

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Reatividade

3.1.1. Definição de Reatividade

A reatividade é uma propriedade cinética dos carvões e coque. São normalmente classificadas em oxireatividade (nas reações de combustão com ar e CO_2); carboreatividade (nas reações com CO_2 – Boudouard); hidroreatividade (reação com H_2O); e tioreatividade (nas reações com o S). Do ponto de vista metalúrgico quando se fala em reatividade confunde-se com a carboreatividade. Ela depende principalmente da estrutura, da mineralogia, da porosidade e a granulometria dos carvões e coques. O carvão vegetal por apresentar uma estrutura bem porosa e, portanto, com alta superfície específica, é o que tem maior reatividade em relação ao carvão mineral e ao coque. Os ensaios também são padronizados (MOURÃO, M. 2007).

Segundo MASUDA, H. (1967), a reatividade de um combustível sólido entende-se como a velocidade de reação do mesmo com um agente de gaseificação adicionado em condições controladas de temperatura e pressão. A reatividade depende de variáveis de estado e de catalisadores (WENZEL, W. 1971 e FRANKE, F.1970) os catalisadores podem ser externos ou internos. Catalisadores externos são substâncias que adicionadas ao sistema são capazes de alterar a velocidades da reação e conseqüentemente a reatividade. Os catalisadores internos são substâncias já existentes na amostra e que afetam sua reatividade. Devido a existência de catalisadores internos é que ocorrem variações na reatividade de carvões de origens diferentes, a reatividade é determinada mediante uma gaseificação quase isotérmica em leito fixo de coque ou carvão desgaseificação, com dióxido de carbono. Prefere-se o CO_2 como agente de desgaseificação.

ção por ser de manuseio mais fácil que a água, possibilitando um controle melhor da temperatura (MASUDA, H.1967).

3.1.2.

Fatores que influenciam a Reação de Boudouard

Os principais fatores que afetam a cinética da reação de Boudouard são os seguintes:

Os fatores inerentes ao combustível podem ser divididos em propriedades físicas e químicas. Nas propriedades físicas podemos citar porosidade, permeabilidade de propriedades superficiais (razão volume – superfície do grão, orientação cristalográfica, área de superfície ativa), dureza e condutividade. Nas propriedades químicas situam-se teor de voláteis, proporções relativas de variedade de carbono, teor de cinza, impurezas adicionadas e “rank” (grau de carbonificação do carvão). Como fatores de ordem experimental encontra-se: preparação do semicoque (velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de desgaseificação), velocidade de aquecimento da reação de gaseificação, temperatura de gaseificação e pressão parcial do CO_2 .

A seguir alguns fatores de maior importância.

1) Tipo de carvão;

O carbono elementar ocorre duas modificações cristalinas, o diamante e o grafite. O diamante é cúbico, formando cristais transparentes e incolores quando puros e extremamente duros. O grafite, que é hexagonal (grafite alfa) ou romboédrico (grafite beta), apresenta-se como uma massa cinzenta, opaca, escamosa, mole. No diamante, os átomos de carbono fazem uso de orbitais híbridos sp^3 , enquanto que na estrutura do grafite os átomos de carbono fazem uso de orbitais híbridos sp^2 .

Sob a designação de carbonos “*amorfo*” são conhecidos diferentes formas de carbono, com coloração preta, obtidos por meio da decomposição térmica, em condições adequadas, de materiais ricos em carbono. Os carbonos “*amorfo*” incluem o negro de fumo, o coque, o carvão de retorta, o carvão vegetal e outros. A maior parte de carbonos “*amorfo*” dá diagramas de difração de raio-X semelhante aos do grafite, mas as linhas, muito difusas, indicam a presença de cristais de muito tamanho.

As diferentes formas de carbono apresentam comportamentos distintos frente às reações químicas. O carbono amorfo é facilmente oxidado, enquanto

que o grafítico não o é. As propriedades dos carbonos “amorfo” aproximam-se continuamente às do grafite ordinário à medida que aumenta o tamanho dos cristais.

O coque e semicoque são considerados por muitos como uma mistura do carbono grafítico e amorfo, sendo que a carboxi-reatividade é inversamente proporcional ao seu teor de grafite. A temperaturas entre 1000 e 1500°C, o carbono amorfo pode transformar-se lentamente em grafítico, porém, sob efeito de catalisadores (que podem ser as próprias cinzas), a grafitização pode ocorrer em temperaturas mais baixas, aproximadamente 800°C.

2) Porosidade

Segundo trabalhos de diversos autores (GUÉRIN, H. 1945), avalia-se a porosidade como volume de poros contidos na unidade de volume do semicoque expresso pela fórmula:

$$P = 100. \frac{(d_r - d_a)}{d_r}$$

sendo : d_r = densidade real e, d_a = densidade aparente.

Experimentos (GUÉRIN, H. 1945), para coques, preparados de carvões de uma jazida, mostraram que a reatividade e porosidade apresentam relação positiva.

O papel que desempenha a porosidade na reatividade é devido ao fato de que esta depender do contato CO_2 e superfície; quanto mais poroso for o semicoque, maior a superfície de contacto. Esta condição é necessária, má não suficiente, porque ocorre a possibilidade de o semicoque se encontrar grafitizado.

3) Permeabilidade

É definida como a aptidão que possui o combustível de se deixar atravessar pelo gás. Assim, espera-se uma relação direta entre permeabilidade e reatividade.

4) Propriedades Superficiais

Os principais fatores que afetam a cinética da reação de Boudouard são os seguintes:

Os fatores inerentes ao combustível podem ser divididos em propriedades físicas e químicas. Nas propriedades físicas podemos citar porosidade, permeabilidade de propriedades superficiais (razão volume – superfície do grão, orientação cristalográfica, área de superfície ativa), dureza e condutividade. Nas propriedades químicas situam-se teor de voláteis, proporções relativas de variedade de carbono, teor de cinza, impurezas adicionadas e “rank” (grau de carbonifica-

ção do carvão). Como fatores de ordem experimental encontra-se: preparação do semicoque (velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de desgaseificação), velocidade de aquecimento da reação de gaseificação, temperatura de gaseificação e pressão parcial do CO_2 , a temperatura ordinária e as variações de carboreatividade a 500°C e 1000°C , revelam que há um paralelismo entre o poder absorvente e a carboxireatividade.

Segundo SOLEDADE, L.(1976) em seus trabalhos, verificaram que o "rank" do carvão estabelece a estrutura do poro desenvolvido no semi coque. Em princípio, para ter-se maiores velocidades de gaseificação é desejado que o semi-coque tenha uma grande área ativa localizada em pequenos poros. Além disso, é também muito importante que esses micro-poros estejam adequadamente conectados para que o gás reagente se difunda rapidamente para a área interna e sítios ativos.

5) Teor de Materiais Voláteis

Mantendo-se constante o tratamento térmico, acha-se uma relação direta entre teor de voláteis e reatividade. Sob aquecimento, ocorre perda de matéria volátil, criando novas áreas de superfície. Entretanto deve-se lembrar que o carvão apresenta uma estrutura extremamente complexa. Um possível modelo (SOLEDADE, L.1976) para a estrutura do carvão, apresenta camadas aromáticas e hidro-aromáticas, unidas por ligações cruzadas através do enxofre, metilanas e etc. O aquecimento destrói as ligações cruzadas permitindo as unidades aromáticas alinharem-se, conduzindo a um decréscimo na área de superfície. Pelo fato dos carvões de baixo teor de voláteis apresentarem-se menos reativos que os de alto teor de voláteis, é de se pensar que, em tratamentos térmicos constantes, a área de superfície criada pela retirada dos voláteis seja maior que o decréscimo de área ocorrido pelo alinhamento das camadas aromáticas.

6) Teor de Cinza e composição da Mesma.

O papel das cinzas na reatividade é de relevante importância, devido as diversas maneiras pelas quais as mesmas podem atuar: como material inerte, como inibidor, como catalisador da grafitação e como catalisador da reação de Boudouard. Como inibidor, se explica através do fato de a sua fusão formar um "clinker", não poroso, o que impede a difusão do gás e, conseqüentemente, a reação entre carbono gás reagente. Muitos trabalhos indicam a possibilidade da

ação catalítica das cinzas sobre a grafitação, enquanto vários trabalhos nos dão as cinzas como catalisador da reação de Boudouard. Além disso muitos foram feitos a fim de verificar uma correlação entre as impurezas presentes no carvão e a reatividade, principalmente de sais e metais. Impurezas presentes nos sólidos carbonáceos (SOLEDADE, L.1976), puros ou não, aceleram significativamente a velocidade de gaseificação, pôr a extensão na qual uma impureza é catalisador positivo não depende somente da quantidade e forma química, mas também do grau de dispersão de uma dada quantidade de catalisador.

Segundo WALKER, L. et al. (1976) & FRANKE F. (1970), relatam que os metais alcalinos aumentam a adsorção química sobre o carbono, pelo enfraquecimento da ligação C-C da superfície, acelerando a combustão. Para diversos tipos de carvões americanos os metais alcalinos apresentam catálise positiva em reações C-O₂, sendo que há um aumento do Li para o Cs. A adição do Na e K, em forma de carbonato e Ca em forma de óxido, aumentam a reatividade durante a gaseificação. A reatividade de coques, frente ao CO₂, pode sofrer profunda influencia pela adição de somente 4% de carbonato de sódio. Em temperatura de 750°C, a reatividade de um coque tornou-se 20 vezes maior do que a de um coque não tratado. O mesmo efeito é encontrado em relação ao vapor de água.

Segundo HIPPO, E. & WALKER, P.(1975), observaram que a reatividade do semi-coque, tanto ao ar como no CO₂, aumenta com o aumento dos teores de Ca e Mg já contidos no semi-coque, concluíram que Ca é um forte catalisador da reação C-O₂. Já o Mg é dito como fraquíssimo catalisador de reações de oxidação do grafite pelo O₂ para temperaturas entre 450-900° C.

No grafite revelaram que o efeito de álcalis sobre as reações de gaseificação do carbono manifesta-se tanto na aceleração das reações diretas como inversa e na criação de novos centros reativos (núcleos) de carbono, em virtude da formação de complexos ativos. O efeito dos álcalis já se manifesta no decréscimo das temperaturas de ignição do carbono. Sais alcalinos de ácidos fracos são cataliticamente mais eficientes que sais de ácidos fortes FRANKE, F. (1970).

A influência da remoção de cinzas, sobre a reatividade e do semi-coque. Tem sido comentada na literatura (SOLEDADE, L. 1976 & HIPPO, E. et al.1975).

Semi-coques de carvões americanos desmineralizados podem apresentar uma maior ou menor reatividade, dependendo do tipo de carvão utilizado.

Há duas maneiras que indicam como a remoção da matéria mineral pode afetar a reatividade do semi-coque

- a) Matéria mineral atua como catalisador durante a gaseificação e, conseqüentemente, sua remoção decresce a reatividade do semi-coque.
- b) A desmineralização aumenta o volume dos poros e cria novos poros, os quais acarretam um aumento de reatividade.

A desmineralização de semicoques derivados de carvões de alto "rank" (LV) tende a aumentar a reatividade, e, quanto no caso de semi-coques provin- dos de carvões de baixo "rank" (linhito) a reatividade decresce com a desminera- lização. Para tentar explicar tal comportamento, HIPPO, E. e WALKER, P. 1975 consideram dois fatores: efeito catalítico das cinzas e resistência à transferên- cia de massa. Os linhitos e seus semicoques são muito porosos, apresentando uma pequena resistência à transferência de massa, visto que esses semi-coques possuem porosidade significativa. neste caso, o decréscimo da resistência à transferência de massa é maior que o decréscimo da atividade catalítica na ga- seificação, quanto se remove a matéria mineral, Caso oposto ocorre para semi- coques de carvões de alto Rank cuja porosidade é pequena. A remoção da ma- téria mineral aumenta em muito a porosidades do semi-coque. Isto implica que o decréscimo à resistência de transferência de massa se torna mais significativo do que o decréscimo na ação catalítica, aumentando a reatividade.

7) Rank

Para carvões americanos SOLEDADE, L. 1976 & HIPPO, E. (1975) a rea- tividade é inversamente proporcional ao aumento do "rank" do carvão. A depen- dência dos valores de reatividade com o "rank" do carvão é significativa por a mesma estar relacionada com a estrutura do semi-coque, isto é, concentração de sítios ativos, áreas de superfície, distribuição e tamanho dos poros e possi- velmente com a composição da matéria mineral contida. O diâmetro médio das camadas, e o numero de átomos por camada aumenta com o aumento do "rank" do carvão, o que implica em um decréscimo na concentração de sítios ativos do mesmo. Experimentos relatam que o diâmetro dos cristais aumenta com aumen- to do conteúdo de carbono no carvão, para semi-coques de "rank" diferentes,

preparados à mesma temperatura. Em outras palavras, os resultados dizem que a densidade de sítios ativos de carbono decrescem com o aumento do "rank" do carvão.

3.1.3. Reatividade de Carvão em Redução Direta

O forno de redução direta é alimentado com carvão, calcário e minério. No interior do forno o minério de ferro é reduzido a ferro metálico que poderá ser então utilizado na produção de aços. A cinética do forno de redução direta é bastante complexa devido às inúmeras reações que tem lugar no interior do forno. No entanto, o conhecimento da cinética do processo é necessário para um perfeito entendimento dos mecanismos que afetam o rendimento da operação. A reatividade do carvão e o estudo de sua variação ao longo do forno se constituem numa tentativa de contribuição de um melhor conhecimento da cinética de processo de redução direta. A reação de Boudouard é uma reação heterogênea, é necessário decidir se a mesma é determinada pela etapa química ou pela etapa de difusão.

De um modo geral, as seguintes etapas estão envolvidas numa reação heterogênea entre um sólido e um gás (JUVILAR, L e RATTON, 1975).

- a) Transporte de reagente da fase gasosa para a interface gás-sólido;
- b) Transporte de reagente por entre as partículas do sólido
- c) Adsorção do reagente nos microporos de sólido.
- d) Reação química entre o reagente adsorvido e o sólido formado produtos adsorvidos;
- e) Dessorção dos produtos desde os microporos até a superfície exterior;
- f) Transporte dos produtos desde os microporos até a superfície exterior;
- g) Transporte dos produtos da interface sólido-gás para a fase gasosa.

Segundo SOLEDADE, L. (1976), a cinética das reações carbono-gás pode ser controlada por uma ou mais destas etapas. Normalmente a cinética é controlada pela etapa química (etapas c,d,f) para baixas temperaturas, controlada pela etapa química e pela difusão a altas temperaturas (b,c,d,e,f) e controlada pela difusão fora das partículas (etapas a,g) para temperaturas bem elevadas

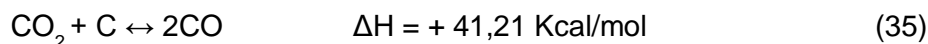
Segundo PETERS, W. (1961), após a sua introdução no forno de redução direta, o carbono vai sendo consumido pela reação de Boudouard e o carvão vai perdendo a sua matéria volátil a 950°C o processo deve ser comandado pela etapa cinética e não pela difusão. A perda de matéria volátil aumenta a porosidade do carvão e o consumo do carbono faz crescer o teor de cinzas.

A combustão do carvão se dá de fora para dentro do grão, resultando por a deposição de uma camada de cinza na superfície do mesmo. Dependendo da espessura e das propriedades desta camada de cinza, pode a mesma vir a dificultar a difusão de dióxido de carbono, tornando-a importante na determinação da cinética do processo. Sendo esta hipótese sem deixar de considerar quando o carvão empregado tem elevado teor de cinzas. Deve-se notar que a reatividade só pode ser determinada em carvões desgaseificados (coque ou “char”), pois do contrario os gases produzidos na desgaseificação impedem a análise da relação CO/CO₂, na qual se baseiam os cálculos de reatividade (PETERS, W. & LONGHOFF, 1963)

Um carvão ao ser desgaseificado, ou seja, ao ser aquecido a temperaturas em torno de 1000°C em atmosfera não oxidante, pode dar origem a um coque se suas propriedades assim o permitirem. Caso contraria, a desgaseificação conduzirá a formação do produto designado por “char”, que é um carvão desgaseificado sem as propriedades do coque. Quando se faz reagir um “char” com CO₂, tem origem à reação de Boudouard e os gases saem do leito de reação são constituídos por CO proveniente da reação de Boudouard e CO₂ que não tenha reagido. Assim a análise da relação CO/CO₂ permite acompanhar a cinética do processo.

Para caracterizar a reatividade pode ser usada a constante de velocidade k determinada com auxilio da equação de WICKE, E. e HEDDEN, K. (1953).

Reação de Boudouard:



$$\frac{dn_{\text{C}}}{dt} = \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = k A m_{\text{C}} C_{\text{CO}_2} \quad (36)$$

Onde:

A = Superfície específica

m_C = Massa de carbono

Na reação da eq.(36) é de primeira ordem em relação ao CO_2 e a superfície específica pode ser englobada na constante de velocidade resultando uma constante relativa dada por:

$$k_m = k A ; (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (37)$$

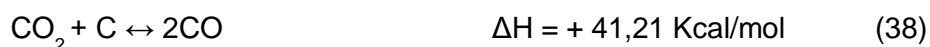
A constante de velocidade relativa pode ser determinada em função do teor de CO_2 no gás de saída do reator.

Considerando que k_m varia com o tempo, o resultado do ensaio pode ser expresso fornecendo k_m após certo tempo de reação (p.ex. 30min) ou fornecendo o valor k_m para uma dada perda de carbono por reação (p.ex.20%).

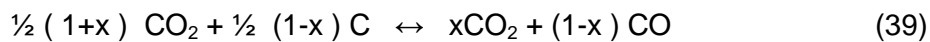
O importante em cada caso é que os resultados podem ser utilizados para a finalidade a que se propõem. No caso presente os resultados obtidos serão expressos de duas formas distintas, uma atendendo aos interesses científicos e outra atendendo aos interesses tecnológicos. Por estas razões será encontrado um valor de k_m expresso em relação à unidade de massa de carbono fixo e o outro é k_m expresso em relação à unidade de massa da amostra. O segundo valor é o que apresenta maior interesse na operação do forno de redução direta. Utilizaremos a notação R_C para representar a reatividade, ou seja, k_m expressa em relação à massa de carbono fixo e R_M para representar a reatividade expressa em relação à massa total de amostra. Em ambos os casos os valores serão fornecidos em $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

3.1.4. Determinação da Função de perda de Massa por reação

A perda de massa por reação que ocorre durante o ensaio de reatividade pode ser determinada por um balanço de material feito para a reação de Boudouard. Já vimos que a reação de Boudouard ocorre segundo:



Supondo que x represente a fração molar de CO_2 no gás de saída do reator, resulta pela consideração da estequiometria da reação de Boudouard.



Por outro lado, a equação dos gases ideais permite calcular o numero de moles de CO₂ em função de outras variáveis de estado.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P}{RT} V_{\text{CO}_2} \quad (40)$$

Segundo GLASSTONE, S. (1946), a consideração de gás ideal para o CO₂ é perfeitamente aplicável neste caso, uma vez que o CO₂ possui uma pressão crítica de 72,9 atm o que resultará para uma temperatura e pressão consideradas em um fator de compressibilidade praticamente unitário.

Considerando a pressão constante de 1 atmosfera e a temperatura de ensaio como 25^oC ou 298^oK, temos

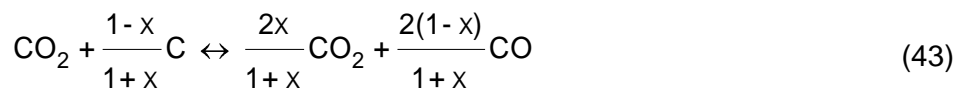
$$n_{\text{CO}_2} = \frac{1}{0,082 \times 10^3 \times 298} V_{\text{CO}_2} \quad (41)$$

R: Constante universal dos gases 0.0821 m³.atm/K kmole)

a referencia da vazão de CO₂ por exemplo de 150 cm³. min⁻¹, e nestas condições a eq.(41) fornece

$$n_{\text{CO}_2} = 6,14 \times 10^{-3} \quad (\text{moles} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (42)$$

Dividendo membro a membro a eq.(39) por $\frac{1}{2} (1 + x)$, podemos escrever



A eq.(43) mostra-nos agora que a perda de carbono por reação é dada por

$$n_{\text{C}} = \frac{1-x}{1+x} n_{\text{CO}_2} \quad (\text{moles} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (44)$$

E a perda de massa m_c é obtida facilmente a partir da eq.(44) multiplicando a mesma pela massa atômica do carbono. ($\overline{M}_c = 12\text{g.mol}^{-1}$)

$$m_c = 12 \frac{1-x}{1+x} n_{\text{CO}_2} \quad (\text{g.min.}^{-1}) \quad (45)$$

Substituindo n_{CO_2} por seu valor dado na eq.(42)

$$m_c = 7,4 \times 10^2 \frac{1-x}{1+x} \quad (\text{g.min.}^{-1}) \quad (46)$$

Integrando a equação 46 para um intervalo de tempo Δt , ficamos com

$$m_c = 7,4 \times 10^2 \frac{1-x}{1+x} \Delta t \quad (\text{g}) \quad (47)$$

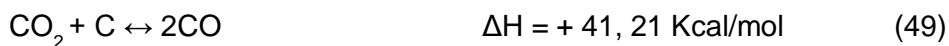
E a função perda de massa por reação será

$$m(t) = m_0 \sum_{i=1}^n \Delta m_{C_i} \quad (48)$$

A função perda de massa por reação definida por (X) representa a massa de carbono presente ao sistema em um tempo t quando se parte de uma massa m_0 . A função perda de massa por reação permite que se calcule a massa de carbono presente ao sistema após de cada intervalo de tempo Δt no qual tenha sido registrada uma porcentagem média de X% CO_2 no gás de saída do reator. Desta forma se pode obter o valor de k_m que é expresso por unidade de massa de carbono presente ao sistema no momento da medida (WENZEL et al.,1971)

3.1.5. Cálculo da Reatividade Específica

A Reação de Boudouard



A reação anterior da eq.(49) é uma reação heterogênea que obedece a uma cinética de primeira ordem. A equação diferencial correspondente pode ser escrita como:

$$-\frac{dn}{dt} = k_m \cdot m \cdot c \quad (50)$$

Onde:

$-\frac{dn}{dt}$: Velocidade de reação ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

k_m : Constante de velocidade específica ou reatividade específica: ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

C: Concentração de CO_2 em ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Consideremos um leito de coque, conforme representado na Figura 11

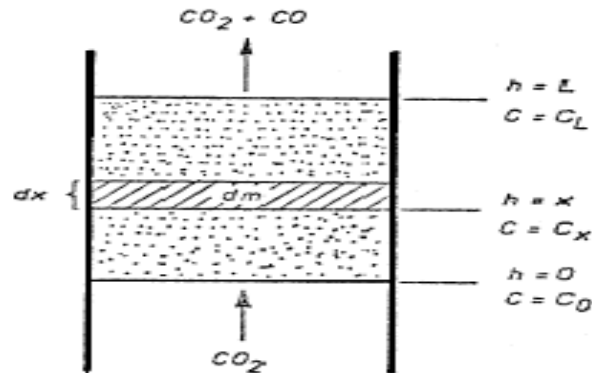


Figura 11 - Leito de Coque (SHIFINO, 1977)

C_0 : A concentração do CO_2 na altura $h=0$

C_x : A concentração a uma altura $h=x$

V_0 : A vazão de CO_2 na altura $h=0$

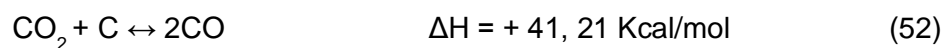
V_x : A vazão de CO_2 na altura de $h=x$

dx : Seção infinitesimal do leito a uma altura x

Podemos escrever

$$d \left(V_x \cdot C_x \right) = -K_m dm C_x \quad (51)$$

Por outro lado, a estequiometria da reação de Boudouard, permite obter o valor de V_x em função de V_0 e da concentração de CO_2



Lembrando que a concentração de CO é igual a:

$1 - \frac{C_x}{C_0}$, e cada 2 moléculas de CO provêm de uma molécula de CO₂, temos:

$$V_0 = V_x - V_x \cdot \frac{1 - \frac{C_x}{C_0}}{2} \quad (53)$$

De onde se expressa:

$$V_x = \frac{2V_0}{1 + \frac{C_x}{C_0}} \quad (54)$$

Substituindo o valor de V_x dado na eq.(54) na eq.(51), teremos após a diferenciação.

$$2V_0 \left[\frac{\left(1 + \frac{C_x}{C_0}\right) dC_x - \frac{C_x}{C_0} dC_x}{\left(1 + \frac{C_x}{C_0}\right)^2} \right] = -K_m \cdot dm \cdot C_x \quad (55)$$

$$2V_0 \left[\frac{dC_x + \frac{C_x}{C_0} dC_x - \frac{C_x}{C_0} dC_x}{\left(1 + \frac{C_x}{C_0}\right)^2} \right] = -K_m \cdot dm \cdot C_x \quad (56)$$

$$2V_0 \left[\frac{dC_x}{\left(1 + \frac{C_x}{C_0}\right)^2} \right] = -K_m \cdot dm \cdot C_x \quad (57)$$

Integrando a eq.(57) ao longo do leito de coque:

$$K_m = -\frac{V_0}{m} \left[\frac{1 - \frac{C_L}{C_0}}{1 + \frac{C_L}{C_0}} + 2 \ln \frac{2 \frac{C_L}{C_0}}{1 + \frac{C_L}{C_0}} \right] \quad (58)$$

A eq.(59) pode ser escrita de uma forma simplificada fazendo

$$-\left[\frac{1 - \frac{C_L}{C_0}}{1 + \frac{C_L}{C_0}} + 2 \ln \frac{2 \frac{C_L}{C_0}}{1 + \frac{C_L}{C_0}} \right] = Da \quad (59)$$

Onde Da é o chamado " número de Dankölher ", adimensional e que só depende da concentração do CO_2 nos gases de saída, representada por C_L

$$K_m = \frac{V_0 Da}{m} \quad (60)$$

Onde

K_m = Reatividade específica

m = Massa de carbono presente no momento da medida

V_0 = Volume de CO_2 que penetra no leito de coque.

Para facilitar os cálculos é usual fazer uma tabela com os valores do número de Danköhler, em função da porcentagem de CO_2 nos gases de saída do reator (MASUDA, 1967).

3.2. Carvão Mineral

3.2.1. Definição

O carvão mineral é uma rocha sedimentar, combustível, formada a partir da decomposição de vegetais que sofreram soterramento e se compactaram em bacias pouco profundas.

São de origem orgânica e, portanto, segundo definição geológica, não são rochas autênticas. "Entretanto, como são componentes sólidos da crosta terrestre e estão tão alterados que não é possível reconhecer sua origem orgânica, são incluídos em rochas sedimentares" (SHUMANN, 1985).

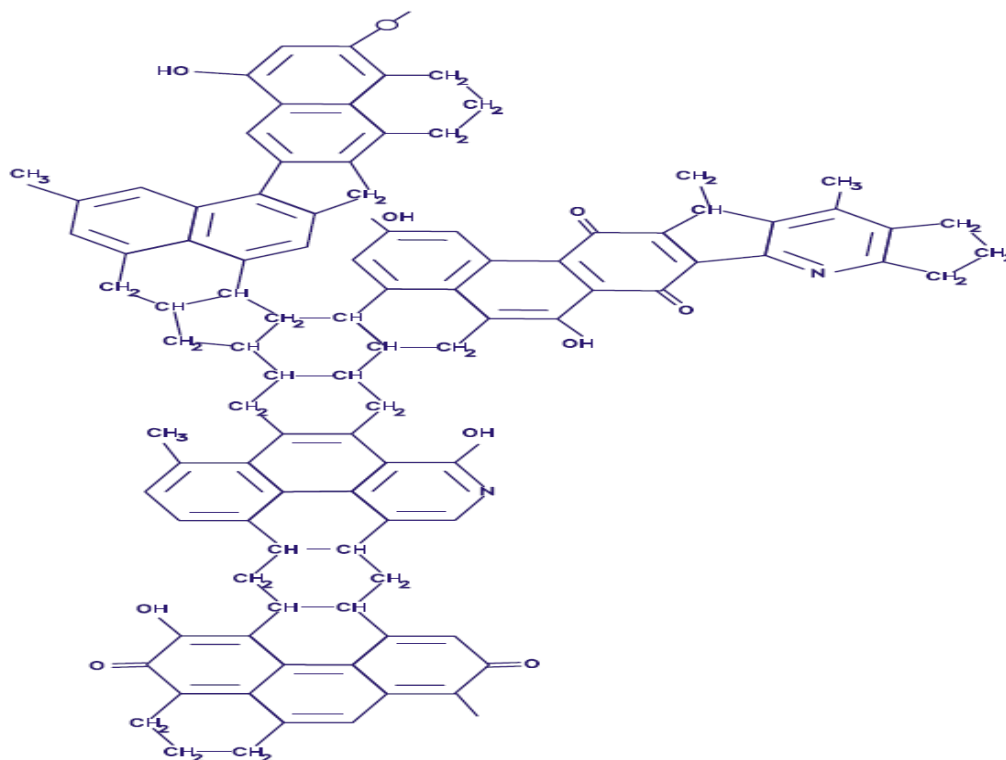


Figura 12 - Representação esquemática das macromoléculas do carvão ((SHUMANN, W.1985)

3.2.2. Origem e Formação

Os detritos vegetais provenientes de troncos, raízes, folhas e outras partes das plantas, recobertos em maior ou menor extensão por uma lâmina d'água na bacia de sedimentação, sofreram em maior ou menor grau, ataque biológico. As bactérias e outros microorganismos atacam a celulose e a lignina da madeira, se apoderando do oxigênio, da matéria nitrogenada e do fósforo necessários aos seus desenvolvimentos e subsistências, resultando com isso o que chamamos de Processo de Carbonificação (TRUGUILHO, P. 2005)

3.2.2.1. Carbonificação

A carbonificação é o processo geológico de formação de materiais com teor de carbono crescente (turfa e carvão) a partir de material orgânico encontrado na crosta da Terra pela transformação gradual em temperaturas moderadas (em torno de 250°C) e alta pressão. A carbonificação é um processo

de desidrogenação incompleta, com cinética muito mais lenta do que a carbonização (remoção de matéria orgânica volátil por aquecimento na ausência de ar). A carbonificação não é um fósil, como no caso de matéria orgânica fossilizada é gradualmente substituída por matéria mineral, enquanto no caso do carvão de coque permanece um composto orgânico resultante.

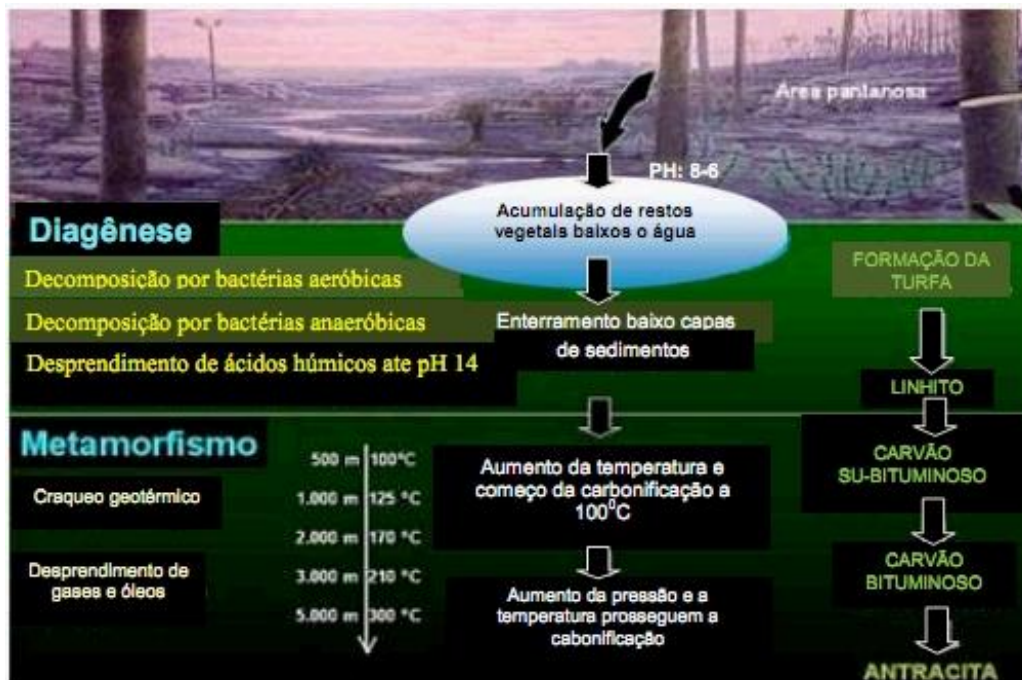


Figura 13 - Processo da carbonificação (Fonte: Uma publicação por World coal Institute, 2007)

Segundo COSTA, M. (2002), indica quatro hipóteses para a transformação de matéria vegetal:

1. Desintegração total da matéria orgânica, por ataque microbiano e ação do oxigênio, que é na realidade um processo de combustão lento e tendo como gases produzidos o CO_2 , H_2O , NH_3 e CH_4 , sem a formação de sedimentos;

2. Humidificação, em que a ação do oxigênio é menor, com menor formação de gases que são, ainda, o CO_2 , H_2O , NH_3 e CH_4 , e tendo a formação de sedimentos chamados húmus que formam camadas do solo pela alta rotatividade da matéria orgânica que morre;

3. Formação de turfa, com ação ainda menor do oxigênio, formação dos mesmos gases citados em quantidades ainda menores, com maior quantidade de resíduo sólido, a turfa, pois a matéria orgânica é rapidamente coberta.

4. Putrefação, em que o ambiente e as condições químicas são diferentes, pois acontece em bolsões de água estagnada com baixa presença de oxigênio. Os gases formados em pequena quantidade são o CH₄, NH₃, H₂S e H₂ (as bactérias que atuam nesse ambiente são as anaeróbias) e o resíduo sólido é chamado de sapropel. O sapropel é um sedimento constituído, essencialmente, de matéria orgânica que não sofreu decomposição total. Ele origina a rocha sedimentar sapropélito, que é uma rocha formadora de petróleo.

Tabela 1-Variação das propriedades físicas e metalúrgicas do carvão de acordo com o grau de carbonização.(COSTA,M.2002)

Característica	Turfa	Linhito	Carvão Betuminoso	Antracito
Densidade (g/cm ³)	1	1 a 1.3	1.2 a 1.5	1.3 a 1.7
Umidade (%)	65 a 90	15 a 45	1 a 3	—
Carbono * (%)	±55	65 a 75	75 a 90	90 a 95
Hidrogênio (%)	±6	±5	4.5 a 5.5	2 a 5
Oxigênio * (%)	±33	±25	3 a 11	4 a 11
Materia Volátil * (%)	±60	±40	10 a 45	3 a 10
Carbono Fixo (%)	±25	±35	25 a 80	±90
Cinza (%)	±10	±9	0.5 a 40	3 a 30
Poder calorífico (%)	4000 a 5700	até 5700	5700 a 9600	8200 a 9200
Poder refletor (vitritina)		0.5	0.5 a 1.5	±2.2

(*) Medidas sobre carvão isento de umidade e cinza

O carvão mineral não apresenta uma composição uniforme, logo pode ser representado por uma fórmula química definida. Basicamente a caracterização do carvão mineral pode ser realizada por dois tipos diferentes de análises químicas: análise imediata e a análise elementar.

3.2.3. Eras e Períodos na Formação do Carvão

A grande maioria dos depósitos de carvão foram formados durante o período Carbonífero geológicas. Outros depósitos significativos formados durante o Permiano. Existem também depósitos menos abundantes, mas significativo, formado durante o Triássico e Jurássico e Cretáceo em menos quantidade.

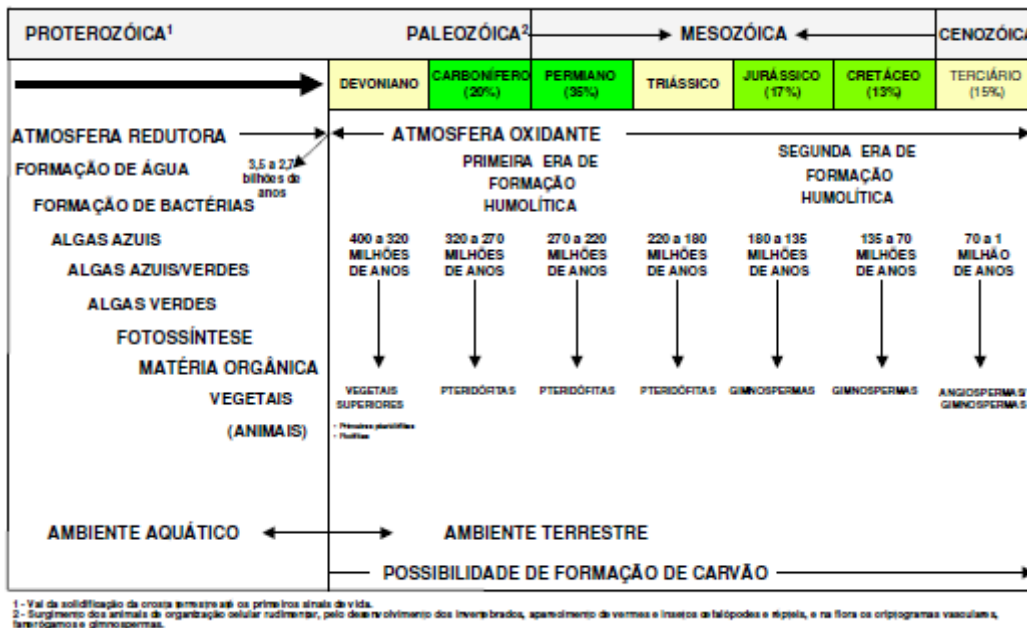


Figura 14 - Eras e períodos geológicos: "possibilidade de formação de carvão ao longo de diferentes eras e períodos" (ULHOA, 1999)

Conforme a Figura 14, a provável formação de carvão se deu, principalmente, durante o período carbonífero no hemisfério norte. Durante o carbonífero, o hemisfério sul estava coberto de gelo e não havia florestas. Assim, essa Formação de carvão nesse hemisfério só pôde ocorrer a partir do período permiano.

3.2.4. Classificação do carvão

As variações na idade e na história geológica do carvão ocasionam variações no rango. A classificação geral e básica do carvão é por rango ou categoria, desde turfa e linhitos no extremo inferior da escala, passando pelos carvoes betuminosos até chegar à antracita no extremo superior. Pelo geral, quanto mais alto seja o rango do carvão, maior será sua idade, conteúdo de carbono e poder calorífico, de igual modo, mais baixo será seu conteúdo de hidrogênio e materiais voláteis.

Os distintos sistemas de classificação de carvão se baseiam em distintas propriedades, que em essência procuram determinar o poder calorífico do carvão.

Desta forma é possível construir um rango de classificação que permite identificar a gênese, idade, tipo de biomassa originária, condições bioquímicas e físico-químicas que caracterizam o desenvolvimento do carvão



Figura 15 - Tipos de carvões e principais usos (Fonte: Agencia Nacional de Energia Elétrica, ANEEL).

Existem diferentes tipos de carvões de acordo com o grau de carbonificação que experimentou a matéria vegetal que causou a carvão.

A patente de um carvão é determinado com base em critérios como teor de matéria volátil, teor de carbono fixo, umidade, poder calorífico e assim por diante. Assim, a maior pontuação, o valor mais elevado o teor de carbono fixo e poder calorífico superior, enquanto a sua umidade natural e diminuir a quantidade de matéria volátil. Existem várias classificações de carvão de acordo com a classificação. Um dos mais comumente usada para dividir as brasas maior para o menor rank: antracite, betuminosos baixo voláteis, médio betuminoso volátil, alta betuminoso volátil, hulha, linhite e turfa.

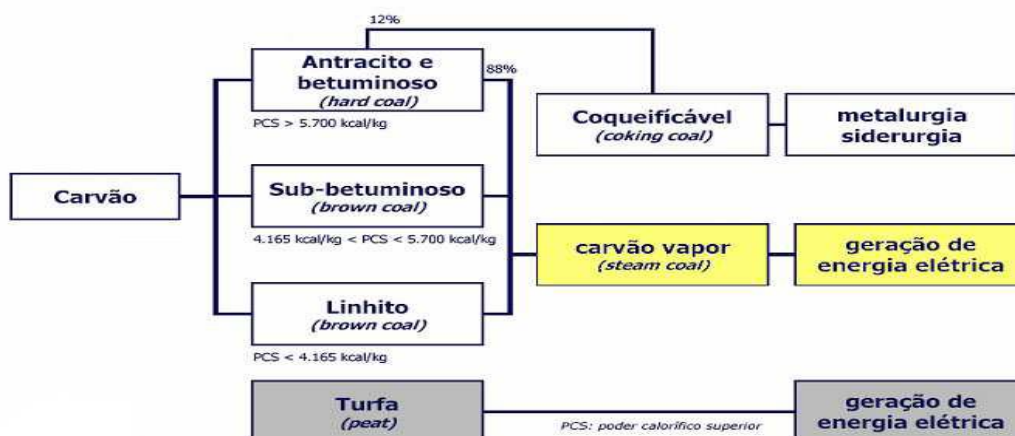


Figura 16 - Tipos e usos do carvão mineral (Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, EPE)

Tabela 2-Composição Química dos combustíveis Fósseis Sólidos. (ROBERTO,F. 2001)

Combustível	Madeira	Turfa	Linhito	Carvão Betuminoso	Antracito	Grafite
Composição						
Carbono (%)	44-52	50-68	55-75	74-96	90-96	100
Oxigênio (%)	43-42	35-28	26-19	20-3	3-0	0
Hidrogênio (%)	5-6	7-5	6-9	5-1	3-1	0

Constata-se que: “partindo-se da madeira em direção ao antracito, há um aumento do teor de carbono (o processo de enriquecimento em carbono é chamado de carbonificação) e diminuição dos teores de oxigênio e nitrogênio”. Para que essas transformações pudessem ocorrer foram necessárias condições geológicas particulares, temas de estudos que levaram às muitas teorias existentes sobre a formação do carvão.

O carbono e o principal elemento presente no carvão mineral, embora sejam encontradas em sua composição outras substâncias como o enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. O teor de carbono é importante porque ele determina a maturidade geológica deste mineral, denominada rank, ou seja, o estágio de carbonificação atingido na seqüência evolutiva. A umidade, o poder calorífico, os teores de carbono e hidrogênio ou a fluorescência, são propriedades que permitem estimar o rank, uma vez que a elevação da carbonificação aumenta o poder refletor e reduz o hidrogênio e as matérias voláteis (ROBERTO,F.2001))

3.2.5.

Caracterização de carvão para a Fabricação de Coque de Alto Forno.

3.2.5.1.

Análises Imediatas:

A análise imediata envolve a determinação dos principais componentes de um carvão mineral e as suas proporções em peso. Sua importância está relacionada com a classificação do carvão mineral, com a caracterização do combustível para aplicação industrial, bem como para efeitos comparativos entre alternativas energéticas.

Na análise imediata são avaliados os seguintes itens: umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo. Nesse caso, existe a combinação de três determinações em laboratório (umidade, cinzas e matéria volátil) e uma quarta calculada por diferença (carbono fixo).

3.2.5.1.1.

Teores de Umidade:

A quantidade total de água presente em uma amostra de carvão mineral é resultante da combinação entre a umidade superficial e a inerente ao produto. Durante as etapas de beneficiamento, transporte e armazenamento, temos a incorporação da umidade. A parte inerente de umidade é resultado das propriedades naturais do produto. Nesse caso, a umidade ocorre na forma de combinação química e/ou inclusa na matriz porosa do carvão mineral.

O conceito e a determinação da umidade total no carvão mineral variam de acordo com os diferentes procedimentos de laboratório. No Brasil, a norma NBR-8293 é usada para essa análise e leva em consideração:

1. Umidade superficial: água agregada à superfície externa do carvão, decorrente de manuseio e/ou agentes externos;
2. Umidade residual ou inerente: água retida nos poros ou capilares do carvão;
3. Umidade total: somatório da umidade superficial e residual ou inerente;
4. Umidade de análise ou de higroscópica: água absorvida pelo carvão durante sua manipulação para análise.

3.2.5.1.2.

Teor de Cinza:

A presença de cinzas no carvão mineral acarreta a redução no seu poder calorífico. Os carvões minerais apresentam várias possibilidades de beneficiamento para redução considerável dos teores de cinzas. Porém, esses resultados refletem-se diretamente no custo final do produto obtido. Nesse caso, as relações entre teor de cinzas, poder calorífico e custo do produto possuem relação direta.

Em aplicações industriais, as cinzas acarretam redução nos níveis de troca térmica dos sistemas de água/vapor, reduzindo com isto a quantidade de calor que poderia ser obtida pelo combustível. Alguns tipos de cinzas podem formar depósitos de escórias nas paredes do forno; uma parte daquelas, que é le-

vada para fora do forno na fumaça, forma depósitos nos tubos dos trocadores de calor, contribuindo para aumentar os custos de manutenção.

Então cinza é um resíduo inorgânico após a queima de carvão. É a parte incombustível que é determinada a partir de um peso constante, queimando-se a massa de carvão até cerca de 800°C, em condições normalizadas. As mudanças químicas mais importantes que ocorrem durante a queima são: perda de água, perda de dióxido de carbono e perdas de gases sulfurosos.

3.2.5.1.3.

Composição Química da Cinza:

As cinzas existentes no carvão mineral são provenientes dos diversos componentes minerais associados ao crescimento vegetal que lhe deu origem ou das substâncias estranhas provenientes de formações geológicas vizinhas à bacia de formação do carvão.

Os diversos minerais encontrados estão divididos conforme sua participação percentual em elementos principais e elementos traços.

Os componentes das cinzas influem no desempenho de um sistema de geração baseado na combustão do carvão mineral. Por isso, existe um ponto ótimo entre a composição química das cinzas e o desempenho térmico, de modo que seja mais efetiva a troca de calor entre os sistemas água/vapor.

Geralmente, na sua maior parte a cinza é constituída por sílica, alumina, óxidos de ferro, cálcio, sódio e potássio. A Tabela 3 traz valores típicos para a partição da cinza em seus compostos.

Tabela 3-Principais Componentes da Cinza %, Fonte: BRIGDA, 1995)

Principiais componentes da Cinza (%)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O +K ₂ O	SO ₃
40-60	15-35	5-25	1-15	0.5-8	1-4	1-4

Nos componentes da cinza que estão contidos os mais graves inconvenientes metalúrgicos, os quais tem importâncias significativas em termos de operação de altos-fornos bem como na qualidade do gusa

Segundo (MONTEIRO,1980), altos teores de cinza reduz a eficiência no alto-forno. A cada 1% a mais na cinza, ocorre uma elevação de 10 kg no “*coke rate*” (consumo de coque para a produção de 1 tonelada de gusa).

3.3. Carvão Vegetal

3.3.1. Introdução na Siderurgia

O carvão vegetal na indústria metalúrgica é o que encontra seu melhor nicho de mercado por favorecer a produção de ferro-gusa praticamente isento de enxofre, fósforo e outros elementos indesejáveis. Esta indústria consome cerca de 90% de carvão produzido no Brasil, com o setor de ferro-gusa e aço detendo quase 85% do consumo de carvão (PATUSCO J. 2006).

Segundo OLIVEIRA, L. (2010), na siderurgia sustentável entende-se não só a garantia de mundo melhor, para futuras gerações, mas também as contribuições às políticas sócio-econômicas-sociais do Brasil, ou seja:

- Maior geração de empregos, redução de pobreza e inclusão social
- Uso racional de recursos Nacionais: Minério, uso da terra e sol
- Maior econômica de divisas
- Contribuição para redução de emissões de gases efeito estufa.

Podem ser apreciadas nas figuras 17 e 18.

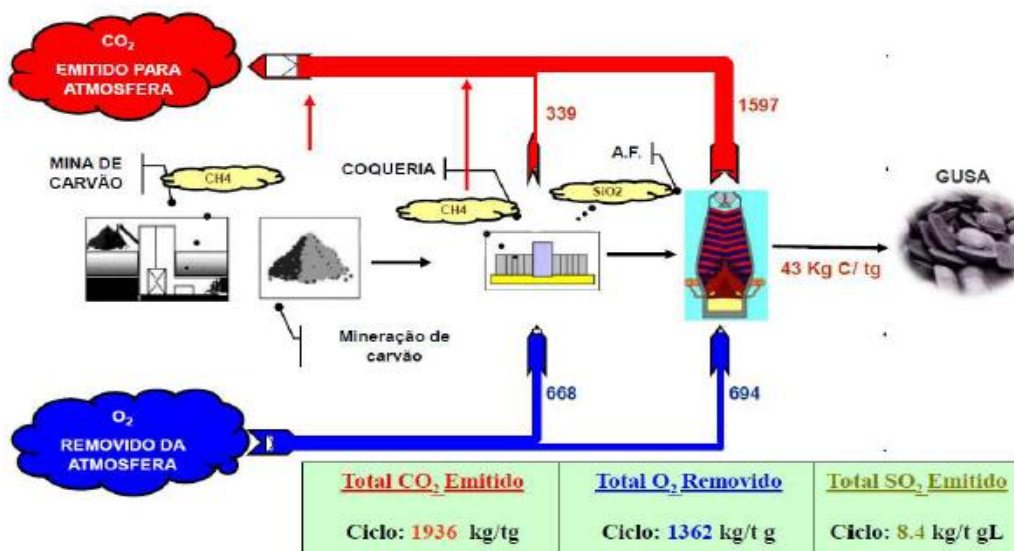


Figura 17 - Exemplo típico de emissões específicas de CO₂, O₂ e SO₂, para a produção integrada de ferro gusa com carbono não renovável fóssil, kg/ t_{ferro gusa} (Fonte: Oliveira, L. 2010)

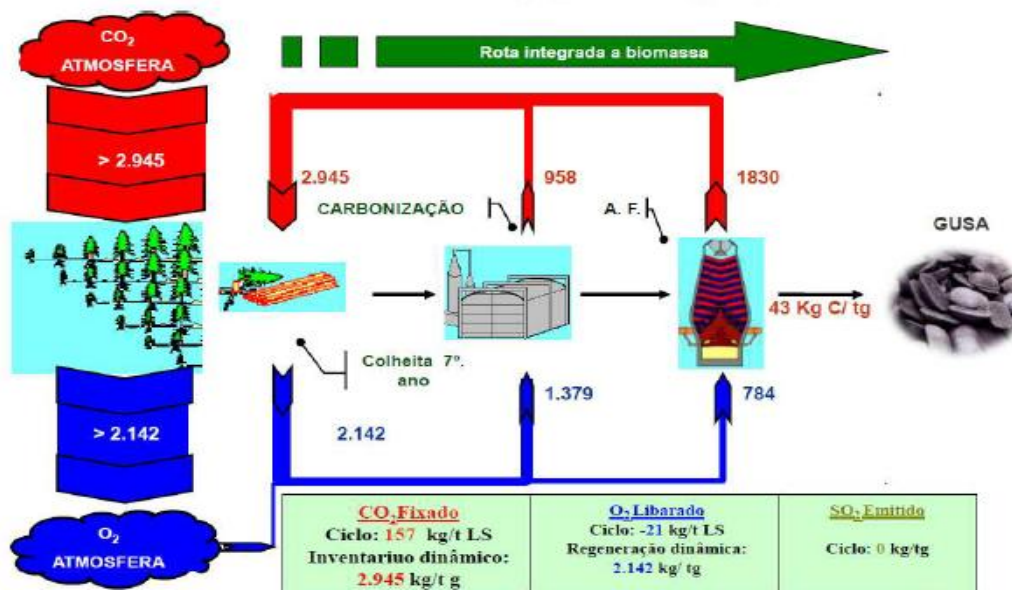


Figura 18 - Balanço de CO₂ e CO₂ a produção de ferro gusa via uso de biomassa renovável, kg/t de ferro gusa (Fonte: Oliveira, L. 2010).

O balanço de CO₂ do alto forno a carvão vegetal é positivo. O CO₂ liberado pelo alto forno para a atmosfera é menor do que o absorvido anteriormente pela floresta (reflorestamento), como pô ser visto na figura 19, Observe que o balanço de CO₂ para a rota de coque é negativo, ou seja liberação de gás na atmosfera.

A moinha de carvão vegetal depositada pode trazer prejuízos ambientais como contaminação e incêndio. Por causa do seu ponto de ignição baixo (em torno de 195^oC), o carvão é considerado como combustível de combustão espontânea.

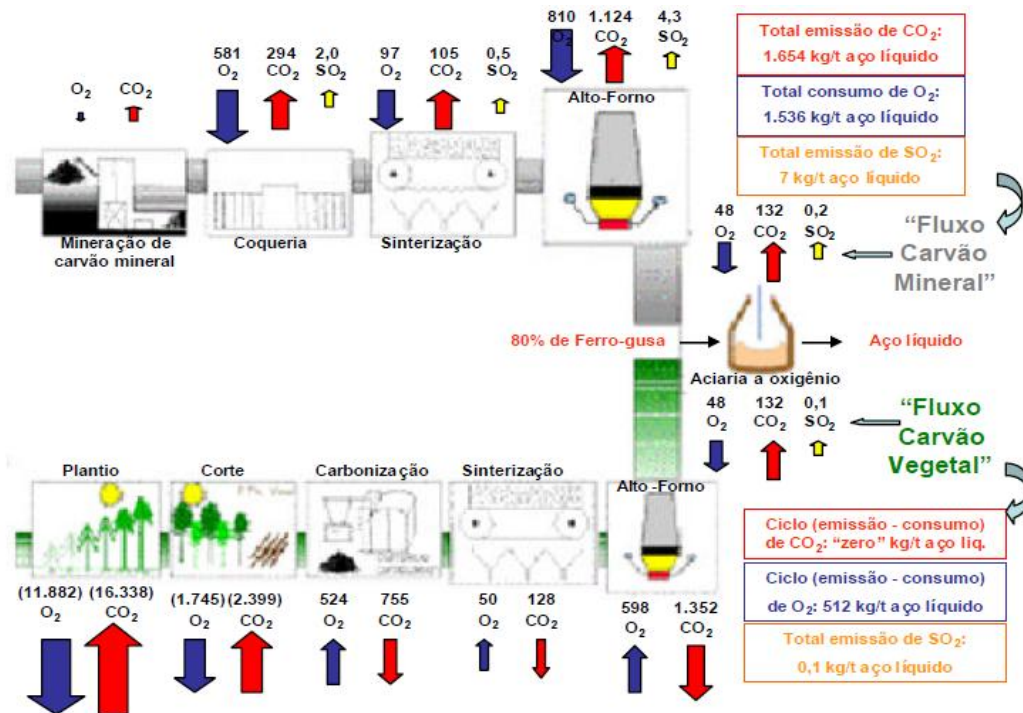


Figura 19 - Fluxograma de emissão de gases de produção de aço líquido pela rota de coque e carvão vegetal. (Fonte: FERREIRA, O. 2000)

3.3.2. Matéria Prima para o Carvão Vegetal

A principal matéria-prima para a fabricação do carvão vegetal é a madeira (lenha). Esta pode ser dividida em dois grupos principais, o grupo de madeira nativa e madeira de reflorestamento:

3.3.2.1. Madeira Nativa

Provém do desmatamento das florestas do Brasil. Sendo suas espécies variadas de acordo com a região;

3.3.2.2. Madeira de Reflorestamento

Provém do plantio de espécies para este fim. O eucalipto é o mais utilizado por causa das suas propriedades químicas, físicas e econômicas.

3.3.3. Fabricação de Carvão Vegetal

A madeira quando submetida a temperaturas elevadas, passa por um processo que transforma os seus componentes. Esse processo de transformação da madeira pelo calor pode ocorrer de diferentes maneiras:

3.3.3.1. Pirólise

Esse processo ocorre quando se tem uma quantidade disponível de oxigênio (ar) suficiente para transformar toda a madeira em vapor e gases, ficando como resíduos apenas óxidos minerais denominados “cinzas” (GOMES, P. e OLIVEIRA, J. 1982). A pirólise é um processo de degradação térmica que implica a ruptura de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio e pode ser definida como um processo de oxidação-redução no qual uma parte dos constituintes da biomassa é reduzida a carbono e a outra é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

3.3.3.2. Carbonização

O processo de carbonização da madeira ou de qualquer tipo de matéria vegetal consiste em submetê-la a um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas que a ambiente, em uma atmosfera controlada, se possível isenta de oxigênio livre (PATENTES ON-LINE, 2011).

A carbonização, portanto, é um processo de pirólise lenta, em que o objetivo principal é eliminar a maior parte do oxigênio e do hidrogênio pela ação do calor e, com isso, possibilitar a concentração do carbono na estrutura residual, que é o carvão vegetal. A transformação da madeira em carvão vegetal é um processo de decomposição térmica físico-química irreversível, que se inicia com a secagem, com a perda de água livre ou capilar e água de adesão. Após a retirada da água, inicia-se a fase de pirólise, com a produção de gases condensáveis e não condensáveis (VALE et al, 2001).

Quando o processo de obtenção de carbono fixo, em forma de carvão, é realizado em ausência completa de oxigênio e com a recuperação de todos os produtos da carbonização, diz-se que a madeira sofreu uma destilação seca. (GOMES, P. e OLIVEIRA, J. 1982).

3.3.3.2.1. Etapas do Processo de Carbonização

Segundo STUMPF, R. (2007) e VIGANÓ, F. (2008), afirma que o processo de carbonização é dividido em quatro fases:

1. Endotérmica: Secagem da Madeira: feita através da vaporização da água absorvida por higroscopia, água absorvida através das paredes das células e a água quimicamente ligada, ou impregnada. Para esta secagem, a temperatura vai de 100°C - 200°C, o calor para manter a temperatura adequada provém da queima de parte da madeira;
2. Endotérmica: Pré-carbonização: ocorre no intervalo entre 170°C - 270°C, fase em que se obtém uma fração do líquido pirolenhoso e pequena quantidade de gases não condensáveis;
3. Exotérmica: Carbonização: reação rápida, iniciada entre 270°C - 280°C, na qual, parte da matéria é carbonizada e a maioria do alcatrão solúvel e o ácido pirolenhoso são liberados;
4. Exotérmica: Carbonização Final: temperatura acima de 280°C e 400°C, com a formação da maior parte do carvão.

A madeira (lenha) sofre um processo de carbonização quando aquecida em temperaturas acima de 280°C, seu comportamento diante deste processo pode ser representado pelo somatório do comportamento isolado dos seus três principais componentes que são a Celulose, Hemicelulose e Lignina. Embora tenha sido detectada uma pequena interação quando estes componentes estão juntos, os efeitos às vezes podem ser considerados quase desprezíveis e o estudo de cada um separadamente representa uma boa aproximação do fenômeno como um todo (BRAGA, R. 1992).

A Lignina é o composto mais importante quando se objetiva a produção de carvão vegetal, pois o rendimento gravimétrico do processo de carbonização está diretamente relacionado com o conteúdo de lignina na lenha como é mostrado na figura 20.

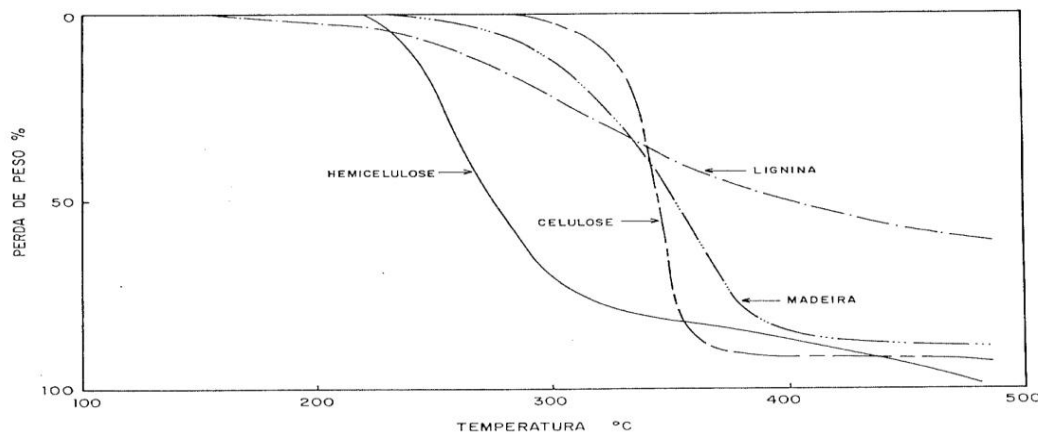


Figura 20 - Análise termogravimétrica da Madeira e seus componentes (BRAGA,R.1992)

Segundo FERREIRA,O. (2000) e BRAGA.R. (1992), a Lignina começa a se degradar (perda de peso) em temperatura mais baixa, a partir de 150°C, observa-se, ao contrário do comportamento da Celulose e Hemicelulose, que a sua degradação é mais lenta. A Lignina continua a perder peso mesmo em temperaturas superiores a 500°C, dando como resultado um resíduo carbonoso. A perda de peso final experimentada pela Lignina é bem menor do que os outros dois componentes da madeira conforme inclusive se comprova pela figura 20. A madeira é composta, principalmente, de carbono, hidrogênio e oxigênio. Existem, ainda, o nitrogênio e os sais minerais, os quais, juntos não representam 1%.

3.3.4.

Produtos obtidos na pirólise lenta ou carbonização controlada

Produtos obtidos na produção de carvão (VIGANÓ, F. 2008):

1. Gasosos - Parte dos produtos gasosos produzidos durante o processo de carbonização pode ser condensado, permitindo a obtenção de um líquido composto por duas frações, o licor pirolenhoso e o alcatrão.

2. Licor Pirolenhoso - É a fração aquosa do líquido condensado, de cor marrom, sendo constituído de pelo menos 80% de água. O restante da sua composição apresenta algumas dezenas de componentes químicos, com destaque para o ácido acético, o álcool metílico e a acetona. No Brasil, a utilização do licor pirolenhoso tem recebido destaque na agricultura orgânica e natural. Nesse contexto, há indicações práticas de que sua aplicação, quando convenientemente diluído em água, trás benefícios para as culturas agrícolas.

3. Alcatrão insolúvel - É também conhecida como fração oleosa ou pesada do condensado, apresentando coloração negra. É composto, também, por dezenas de produtos químicos, mostrando-se mais denso e viscoso que o licor pirolenhoso, do qual se separa, em sua maior parte, por simples decantação. A separação mais completa é obtida mediante a destilação do líquido condensado. O alcatrão decantado apresenta composição rica em compostos fenólicos. As principais referências de uso para o alcatrão são: combustível; matéria-prima para obtenção de fenóis para fins químicos e farmacêuticos; preservativo de madeira; produção de solventes, tintas e vernizes. Se no exterior a maior ênfase é para uso químico, no Brasil, a sua recuperação tem sido conduzida desde a década de 80, para uso como combustível em fornalhas.

4. Gases não condensáveis - Correspondem à fração não condensável da fumaça oriunda da carbonização, e que apresenta gás carbônico, monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos como seus principais componentes. Sua principal utilização é como combustível no próprio processo de carbonização.

Segundo (SAMPAIO, R. e MELLO, G. 2001), em qualquer dos dois sistemas a carbonização é a destilação da madeira que a transforma numa fração rica em carbono, o carvão vegetal, em outra fração composta por vapores e gases (alcatrão, pirolenhosos e gases não condensáveis), essas frações podem ser identificadas como sendo os produtos oriundos da carbonização conforme mostra a tabela 4.

Tabela 4-Produtos de carbonização (Fonte: PIMENTA, A. 2002)

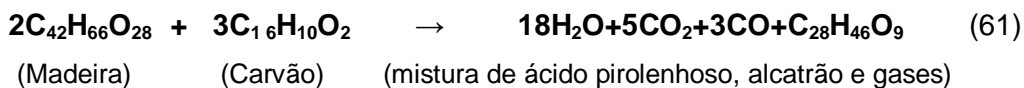
Produtos de Carbonização	%Base Seça
Carvão (80% Carbono Fixo)	33,0
Acido Pirolenhoso	33,5
(Acido Acético)	(5,0)
(Metanol)	(2,0)
(Alcatrão Solúvel)	(5,0)
(Água e outros)	(23,5)
Alcatrão Insolúvel	6,5
Gases Não Condensáveis (GNC)	25,0
Total	100,0

Após a carbonização, elementos participam no carvão em diferentes proporções. A reação de carbonização da lenha, expressa pela eq.(61), tem vantagem de mostrar que o processo de carbonização consiste, basicamente,

em concentrar carbono e expulsar oxigênio, com conseqüente aumento do conteúdo energético do produto. A relação teor de carbono no carvão vegetal/ teor de carbono na lenha é de aproximadamente 1,7 (BRAGA, R. 1992).

O carvão vegetal consegue reter 57% do carbono inicial contido na lenha. O carbono restante, isto é, não contido no carvão vegetal, está contido nos gases e no líquido condensado. Por outro lado, em torno de 89% do oxigênio (contido na lenha) são expulsos sob a forma de gases e líquido condensado, contribuindo para melhorar o poder calorífico do carvão resultante (BRAGA, R. 1992).

Teoricamente, o rendimento em carvão é de 34,5%, contendo 83,1% de carbono, quando carbonizado a 400°C. a eq.(61) que representaria os fenômenos que ocorrem com a carbonização da lenha, a 400°C :



Na prática, indiferente do equipamento utilizado, deve-se ter sempre que possível, um controle dos parâmetros de carbonização, pois propriedades físicas e químicas podem ser modificadas, como mostrado na tabela 5 e 6. Por exemplo, aumento da temperatura de carbonização aumentará a quantidade de carbono fixo, diminuindo os materiais voláteis, cinzas, umidade e o rendimento, Rcv, conforme a eq.(62)

$$\text{Rcv} = [(\text{peso da madeira} - \text{peso do carvão}) \times 100] / \text{peso da madeira} \quad (62)$$

Outros parâmetros referentes à madeira como espécie, preparação para carbonização, idade e plantio também irão influenciar nas propriedades finais do carvão. As relações entre propriedades físicas e químicas do carvão vegetal com carbonização são mostrados nas tabelas 5 e 6 essas variações irão influenciar diretamente o desempenho do alto-forno e ICP.

Tabela 5-Análise Química Imediata do Carvão Vegetal e Rendimento em Carbono Fixo (Fonte CETEC)

Material	Temp. de carbonização °C	Análise química Imediata base seca (%)			H ₂ O do Carvão (%)	Rendimento em base Úmida (%)	Rendimento em carbono Fixo (%)
		Carbono	Matérias Voláteis	Cinza			
Eucaliptus	450	75,06	21,03	3,91	4,17	32,89	23,66
Grandis	550	86,53	10,12	3,33	2,97	28,15	23,63
5,5 anos	700	89,82	7,20	2,93	2,41	23,0	24,17

Tabela 6-Influencia da temperatura de carbonificação nas propriedades químicas e físicas do carvão vegeta, (Fonte: Adaptado por Oliveira, et al. 1982)

Temperatura Carbonização (°C)	Densidade Aparente relativa (t/m ³)	Nº Poros - Diâmetro médio (µm)	% Finos < 13mm (Teste de Tamboramento)	Resistência À ruptura, (kgf/cm ²)	Aumento da reatividade a 300°C
300	0,39 ± 0,80	442-86,3	13,2	28,6 ± 2,3	—
500	0,35 ± 0,03	5564-71,2	14,6	20,9 ± 2,4	14%
700	0,39 ± 0,05	430-73,6	12,9	34,3 ± 5,9	19%

3.3.5. Caracterização de Carvão Vegetal.

Algumas propriedades físicas e químicas do carvão vegetal são imprescindíveis conhecê-las para uma “boa marcha” (eficiência) do alto-forno. Isto também se emprega para ICP. A seguir essas propriedades serão comentadas.

3.3.5.1. Porosidade

Porosidade é a medida de espaço vazio “poros” em um material, é uma característica singular do carvão vegetal influenciando na densidade, higroscopicidade e reatividade. A molhabilidade (ângulo entre a cavidade do poro da partícula e gás depende da porosidade), ou seja, maior molhabilidade, maior contato sólido e gases, ajudando assim a troca de calor entre gases-partícula e a cinética de combustão da partícula (reatividade).

3.3.5.2. Composição Química

Os parâmetros que regulam a composição química, em termos de carbono fixo e matérias voláteis durante a carbonização da madeira, o principal é a temperatura. Para a carbonização de madeiras, secas em diferentes temperaturas, conforme tabela 7 nela, pode-se ver a variação da composição elementar do carvão, bem como o rendimento de carvão obtido em relação à madeira seca (OLIVEIRA, J. et.al. 1982)

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)

Temperatura de Carbonização C	Composição Elemental (%)			Rendimento (%) Peso carvão/Peso madeira seca
	C	H	O	
200	52,3	6,3	41,4	91,8
300	73,2	4,9	21,9	51,4
400	82,7	3,8	13,5	37,8
500	89,2	3,1	6,7	31,0

3.3.5.3. Densidade Aparente

É a massa contida de um dado material em uma unidade de volume, é expresso em kg de carvão/m³ ou kg de carbono/m³. Fator importante para o alto-forno influenciando diretamente no volume disponível do alto-forno para a carga metálica implicando assim na produtividade.

3.3.5.4. Umidade

O carvão vegetal é altamente higroscópico (propriedade que certos materiais têm de absorver água). A água é extremamente prejudicial à operação no alto-forno e no caso da ICP provoca perda de calor, aumentando o consumo específico de carbono e diminuindo a resistência do carvão vegetal (MORAIS, S.

et al. 2005) e particularmente para os sistemas de injeção induz a entupimento dos vasos de transporte de carvão pulverizado para ventaneiras.

3.3.5.5. Resistência mecânica

Esta propriedade se difere quando se compara a sua utilização em alto-forno e ICP. No caso da ICP seria importante o carvão ter baixa resistência mecânica, ao contrário do que ocorre para o carvão vegetal enfiado pelo topo do alto-forno. Isto porque, a granulometria trabalhada para injeção normalmente é de 80 % < 200mesh (ou 0, 074 μ m), então é preciso que a moagem (carvão fino) passe por um processo de cominuição antes da sua injeção no alto-forno. Neste caso, seria importante a baixa resistência mecânica para um melhor rendimento de moagem. Existe um parâmetro que indica esta resistência mecânica, que é o HGI (Hardgrove Grindability Índice). Quanto maior o HGI, mais macio é o carvão, portanto maior será a produtividade do moinho.

Tabela 8-Influência da temperatura de carbonização sobre o limite de resistência à compressão (Fonte: Pelotário de projeto CETEC, 1978)

Temperatura de carbonização °C	Limite de Resistência a compressão (Kg/cm ³)
300	28.6 ± 2.3
500	20.9 ± 2.4
700	34.3 ± 5.9
900	51.3 ± 13.1

3.3.5.6. Granulometria

A granulometria está relacionada ao tamanho da partícula sendo importante para o alto forno (MORAIS, 2005) e ICP. A matéria-prima (moagem) deve ter a menor granulometria possível, no caso da ICP. Ou seja, granulometria menor implica em menor tempo de moagem, menor desgaste do moinho (consequentemente menor manutenção) e maior rendimento de moagem, isto para um carvão vegetal de mesmo HGI.

3.3.5.7. Carbono fixo

O carbono fixo depende da carbonização da madeira e teor de lignina na madeira. Quanto maior a quantidade de carbono fixo maior será o índice de combustão da partícula na ICP. A taxa de substituição será maior com o aumento do carbono fixo na partícula.

3.3.5.8. Materiais Voláteis

São substâncias formadas pelos elementos químicos carbono, hidrogênio e oxigênio. Sua quantidade é influenciada pela lignina, estrutura da madeira e carbonização, como foi visto na eq.(76).Um aumento de materiais voláteis acarreta abaixamento no percentual de carbono fixo. A reatividade é influenciada diretamente na quantidade de material volátil do carvão vegetal. Durante o processo de combustão do carvão no interior do “raceway”, verifica-se que maiores porcentagens de materiais voláteis, no carvão, aumentam a reatividade do mesmo para o carvão mineral eq.(76). No caso do carvão vegetal um aumento no carbono fixo acarretará um aumento da reatividade.

3.3.5.9. Cinzas

Quanto ao teor de cinzas, um dos aspectos mais importantes está relacionado com sua composição. Os componentes das cinzas são P, SiO_2 , Al_2O_3 , S, CaO, MgO, K_2O e Na_2O . A composição química das cinzas varia de árvore para árvore e de galho para tronco. Elevado teor de cinzas é prejudicial tanto no alto-forno, quanto na ICP. Nos dois casos as cinzas consomem calor e ocupa volume dentro da partícula e do alto-forno. Normalmente, quanto maior o teor de cinzas, menor será o índice de combustão e a taxa de substituição, quando se pratica a ICP.

3.3.5.10. Reatividade

Diversas são as formas de definir reatividade de carvão de acordo com o gás reagente. Vários autores a definem como sendo a velocidade com a qual, a uma temperatura determinada, o carbono reage com um gás contendo oxigênio

(tal como o ar, o CO₂, vapor de água, o próprio oxigênio ou a mistura destes) fazendo-os passar através de uma camada de carvão de granulometria e altura previamente fixada (GOMES, P. e OLIVEIRA, J. 1982).

3.3.5.10.1. Reatividade frente ao CO₂

É a característica que um combustível sólido tem de reagir com o dióxido de carbono, a uma determinada temperatura de acordo com a reação:



A reatividade é o fator determinante da característica do carvão vegetal como redutor. Maior reatividade implica em maior cinética da combustão e maior geração de gás redutor da carga metálica (CO), (MORAIS, S. 2005). Isto é importante para ICP, caso esta propriedade possa ser extrapolada para a combustibilidade (que seria relacionada à oxidação do carbono pelo oxigênio), pois o tempo de permanência da partícula de carvão vegetal na zona de combustão é extremamente pequeno, cerca de 20ms.

No caso da utilização do carvão como redutor nos altos fornos, o que predomina é a reação $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$, dita por Boudouard, sendo, portanto a reatividade a CO₂, ou seja, cujo gás reagente é o dióxido de carbono, a mais importante. Apesar de a reatividade constituir-se em uma característica importante do redutor, raramente ela é controlada, sendo que, em diversas usinas, o controle do coque é realizado apenas através da sua resistência mecânica, sua composição química e sua granulometria. Para o caso do alto forno de carvão vegetal, não se encontrou referenciada influência da reatividade do carvão no consumo específico e produtividade do aparelho. Não se encontrou, também, estudos de reatividade de carvão vegetal, sendo inúmeras as referências com relação ao coque (GOMÊS, P. e OLIVEIRA, J. 1982). Os fatores que influenciam nos testes de reatividade de coque são os seguintes:

1. Geometria do reator;
2. Quantidade da amostra e faixa granulométrica;
3. Tipo de gás reagente (O₂, Ar, H₂O, CO₂, etc.);
4. Vazão do gás reagente;

5. Parâmetros ou técnicas de medição (%CO, %CO₂, volume de gás, variação de peso da amostra, temperatura de reação, etc.).

A medida da reatividade consiste na obtenção de diversos dados, tais como:

1. Temperatura de início de reação;
2. Evolução da temperatura durante o teste;
3. Composição do gás antes e após a reação;
4. Porcentagem de carbono ou de gás que tomou parte na reação;

Como a porosidade está relacionada com a densidade do carvão, e esta, por sua vez, está relacionada com a densidade da madeira, pode-se prever que a reatividade de um carvão dependerá, também, da madeira que lhe deu origem. Assim, apesar da reatividade de um redutor ser definida como a velocidade de uma reação química deste redutor com um gás oxidante, deve-se lembrar que essa velocidade de reação é controlada também por fatores físicos tais como porosidade (superfície de contato) e velocidade do gás oxidante (choques entre o gás e o sólido) ao atravessar o leito redutor.

Segundo OLIVEIRA L. (2010), testes de reatividade a CO₂, utilizando-se carvão vegetal na faixa granulométrica de 3,4 a 5,6 mm, mostraram que, para uma vazão de 2,4 l/min. de CO₂ puro, quanto mais alta a temperatura de carbonização, maior era a reatividade, expressa através do gráfico %CO₂ no gás de saída versus temperatura. Os resultados são mostrados na tabela 9, onde se vê a porcentagem de CO₂ no gás de saída a 830°C para as temperaturas de carbonização de 300, 500 e 700°C. Como se pode notar, a reatividade acompanhou o aumento em carbono fixo do carvão.

Tabela 9-Influência da temperatura de carbonização sobre a reatividade do carvão (Fonte: CETEC)

Temperatura de Carbonização	% de carbono fixo (base seca)	Medida de reatividade % CO no gás de saída	Desvio Padrão	Aumento da reatividade em relação a 300°C
300	68	56	2.7	—
500	85	48	3.2	14%
700	92	45	4	19%

3.4. Coque Metalúrgico

3.4.1. Definição

Chamamos de coque, como o produto restante da destilação seca do carvão metalúrgico, sendo então constituído por carbono fixo e cinzas. As propriedades de coqueificação ou de aglutinação de um carvão têm grande importância para a fabricação de coque ou de gás.

Tabela 10-Carvões Coqueificáveis

Estágio	Umidade	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Materias Voláteis
Sub-Betuminoso	20 a 10	75 a 80	4,5 a 5,5	12 a 21	40 a 45
Betuminoso	10	75 a 90	4,5 a 5,5	5 a 20	18 a 20
Semi-Betuminoso	<5	90 a 92	4,0 a 4,5	4 a 5	5 a 20
Antracito	<5	92 a 94	3,0 a 4,0	3 a 4	15

3.4.2. O coque no Alto Forno

Coque cumpre três papéis principais no Alto Forno:

1. É o combustível, proporcionando calor para os requerimentos endotérmicos das reações químicas e para a fusão da escoria e do metal, perdendo certa importância devido às adições de fuel e de gás pelas toberias e recentemente pela injeção de carvão.
2. Produz e regenera os gases para a redução dos óxidos de ferro.
3. É o suporte da carga e o responsável da permeabilidade da mesma. Este papel é cada vez mais importante, a medida que aumenta o tamanho dos Altos Fornos.

3.4.3. Controle da qualidade do coque metalúrgico

O Controle da qualidade de coque está em função do uso específico a que se está destinado.

Assim por exemplo, o coque de alto forno vai ter que suportar uma grande carga devido ao material que existe acima dele, e que aumentará a medida que vai descendendo no Alto Forno até chegar à zona de redução. Para suportar essa pressão sem demorar-se antes de chegar a reagir, tem que ter uma boa resistência mecânica. Por outro lado, os troços de coque, a medida que descendem no alto forno, se vão a ver submetidos a uma ação continua dos gases oxidantes que desprendem na zona de reação e que ascendem pelo forno até sair por sua parte superior. Nessas circunstancias, o coque necessita apresentar uma reatividade moderada frente aos gases desprendidos para poder chegar, o mais integralmente possível, à zona de reação com o mineral de ferro. Para conseguir este, se requiere um coque com umas características texturais adequadas que realizem que sua reatividade seja o mais idônea possível.

Por enquanto cada coque vai a poder definir se por meio de uma serie de propriedades, tanto de caráter físico como químico. Para determinação existem normas específicas.

Para coque de alto-forno, são utilizados os seguintes tipos de carvão metalúrgico:

- a) CMAF/16 - com teor de cinzas de 16,00%;
- b) CMAF/18,5 - com teor de cinzas de 18,50%.

Tabela 11-Requisitos físicos e químicos de carvão metalúrgico (ABNT)

Tipo Requisito	CMAF/16	CMAF/18,5	Ensaio
Umidade Total máxima (%) (A)	10		MB-1893
Cinzas máxima base seca(%) (A)	16,00	18,50	MB-1891
materia volátil base seca (%) (A)	30 a 35	30 a 35	MB-1892
Enxôfre total máxima base seca(%) (A)	1,75	1,80	MB-1894 MB-1895 MB-1996
Alcalis (K ₂ O +Na ₂ O) nas cinzas máxima base seca(%)	0,55	0,55	MB-3059
Índice de livre inchamento (FSI mínimo)	2,5	2,5	MB-1898
Fluidez máxima d.d.p.m.) (B)	20.000	20.000	MB-2166
Ponto de fusão de cinzas mínimo (°C)	1.300	1.300	MB- 1565
Intemperização (%)	(C)	(C)	DPAD 34/70
Granulometria (%) (A)			
Retido em 50mm, máximo	0	0	
retido em 25 mm,máximo	5	5	MB-2064
A traves de 0,150 mm, máximo	5	5	
Refletancia média máxima da vitrinita (D)	±0,08	±0,08	MB- 1945

Refere-se à saída das instalações de beneficiamento.

- (A) A unidade d.d.p.m significa “ dial divisions per minute”.
- (B) Os carvões devem atender às especificações de índice de inchamento mínimo e fluidez máxima,após 60 dias expostos ao abrigo da chuva,conforme disposição da DPAD 43/70.
- (C) Requisito discriminado apenas como referencia, sem nenhuma obrigação para o produtor ou consumidores.

3.4.3.1. Propriedades físicas

Dentro destas se englobam a textura e a resistência mecânica do coque, assim como suas propriedades ópticas e de difração de raios X, também seu densidade específica, tanto aparente como real. Para alguns empregos do coque

(alto forno, por exemplo), se definem duas propriedades de suma importância desde o ponto de vista econômico e operativo: a densidade de carga e a permeabilidade.

Outra propriedade física muito importante, desde um enfoque mais operacional, é a distribuição granulométrica dos troços de coque. O coque obtido no alto forno de coquização, é classificado antes de sua entrada nos fornos industriais, sendo o tamanho entre 20 e 80 mm o mais utilizado pela siderurgia espanhola.

A propriedade física mais estudada e que se utiliza mais profundamente para caracterizar a qualidade do coque é a resistência mecânica. Também é de destacar a importância da estrutura porosa como um fator relacionado com outras propriedades do coque, tais como a resistência mecânica e a reatividade.

3.4.3.1.1.

Estrutura porosa

Os carvões de baixo rank produzem coque que tem um maior volume de poros e uma maior reatividade. Quanto aumenta o rank do carvão, o volume de poros e a reatividade diminuem. Outros fatores de influem no desenvolvimento no da textura do coque são a temperatura final de carbonização e o tempo de coquização, Assim, um aumento destes fatores conduz a uma melhora na qualidade do coque.

3.4.3.1.2.

Resistência mecânica

A maior parte dos ensaios se realiza com o coque a temperatura ambiente. A fissuração e a coesão são as magnitudes mais representativas para caracterizar a resistência mecânica. A coesão vem dada pelo índice de abrasividade expressa à atitude do coque a não dê-fazerse em forma de pó mais ou menos fino. A fissuração caracteriza a maior ou menor facilidade com a que os troços grossos se dividem em outros menores.

3.4.3.1.3.

Granulometria

O coque para seu uso no alto forno deve ter um tamanho homogêneo utilizando se uma granulometria semelhante à do mineral. Nos últimos anos se

tende a diminuir o tamanho do coque utilizado, já que assim se favorece os intercâmbios térmicos e se diminuem a tendência à fragmentação.

Na parte inferior do forno alto, o coque é o único constituinte sólido capaz de assegurar a permeabilidade da carga. Embora uma granulometria pequena contribui dar mais solidez à massa de coque, o limite de granulometria esta ligado à perturbações na circulação em contracorrente do vento e da escoria. Uma granulometria com o limite inferior entre 20 e 30mm, e o superior entre 70 e 80mm, parece ser o mais recomendável para a boa marcha de um alto forno (RUTKOVSKI, G. 1966)

3.4.3.2. Propriedades químicas

3.4.3.2.1. Umidade

Um aumento na umidade do coque utilizado no alto forno origina um mal funcionamento deste, já que influi sobre o conteúdo em silício e enxofre do ferro obtido, e ademais é necessário uma maior quantidade de coque, aumentando o consumo específico do mesmo por tonelada de gusa produzido.

3.4.3.2.2. Conteúdo de cinzas

O conteúdo de cinzas do coque procede exclusivamente da matéria mineral do carvão de partida, não tendo incidência no mesmo as condições do processo de coquização nas baterias. Este conteúdo não deve sobre passar o 10% e é de grande importância na avaliação da qualidade de coque, estando geralmente admitido que um aumento do 1% de cinzas representa um aumento do 2 ao 2,5% do consumo específico do coque no alto forno.

3.4.3.2.3. Conteúdo em carbono

O cálculo da qualidade de coque necessário para sua utilização no alto forno se faz a partir de seu conteúdo em carbono, que representa pelo carbono fixo obtido a partir do análise imediato, ou o carbono determinado no análise

elemental. Todo este carbono não está disponível para o processo de redução, já que se utiliza uma parte para fundir as cinzas do coque e proporcionar calor ao processo.

3.4.4. Coqueificação

O carvão coqueificável é um carvão que apresenta propriedades aglutinantes, que acredita-se ser principalmente alto teor de betume e alcatrão, e quando aquecido em ausência de ar em temperatura de 350 a 400°C ele se torna pastoso (amolecido), devido justamente aos componentes descritos, e com saída de materiais voláteis nesta temperatura haverá um inchamento do mesmo, e ao chegar à temperatura de cerca de 500°C, o coque formado endurece, dando o que nos chamamos de botão de coque.

Quanto mais plástico ou pastoso se torna o carvão pelo aquecimento, maior será seu poder de coqueificação, sendo então uma propriedade do carvão, muito importante esta de ter um índice de plasticidade alto ou baixo, para auxiliar a decidir sobre a utilização básica de um carvão especialmente na área de siderurgia, onde há necessidade de formação de um coque de alta resistência mecânica e boa porosidade. O carvão possui baixo teor de matéria volátil tende a expandir-se durante o aquecimento, sendo muito pouco seu rendimento em produtos de destilação do carvão.

Os carvões de alto teor de matéria volátil dão coque de baixa resistência mecânica e em geral são usados misturados a outros carvões de menor teores de matéria voláteis onde irão dar um coque de dureza intermediária, mas que satisfaça os requisitos para ser usado no alto forno em siderurgia.

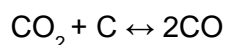
3.4.5. Novas tendências no controle da qualidade do coque, reatividade

3.4.5.1. Reatividade

Na atualidade, as medidas de reatividade do coque realizadas a elevada temperatura, são consideradas pela maioria das indústrias siderúrgicas mundiais

como um dos parâmetros mais importantes para avaliar a qualidade dos coques metalúrgicos.

A reatividade de um coque pode -se definir como a perda em peso que experimenta quando reage com um agente oxidante (CO_2 , O_2 , vapor de água, etc), em suas condições determinadas. Se nós referimos ao CO_2 , se tem o equilíbrio de Boudouard.



Ao ir aumentando progressivamente a temperatura de um troço de coque que está imerso em uma corrente de CO_2 , a reação passa por três etapas. Na primeira o controle é devido à velocidade da reação química, na segunda o controle corresponde à difusão externa e por último a terceira etapa o controle da velocidade do processo vem pela difusão externa. No alto forno o coque reage principalmente em regime químico.

Na bibliografia existem mais de 200 referências nas que se detalham métodos para medir a reatividade dos coques.

Os distintos ensaios se podem classificar segundo o modo de seguimento da reação:

1. Medição da perda de peso da massa de coque, bem seja em contínuo ou em descontínuo. A reatividade se expressa nestes casos como o tanto por cento de perda de peso (AGARWAL, 1980 E BLAKE, 1967).
2. Análise dos gases de reação, neste caso se expressa a reatividade como a constante da velocidade de reação (CEE, 1965)
3. Outros métodos, baseados em técnicas de análise térmicas diferenciais (SKYLAR, 1981)

3.5. Coque Verde de Petróleo

3.5.1. Definição

O coque verde de petróleo é um produto sólido, de coloração negra, granuloso, pouco quebradiço com ligeiro odor de asfalto, é combustível e sua composição é quase essencialmente de carbono fixo e algumas moléculas de hidro-

carbonetos de alto peso molecular (matéria volátil), chamado assim também porque não sofreu nenhum tipo de beneficiamento como se mostra na Figura 21

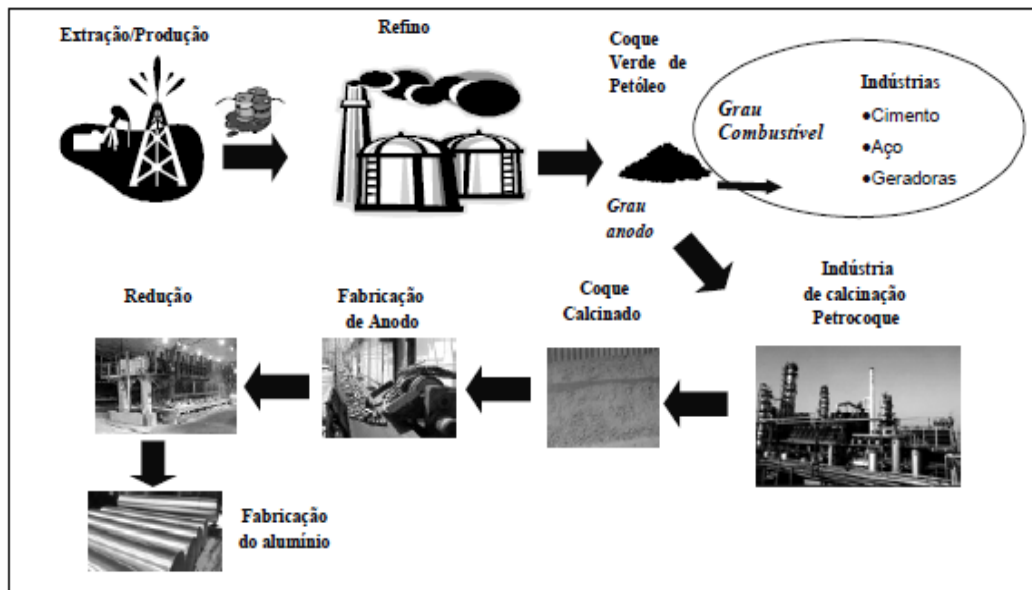


Figura 21 - Esquema do fluxo de produção e aplicação do coque verde de petróleo

Tabela 12-Análise imediata do Coque Verde de Petróleo

Análise Imediata	
Umidade(%)	8-10
Material Volátil(%)	10- 13
Teor de Cinzas (%)	0,3- 0,7
PCI (Kcal/Kg)	7600- 8300
PCS (Kcal/ kg)	8200- 8500
HGI (8*)	35- 70
Densidade à granel	850 - 1000

Tabela 13-Análise imediata do Coque Verde de Petróleo

Análise Elementar	
Carbono Total (%)	81-89
Hidrogênio(%)	3,6
Nitrogênio(%)	1,77
Enxofre(%)	<5,5
	<
Cloretos (%)	0,0001
Oxigenio(%)	1,6

O coque de petróleo é um produto de elevado conteúdo em carbono resultante da pirólise das frações pesadas obtidas no refino do petróleo, que passa

através de um estado líquido cristalino (também chamado mesofase) durante o processo de carbonização e que está constituído por carbono não grafitico mas grafitizavel (RODRIGUEZ ,R.1989).

Em refinarias, com o fim de aumentar o rendimento em determinadas frações ligeiras (gasolinas, gás-oil, etc.) existe outra serie de processos como o craqueamento catalítico ou a pirólises, os quais dão lugar a outros resíduos, com menos impurezas denominados Óleo Decantado e Fuel-Oil de pirólise. Estes resíduos uma vez coquizados dão lugar ao coque de agulha e ao de recarburização, respectivamente.

Os resíduos anteriormente mencionados se submetem a um tratamento térmico entre 400 e 600^oC, obtendo-se um produto solido primário, com um conteúdo em matéria volátil entre 6 e 20%, que se denomina Coque Verde.

A técnica de carbonização o coquização de resíduos de petróleo empregada na atualidade por quase o 90% da indústria se conhece como coquização retardada (HERNANDEZ, 1988). Também existe a coquização em leito fluidizado mas é menos utilizada (WEISS,1989).

3.5.2.

Processo de obtenção de Coque verde de Petróleo

O coque verde de petróleo (CVP) é obtido a partir do craqueamento de óleos residuais pesados em unidades de conversão de resíduos, denominadas unidades de coqueamento retardado (UCR). A carga que dá origem ao CVP é geralmente um resíduo oriundo do processo da Unidade de Destilação (UCR). Na UCR, o resíduo é inicialmente aquecido em um forno.

O fluido aquecido atravessa a tubulação em velocidade elevada e ao chegar no reator, ocorre o processo de coqueificação, devido à redução da velocidade de escoamento e da pressão. Esse atraso no coqueamento da carga dá nome ao processo: Coqueamento Retardado.

Fatores como o tipo de carga processada e a temperatura de saída do forno, influenciam as características físicas do coque, tais como, densidade aparente, VCM (teor de matéria volátil), enxofre e metais. Neste processo, como ilustrado na figura 22, um forno com tubos horizontais é usado para alcançar a

temperatura de quebra das moléculas, podendo variar de 485 a 505°C. Com um curto tempo de residência nos tubos do forno, o coqueamento da carga é “retardado” até que alcance os tambores de coqueamento a jusante. Dessa forma, essas unidades operam de forma semi contínua. O fluxo de alimentação através do forno é contínuo e a corrente é alternada entre dois tambores. Um tambor fica em linha, enquanto o outro está sendo submetido a descoqueificação. O vapor do topo dos tambores de coque flui para uma torre fracionadora, que tem um reservatório no fundo, onde alimentação fresca é combinada com vapores condensados para formar a alimentação do forno.

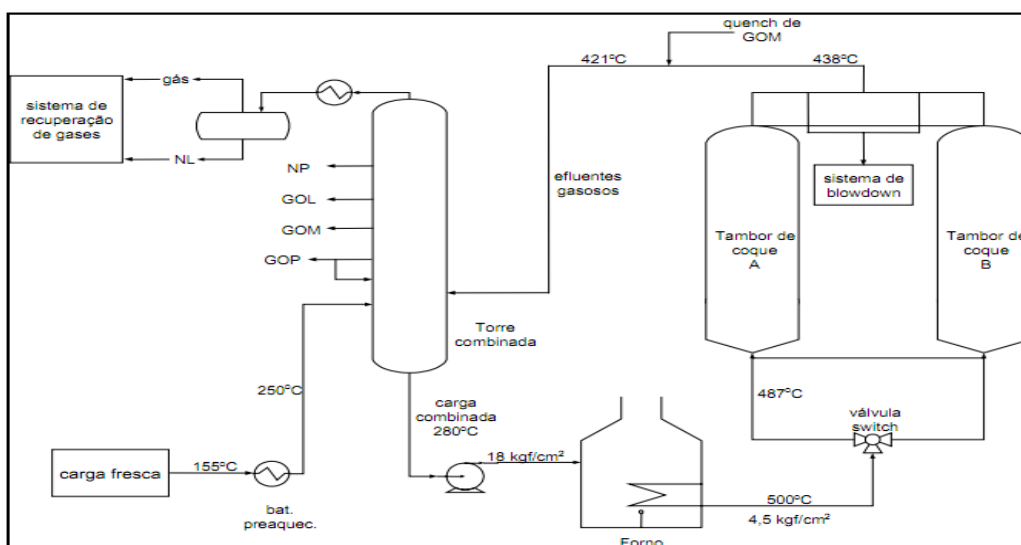


Figura 22 - Fluxograma simplificado de unidade de destilação

3.5.3. Produção de coque verde de petróleo.

Os coques verdes de petróleo com alto teor de enxofre (ATE) (que não são produzidos pela Petrobras), são usados nas indústrias de cimento, que utilizam qualquer tipo de insumo para queimar (ex: finos de catalisador, borra oleosa, bagaços, etc.). Isto é, as indústrias de cimento não demandam um produto combustível de qualidade para queima.

Neste caso, na queima é incorporado o enxofre do coque no produto final. Sua valorização se dá somente pelo conteúdo energético. Seu preço é baixo, em função da oferta do produto no mercado externo. Há baixo investimento em força de venda, logística e desenvolvimento de mercado.

Os Coques Verdes de Petróleo com baixo teor de enxofre (BTE) que são produzidos pela Petrobras, e têm sua comercialização direcionada preferencial-

mente para os segmentos que valorizam sua qualidade BTE, ou seja, como fonte de carbono ou redutor metalúrgico, principalmente na indústria de alumínio (após calcinação), onde encontra sua maior valorização.

O CVP produzido nas refinarias da Petrobras é o baixo teor de enxofre. O CVP BTE (Baixo teor de enxofre) nacional tem um elevado teor de carbono fixo, possui estabilidade química (não explosivo, não reativo e com alto ponto de ignição), é insolúvel em água e possui baixo teor de cinzas e de compostos voláteis.

1. Coque Grau Combustível: Enxofre abaixo de 1% (= carvão), poder calorífico médio de 8700 kcal/kg (> carvão), cinzas aproximadamente 0,3% (< carvão), matéria volátil aproximadamente 12% (< carvão) (CAMARGO, M.et al.2006)

2. Coque Grau Anodo1, 2: Enxofre abaixo de 1% (pouca disponibilidade no mundo), matéria volátil aproximadamente 10%, médio teor de vanádio (~ 250 ppm).

Tabela 14- Características gerais do CVP da Petrobras.

Características	Métodos aplicáveis	Valor Típico	Unidade
Material Volátil	ASTM D31/D5142, ABNT MB 1942	11	%Massa
Umidade	ASTM D3173/, ABNT NBR 8389	10	%Massa
Cinzas	ASTM D5142/D3174, ABNT 9092	0,1	%Massa
Enxofre	ASTM D6376/D4239 ABNT 8388	0,6-1,0 **	%Massa
Carbono fixo	ASTM D3172, ABNT NBR 9102	88	%Massa
Hidrogenio	ASTM D5373	3,2	%Massa
Nitrogenio	ASTM D5373	2,3	%Massa
HGI ***	ASTM D409	90	–
CRI***	ASTM D5341	13 a 18	%p/p
CSR***	ASTM D5341	32 a 42	%p/p
DI***	JIS K 2151	39	%p/p
Poder calorífico superior	ASTM D3286/D2015	8700	kCal/kg
Podercalorífico Inferior	ASTM D3286/D2016	8515	kCal/kg
Aluminio total	ASTM D3682	99,2	mg/kg
Calcio total	ASTM D3682	137,0	mg/kg
Cadmio total	ASTM D1976	0,22	mg/kg
Ferro total	ASTM D3682	240	mg/kg
Potassio total	ASTM D3682	4	mg/kg
Magnesio total	ASTM D3682	18	mg/kg
Sodio total	ASTM D3682	130	mg/kg
Niquel total	ASTM D3683	140	mg/kg
Fosforo total	ASTM D6349	4	mg/kg
Silicio	ASTM D3682	160	mg/kg
Titanio	ASTM D3682	1,5	mg/kg
Vanadio total	ASTM D3683	200	mg/kg
Zinco total	ASTM D3683	6	mg/kg

- (*) Os valores típicos podem sofrer variações e por isso devem ser tomados apenas como referência.
- (**) Teor de Enxofre < 1,0% em massa, se o produto for classificado como BTE-Baixo de teor de Enxofre.
- (***) HGI; Hardgrove Grindability Index,
CRI;Coke Reactivity Index,
CSR;Coke Strength after Reaction Tumbler,
DI;Drum Index.

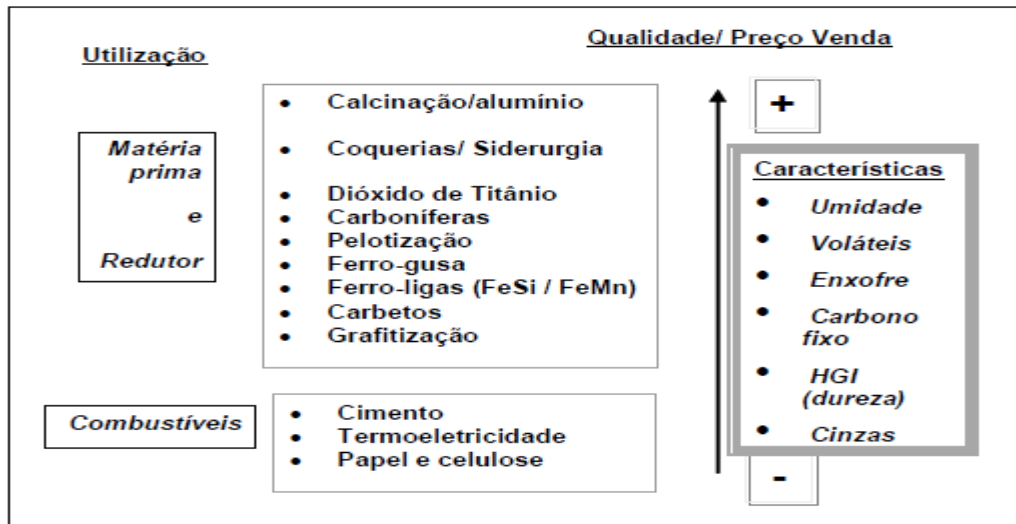


Figura 23 - Principais utilizações e correspondentes qualidades de coque verde petróleo.

3.5.4. Aplicações

Pelas características do petróleo nacional, o coque verde dele extraído possui baixos índices de enxofre e metais, fazendo com que possa ser utilizadas em uma grande gama de aplicações, apresentadas a seguir.

3.5.4.1. Como Redutor Metalúrgico

O coque de petróleo atua como redutor nas indústrias siderúrgicas, de ferro ligas e de não ferrosos. Na siderurgia, o CVP pode ser misturado ao carvão metalúrgico na produção de coque metalúrgico e substituir parte do carvão vegetal utilizado como carga de redução em altos fornos pequenos e médios. Pode, também, ser injetado pelas ventaneiras do alto forno em substituição ao coque metalúrgico consumido no processo de produção do ferro gusa. Na produção de

ferro ligas e na metalurgia de não ferrosos, o coque de petróleo é um redutor para obtenção de diversos elementos de ligas e de metais não ferrosos, como chumbo, zinco, cobre e níquel. Como redutor, ele também é utilizado na fabricação de carbureto de cálcio, produto destinado à fabricação de gases industriais.

3.5.4.2. Como Combustível Sólido

Como combustível sólido, o CVP é utilizado nas indústrias de cimento, cal e cerâmica, na geração de energia, dentre outras, em substituição à lenha e ao carvão (vegetal ou mineral).

O CVP exibe um elevado poder calorífico que, associado ao baixo teor de cinzas, demonstra a sua capacidade em atuar como energético, pois ao queimar, gera baixo teor de resíduos.

3.5.4.3. Outras aplicações na Indústria Siderúrgica:

1. Nas coqueiras, como fornecedor de carbono e redutor de cinzas, em substituição ao carvão mineral, para produção de coque metalúrgico.
2. Nos altos fornos, em PCI (pulverized coal injection).
3. Nos pequenos e médios fornos, em substituição a carvão vegetal, para produção de gusa e fundição.
4. Nos processos de pelotização, sinterização e de ferro-ligas.
5. A aplicação do CVP em cada segmento industrial é feita de acordo com a combinação de suas características com o processo industrial e, por isso, o mercado onde o Coque Verde de Petróleo tem aplicação é muito extenso, talvez se constituindo no produto (derivado direto do petróleo) com o maior potencial de utilização industrial.
6. Os principais segmentos industriais onde o CVP pode ser utilizado são: Siderurgia (sinterização, pelotização, alto-forno, fabricação de coque metalúrgico, PCI); Abrasivos (carbeto de silício); Ferro-gusa; Ferro-liga; Carboníferas; Cerâmica; Cimenteira; Termelétricas a carvão; Fundição; Calcinação; Secagem de grãos; Indústria Química; na tabela 15 se mostra as aplicações feitas em metalurgia.

Tabela 15- Aplicações de Coque verde de Petróleo

Aplicações do CVP	Mercados	Qualidade Requerida
Matéria -prima p/calцинаção	Aluminio	Coque de Petróleo
	TiO ₂	Voláteis Baixos (max.12% m/m) Metais Baixos Enxofre Baixo (<2% m/m)
Redutor à base de carbono	Ferro -Gusa	Enxofre Baixo (<1,0% m/m)
	Ferro -Ligas	Carbono Fixo Alto (>90% m/m)
	Carbetos	Metais baixos Granulometria (ferro- liga e gusa)
Materia- prima p/coqueria	Fundição	Enxofre Baixo (<1,0% m/m) Carbono Fixo Alto(>90% m/m)
Materia- prima p /coqueria	Grandes Siderurgicas	Enxofre Baixo (<1,0% m/m) Carbono Fixo Alto(>90% m/m)
Combustível	Cal	Enxofre Baixo (<1,0% m/m)
	Grandes Siderurgicas (PCI)	Poder calorífico Alto
	Cerâmica Vermelha Pelotização /Sinterização	
Combustível	Cimento	Enxôfre alto (>4% m/m)
	Geração de energia	Poder calorífico Alto