

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 |