

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Yovanna Gisela Palomares Yallico

**Reatividade Comparativa de Coque, Carvão mineral,
Carvão Vegetal e Coque Verde de Petróleo**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC – Rio como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof^o. Jose Carlos D'Abreu

Rio de Janeiro
Setembro de 2011



Yovanna Gisela Palomares Yallico

**Reatividade Comparativa de Coque, Carvão Mineral,
Carvão Vegetal e Coque Verde de Petróleo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC - Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profº. Jose Carlo D'Abreu
Orientador e presidente
PUC - Rio

Profº. Francisco Jose Moura
Departamento de Engenharia de Materiais- PUC - Rio

Profº. Helio Marques Kolher
Samarco Mineração, SAMARCO - Brasil

Profº. José Eugênio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC - Rio

Rio de Janeiro, 9 de Setembro de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Yovanna Gisela Palomares Yallico

Bachiller em Engenharia Metalúrgica pela Universidad Nacional de Ingeniería em Perú.

Ficha Catalográfica

Palomares Yallico, Yovanna Gisela

Reatividade comparativa de coque, carvão mineral, carvão vegetal, e coque verde de petróleo / Yovanna Gisela Palomares Yallico; orientador: José Carlos D'Abreu. – 2011.

108 f.: il. (color.); 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2011.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Reatividade. 3. Carvão. 4. Coque. 5. Carvão vegetal. I. D'Abreu, José Carlos. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho a meus avós Felícia e Fortunato

Agradecimentos

Por toda a vida agradeço a Deus por eu ser feliz, saudável e ter uma família e amigos verdadeiros.

Aos professores Jose Carlos D'Abreu, Helio Marques Kohler, pela orientação e apoio para a realização deste trabalho, verdadeiros conselheiros para minha vida profissional e pessoal

A minha mãe, Lidia, e meu pai, Jesus, sempre me motivando e com seus apoios para que buscasse atingir meu sonhos, pelo apoio constante, carinho e preocupação.

A meu amigo Raimundo Nonato, pela ajuda nas práticas laboratoriais e por sua paciência na aprendizagem do português.

Ao grupo de trabalho de pesquisa em Siderurgia, pelo suporte nas horas que precisei e por oferecer também seus conhecimentos.

Ao CNPq e À PUC - Rio, pelo apoio concedido para a realização desta Dissertação.

A todos os professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos.

Resumo

Palomares Yallico, Yovanna Gisela; D'Abreu, Jose Carlos; **Reatividade comparativa de coque, carvão mineral, carvão vegetal e coque verde de petróleo.** Rio de Janeiro, 2011. 108 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A Indústria siderúrgica, visando contribuir com a minimização das emissões de CO₂, têm promovido o estudo de vários materiais carbonosos, um deles sendo a alternativa relacionada à utilização do carvão vegetal como fonte renovável. O objetivo principal desse trabalho foi medir, em escala de laboratório, a reatividade ao CO₂ dos materiais carbonosos, em particular o uso do carvão vegetal em comparação com o mineral, o coque metalúrgico e o coque verde de petróleo, utilizando para tal o método de perda de peso (ASTM D5341-99). O processo se realizou usando briquetes de cada material, previamente cominuído a um tamanho de partícula menor que 125 µm, levados a um forno tubular a uma temperatura de trabalho de 1100 °C, com injeção de N₂ para manter uma atmosfera inerte apenas no início e no final dos ensaios, sob um fluxo de 0,6 NI/min, visando as etapas de aquecimento e resfriamento. Utilizando como agente oxidante o CO₂ durante 2h, com um fluxo de 0,9 NI/min, todos os tipos de briquetes foram tratados na temperatura do ensaio (1100°C). Os resultados obtidos mostraram que o carvão vegetal foi o que apresentou maior reatividade e o coque verde de petróleo a menor, entre todos os materiais ensaiados, tanto para os briquetes não desvolatilizados como desvolatilizados. Quanto ao carvão mineral e o coque, eles situaram suas reatividades intermediariamente, ficando o carvão mineral com maiores valores de reatividade do que o coque, tanto no estado desvolatilizado como no não desvolatilizado.

Palavras-chave

Reatividade; Carvão Mineral; Coque; Carvão Vegetal; Coque Verde de Petróleo.

Abstract

Palomares Yallico, Yovanna Gisela; D'Abreu, José Carlos (Advisor); **Comparative Reactivity of Coke, Coal, Charcoal and Green Petroleum Coke**. Rio de Janeiro, 2011.108p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The steel industry contributes to the minimization of emissions of CO₂ promoting the study of carbonaceous materials, one of them being the charcoal, a renewable source. The main objective of this study was to measure, in a laboratory scale, selected carbonaceous materials reactivity for CO₂. To perform it, charcoal was elected to be compared with coal, metallurgical coke and green petroleum coke (pet coke). The quantitative results were obtained by the method of weight loss (ASTM D5341-99). The procedure was carried out using briquettes of each material, previously grinded to a particle size smaller than 125 µm, and fed to a tubular furnace at a temperature of 1100°C, using a N₂ injection, with a stream of 0.6 NI/min, to insure an inert atmosphere only during heating and cooling steps of the experiments. To perform the reactivity tests, CO₂ was used as the species to react with the C element present at the samples composition. The tests took 2 hours, with a CO₂ flow rate of 0.9 NI/min, in a temperature of 1100°C According to the results obtained, it was found that the charcoal has the higher reactivity and the green petroleum coke the less reactive. For the metallurgical coke and coal, their reactivities were intermediary between charcoal and green pet coke, being coal more reactive than coke for both, volatilized and non-volatilized samples.

Keywords

Reactivity; Coal; Coke; Charcoal; Green Petroleum coke.

Sumário

1. Introdução	15
1.1. Alto-Forno	16
1.1.1. Características principais de cada zona interna do Alto Forno	17
1.1.1.1. Zona Granular	17
1.1.1.2. Zona Coesiva ou Zona de Amolecimento e Fusão (1000 a 1450°C)	18
1.1.1.3. Zona de Gotejamento (1400°C a 1800°C)	20
1.1.1.4. Zona de Combustão (2000°C)	21
1.1.1.5. Zona do Cadinho	22
1.1.2. Reações internas no Alto Forno	22
1.1.3. Importância da Reação de Boudouard no alto forno	23
1.1.3.1. Efeito da Pressão sobre a Reação de Boudouard	25
1.1.3.2. Cinética da reação de Boudouard	26
1.1.3.3. Diagrama de Chaudron na redução de óxidos de Ferro e a Reação de Boudouard.	27
2. Objetivos	31
2.1. Objetivo geral	31
2.2. Objetivos específicos	31
3. Revisão Bibliográfica	32
3.1. Reatividade	32
3.1.1. Definição de Reatividade	32
3.1.2. Fatores que influenciam a Reação de Boudouard	33
3.1.3. Reatividade de Carvão em Redução Direta	38
3.1.4. Determinação da Função de perda de Massa por reação	40
3.1.5. Cálculo da Reatividade Específica	42
3.2. Carvão Mineral	45
3.2.1. Definição	45
3.2.2. Origem e Formação	46
3.2.2.1. Carbonificação	46
3.2.3. Eras e Períodos na Formação do Carvão	48
3.2.4. Classificação do carvão	49

3.2.5. Caracterização de carvão para a Fabricação de Coque de Alto Forno.	51
3.2.5.1. Análises Imediatas:	51
3.3. Carvão Vegetal	54
3.3.1. Introdução na Siderurgia	54
3.3.2. Matéria Prima para o Carvão Vegetal	56
3.3.2.1. Madeira Nativa	56
3.3.2.2. Madeira de Reflorestamento	56
3.3.3. Fabricação de Carvão Vegetal	57
3.3.3.1. Pirólise	57
3.3.3.2. Carbonização	57
3.3.4. Produtos obtidos na pirólise lenta ou carbonização controlada	59
3.3.5. Caracterização de Carvão Vegetal.	62
3.3.5.1. Porosidade	62
3.3.5.2. Composição Química	63
3.3.5.3. Densidade Aparente	63
3.3.5.4. Umidade	63
3.3.5.5. Resistência mecânica	64
3.3.5.6. Granulometria	64
3.3.5.7. Carbono fixo	65
3.3.5.8. Materiais Voláteis	65
3.3.5.9. Cinzas	65
3.3.5.10. Reatividade	65
3.4. Coque Metalúrgico	68
3.4.1. Definição	68
3.4.2. O coque no Alto Forno	68
3.4.3. Controle da qualidade do coque metalúrgico	69
3.4.3.1. Propriedades físicas	70
3.4.3.2. Propriedades químicas	72
3.4.4. Coqueificação	73
3.4.5. Novas tendências no controle da qualidade do coque, reatividade	73
3.4.5.1. Reatividade	73
3.5. Coque Verde de Petróleo	74
3.5.1. Definição	74
3.5.2. Processo de obtenção de Coque verde de Petróleo	76
3.5.3. Produção de coque verde de petróleo.	77
3.5.4. Aplicações	79
3.5.4.1. Como Redutor Metalúrgico	79

3.5.4.2. Como Combustível Sólido	80
3.5.4.3. Outras aplicações na Indústria Siderúrgica:	80
4. Desenvolvimento Experimental	82
4.1. Materiais e Equipamentos	82
4.1.1. Caracterização dos Materiais Utilizados	82
4.1.1.1. Coque Verde de Petróleo.	82
4.1.1.2. Coque Verde de Petróleo.	82
4.1.1.3. Carvão Vegetal	83
4.1.1.4. Carvão Mineral	83
4.1.1.5. Outros Materiais	84
4.1.2. Equipamentos e Aparelhos Usados	84
4.1.3. Preparação das Amostras	84
4.1.3.1. Material não desvolatilizado	87
4.1.3.2. Material Desvolatilizado	91
5. Resultados e Discussões	92
5.1. Resultados na realização dos briquetes	92
5.2. Resultados para as amostras não desvolatizadas	93
5.3. Resultados com as amostras desvolatizadas	95
5.4. Resultado de Reatividade das amostras não desvolatizadas	96
5.5. Resultado de Reatividade das amostras desvolatizadas	97
5.6. Comparação de Reatividade de amostras não desvolatizadas e desvolatizadas.	97
6. Conclusões	99
7. Referências bibliográficas	100
8. Apêndice	105

Lista de figuras

Figura 1 - Zonas de Alto-Forno, b) atmosfera gasosa na redução do minério de ferro de um alto-forno. (Fonte: MOURÃO, M. 2007)	16
Figura 2 - Escoamento (a) situação ideal para passagem gasosa; (b) Situação não ideal para passagem gasosa devido ao acúmulo de finos (Fonte: Arcelor Mittal Tubarão).	18
Figura 3 - Formação da estrutura da camada coesiva do alto forno (Fonte: PIMENTEL, F. et al. 2007).	19
Figura 4 - Esquema da distribuição de carga da Zona de amolecimento e fusão (zona coesiva) em um alto forno (PIMENTEL, F. et al. 2007).	20
Figura 5 - Esquema de uma seção vertical a uma ventaneira de alto forno.	22
Figura 6 - Disposição das cargas no interior do alto-forno (Fonte: Adaptado de ARAÚJO, L. 2008)	23
Figura 7 - Sistema C-O, Curva de Boudouard (Fonte: PIMENTEL, F.et.al (2007).	24
Figura 8 - Diagrama de Equilíbrio Fe-C-O indicando a composição dos gases. (Fonte: CAMPOS,V. 1984)	25
Figura 9 - Efeito da variação na pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard	26
Figura 10 - Diagrama de Chaudron (Oxi-redução)	28
Figura 11 - Leito de Coque (SHIFINO, 1977)	43
Figura 12 - Representação esquemática das macromoléculas do carvão ((SHUMANN, W.1985)	46
Figura 13 - Processo da carbonificação (Fonte: Uma publicação por World coal Institute, 2007)	47
Figura 14 - Eras e períodos geológicos: "possibilidade de formação de carvão ao longo de diferentes eras e períodos" (ULHOA, 1999)	49
Figura 15 - Tipos de carvões e principais usos (Fonte: Agencia Nacional de Energia Elétrica, ANEEL).	50
Figura 16 - Tipos e usos do carvão mineral (Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, EPE)	50

Figura 17 - Exemplo típico de emissões específicas de CO ₂ , O ₂ e SO ₂ , para a produção integrada de ferro gusa com carbono não renovável fóssil, kg/ t _{ferro gusa} (Fonte: Oliveira, L. 2010)	54
Figura 18 - Balanço de CO ₂ e CO ₂ a produção de ferro gusa via uso de biomassa renovável, kg/t _{de ferro gusa} (Fonte: Oliveira, L. 2010).	55
Figura 19 - Fluxograma de emissão de gases de produção de aço líquido pela rota de coque e carvão vegetal. (Fonte: FERREIRA, O. 2000)	56
Figura 20 - Análise termogravimétrica da Madeira e seus componentes (BRAGA, R. 1992)	59
Figura 21 - Esquema do fluxo de produção e aplicação do coque verde de petróleo	75
Figura 22 - Fluxograma simplificado de unidade de destilação	77
Figura 23 - Principais utilizações e correspondentes qualidades de coque verde petróleo.	79
Figura 24 - Rotap, (Fonte DEMa- PUC-Rio)	85
Figura 25 - Moinho de Porcelana, (Fonte DEMa - PUC-Rio)	85
Figura 26 - Gral de Porcelana, (Fonte DEMa- PUC-Rio)	86
Figura 27 - Matriz de (Fonte DEMa- PUC-Rio)	86
Figura 28 - Realização dos briquetes: (a) Entrada do molde menor; (b) Colocar a amostra; (c) Colocar o molde maior; (d) Pressionar o molde; (e) Pressão a 1000kgf; (f) briquetes cilíndricas feitas.	86
Figura 29 - Forno Tubular (Esquerda); Amostras de coque verde de petróleo colocada ao início no forno tubular (Direita)	87
Figura 30 - Figura Coque verde de petróleo depois da saída do forno	87
Figura 31 - Forno Tubular (Esquerda); Amostras de carvão mineral colocada ao início no forno tubular (Direita).	88
Figura 32 - Carvão mineral depois da saída do forno	88
Figura 33 - Forno Tubular (Esquerda); Amostras de carvão vegetal colocada ao início no forno tubular (Direita).	89
Figura 34 - Carvão vegetal depois da saída do forno	89
Figura 35 - Forno Tubular (Esquerda); Amostras de coque metalúrgico colocada ao início no forno tubular (Direita).	90
Figura 36 - Coque Metalúrgico depois da saída do forno.	90
Figura 37 - Esquema comparativo das amostras ensaiadas de Reatividade	98

Lista de tabelas

Tabela 1 -Variação das propriedades físicas e metalúrgicas do carvão de acordo com o grau de carbonização.(COSTA,M.2002)	48
Tabela 2 -Composição Química dos combustíveis Fósseis Sólidos. (ROBERTO,F. 2001)	51
Tabela 3 -Principais Componentes da Cinza %, Fonte: BRIGDA, 1995)	53
Tabela 4 -Produtos de carbonização (Fonte: PIMENTA, A. 2002)	60
Tabela 5 -Análise Química Imediata do Carvão Vegetal e Rendimento em Carbono Fixo (Fonte CETEC)	62
Tabela 6 -Influencia da temperatura de carbonificação nas propriedades químicas e física do carvão vegeta, (Fonte: Adaptado por Oliveira,et al.1982)	62
Tabela 7 -Composição elementar do carvão vegetal e rendimento em relação à madeira seca em função da temperatura de carbonização (Fonte: Adaptado por Bergstrom, 1978)	63
Tabela 8 -Influencia da temperatura de carbonização sobre o limite de resistência à compressão (Fonte: Pelatorio de projeto CETEC,1978)	64
Tabela 9 -Influência da temperatura de carbonização sobre a reatividade do carvão (Fonte: CETEC)	67
Tabela 10 -Carvões Coqueificaveis	68
Tabela 11 -Requisitos físicos e químicos de carvão metalúrgico (ABNT)	70
Tabela 12 -Analise imediata do Coque Verde de Petróleo	75
Tabela 13 -Analise imediata do Coque Verde de Petróleo	75
Tabela 14 - Características gerais do CVP da Petrobras.	78
Tabela 15 - Aplicações de Coque verde de Petróleo	81
Tabela 16 -Analise Imediata de coque verde de petróleo	82
Tabela 17 -Analise Imediata de Coque Metalúrgico	83
Tabela 18 -Analise Imediata de carvão vegetal	83
Tabela 19 - Analise Imediata do Carvão Mineral	83
Tabela 20 - Parâmetros de ensaio com Coque Verde de Petróleo	88
Tabela 21 - Parâmetros de ensaio com Carvão Mineral	89
Tabela 22 -Parâmetros de ensaio com Carvão Vegetal	90

Tabela 23- Parâmetros de ensaio com Coque Metalúrgico	91
Tabela 24- Porcentagem de Finos das amostras	92
Tabela 25- Comportamento dos materiais na pressão de 1000kgf	92
Tabela 26- Comportamento dos materiais com um incremento de ligante e água de 2% com uma pressão de 1000kgf	92
Tabela 27- Comportamento dos materiais com um incremento de ligante e água de 2%, com uma pressão de 1000kgf	93
Tabela 28- Quantidade empregada no teste.	93
Tabela 29- Condições de trabalho e resultados feitos para a amostra não desvolatilizada de Coque Metalúrgico.	94
Tabela 30- Condições de trabalho e resultados feitos para a amostra não desvolatilizada de Carvão Mineral	94
Tabela 31- Condições de trabalho e resultados feitos para a amostra não desvolatilizadas de Carvão Vegetal.	94
Tabela 32- Material volátil dos materiais ensaiados	95
Tabela 33- Condições de trabalho e resultados feitos para amostra desvolatilizada de coque verde de petróleo	95
Tabela 34- Condições de trabalho e resultados feitos para amostra desvolatilizada de coque metalúrgico	95
Tabela 35- Condições de trabalho e resultados feitos para amostra desvolatilizada de carvão mineral	96
Tabela 36- Condições de trabalho e resultados feitos para amostra desvolatilizada de carvão vegetal	96
Tabela 37- Reatividade das amostras não desvolatilizadas	96
Tabela 38- Reatividade das amostras desvolatilizadas	97
Tabela 39- Comparação de reatividade para cada material	97