



Jerson Edwin Alvarado Quintanilla

**Reatividade ao CO₂ de Carvões Minerais de
Biomassas e Coques**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao 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. José Carlos D'Abreu

Rio de Janeiro
Agosto de 2012



Jerson Edwin Alvarado Quintanilla

**Reatividade ao CO₂ de Carvões Minerais de
Biomassas e Coques**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do centro técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof.º José Carlos D'Abreu

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC Rio

Prof.º José Francisco Moura

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC Rio

Prof.º Helio Marques Kohler

Techn-ós Inovações Tecnológicas Ltda.

Prof.º José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pos Graduação do Centro Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 Agosto de 2012

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

Jerson Edwin Alvarado Quintanilla

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica (Universidade Nacional de São Agustín - Peru, 2009), trabalhei e obtive experiência profissional na indústria da mineração na companhia Southern Peru Copper Corporation (Peru).

Ficha Catalográfica

Quintanilla, Jerson Edwin Alvarado

Reatividade ao CO₂ de carvões minerais de biomassas e coques / Jerson Edwin Alvarado Quintanilla ; orientador: José Carlos D'Abreu. – 2012.

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

Dissertação de mestrado–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2012.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Reatividade. 3. CO₂. 4. Boudouard. 5. Estrutura porosa. I. D'Abreu, José Carlos. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

A persistência é o melhor caminho do êxito.
Charles Chaplin

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. José Carlos D'Abreu, orientador deste trabalho, pela amizade e conselhos ministrados o tempo inteiro.

Ao CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

O professor Helio Kohler, pelo apoio moral, amizade e compreensão no desenvolvimento na modelagem correspondente.

A meus pais, pela educação, atenção e carinho de todas as horas.

Aos professores do DEMa e amigos da casa XXI. Em especial, Raimundo Nonato Filho, pelo apoio na condução dos testes feitos.

A todos meus amigos e familiares que de uma forma ou outra me estimularam e me ajudaram, obrigado.

Resumo

Alvarado Quintanilla, Jerson Edwin; D'Abreu, José Carlos. Rio de Janeiro, **Reatividade ao CO₂ de Carvões Minerais de Biomassas e Coques** 2012. 139p. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho apresenta a comparação da reatividade ao CO₂ de Carvões Minerais, de Biomassas e Coques. Os ensaios realizados foram feitos empregando pastilhas de forma cilíndrica, tanto para materiais sem desvolatilização e desvolatilizados e sob uma temperatura de 1100°C. É apresentado um breve histórico das matérias primas carbonosas e seus comportamentos com respeito à reatividade. Os experimentos de reatividade foram realizados em Forno elétrico tubular e em Termobalança, enquanto que as análises da porosidade foram realizadas no MEV. Os resultados mostraram que o material carbonoso que apresentou menor reatividade foi o Coque Verde de Petróleo (CVP), 65,89% e 46,77%, para amostras sem desvolatilização e desvolatilizadas, respectivamente. Por outro lado o Carvão Vegetal apresentou a maior reatividade, 98,05% e 95,96%, também para amostras sem desvolatilização e desvolatilizadas, respectivamente. No caso da nova biomassa empregada, o Carvão de Capim Elefante, a reatividade foi superior ao CVP, similar ao Coque Metalúrgico, mas muito distante do Carvão Vegetal. Com relação à porosidade, os materiais depois de reagirem com o CO₂, tornaram-se mais porosos que as amostras virgens. Observou-se também em aumentos de 1800x, alguns materiais apresentaram a tendência de se aglomera formando pequenas esferas sobre a superfície das partículas. Na análise TGA, mediu-se para o Carvão Vegetal, a maior perda de peso em presença do CO₂ (maior reatividade) e ainda, que Coque Verde de Petróleo sofreu a menor perda de peso (menor reatividade). O modelo cinético empregado, modelo de reação contínua, teve boa correlação, perto de 99%, para os diferentes tipos de materiais. As energias de ativação aparente das biomassas foram menores que as determinadas para os carvões e coques.

Palavras-chave

Reatividade; CO₂; boudouard; materiais carbonosos; estrutura porosa

Abstract

Alvarado Quintanilla, Jerson Edwin; D'Abreu, José Carlos. **CO₂ Reactivity of mineral coals, Biomass and Cokes**. Rio de Janeiro, 2012. 139p, Master Dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work presents comparisons between the reactivity with CO₂, measured at 1100°C, for Coals, Biomass and Cokes, shaped as cylindrical pellets, tested without volatilization and devolatilized. A brief historical review is presented for these carbonaceous materials together with their reactivity behavior. The experimental runs for the materials were made in a Tubular Furnace, Thermogravimetric Balance and the characterizations, as porosity, using a SEM, following the experimental procedure and parameters suggested in the bibliography. The obtained results showed that the carbonaceous material with the lowest reactivity was the Green Petroleum Coke, 65.89% and 46.77%, for samples without devolatilization and devolatilized, respectively. The Charcoal, on the other hand rated 98.05% and 95.96%, also for samples without devolatilization and devolatilized, respectively. In the case of new biomass used, Elephant Grass, its reactivity was superior to that of the Green Petroleum Coke, similar to the Metallurgical Coke but far greater than the Charcoal. As for the porosity, the devolatilized materials, after the reaction with CO₂ became more porous than the virgin material, presenting also residues that tended to clump together forming small beads on the material's surface, these were observed with increases at 1800x. The analyses TGA confirmed that Charcoal, submitted to CO₂, lost more weight than the other tested carbonaceous materials and the GPC lost the least. The kinetic model, continuous reaction, showed good correlation, about 99%, for every material. The apparent activation energies for the biomasses showed lower values than for the coals and cokes.

Keywords

Reactivity; CO₂; boudouard; material carbonaceous; structural porous

1 . Introdução	19
2 . Objetivos	22
2.1. Objetivo Geral	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3 . Revisão bibliográfica	23
3.1. Alto Forno	23
3.1.1. O processo Siderúrgico	23
3.1.2. Descrição das zonas internas do alto forno	24
3.1.2.1. Zona granular	24
3.1.2.2. Zona de amolecimento e fusão ou zona coesiva	25
3.1.2.3. Zona de gotejamento	27
3.1.2.4. Zona de combustão (“raceway”)	27
3.1.2.5. Cadinho	28
3.2. Reatividade	29
3.2.1. Reação de Boudouard	29
3.2.2. Fatores que influenciam a reatividade	31
3.2.2.1. Rank do carvão	31
3.2.2.2. Composição do Maceral	31
3.2.2.3. Pirólise	32
3.2.2.4. Porosidade	32
3.2.2.5. Teor de Matéria Volátil	33
3.2.2.6. Estrutura química	33
3.2.2.7. Cinzas	33
3.2.2.8. Tamanho de partícula	35
3.2.2.9. Pressão	35
3.3. Carvão Mineral	36
3.3.1. Definição	36
3.3.2. Formação do <i>Rank</i>	37

3.3.3. Petrografia dos Carvões	38
3.3.3.1. Litotipos	38
3.3.3.2. Maceral	40
3.4. Coque Metalúrgico	43
3.4.1. Definição	43
3.4.2. Comportamento dos Macerais durante a Coqueificação	43
3.4.3. Coqueificação	44
3.4.3.1. Etapas na coqueificação	44
3.4.4. Tipos de Coquerias	45
3.4.5. Características do Coque	46
3.4.5.1. Granulometria	46
3.4.5.2. Reatividade do Coque	47
3.4.5.3. Resistência mecânica a quente e frio	48
3.4.5.4. Composição Química	48
3.4.6. O papel do Coque no alto forno	49
3.4.6.1. Função Térmica - Química	49
3.4.6.2. Função Física	49
3.5. Coque Verde de Petróleo (CVP)	50
3.5.1. Definição	50
3.5.2. Tipos de CVP	50
3.5.3. Usos do CVP	52
3.6. Carvão Vegetal	54
3.6.1. Definição	54
3.6.2. Componentes da madeira	55
3.6.2.1. Celulose	55
3.6.2.2. Hemicelulose	56
3.6.2.3. Lignina	57
3.6.3. Carbonização da Madeira	58
3.6.3.1. Carbonização da Celulose	59
3.6.3.2. Carbonização da Hemicelulose	59
3.6.3.3. Carbonização Lignina	59
3.6.4. Etapas do processo de Carbonização	61
3.6.5. Parâmetros no processo de carbonização	63

3.6.6. Siderurgia a Carvão Vegetal	64
3.6.7. Vantagens do Alto Forno a Carvão Vegetal em Relação ao Alto forno a foque	64
3.7. Carvão de Capim Elefante	66
3.7.1. Definição	66
3.7.2. Fotossínteses C4	67
3.7.3. Características energéticas e químicas do capim elefante	68
3.7.4. Vantagens do capim elefante	69
3.7.5. Desvantagens Capim Elefante	69
3.7.6. Capim Elefante para Siderurgia	70
3.7.7. Impacto Econômico	71
4 . Desenvolvimento Experimental	72
4.1. Caracterização dos materiais	72
4.2. Materiais e equipamentos utilizados	74
4.3. Preparação das amostras	75
4.3.1. Ensaio de Reatividade	76
4.3.2. Análise Termogravimétrica	81
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
5 . Resultados e Discussões	86
5.1. Ensaio de Reatividade no forno combustol	86
5.2. Análise Termogravimétrica	92
5.3. Aplicação dos modelos cinéticos	97
5.4. Análise Microscópica – MEV	108
6 . Conclusões	121
7. Bibliografía	123
Apêndice I - Modelamentos dos outros materiais	128
Apêndice II - Desenvolvimento da equação reacional corrigido	139

Lista de figuras

Figura 1 - Estágio de evolução das novas tecnologias de redução em comparação ao Alto Forno. (8° Enemet, Noldim Junior, ABM)	19
Figura 2 - Evolução das dimensões e capacidade do Alto Forno, (A. Babich, IronMaking Textbook, p. 160, 2008)	23
Figura 3 - a) Representação da zona de amolecimento e fusão do alto forno (Sasaki, 1977 apud Rizzo, 2009) b) Distribuição da carga na zona de amolecimento e fusão (Campos, 1983 apud Rizzo, 2009)	26
Figura 4 - Formato da zona de amolecimento (Araujo, 1997)	26
Figura 5 - Região interna do alto forno mostrando as varias zonas (Araújo, 1997)	28
Figura 6 - Curva de equilíbrio da reação de Boudouard a uma pressão de 1 atm.	30
Figura 7 - Variação da reatividade de certos combustíveis em função da temperatura (Guerin apud Peralba, 1979).	32
Figura 8 - Efeito da variação na Pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard (Noldim Junior, 2002)	36
Figura 9 - Formação do carvão (MV: matéria volátil, PC: poder calorífico, R: refletância) (Ulhoa, 2003)	38
Figura 10 - Macerais da Liptinita a) Esporinita b) Cutinita c) Resinita (Atlas petrology coal, 2010)	41
Figura 11 - Macerais da Inertinita a) Fusinita b) Micrinita c) Macrinita d) Esclerotina e) Semifusinita (Atlas Petrology Coal, 2010)	42
Figura 12 - Coqueria Convencional (Coelho, 2003)	45
Figura 13 - Coqueria <i>heat recovery</i> (Valia et. al, 2008)	46
Figura 14 - Separação das camadas no Alto Forno, (Belloti, 2006)	49
Figura 15 - Estrutura do Coque Esponja (Petrographic Atlas, Ralph J. Gray, John C. Crelling, Illinois Universite)	51
Figura 16 - Estrutura de coque agulha (Petrographic Atlas, Ralph J. Gray, John C. Crelling, Illinois Universite)	51
Figura 17 - Estrutura de Shot coque (Petrographic Atlas, Ralph J.	

Gray, John C. Crelling, Illinois Universite).	52
Figura 18 - Localização da Celulose na parede celular, (Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment processes for Lignocellulosic Biomass, P. F. H.Harmsen, 2010)	55
Figura 19 - Estrutura molecular da Celulose (P. Basu, Biomass gasification and pyrolysis : practical design and theory, 2010, p. 37).	56
Figura 20 - Estrutura molecular da Lignocelulose (P.F.H.Harmsen,2010)	57
Figura 21 – Distribuição dos componentes da célula da madeira S1: Lignina, S2: Celulose, S3: Hemicelulose biomass gasification and pyrolysis, Pabir Basu, 2010)	57
Figura 22 - Estrutura da Lignina (Ecured)	58
Figura 23 - Decomposição da lignina (Mesa Perez, 2004)	60
Figura 24 - Comportamento dos Componentes da madeira durante a pirólise (Biomass Gasification e Pyrolysis, Prabir Basu, 2010)	61
Figura 25 - Distribuição do consumo de florestas plantadas com eucalipto por segmento industrial (ABRAF, 2010)	64
Figura 26 - Países com altos níveis de CO ₂ (OECD/IEA, 2010)	71
Figura 27 – a) moinho de porcelana b) peneiras #80 e #100 (DEMa, PUC-Rio)	75
Figura 28 - a) gral de porcelana para misturar (água – carvão - ligante) b) matriz de aço c) Prensa Hidráulica (DEMa, PUC-Rio)	76
Figura 29 – a) e b) Forno tubular Combustol para os ensaios de reatividade (DEMa, PUC-Rio)	77
Figura 30 - Pastilha de Carvão Mineral, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO ₂	78
Figura 31 – Pastilha de coque metalúrgico, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO ₂	79
Figura 32 – Pastilha coque verde de petróleo, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO ₂	79

Figura 33 – Pastilha Carvão Vegetal, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO ₂	80
Figura 34 – Pastilha Carvão Capim Elefante, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO ₂	81
Figura 35 – a) Balança termogravimétrica (TGA) b) Cadinho e cesto do analisador	82
Figura 36 - Fluxograma e condições de trabalho para a análise por MEV	85
Figura 37 – Comparação dos resultados da reatividade, das amostras sem desvolatilização para cada tipo de matéria prima, T: 1100°C, t: 2h, atmosfera CO ₂	87
Figura 38 – Comparação da reatividade dos diferentes tipos de matérias primas das amostras sem desvolatilização, T:1100°C, t: 2h, atmosfera CO ₂ .	88
Figura 39 - Comparação dos resultados de reatividade da bibliografia (azul) com os experimentais (Vermelho) dos diferentes tipos de matérias primas das amostras desvolatilizadas.	89
Figura 40 - Comparação da reatividade dos dados experimentais dos diferentes tipos de matérias primas das amostras desvolatilizadas, T: 1100°C, t: 2 horas, atmosfera de CO ₂	90
Figura 41 - Comparação dos resultados de reatividade das amostras Sem desvolatilização e amostras desvolatilizadas para diferentes tipos de matéria prima	92
Figura 42 – Termogravimetria do CVP, Atmosfera de CO ₂ ,Taxa de aquecimento 50 °C/min, t: 1100°C.	93
Figura 43 - Termogravimetria do Carvão de Capim elefante, Atmosfera de CO ₂ , Taxa de aquecimento 50 °C/min, T: 1100 °C	94
Figura 44 - Termogravimetria do Coque Metalúrgico, Atmosfera de CO ₂ , Taxa de aquecimento 50 °C/min.	94
Figura 45 - Termogravimetria do Carvão Mineral, Atmosfera de CO ₂ , Taxa de aquecimento 50 °C/min.	95

Figura 46 - Termogravimetria do Carvão Vegetal, Atmosfera de CO ₂ , Taxa de aquecimento 50 °C/min.	95
Figura 47 - Perda de peso em função do tempo na região isotérmica do Carvão Vegetal ajustada pelo modelo de reacional corrigido, atmosfera CO ₂ , T:1100°C	98
Figura 48 – Ajuste do modelo de reação continua para o Carvão Vegetal T:1100°C, atmosfera CO ₂	99
Figura 49 - Ajuste do modelo de núcleo não reagido para o Carvão Vegetal T:1100°C, atmosfera CO ₂	100
Figura 50 – Gráfico de Arrhenius ajustada ao Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reação continua) do Carvão Vegetal	102
Figura 51 – Perda de peso em função do tempo ajustado pelo Modelo de reacional corrigido (pseudo reação continua), para as diferentes materiais carbonosos, T:1100°C, atmosfera CO ₂	103
Figura 52 - Comparação do ajuste do Modelo de reação continua para as diferentes matérias carbonosas, T:1100°C atmosfera CO ₂	104
Figura 53 – Comparação dos resultados de ajuste do Modelo de núcleo não Reagido para as diferentes matérias carbonosas, T:1100°C, atmosfera CO ₂	105
Figura 54 – Comparação das energias de Ativação para cada tipo de matéria carbonosa	107
Figura 55 – Amostras Sem desvolatilização do Coque Verde de Petróleo a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x -1800x-150x-1800x respectivamente.	109
Figura 56 – Amostras desvolatilizadas de Coque Verde de Petróleo a) e b) virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente	110
Figura 57 - Amostras sem desvolatilização do Carvão de Capim Elefante a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente	112

- Figura 58 - Amostras desvolatilizadas do Carvão de Capim Elefante a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1000x respectivamente. 113
- Figura 59 - Amostras sem desvolatilização do Coque Metalúrgico a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1000x respectivamente 114
- Figura 60 - Amostras desvolatilizadas do Coque Metalúrgico a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente 115
- Figura 61 - Amostras sem desvolatilização do Carvão Mineral a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente 116
- Figura 62 - Amostras desvolatilizadas do Carvão Mineral a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente 117
- Figura 63 - Amostras sem desvolatilização do Carvão Vegetal a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisado mediante elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente 118
- Figura 64 - Amostras desvolatilizadas do Carvão Vegetal a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente 119

Lista de tabelas

Tabela 1 - Dados comparativos dos estágios do Carvão.	37
Tabela 2 - Análise dos Litolitos	39
Tabela 3 - Classificação dos Carvões segundo ASTM	40
Tabela 4 – Comparação de Poder Caloríficos	53
Tabela 5 - Comparação dos principais parâmetros de operação dos tipos de processos da Pirólise (Maschio, G. et. al. 1992)	54
Tabela 6 - Efeito da temperatura e carbonização sobre o rendimento e composição da madeira (FAO, 2004)	62
Tabela 7 - Características do Carvão vegetal e Coque Metalúrgico S. Rizzo, Processo de fabricação de Ferro Gusa em alto forno, ABM, 2009)	65
Tabela 8 - Teores de Celulose, Hemicelulose, Lignina e Matéria mineral do Capim Elefante, segundo as alturas de corte, (V. T. Paulino, 2007)	66
Tabela 9 - Comparação da Composição Química do Capim Elefante com outros tipos de biomassa definir unidades	67
Tabela 10 - Características do Capim elefante e do Bagaço de cana (Vilela, 2004), (V. Strezov,2008)	69
Tabela 11 - Análise imediata do CVP (Base Seca)	72
Tabela 12 - Análise Imediata do Coque Metalúrgico (Base Seca)	73
Tabela 13 - Análise Imediata de Carvão Mineral (Base Seca)	73
Tabela 14 - Análise Imediata Carvão Vegetal (Base Seca)	73
Tabela 15 - Análise Imediata Carvão Capim Elefante (Base seca)	74
Tabela 16 - Composição da pastilha para os testes de reatividade	74
Tabela 17 – Parâmetros de Trabalho do Carvão Mineral	78
Tabela 18 - Parâmetros de Trabalho Coque Metalúrgico	78
Tabela 19 - Parâmetros de Trabalho CVP	79
Tabela 20 - Parâmetros de Trabalho Carvão Vegetal	80
Tabela 21 - Parâmetros de Trabalho Carvão de Capim Elefante	80
Tabela 22 – Modelos cinéticos com suas respectivas formulas	84

Tabela 23 – Resumo dos resultados da análise Termogravimétrica (TGA). T: 1100 °C, Atm: CO ₂	93
Tabela 24 - Resultados da Análise TGA do Carvão Vegetal T:1100 °C	97
Tabela 25 – Resultados do Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reação continua) para o carvão vegetal.	98
Tabela 26 - Resultados de ajuste do modelo de reação continua T:1100 °C	99
Tabela 27 - Resultados de ajuste do modelo de núcleo não reagido T:1100 °C	100
Tabela 28 – Ajuste por Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reação continua) da equação de Arrhenius	102
Tabela 29 - Resultados das correlações segundo o modelo reacional corrigido (pseudo reação continua) para cada tipo de material	104
Tabela 30 - Resultados das correlações segundo o modelo de reação continua para cada tipo de material	105
Tabela 31 - Resumo dos resultados das correlações dos modelos cinéticos empregados para cada tipo de material	106
Tabela 32 – Comparação dos resultados das Energias de Ativação dos diferentes tipos de materiais	107