas do catalisador no interior do forno da coqueria.

4.1.1.1 Resultados obtidos

A adição do catalisador nas misturas de carvões praticadas proporcionou uma redução no tempo total de coqueificação em torno de 10%, a Tabela 1 mostra os resultados obtidos.

Tabela 1. Resultados obtidos no processo de coqueificação da Hooghly Met Coke & Power Co.

Bateria No.	Tempo	Temperatura	Sucção Media	Temperatura Tope antes remover	Tempo para atingir 1250 C	Sucção Media		
						PS	QS	
1	Pre	86.44	917.53	-1.01	1090.67	29.73	-10.84	-10.46
1	Post	76.84	973.31	-1.88	1177.85	24.49	-11.04	-11.26
Reduction		9.60			5.24			
2	Pre	86.65	934.79	-2.43	1123.54	22.37	-11.06	-10.42
2	Post	77.05	966.99	-2.76	1152.64	19.08	-11.64	-10.39
Reduction		9.60			3.28			
3	Pre	87.06	896.68	-2.72	1090.47	18.71	-10.35	-8.66
3	Post	76.97	957.69	-2.34	1164.69	16.89	-9.68	-8.78
Reduction		10.09			1.82			
4	Pre	86.98	905.10	-2.65	1111.70	20.51	-10.88	-10.67
4	Post	76.97	963.02	-1.98	1163.72	20.07	-10.50	-10.19
Reduction		10.01			0.44			
5	Pre	86.54	880.38	-1.33	1077.31	22.23	-10.22	-9.39
5	Post	76.77	975.86	-0.22	1208.71	23.45	-7.53	-5.72
Reduction		9.78			-7.22			
6	Pre	86.59	868.03	-2.52	1070.38	23.99	-12.38	-10.36
6	Post	77.11	965.15	-0.87	1188.90	26.52	-8.31	-6.71
Reduction		9.47			-2.53			
7	Pre	86.60	918.66	-2.76	1071.72	20.24	-9.95	-12.25
7	Post	76.68	953.34	-2.67	1154.96	20.39	-10.00	-11.62
Reduction		9.92			-0.16			
8	Pre	86.68	884.37	-2.59	1047.83	21.87	-12.54	-11.76
8	Post	76.72	951.38	-1.88	1136.07	23.13	-11.73	-11.52
Reduction		9.96			-1.26			

4.1.2 Coquerias: Pride Coke Pvt Ltd – Assam JSW Steel Ltd, Tamil Naidu (India)

Os testes realizados nessas coquerias indicaram uma redução significativa no tempo de coqueificação, conforme podemos observar na Tabela 2.

Tabela 2. resultados obtidos com o uso do Thermaact MT nas coquerias Stamp charging na Índia

Coqueria	País	Condições	Número de ciclos/forno	Tempo de coqueificação (h)	Redução obtida (h)
Pride Coke Pvt Ltd-Assam	India	Sem Thermaact	3	51.13	6
		Com Thermaact	5	44.42	
JSW Steel Ltd, Tamil Nadu	India	Com Thermaact	55		3
			70		3

4.1.2.1 Resultados obtidos

Os resultados obtidos nas duas coquearias na Índia foram satisfatórios, na Pride Coke houve uma redução de 6 horas no tempo de coqueificação, com a aplicação do thermact na proporção de 1kg para 7.000 kg de carvão. Na usina de JSW Stell, o resultado também foi positivo, pois houve a redução de 3 horas no tempo de coqueificação. A dosagem do Thermact também foi mantida na proporção de 1kg para 7.000 kg de carvão.

4.2 Coquearia de Fornos do Tipo Colmeia e Soleira

A aplicação do Thermact MT em misturas de carvões utilizadas na produção de coque em fornos colméia e soleira foi feita na Colômbia. A proporção utilizada nos testes realizados foi de 1kg de Thermact MT para 4.000 kg de mistura de carvão. As Figuras 11 e 12 mostram os gráficos comparativos da evolução do D.I. e matéria volátil do coque produzido nos fornos Colmeia.

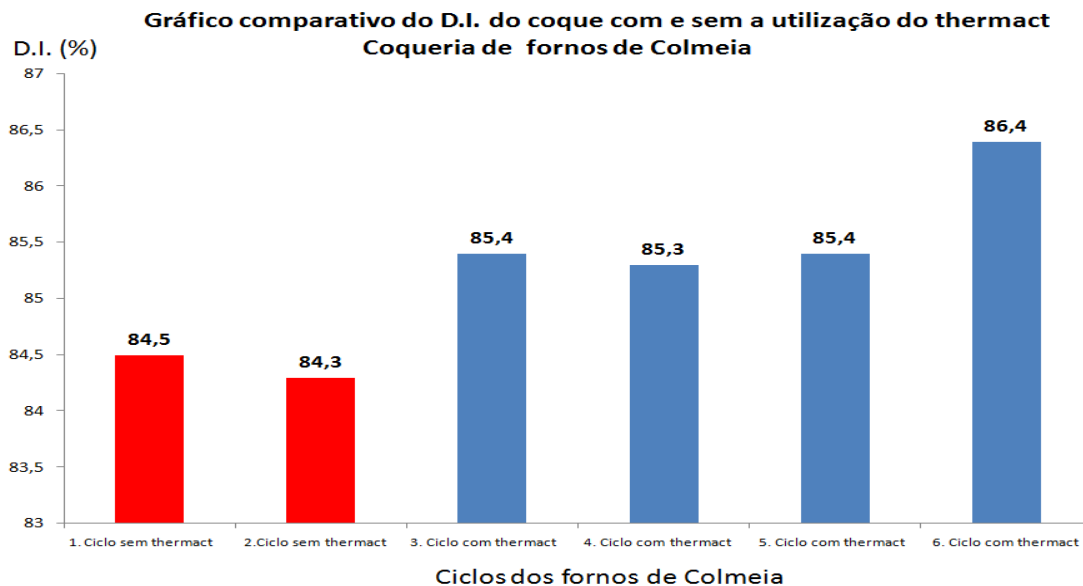


Figura 11. Mostra o comparativo do D.I. do coque com e sem a aplicação do Thermact.

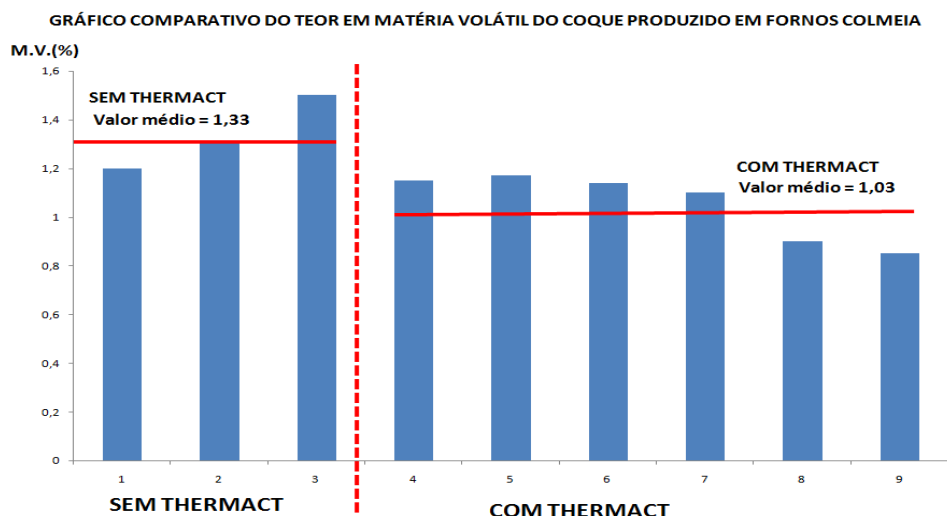


Figura 12. Mostra o gráfico comparativo do teor em matéria volátil do coque produzido em fornos colméia sem e com a adição de Thermact.

As Figuras 13a e 13b mostram as fotografias dos fornos de colméia e soleira.



Figura 13. (a) Forno de soleira; e (b) Fornos do tipo Colméia.

4.2.1 Resultados obtidos

É possível verificar que houve a elevação do D.I. do coque de 84,4% para 86,4% com a aplicação do Thermact MT, e o teor em matéria volátil do coque reduziu de 1,33% para 1,03%, justificando a forte atuação desse catalisador no processo de coqueificação.

4.3 Coqueria de Fornos Verticais do Tipo Recovery

O Thermact MT foi aplicado na mistura de carvões utilizadas em fornos verticais da coqueria produzida pela Dr. C. Otto no Brasil.

O teste consistiu na utilização de 1kg de Thermact MT para 4.000 kg de mistura de carvão. O catalisador foi adicionado diretamente na correia transportadora contendo a mistura de carvão. A adição foi feita através de alimentador com uma balança vibratória posicionada sobre a correia transportadora. Não houve necessidade de investimentos para a montagem do sistema de dosagem do catalisador. A Figura 14 mostra o dispositivo montado para a dosagem do catalisador na mistura de carvão.



Figura 14. dispositivo de dosagem do catalisador Thermact MT na mistura de carvão.

Os testes foram realizados em 10 fornos de 4.5 metros de altura e em 5 ciclos de coqueificação. Foram monitorados os tempos de coqueificação e avaliado a qualidade do coque produzido e comparado com a qualidade do coque sem a utilização do Thermact MT. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos durante o teste.

Tabela 3. Comparativo da qualidade do coque sem e com a utilização do catalisador Thermact MT

HISTÓRICO DO D.I. DO COQUE AMOSTRADO NA RAMPA N.2			81,8										
			81,5										
			81,8										
			82										
VALOR MÉDIO			81,78										
AMOSTRAS	Nº FORNO	Rampa	DI	TM	CRI %	MV	CZ	CF	S %	Na ₂ O	K ₂ O	Zn	
COQUE S/MISTURA CARVÃO THERMACH	29		82,0		22,3				0,59				
COQUE C/MISTURA CARVÃO THERMACH	54	2	83,1	57,0	24,3	0,45	11,26	88,29	0,56	0,031	0,086	0,002	
COQUE C/MISTURA CARVÃO THERMACH	69	2	82,3	61,4	21,5	0,56	11,24	88,19	0,56	0,031	0,081	0,001	
COQUE C/MISTURA CARVÃO THERMACH	44	2	83,1	62,0	23,8	0,27	11,65	88,08	0,56	0,033	0,097	0,001	
COQUE C/MISTURA CARVÃO THERMACH	39	2	82,9	52,5	23,6	0,69	11,11	88,20	0,57	0,034	0,091	0,001	
COQUE C/MISTURA CARVÃO THERMACH	29	2	82,6	62,0		0,76	12,03	87,22	0,54				
COQUE C/MISTURA CARVÃO THERMACH													
VALOR MÉDIO			82,8	58,98	23,3	0,546	11,46	88,00	0,558	0,032	0,089	0,001	

4.4 Resultados Obtidos

No período do teste foi observado que houve a redução no tempo total de coqueificação, de 2 h. o equivalente a 11,7%, porém o objetivo da empresa em que foi feito o teste, não era o aumento da produção de coque e sim era a melhora na qualidade do coque produzido.

O impacto na qualidade do coque produzido no período do teste com a aplicação do Thermact MT foi positivo, pois houve um aumento no D.I. do coque amostrado na rampa em 1,0%, como também houve uma redução no teor de enxofre do coque de 0,04%.

5 CONCLUSÕES

O catalisador Thermact adicionado a mistura de carvão no processo de produção de coque em fornos do tipo stamping charging, colméia, soleira e vertical para a redução do tempo de coqueificação ou para a melhora na qualidade do coque foi eficiente, visto que foram obtidos os seguintes resultados:

- Coqueria com fornos horizontais do tipo Stampingcharging;
 - Reduziu o tempo de coqueificação em até 10%.
- Coqueria com fornos do tipo colméia e soleira.
 - Reduziu o tempo de coqueificação em até 10%;
 - Aumentou o D.I. do coque em até 2,0%;
 - Reduziu a matéria volátil do coque em 0,30%
- Coqueria com fornos verticais do tipo Recovery.
 - Reduziu o tempo de coqueificação em 2 h.;
 - Aumentou o D.I. do coque em 1,0%;
 - Reduziu o teor de enxofre em 0,03%.

REFERÊNCIAS

- 1 Kroto, H. W.: Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R. E., Nature, 318 (14), 161-163, 1985;
- 2 Romeu C. Rocha-Filho; Os Fullerenos e sua espantosa geometria molecular; QUÍMICA NOVA NA ESCOLA N° 4, NOVEMBRO 1996
- 3 H. W. Kroto, J.R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Samlley (1985). "C60: Buckminsterfullerene". Nature 318: 162 – 163.