

REATIVIDADE DE UM CARVÃO REDUTOR, MINA BUTIÃ-RECREIO (RS)  
EFEITO DE ADITIVOS E GRANULOMETRIA

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM -, como parte dos requisitos para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

por

Maria do Carmo Ruaro Peralba Bacharel e Licenciada em Química

- 1979 -

## AGRADECIMENTOS

Ao Doutor Anildo Bristoti pela dedicação e apoio em todos os momentos.

À Professora Helena Leister pelo incentivo, cooperação e interesse demonstrado em todos os instantes, meus mais sinceros agradecimentos.

Ao Professor José Schifino pela sempre amável atenção e cooperação.

Ao Professor Euclides Fraga por possibilitar a utilização do laboratório de Físico-Química.

À Química Joanna Nahyus pela boa vontade, espírito de colaboração e amizade.

Ao colega Ivo Vedana pela contribuição na realização dos estudos por derivatografia.

À Aços Finos Piratini pelo apoio técnico fornecido.

À FINEP pela ajuda financeira dada a este projeto.

A todos os colegas, em especial à Elina Bastos Caramão, Annelise Engel Gerbase e José Luiz Ribeiro, que de uma ou outra forma auxiliaram-me na execução desse trabalho.

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada para a obtenção do titulo de Mestre em Engenharia Metalúrgica e aprovada, em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais.

Orientador:

Professor Anildo Bristoti,  
Doutor em Engenharia.

Co-orientador:

Professora Helena Leister.

Banca Examinadora:

Professor Doutor Anildo Bristoti  
Professor Doutor Jorge Rubio  
Professora Helena Leister  
Professora Doutora Zuleika Correa Carreta da Silva

Professor Arno Müller,  
Doutor em Engenharia  
Coordenador do PPGEMM.

## ÍNDICE

RESUMO E ABSTRACT .....	1
1.0 - INTRODUÇÃO .....	2
2.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 - Generalidades .....	4
2.2 - Interpretação do Efeito da Difusão nas Reações Gás-Sólido .....	6
2.3 - Fatores que Influenciam a Reatividade ..	14
2.3.1 - Variedades de Carbono .....	14
2.3.2 - Porosidade .....	16
2.3.3 - Permeabilidade .....	17
2.3.4 - Propriedades Superficiais ....	17
2.3.5 - Teor de Matérias Voláteis ....	18
2.3.6 - Teor de Cinza e Composição da Mesma .....	19
2.3.7 - Temperatura da Reação e Pres- são Parcial do CO <sub>2</sub> .....	27
2.3.8 - Tratamento Térmico .....	29
2.3.9 - "Rank" .....	30
2.4 - Variação da Carboxireatividade no Curso da Determinação .....	30
2.5 - Medidas de Reatividade .....	31

3.0	-	PARTE EXPERIMENTAL .....	35
3.1	-	Amostragem .....	35
3.2	-	Preparação das Amostras .....	36
3.3	-	Desgaseificação .....	37
3.4	-	Ensaio de Reatividade .....	39
3.5	-	Determinação das Reatividades .....	44
3.6	-	Derivatografia .....	45
4.0	-	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
4.1	-	Conclusões .....	59
4.2	-	Sugestões para Continuidade do Trabalho.	59
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96

## RESUMO

Reatividade de carvões da mina Butiã-Recreio proveniente do lavador da Aços Finos Piratini, foram determinadas para distintas faixas granulométricas, com o objetivo de verificar a correlação existente entre as mesmas e a reatividade. Estudou-se o efeito de aditivos na reatividade de carvões, verificando-se que todos aditivos utilizados são ativadores. Estudos de derivatografia foram realizadas a fim de observar-se o comportamento da combustão do carvão na presença do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Os resultados mostraram que também a velocidade de combustão aumenta em presença do mesmo.

## ABSTRACT

Coal reactivities from two seams from Butiã-Recreio coal fields seam and processed by Aços Finos Piratini washing plant have been studied using different grain sizes. The aim was to verify any possible correlation between reactivity and grain size. The influence of additives on the coal reactivity was also studied and it was verified that all of them behaved as activators. The combustion behavior of the coal was studied by means of derivatography using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as a catalyser and also in this case the combustion rate increased.

## 1.0 - INTRODUÇÃO

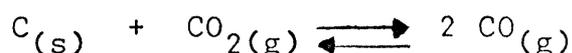
A reatividade é parâmetro conclusivo na escolha do carvão para os processos de gaseificação e redução direta.

A gaseificação é uma reação de sólido combustível com ar, oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono ou misturas destes. É utilizada na obtenção de um produto gasoso adequado para uso como combustível industrial e domiciliar, como matéria prima básica para a síntese de produtos químicos e combustíveis líquidos. Dessa forma, torna-se evidente que, quanto maior a reatividade do carvão, maior a produtividade do equipamento nos processos de gaseificação.

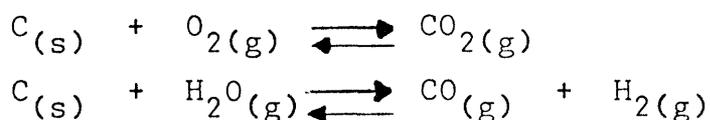
Na redução direta em fornos rotativos, é de primordial importância a reatividade do redutor por influir na capacidade e condições de operação do equipamento. Um redutor de alta reatividade<sup>1</sup> permite uma velocidade de redução suficiente em uma temperatura de carga e de gases, inferior àquela exigida para um carvão redutor de baixa reatividade, favorecendo a não formação de aglomerações e anéis<sup>2,3</sup> na superfície da parede interna do forno, solucionando graves problemas operacionais. Temperaturas mais baixas minoram o perigo de aglomerações e amolecimento<sup>4</sup>, além de representar economia de combustível.

Segundo Mott e Wheeler<sup>5</sup> a reatividade é definida de uma forma pouco precisa, afirmando ser a capacidade de um combustível interagir com o oxigênio, dióxido de carbono ou vapor d'água.

Segundo Guérin<sup>6</sup>, a reatividade frente ao CO<sub>2</sub>, a qual receberá o nome de carboxireatividade, é a velocidade com que o combustível reage sob determinadas condições operacionais, conforme a reação de Boudouard:



Da mesma forma são usados os termos de oxireatividade e hidroxireatividade para expressar a velocidade na qual, sob determinadas condições, o combustível reage com o oxigênio e o vapor d'água segundo as reações:



Nada permite, com efeito, do ponto de vista teórico, confundir estas três velocidades.

O presente trabalho preocupar-se-á principalmente com a carboxireatividade, tendo em vista sua dependência com a variação da faixa granulométrica e o efeito de aditivos adicionados ao carvão.

## 2.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Generalidades

A reação carbono-dióxido de carbono é uma reação heterogênea, já que há duas fases participantes na reação. Reações heterogêneas ocorrem por uma série de etapas químicas e difusionais, descritas a seguir<sup>5,7,8</sup>:

- 1º - Transporte dos reagentes da fase gasosa para a interface gás-sólido.
- 2º - Transporte do reagente através dos poros do sólido.
- 3º - Adsorção física ou química dos reagentes sobre o sólido.
- 4º - Reação química na interface, a qual deve ser procedida pela dissociação dos reagentes.
- 5º - Dessorção dos produtos de reação.
- 6º - Transporte dos produtos da interface gás-sólido para a fase gasosa.

Desta forma o mecanismo da reação heterogênea apresenta tanto etapas químicas quanto de difusão. Sabe-se, pela cinética de reações químicas, que a etapa que comanda a velocidade de uma reação é aquela que for mais lenta. Portanto, se a difusão for mais lenta que a reação química, a

cinética da reação gás-sólido será comandada pela etapa da difusão e vice-versa.

Teoricamente, a influência da temperatura<sup>5,8,9,10</sup> sobre a velocidade da reação gás-sólido pode ser dividida em três zonas. Zona de baixas temperaturas (I), onde a velocidade da reação é controlada somente pela reatividade química do sólido, zona de altas temperaturas (II), onde a velocidade é controlada tanto pela etapa química como pela da difusão e, uma terceira zona (III), relacionada a altíssimas temperaturas, onde a velocidade da reação é comandada somente pela difusão fora da partícula. Para coque alemão, temperaturas correspondentes às três zonas são respectivamente 1100, 1450 e acima de 1500°C.

Vários mecanismos de reações gás-sólido, compreendendo etapas cinéticas elementares, têm sido propostos<sup>11</sup>, não sendo necessariamente válido este ou aquele mecanismo, visto que, invariavelmente, mais de um mecanismo pode ser postulado para a mesma equação de velocidade. Toda e qualquer explanação da velocidade de reação gás-sólido está baseada na existência de sítios ativos. Tais sítios ativos são responsáveis pela quimissorção do gás reagente, formando tanto adsorção molecular como complexos oxigenados de superfície. Os sítios ativos devem apresentar elétrons de valência livre para formarem ligações na rede com o gás reagente, devendo, estas, serem mais fortes que as ligações C-C- da rede, para que os átomos de carbono possam ser li-

berados como produtos em moléculas gasosas. A diferença nas reatividades de vários carvões pode ser função da diferença de densidades de sítios ativos livres, que dependem do grau de heterogeneidade da superfície, que pode estar relacionada com o tamanho e orientação dos planos cristalográficos, número de imperfeições na rede e impurezas na mesma.

Conforme foi verificado, a etapa da difusão é altamente significativa quando se trata de carvões brasileiros, devido ao alto teor de cinzas apresentado pelos mesmos. Portanto, além das etapas de difusão apresentadas por uma reação gás-sólido, temos que estar conscientes de que, no caso de reações gás-carvão brasileiro, sempre haverá uma etapa de difusão através da camada de cinzas formada ao redor do grão, já que o consumo de carbono ocorre de fora para dentro. Isto é facilmente constatado por observações feitas em carvões parcialmente queimados, cujos grãos ficam cobertos por uma camada de cinzas, em cujo interior há ainda carbono inalterado.

## 2.2 - Interpretação do Efeito da Difusão nas Reações Gás-Sólido

O transporte dos reagentes para a superfície sólida e dos produtos para a camada gasosa, e a difusão por entre as partículas do sólido são dois fatores importantes nas reações heterogêneas. Há uma relação entre esses fato-

res e o tipo de interpretação nos estudos experimentais de velocidade, principalmente na ordem de reação e energia de ativação.

Como já foi citado, a variação da velocidade da reação com a temperatura de reações gás-sólido pode ser dividida teoricamente em três zonas, conforme a figura 1.

Zona I - Baixa temperatura. A cinética da reação é controlada somente pela etapa química, pois a difusão dos reagentes é muito rápida, não criando gradiente de concentração, isto é, a concentração do reagente é igual na fase gasosa, na superfície externa ( $\delta$ ) e interna do grão. Nas reações C-CO<sub>2</sub>, o monóxido de carbono que foi formado, fica substituído rapidamente por dióxido de carbono que penetra para dentro<sup>12</sup>. Nesta zona<sup>5,8</sup>,  $\eta$ , definido como razão entre a velocidade experimental e a velocidade que ocorreria se a concentração do gás dentro do sólido fosse igual a concentração externa, é aproximadamente igual a um, e a energia de ativação aparente (energia encontrada para a reação nas condições experimentais) é igual à energia de ativação verdadeira (obtida para a reação sendo comandada, única e exclusivamente, pela etapa química). A energia de ativação verdadeira é calculada a partir da equação de Arrhenius, que relaciona a constante de velocidade K e a temperatura.

$$K = A \cdot e^{-Ea/RT} \quad (1)$$

A constante A é chamada fator de frequência ou fator pré-exponencial; Ea é a energia de ativação. Passando-se a equação (1) à forma logarítmica, obtém-se

$$\log_{10} K = \log_{10} A - \frac{E_a}{2,303 RT}$$

Pela determinação do valor K a várias temperaturas, a curva de  $\log_{10} K$  em função  $1/T$  leva ao valor da energia de ativação (coeficiente angular) e ao fator de frequência (coeficiente linear).

Zona II - Em altas temperaturas, as concentrações do reagente, na fase gasosa e na superfície externa do grão, são praticamente idênticas, porém ocorre um gradiente de concentração no interior do grão, devido a reação química ser muito rápida. Na reação C-CO<sub>2</sub>, o CO formado é lentamente substituído pelo CO<sub>2</sub> que difunde para dentro<sup>12</sup>. Aqui os valores encontrados para  $\eta^{5,8}$  são geralmente menores que 0,5, enquanto que a energia de ativação aparente é 1/2 da verdadeira energia de ativação obtida na zona I.

Zona III - Para temperaturas extremamente altas, a reação química é tão rápida, que cada molécula de gás reagente, no caso CO<sub>2</sub><sup>12</sup>, que atinge a superfície do sólido, é convertida, criando-se no interior do grão uma concentração praticamente nula de CO<sub>2</sub>. A cinética da reação fica definida exclusivamente pela difusão fora da partícula. Para essa zona,  $\eta^{5,8}$  assume valores muito menores que a unidade, e a energia de ativação aparente é praticamente nula.

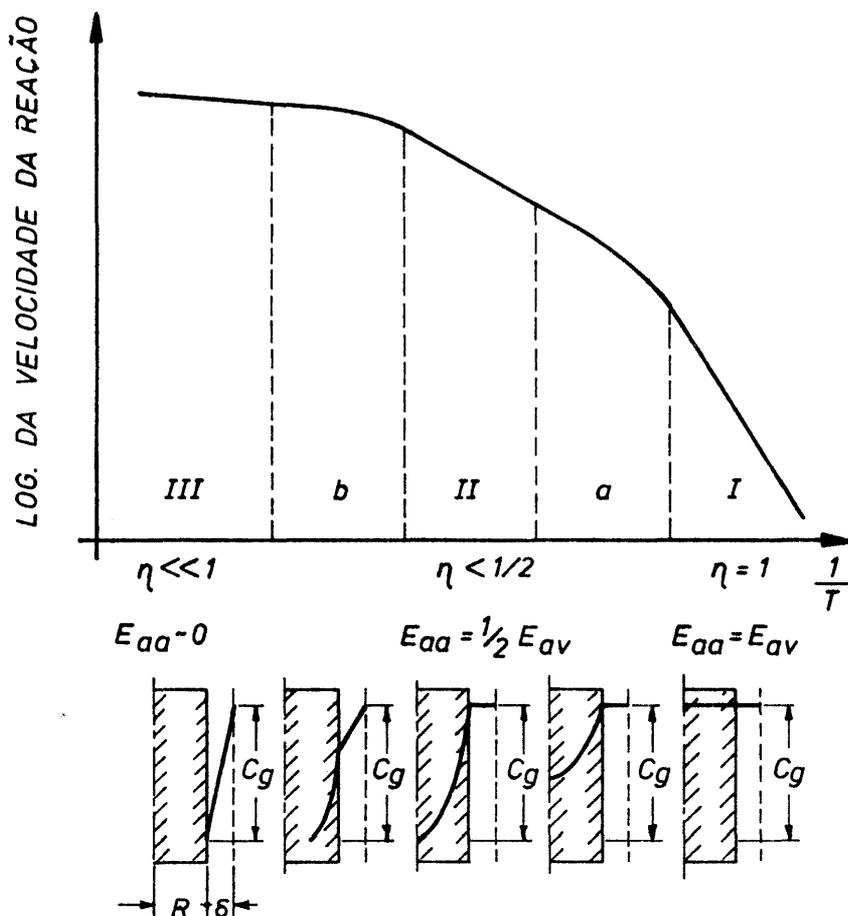


Figura 1 (referência 5) - As três zonas características de temperatura para reações entre gases e sólidos porosos segundo Wicke, Hedden e Rossberg.

$\eta$  = Velocidade Experimental/velocidade se a concentração do gás na fase gasosa for igual no interior do sólido

$C_g$  = Concentração do gás reagente na fase gasosa

$E_{aa}$  = Energia de ativação aparente

$E_{av}$  = Energia de ativação verdadeira

$\delta$  = Filme gasoso envolvendo o sólido

a e b = zonas de transição

Sendo a reação de Boudouard uma reação heterogênea, é necessário analisar-se o processo e determinar qual a etapa que comanda a reação, a etapa química ou da difusão.

Segundo Wicke e Hedden<sup>13</sup>, a temperaturas pouco inferiores a 1100°C, em estudo para grafite e coque metalúrgico, é a etapa química a determinante da velocidade do processo global enquanto que, em temperaturas mais elevadas (1100°C-1350°C), é a difusão através dos poros. No caso de ser a etapa química que comanda o processo, a granulometria do carvão não terá nenhuma influência na reatividade a 950°C, levando-se em consideração que a superfície interna dos grãos é bem mais elevada que a externa<sup>15</sup>. Tal afirmação está baseada nos dados abaixo, nos quais facilmente verifica-se que a superfície global varia de apenas 0,036 m<sup>2</sup>/g para uma variação de 1,3 mm no diâmetro do grão.

Tamanho do grão	1,5 mm	0,15 mm
Superfície externa	0,04 m <sup>2</sup> /g	0,004 m <sup>2</sup> /g
Superfície interna	1,0 m <sup>2</sup> /g	1,0 m <sup>2</sup> /g
Superfície global	1,04 m <sup>2</sup> /g	1,004 m <sup>2</sup> /g

Hippo e Walker<sup>15</sup> realizaram estudos de reatividade frente ao CO<sub>2</sub> a 900°C para "chars" ou semicoques (carvões desgaseificados sem propriedades coqueificantes) de carvões americanos. Usaram dois tipos de semicoque, um semicoque de lignito de faixas granulométricas (40 x 100), (100 x 150) e

(200 x 325) mesh e um semicoque de carvão betuminoso de baixo teor de voláteis de faixas granulométricas (40 x 100) e (200 x 325) mesh. No primeiro caso (lignito), a reatividade decresceu ligeiramente com a redução do tamanho da partícula de (40 x 100) para (100 x 150) mesh, enquanto que, para a granulometria (200 x 325) mesh, a reatividade do semicoque aumentou. No segundo caso, (semicoque betuminoso de baixo teor de voláteis) a reatividade aumentou cerca de duas vezes com a redução de (40 x 100) para (200 x 325) mesh, indicando que a reatividade em parte é controlada pela difusão.

Amostra	Classificação	Cinzas <sub>bs</sub> %	C%	H%	S%	N%	O%
PSO- 87	Linhito	8,2	71,2	5,3	0,46*	0,56	22,5
PSO-127	Betuminoso Baixo Volátil	5,7	89,6	5,0	0,52*	1,00	3,9

Tabela I (referência 15) - Análise química dos carvões utilizados por Hippo e Walker

\* - Enxofre Orgânico

Dutta et alli<sup>16</sup> verificaram a reatividade de seis amostras de semicoques americanos. Duas delas foram amostras das jazidas de Pittsburgh e Illinois, e as outras quatro foram produzidas em experimentos de plantas pilotos conduzidas sob diferentes esquemas de gaseificação. Mediram a reatividade a 1025°C, fazendo variar o fluxo de dióxido de

carbono de 42 ml/min a 210 ml/min num reator de 19 mm de diâmetro. Constataram que a velocidade da reação não sofria variação a partir de um fluxo de 70,2 ml/min. Utilizando faixas granulométricas de (20 x 35), (35 x 60), (60 x 100) e 100 mesh, encontraram que para temperaturas acima de 1025°C, o efeito sobre a reatividade era negligenciável concluindo que, ainda nessa temperatura a reatividade estava controlada pela etapa química.

Pelo que foi visto, observa-se que há controvérsias nos resultados publicados na literatura quanto a faixa de temperatura na qual a etapa química é determinante. Comparando os carvões usados, nota-se que os mesmos não pertencem ao mesmo tipo (ver Tabelas I e III) o que leva a supor que a faixa de temperatura de reação, comandada pela etapa química varia com o tipo de carvão. Um segundo fator que também deve ser levado em consideração são as diferentes faixas granulométricas utilizadas nos dois casos.

Semicoque	Tempo °C	Pressão, psig	Gás Alimentador
IGT. <sup>2</sup> HT 155	927	1000	Vapor de Hidrogênio
Hydrane N° 49	850	1000	Hidrogênio - Metais
Syntane N° 122	948	300	Vapor de Oxigênio
Hydrane N° 150	900	1100	Hidrogênio - Metais

Tabela II (referência 16) - Condições de produção dos semicoques utilizados por Dutta et alli nos desgaseificadores.

Amostra	Classificação	Cinzas bs%	C%	H%	S%	N%	O%
Illinois Coal nº 6	Betuminoso Alto Volátil C	14,67	67,43	4,44	2,08	1,46	9,92
Pittsburgh	Betuminoso Alto Volátil AB	6,78	76,74	5,34	2,74	1,42	6,66
IGT Char nº HT. 155	Betuminoso Alto Volátil AB	22,34	75,10	1,25	1,37	-	0,41
Hydrane Char nº 49	-	26,06	70,38	1,59	0,88	0,86	0,13
Syntane Char nº 122	-	33,88	60,00	1,16	1,23	1,12	2,35
Hydrane Char nº 150	-	8,05	82,00	2,89	0,96	1,02	4,87

Tabela III (referência 16) - Análise química dos carvões e semicoques utilizados por Dutta et alii

## 2.3 - Fatores que Influenciam a Reatividade

A reatividade do combustível pode variar segundo fatores inerentes<sup>6</sup> ao mesmo, acrescidos de fatores de natureza experimental.

Os fatores inerentes ao combustível podem ser divididos em propriedades físicas e químicas. Nas propriedades físicas podemos citar porosidade, permeabilidade, 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 veremos alguns fatores de maior importância.

### 2.3.1 - Variedade de Carbono

O carbono elementar ocorre segundo 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 (grafi

te 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 "amorfos" 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 "amorfos" incluem o negro de fumo, o coque, o carvão de retorta, o carvão vegetal e outros. A maior parte de carbonos "amorfos" dá diagramas de difração de raio-X semelhante aos do grafite, mas as linhas, muito difusas, indicam a presença de cristais de muito pequeno 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 "amorfos" 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 carboxireatividade é inversamente proporcional ao seu teor de grafite. A temperaturas<sup>6</sup> entre 1000 e 1500°C, o carbono "amorfo" pode transformar-se lentamente em grafítico, po-

rêm, sob efeito de catalisadores (que podem ser as próprias cinzas), a grafitização pode ocorrer em temperaturas mais baixas, aproximadamente 800°C.

### 2.3.2 - Porosidade

Em trabalhos de diversos autores<sup>6</sup>, avalia-se a porosidade como volume de poros contidos na unidade de volume do semicoque expresso pela fórmula:

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

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

Experimentos<sup>6</sup> para coques, preparados a partir de carvões de uma mesma jazida, mostraram que reatividade e porosidade apresentam relação positiva, conforme a tabela IV.

Coque	Carboxireatividade % de CO <sub>2</sub> transformado			Porosidade
	800°C	900°C	1000°C	
1	10,6	35,2	46,6	27,6
2	20,7	45,3	65,0	34,2
3	6,3	37,8	63,2	34,4
4	10,1	53,4	68,4	36,2
5	15,6	54,8	72,6	40,6
6			42,1	47,5
7			43,6	48,5
8			48,3	49,4

Tabela IV (referência 6) - Relação entre porosidade e reatividade.

O papel que desempenha a porosidade na reatividade é devido ao fato de esta depender do contato  $\text{CO}_2$  e superfície; assim, quanto mais poroso for o semicoque, maior a superfície de contacto. Esta condição é necessária, mas não suficiente, porque ocorre a possibilidade de o semicoque se encontrar grafitizado.

### 2.3.3 - Permeabilidade

É definida como a aptidão que possui o combustível de se deixar atravessar pelo gás<sup>6</sup>. Assim, espera-se uma relação direta entre permeabilidade e reatividade.

### 2.3.4 - Propriedades Superficiais

Assim como na catálise<sup>9</sup>, não se espera que a reatividade catalítica seja proporcional à área de superfície total do catalisador, por estar limitada a certas regiões ativas que podem ser somente uma pequena fração da superfície total. O mesmo se espera da reação gás-carvão. Carvão é um material de estrutura microcristalina, que pode apresentar vários graus de heterogeneidade de superfície, dependendo do tamanho e orientação dos cristais, das dimensões dos poros e variedades de carbono<sup>6</sup>. As dimensões dos poros podem acarretar variações na reatividade, dependendo do tipo de carbono. Devido a estes fatores deve-se considerar que na reação gás-carbono a superfície total deve ser substituída por superfície ativa. Estudos de adsorção do  $\text{CO}_2$ <sup>6</sup>, a temperatura ordinária e as variações de carboxireatividade a

a 500°C e 1000°C, revelam que há um paralelismo entre o poder absorvente e a carboxireatividade.

Jenkins et alli<sup>8</sup>, em seus trabalhos, verificaram que o "rank" do carvão estabelece a estrutura do poro desenvolvido no semicoque. Em princípio, para ter-se maiores velocidades de gaseificação é desejado que o semicoque tenha uma grande área ativa localizada em pequenos poros. Além disso, é também muito importante que esses microporos estejam adequadamente conectados para que o gás reagente se difunda rapidamente para a área interna e sítios ativos.

#### 2.3.5 - Teor de Matérias 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<sup>8</sup> para a estrutura do carvão, apresenta camadas aromáticas e hidroaromáticas, unidas por ligações cruzadas através do enxofre, metilenas 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.

### 2.3.6 - Teor de Cinza e Composição da Mesma

O papel das cinzas na reatividade é de relevante importância, devido às diversas maneiras pelas quais as mesmas<sup>6</sup> podem atuar: como material inerte, como inibidor, como catalisador da grafitização 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. Trabalhos de Broche<sup>6</sup> e outros indicam a possibilidade da ação catalítica das cinzas sobre a grafitização, enquanto vários trabalhos nos dão as cinzas como catalisador da reação de Boudouard.

Muitos trabalhos têm sido feitos a fim de verificar uma correlação entre impurezas presentes no carvão e a reatividade, principalmente de sais e metais. Impurezas presentes nos sólidos carbonáceos<sup>8</sup>, puros ou não, aceleram significativamente a velocidade de gaseificação, porém 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.

A tabela V mostra os resultados de vários autores que determinaram a carboxireatividade de coques aos quais foram adicionados diversos sais. Os símbolos + e 0 indicam respectivamente, favorável e efeito nulo.

Bähr<sup>6</sup> explicou a ação do efeito do Fe pelas seguintes reações:

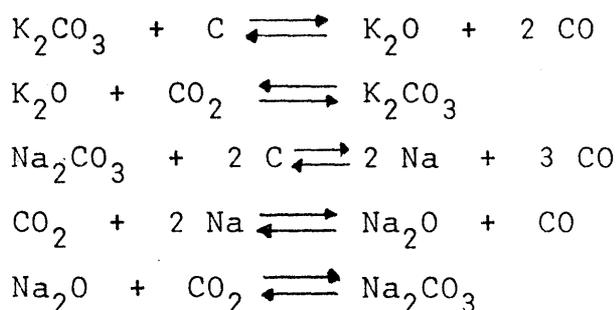
Sais alcalinos	00	Bähr
	++	Jäppet-Steinmann
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	++	Askey et Odole
	++	Baum
	++	Cobb
	++	Hollings e Siderfin
	++	Taylor e Neville
NaCl	+(fraco)	Taylor
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	++	Adadounov
	++	Fischer
	++	Neumann, Van Ahlen
		Taylor e Neville
KCl	00	Bähr
Sais de alcalinos Terrosos	++	Adadounov
Sais de cálcio	++	Golovaty
	++	Kosakevith
CaCO <sub>3</sub>	++	Baum
		Dufraine
		Fischer
		Jones, King e Sinnatt
	+(muito fraco)	Taylor e Neville
Sais de Magnésio	00	Bähr
Sais de Ferro	++	Bähr
	++	Nettlenbusch
	++	Arend e Wagner
	++	Golavaty
	++	Simek

Tabela V (referência 6) - Determinação da carboxireatividade de coques na presença de diversos sais.



Jones King e Sinnatt<sup>6</sup> supõem que no coque o Fe inicialmente se encontra na forma metálica, e que o abaixamento da atividade que se manifesta ao longo do ensaio é devido à transformação progressiva em óxido.

A ação dos carbonatos alcalinos<sup>6</sup> é diversamente interpretada. Um dos mecanismos sugeridos é:



Segundo este mecanismo, ocorre aumento de reatividade, devido à adsorção dos carbonatos de Na e K com liberação de CO.

Long e Sykes<sup>9,17</sup> sugerem que as impurezas afetam a reatividade do carbono grafítico pela interação com os elétrons pi dos carbonos do plano basal. Esta interação se dá através da modificação da ordem das ligações dos átomos de carbono superficiais, facilitando a sua liberação do retículo, junto com a espécie quimissorvida. Já que os elétrons pi apresentam alta mobilidade no plano basal, não é necessário que a impureza seja adjacente ao carbono que irá sofrer quimisorção e que leva a supor que a presença de impurezas

em qualquer localização do plano basal, seja suficiente para a reação.

Sato e Akamatu<sup>9,17</sup> 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<sup>8</sup>, os metais alcalinos apresentam catálise positiva em reações C-O<sub>2</sub>, sendo que há um aumento do Li para o Cs. A adição do Na e K<sup>8</sup>, em forma de carbonato e Ca em forma de óxido, aumentam a reatividade durante a gaseificação. A reatividade de coques, frente ao CO<sub>2</sub>, pode sofrer profunda influência<sup>18</sup> 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 d'água.

Walker et alli<sup>15</sup> observaram que a reatividade do semicoque, tanto ao ar como no CO<sub>2</sub>, aumenta com o aumento dos teores de Ca e Mg já contidos no semicoque. Hetant, Martin, Heintz e Panker<sup>8</sup> concluíram que Ca é um forte catalisador da reação C-O<sub>2</sub>. Já o Mg é dito como fraquíssimo catalisador de reações de oxidação do grafite pelo O<sub>2</sub> para temperaturas entre 450-900°C.

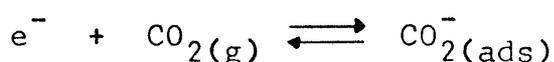
Estudos feitos<sup>17</sup> no grafite revelaram que o efeito de álcalis sobre as reações de gaseificação do carbono manifesta-se tanto na aceleração das reações diretas como in-

versa 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<sup>17</sup>. Uma interpretação da catálise alcalina foi apresentada por Taylor e Neville<sup>17</sup>, afirmando que sais alcalinos provocam "instabilidades térmicas" nos óxidos superficiais, porém há dúvidas quanto à validade desta conclusão, pois outros investigadores verificaram que na temperatura de 900°C ocorre volatilização dos sais alcalinos.

Os álcalis<sup>17</sup> adicionados ao grafite formam complexos lamelares, por exemplo,  $C_8A$ ,  $C_{24}A$ , etc, os quais no modelo bidimensional de banda de energia preenchem como doadores de elétrons a banda pi, aumentando o número de elétrons condutores e paramagnéticos. Também proporcionam outros defeitos de retículo dentro das camadas hexagonais nos limites dos anéis, tendendo a formação de radicais, devido a ruptura dos planos de grafite. Os processos catalíticos são influenciados pela geometria do retículo da superfície e, principalmente, pela estrutura eletrônica do sistema catalisador-carbono. No retículo de grafite<sup>17</sup>, os álcalis funcionam como doadores de elétrons.

Segundo Wolkenstein<sup>17</sup> os elétrons livres, e respectivamente as lacunas, assumem o papel de parceiros equivalentes nos processos químicos.

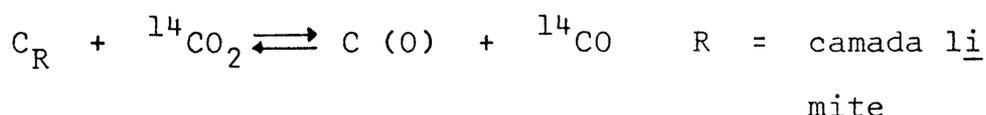
A catálise heterogênea ocorre na interface do grafite envolvendo as etapas de adsorção e dessorção química. Inicia pela etapa de adsorção, onde a molécula do gás é ligada a um elétron livre e respectivamente à lacuna do retículo cristalino. A partícula saturada de valência, por exemplo  $\text{CO}_2$ , é transformada num radical iônico de elevada reatividade. Na reação de Boudouard, a interação do grafite com álcalis é tida segundo a forma "sólida" de aceitador, como consequência de um deslocamento de uma lacuna na molécula do  $\text{CO}_2$ . Segundo esta teoria, pode-se então escrever



Etapa consumidora de elétrons



Isto significa que, na reação de Boudouard, o carbono da molécula do  $\text{CO}_2$  permanece na fase gasosa, fato comprovado com experimentos de  $\text{CO}_2$  com  $^{14}\text{C}$ , para reações não catalisadas.



A catálise alcalina favorece, nos processos de gaseificação tratados, as etapas intermediárias consumidoras de elétrons.

A adsorção química intermediária do oxigênio no carbono ocorre para reações com  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , de modo que estas reações são catalisadas por doadores<sup>16</sup>. Foi provado,

em trabalhos de Franke e Meraikib<sup>17</sup> de gaseificação de coque de alta temperatura mediante ar seco em leito fixo, que o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , em concentrações maiores que 1 g em 100 g de coque, exerce um efeito catalítico marcante sobre a reatividade de ao ar. Adições de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , acima de 2,5 g em 100 g de coque, não aumentam a reatividade devido à saturação de elétrons.

Mebel e Cramer<sup>9</sup> mostraram que a adição de uma série de compostos de chumbo no carbono, em concentrações de 5% em peso, abaixam a temperatura de ignição e aumentam a velocidade de combustão. Neste trabalho observou-se que a importância do efeito catalítico depende em particular do sal. Sal de chumbo em forma de acetato abaixa a temperatura de ignição de  $253^\circ\text{C}$ ; em forma de sulfato, abaixa somente  $39^\circ\text{C}$ , enquanto que o piro e ortofosfato de chumbo não alteram a temperatura de ignição.

A adição de ferro em semicoques<sup>8</sup> americanos aumenta a reatividade durante a gaseificação, tanto em relação ao  $\text{CO}_2$  como ao vapor d'água. Entretanto a adição de sílica ao semicoque desativa a ação catalítica do ferro<sup>8</sup>.

Convém salientar que as cinzas<sup>6</sup> sintéticas incorporadas ao carvão, por impregnação a partir de soluções aquosas após evaporação da água, são diferentes das cinzas naturais, pois certamente o estado físico é diferente nos dois casos. A maneira de se aproximar o estado físico das cinzas artificiais às cinzas naturais seria a de acrescentar o ca-

talisador antes da desgaseificação. Porém este catalisador pode catalisar a reação de grafitização e, neste caso, ocorrer uma diminuição da reatividade.

A influência da remoção de cinzas, sobre a reatividade do semicoque, tem sido comentada na literatura<sup>8,15</sup>. Semicoques 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 semicoque<sup>8</sup>:

a) matéria mineral atua como catalisador durante a gaseificação e, conseqüentemente, sua remoção decresce a reatividade do semicoque.

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, enquanto no caso de semicoques provindos de carvões de baixo "rank" (linhito) a reatividade decresce com a desmineralização. Para tentar explicar tal comportamento, Hippo e Walker<sup>15</sup> consideram dois fatores: efeito catalítico das cinzas e resistência à transferência de massa. Os linhitos e seus semicoques são muito porosos, apresentando uma pequena resistência à transferência de massa, visto que esses semico-

ques possuem porosidade significativa. Neste caso, o decréscimo de resistência à transferência de massa é menor que o decréscimo da atividade catalítica na gaseificação, quando se remove a matéria mineral. Caso oposto ocorre para semicoques de carvões de alto "rank" cuja porosidade é pequena. A remoção da matéria mineral aumenta em muito a porosidade do semicoque. Isto implica que o decréscimo à resistência de transferência de massa se torna muito mais significativo do que o decréscimo na ação catalítica, aumentando a reatividade.

### 2.3.7 - Temperatura da Reação e Pressão Parcial do CO<sub>2</sub>

Temperaturas elevadas deslocam o equilíbrio da reação de Boudouard,  $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(g)}$  para a direita, dando maior<sup>6</sup> teor de CO na mistura gasosa correspondente ao equilíbrio. A velocidade da reação aumenta com a temperatura. Quanto maior a temperatura, mais rapidamente é alcançada a composição de equilíbrio, mas é conveniente insistir que sua variação em função da temperatura não é linear, em vista dos diferentes fatores dos quais depende a reatividade: estrutura e composição do carvão e ação catalítica das cinzas (veja-se itens anteriores). Desde já a classificação dos diversos combustíveis, em relação à reatividade específica, será uma função da temperatura na qual a determinação da reatividade é feita (vide fig. 2).

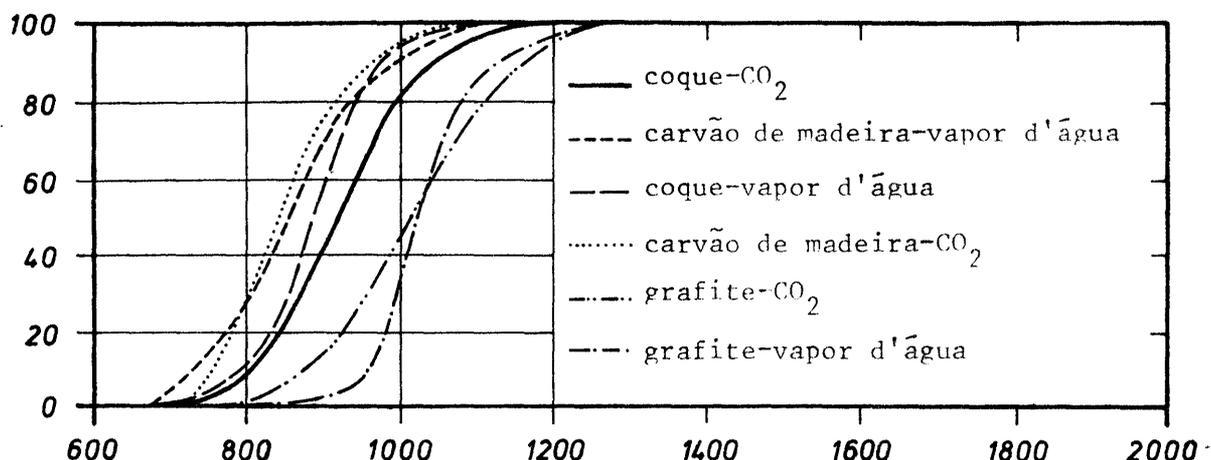


Figura 2 (referência 6) - Variação de carboxireatividade e hidroxireatividade de certos combustíveis em função da temperatura.

Para muitos autores<sup>6</sup>, as diferenças de reatividade constatadas em temperaturas relativamente baixas se atenuarão à medida que a temperatura se eleva. A partir de  $1200^{\circ}\text{C}$  a  $1400^{\circ}\text{C}$ , segundo publicações de South Metropolitan Gass Cy, todos os combustíveis reagirão com  $\text{CO}_2$  à mesma velocidade. Definindo tempo de contato como o tempo em que os reagentes estão em contato dentro das condições experimentais, teremos que, quanto maior a temperatura, menor o tempo de contato, visto que a velocidade de reação aumenta. Então, quando diversas amostras de carvão são postas a reagir em temperaturas muito elevadas, os tempos de contato serão tão curtos que nenhuma diferença existirá entre a reatividade dos diferentes carvões. Consequentemente, para uma dada temperatura na qual o tempo de contato seja inferior ao tempo

necessário para atingir o equilíbrio, poderá ocorrer variação na composição do gás de saída; logo, qualquer medida de reatividade deverá ser feita com um tempo de contato inferior ao tempo de equilíbrio, já que, em caso contrário, a composição do gás de saída será constante e igual àquela requerida para o equilíbrio naquela temperatura.

A variação de temperatura altera a velocidade da reação de Boudouard, e uma variação na pressão modifica as condições de equilíbrio. Resultados de Fischer e Reder<sup>6</sup> mostram que, de acordo com a lei de Le Chatelier, a equação  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}$  é fortemente deslocada para a direita sob pressão reduzida. Para temperatura de 500°C, uma pressão de 12 mmHg apresenta na composição de equilíbrio 85% de CO, enquanto que para pressão de 760 mmHg a percentagem de CO é de 5%.

#### 2.3.8 - Tratamento Térmico

A elevação de temperatura aumenta a velocidade de reação, porém paralelamente altera a estrutura do carvão. Trabalhos de Rusinko, Smich e Polley<sup>9</sup> indicam que o tratamento térmico a elevadas temperaturas produz um significativo decréscimo na reatividade. A reatividade de um coque diminui com a temperatura de desgaseificação e depende também do tempo de desgaseificação adotado na mesma. Com o aumento da temperatura<sup>18</sup> de coqueificação há aumento da densidade do coque, e também o grau de conversão do carbono em grafite. É conveniente, para a obtenção de um produto reativo,

que a desgaseificação não ocorra a altas temperaturas e que o tempo da mesma não seja prolongado.

#### 2.3.9 - "Rank"

Para carvões americanos<sup>8,15</sup> a reatividade é inversamente proporcional ao aumento do "rank" do carvão. A dependência dos valores de reatividade com o "rank" do carvão é significativa por a mesma estar relacionada com a estrutura do semicoque, isto é, concentração de sítios ativos, áreas de superfície, distribuição e tamanho dos poros e possivelmente com a composição da matéria mineral contida. De acordo com Cartz e Hirsch<sup>8</sup>, o diâmetro médio das camadas, e o número 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 de Diamond<sup>8</sup> relatam que o diâmetro dos cristais aumenta com aumento do conteúdo de carbono no carvão, para semicoques de "rank" diferentes, preparados à mesma temperatura. Em outras palavras, os resultados de Diamond dizem que a densidade de sítios ativos de carbono decrescem com o aumento do "rank" do carvão.

#### 2.4 - Variação da Carboxireatividade no Curso da Determinação

No decorrer das medidas de reatividade<sup>6</sup>, pode ocorrer variação com o tempo de medida; por exemplo, carvões de madeira desgaseificados a altas temperaturas ou coques pou-

co reativo têm sua reatividade aumentada com o tempo, como se ocorresse ativação do combustível. Já o carvão de madeira desgaseificado a baixas temperaturas tem sua reatividade diminuída.

O aumento de reatividade pode ser atribuído ao aumento de porosidade no decorrer da reação. Oshima e Fukuda<sup>6</sup> explicam a ativação com o passar do tempo, pelo fato de o combustível CO<sub>2</sub> provocar uma corrosão superficial, facilitando ataques posteriores. Este mesmo ataque, no entanto, pode ser desativado quando todos os sítios ativos já tiverem sido oxidados, ou for produzido um acúmulo de cinzas sobre os poros ainda disponíveis, diminuindo a superfície ativa. Outro fator que também pode ocorrer, como causa de desativação, é a grafitização. Em carvões de reatividade considerável, a desativação é predominante sobre a ativação com o decorrer do tempo de medida. Ao contrário, os carvões pouco reativos são ativados de início, antes de a grafitização se tornar pronunciada.

## 2.5 - Medidas de Reatividade

A velocidade de transformação do CO<sub>2</sub> através da reação de Boudouard.



determinada em condições padronizadas de temperatura, pressão e fluxo, permite o cálculo da reatividade frente ao CO<sub>2</sub>.

Pressupondo-se ser a equação (1) uma reação de primeira ordem em relação ao  $\text{CO}_2$  e sem reação inversa, podemos escrever segundo Wicke e L. Hedden<sup>2,5</sup>.

$$-\frac{dnC}{dt} = -\frac{dn\text{CO}_2}{dt} = K \cdot A \cdot m \cdot c \quad (2)$$

que significa a reação de transformação molar dos componentes C e  $\text{CO}_2$ , respectivamente em  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , sendo

m = massa de carbono em gramas

K = constante de velocidade da reação ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )

A = superfície específica ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

c = concentração de  $\text{CO}_2$  ( $\text{móis} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

Por ser a reação (1) uma reação de primeira ordem em relação ao  $\text{CO}_2$ , a superfície específica pode ser incluída na constante de velocidade, obtendo-se a constante de velocidade relativa "Km".

$$K_m = K \cdot A \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

Isto nos permite escrever:

$$-\frac{dn\text{CO}_2}{dt} = k_m \cdot m \cdot c \quad (3), \quad \text{na}$$

qual  $k_m$  é a constante relativa da velocidade por grama de carbono ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

A reatividade no presente trabalho será caracterizada pela constante relativa de velocidade que também é denominada de reatividade relativa  $k_m$ , cuja dependência de temperatura é determinada empiricamente através da equação de Arrhenius<sup>10</sup>.

$$\ln K_m = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

A = fator de frequência ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

E<sub>a</sub> = energia de ativação ( $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

R = constante de gás absoluta =  $1,986 \cdot 10^{-3}$   
( $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

T = temperatura absoluta Kelvin

A constante de velocidade relativa pode ser determinada em função do teor de  $\text{CO}_2$  no gás de saída do reator<sup>21</sup>, usando-se a expressão:

$$K_m = \frac{V_o + D_a}{m}, \text{ sendo:}$$

m

V<sub>o</sub> = Volume de  $\text{CO}_2$  que penetra no leito do semi-coque

m = Massa de carbono presente no momento da medida

D<sub>o</sub> = Número de Damköhler, adimensional e que só depende da concentração de  $\text{CO}_2$  nos gases de saída

A massa<sup>21</sup> de carbono, presente no tempo de medida, pode ser determinada por um balanço de material feito para a reação de Boudouard, dada pela expressão:

$$m(t) = m_o - \sum_{i=1}^n \Delta m_{ci}$$

onde,  $m(t)$  = massa de carbono presente no tempo  $t$   
 $m_0$  = massa de carbono presente no tempo igual a zero  
 $m_c$  = = massa de carbono consumido

A massa de carbono consumido (função perda de massa) é calculada, por sua vez, pela fórmula:

$$m_c = 7.4 \cdot 10^{-2} \frac{1 - x}{1 + x} \quad (\text{g})$$

em que  $x$  representa a fração molar de  $\text{CO}_2$  no gás de saída do reator.

O número de Damköhler, que só depende da concentração de  $\text{CO}_2$  no gás de saída, é obtido segundo:

$$Da = - \frac{1 - C_1/C_0}{1 + C_1/C_0} + 2 \ln \frac{2 C_1/C_0}{1 + C_1/C_0}$$

na qual  $C_0$  representa a concentração de  $\text{CO}_2$  na entrada do leito do semicoque e  $C_1$ , a concentração do  $\text{CO}_2$  no gás de saída do reator.

## 3.0 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Amostragem

Carvão redutor do lavador da Aços Finos Piratini, provindo da jazida Butiã-Recreio, foi utilizado neste trabalho. A jazida Butiã-Recreio apresenta duas camadas, sendo o carvão fornecido pela mineradora uma mistura de proporção variável das duas. Foram recebidas três remessas conforme tabela VI.

Remessa	Amostras	Datas	Cinzas%	Matérias Voláteis%	Carbono Fixo%
I	A <sub>1n</sub> B <sub>1n</sub> C <sub>1n</sub>	20/11/77	27	35,16	37,83
II	A <sub>2p</sub> B <sub>2p</sub>	10/07/78	62,3	17,6	20,1
III	A <sub>3p</sub> B <sub>3n</sub> C <sub>3p</sub>	20/12/78	28,3	30,6	40,5

Tabela VI

As amostras foram designadas por letras acompanhadas de um índice constituído de um número e uma letra. O número nos indica a remessa, e a letra, o tipo de granulometria:

n (natural) e p (preparada).

### 3.2 - Preparação das Amostras

O carvão coletado foi quarteado e britado até as granulometrias desejadas, segundo as normas técnicas, para cada amostra a ser utilizada.

Para os ensaios de reatividade foram feitas duas granulometrias essencialmente distintas, sendo a primeira (a) voltada para fins tecnológicos, e a segunda (b) para fins científicos com objetivo de manter-se uma constituição petrográfica constante, conforme descrição abaixo:

a) O carvão foi subdividido por peneiramento nas faixas granulométricas (1-2)mm, (2-4)mm, (4-6)mm e (6-9)mm, tais como ocorreram naturalmente após a britagem, o que designou-se por granulometria natural.

b) As partes alíquotas de um quarteamento de uma mesma amostra foram totalmente reduzidas às seguintes faixas granulométricas: (4-6)mm, (2-4)mm e (1-2)mm. Os finos produzidos foram desprezados e, para minimizar a produção dos mesmos, utilizou-se a moagem por rolos. Esta designou-se por granulometria preparada.

As amostras destinadas ao estudo do efeito de aditivos ao semicoque foram preparadas da seguinte forma: a quinze gramas do semicoque, adicionou-se 4% da substância desejada na forma de solução aquosa, deixando-se secar ao ar livre. As substâncias e faixas granulométricas usadas estão na tabela VII.

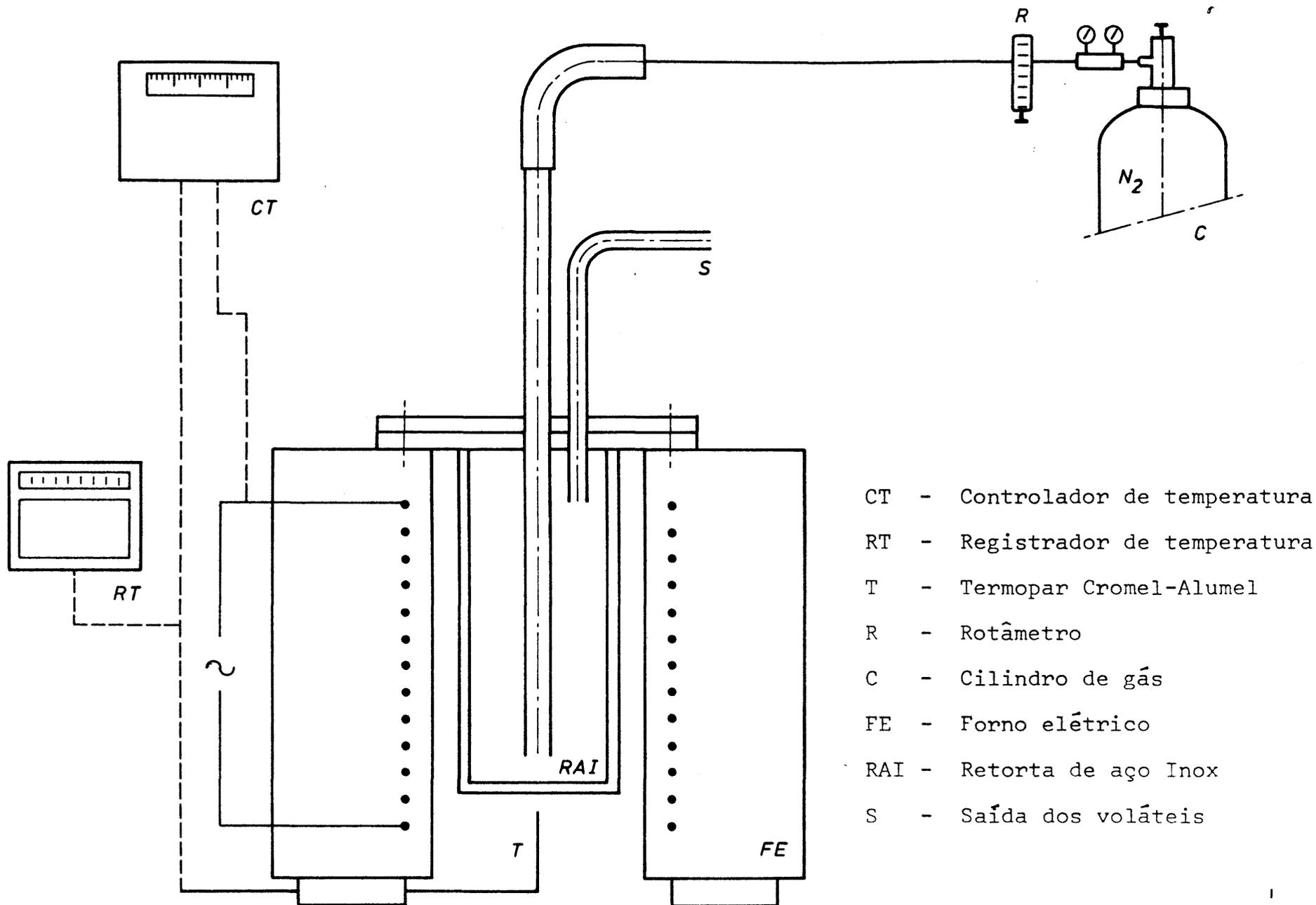
Amostra	Faixas granulométricas (mm)	Aditivos
C <sub>1n</sub> , B <sub>3n</sub>	(1-2) (2-4) (4-6) (6-9)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
B <sub>1n</sub>	(1-2) (2-4) (4-6) (6-9)	CaAc <sub>2</sub>
A <sub>2p</sub>	(1-2) (2-4)	NaCl
A <sub>2p</sub>	(1-2)	KCl
A <sub>2p</sub>	(2-4)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
A <sub>3p</sub>	(1-2) (2-4)	CaAc <sub>2</sub>
A <sub>3p</sub>	(1-2) (2-4)	MgAc <sub>2</sub>

Tabela VII

### 3.3 - Desgaseificação

Todas as amostras foram previamente desgaseificadas em atmosfera de N<sub>2</sub>, para manter uma atmosfera não oxidante, com vazão de 150 ml/min à temperatura de 950<sup>±</sup>10°C durante duas horas, em retorta de aço inoxidável para altas temperaturas. A desgaseificação foi realizada num forno elétrico, cilíndrico e vertical (figura 3), de potência 2,8 Kw, com aquecimento de 9°C/min, obtendo-se um semicoque com um mínimo de matérias voláteis. Estas poderiam influir sobre o resultado do ensaio de reatividade. A temperatura foi controlada por um termopar Cromel-Alumel situado logo abaixo da retorta.

Figura 3 - Equipamento de desgaseificação.



### 3.4 - Ensaio de Reatividade

Todos os ensaios de reatividade foram feitos no laboratório de tratamento de minérios, PPGEMM, segundo o método Koppers em retorta de quartzo, no mesmo forno utilizado para a desgaseificação. O reator de quartzo (figura 4), constitui-se das seguintes partes:

- a) tubo externo ( $\emptyset = 40$  mm);
- b) entrada para o gás;
- c) tubo interno perfurado na parte inferior ( $\emptyset = 23$  mm);
- d) tubo interno para a introdução do termopar;
- e) saída para os gases da reação.

No tubo interno (c) coloca-se uma fina camada de lã de quartzo sobre a qual se localiza o semicoque. Pelo tubo externo (b) o gás penetra no reator e sofre um pré-aquecimento à temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$ . Após, infiltra-se pela parte inferior do tubo interno (c) e atravessa o leito do semicoque, no qual sofre a reação de Boudouard. Os gases resultantes da reação são conduzidos ao aparelho de Orsat simplificado. A temperatura do leito do semicoque é controlada por um termopar, Cromel-Alumel, introduzido no tubo interno (d) que se localiza no seio do material em reação. A altura do leito e a localização do termopar são dois fatores relevantes. Por ser a reação de Boudouard endotérmica, o leito deve apresentar uma altura relativamente pequena (5 a 7 cm),

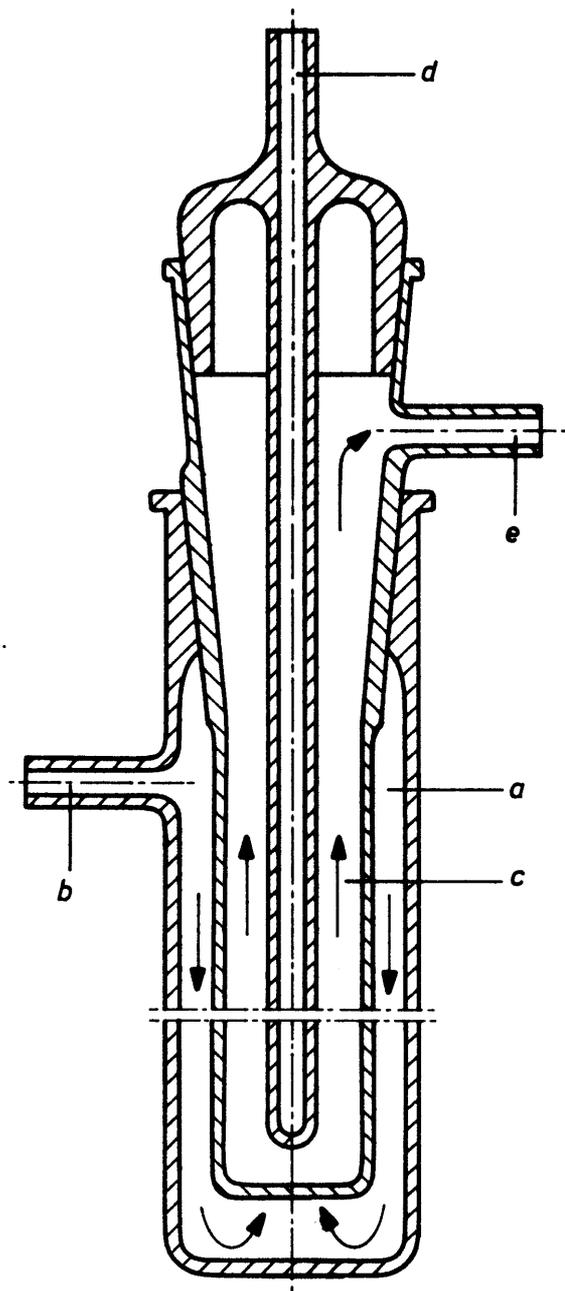


Figura 4 - Reator de quartzo:

a - tubo externo

b - entrada para o gás

c - tubo interno

d - tubo interno para o termopar

e - saída para os gases de reação

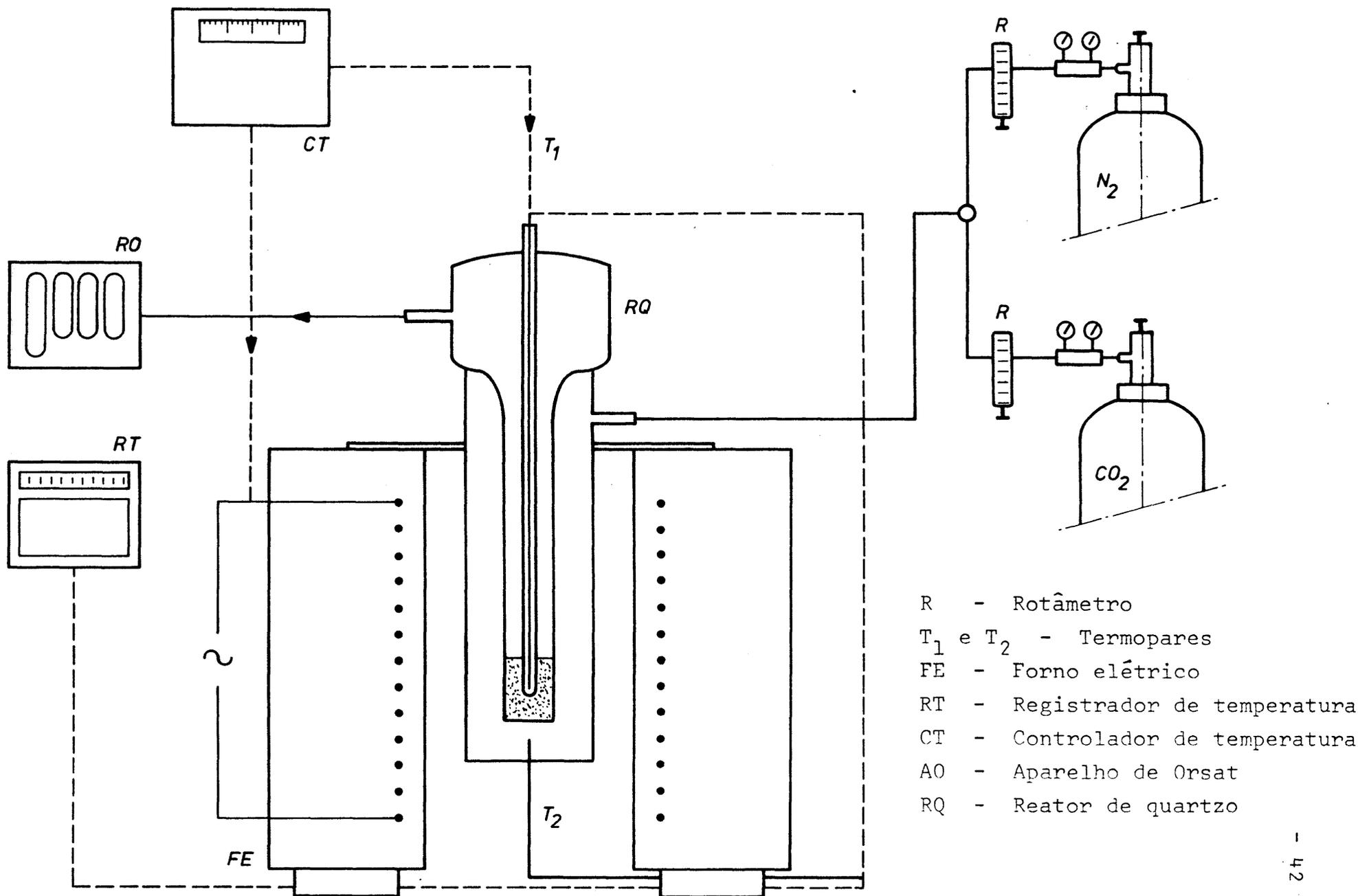
para impedir um gradiente de temperatura, mantendo-a praticamente constante. Por consequência, o termopar deve estar no centro do leito, registrando dessa forma a temperatura média.

Tanto as temperaturas de desgaseificação como as de reatividade foram registradas num registrador Engro de 4 canais, modelo 800 Tr. Um esquema de todo equipamento utilizado no ensaio de reatividade se encontra na figura 5.

O método Koppers, mencionado na seção 2.5, consiste em aquecer a amostra à temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$ . A temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$  foi escolhida em virtude de que, nesta temperatura, como mostra a figura 6, tem-se total conversão do  $\text{CO}_2$  em  $\text{CO}$  (100%). Isso leva a crer que, na reação  $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ , a velocidade da reação inversa é desprezível, garantindo assim uma reação irreversível. Atingida a temperatura de trabalho, passa-se  $\text{CO}_2$  pelo semicoque, recolhendo-se o gás de saída em intervalos de 15 min a partir do tempo zero, durante duas horas. O gás de saída, que é uma mistura de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , é analisado em aparelho de Orsat simplificado. A partir das percentagens de  $\text{CO}_2$  obtidas, foram determinadas as reatividades.

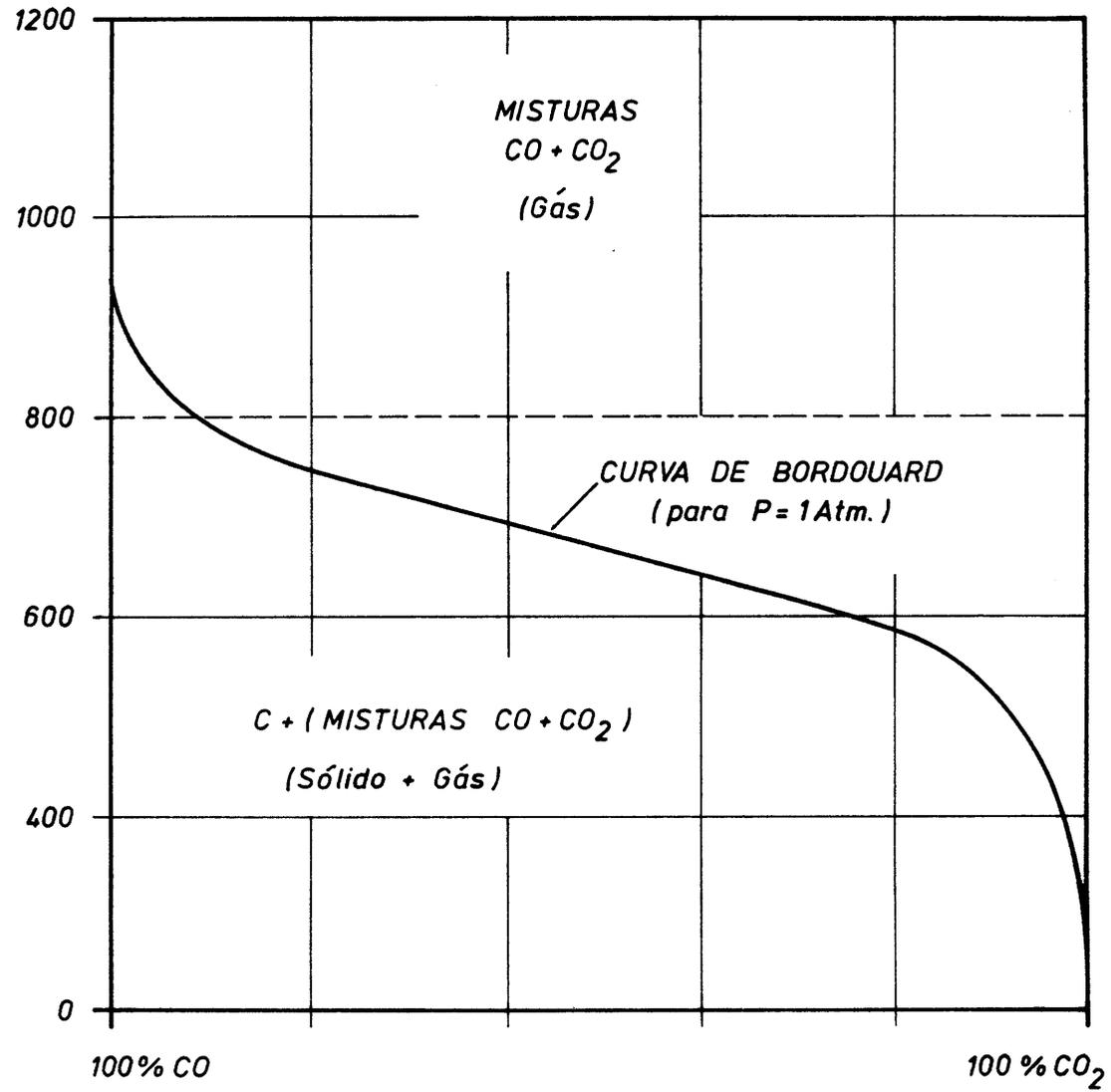
As reatividades "Km" determinadas foram expressas de dois modos: uma se refere à unidade de massa de carbono fixo, presente no tempo "t" de medida, a qual será designada por  $R_c$ ; e outra se refere à unidade de massa total pre-

Figura 5 - Equipamento de determinação da reatividade.



- R - Rotâmetro
- $T_1$  e  $T_2$  - Termopares
- FE - Forno elétrico
- RT - Registrador de temperatura
- CT - Controlador de temperatura
- AO - Aparelho de Orsat
- RQ - Reator de quartzo

Figura 6 - Diagrama de equilibrio CO - CO<sub>2</sub>.



sente na amostra no tempo "t" de medida, designada por Rm.

A reatividade R<sub>c</sub> atende aos interesses científicos, enquanto que a R<sub>m</sub> atende aos interesses tecnológicos. Ambos, porém, são fornecidos em  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

O fluxo de CO<sub>2</sub> e a quantidade de amostra foram fixadas em 150 ml/min e 15 g de semicoque. A quantidade de amostra foi estabelecida em vista de se obter, em média, 5 g de carbono fixo e um leito de altura não superior a 7 cm. Não é necessário manter-se constante a quantidade de carbono fixo em todos os ensaios, devido os resultados serem expressos por grama de carbono. Tais condições, temperatura, fluxo de CO<sub>2</sub> e quantidade de amostra foram baseados em trabalhos de Franke et alli<sup>16,17,18</sup>.

### 3.5 - Determinação das Reatividades

Após a desgaseificação de cada amostra, foram feitas análises imediatas das mesmas, que consiste na determinação em base seca das percentagens de carbono fixo, cinzas e matérias voláteis. A partir da mesma, foi calculada a quantidade de carbono fixo na amostra, para posterior cálculo da reatividade. Devido aos cálculos de reatividade serem extremamente trabalhosos, foi elaborado um programa de computação, o qual foi utilizado no computador B7.600 do Centro de Processamento de Dados da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Resultados típicos das reatividades para

uma determinada amostra são apresentados na tabela VIII.

A tabela VIII apresenta:

a) tempo, em minutos, do momento da medida, a partir do tempo zero em que o  $\text{CO}_2$  penetra no leito do semicoque;

b) teor de  $\text{CO}_2$  no gás de saída do reator, determinado por análise em aparelho de Orsat simplificado;

c) massa de carbono existente no reator, calculada através da função perda de massa por reação; o valor da concentração do  $\text{CO}_2$  usado para esse cálculo é o valor médio entre o imediatamente anterior e o determinado a fim de permitir uma integração da curva, usando uma constante de tempo de quinze minutos;

d) variação da massa expressa sob a forma de percentagem;

e) número de Damköhler usado para o cálculo de reatividade;

f) reatividade  $R_c$ , calculada em função da massa de carbono existente no reator no momento da medida;

g) reatividade  $R_m$ , calculada em função da massa de amostra existente no reator, no momento da medida.

### 3.6 - Derivatografia

Com o objetivo de se verificar o comportamento do carvão junto à substância adicionada ou melhor, procurando

Massa da Amostra = 15 g

% de Carbono Fixo = 29,2

Massa de Carbono = 4,38

Tempo min	X CO <sub>2</sub>	X Médio	Perda de Massa	Massa de Carbono	Perda de Massa%	Número de Damköhler	Rc	Rm
15	0,300	0,300	0,598	3,782	13,646	1,008	2,718	0,714
30	0,250	0,275	0,631	3,151	28,056	1,113	3,603	0,824
45	0,390	0,320	0,572	2,579	41,112	0,933	3,688	0,721
60	0,460	0,425	0,448	2,131	51,337	0,630	3,014	0,504
75	0,460	0,460	0,411	1,721	60,711	0,554	3,282	0,458
90	0,500	0,480	0,390	1,331	69,615	0,514	3,942	0,439
105	0,610	0,555	0,318	1,013	76,867	0,388	3,907	0,340
120	0,700	0,655	0,231	0,782	82,150	0,259	3,380	0,232

Tabela VIII - Ensaio Típico de Reatividade.

observar se ocorrem ou não reações entre o carvão e a mesma, foram feitas análises por derivatografia.

Um derivatôgrafo<sup>22</sup> nos permite determinar simultaneamente as seguintes curvas (ver figura 7):

- a) Variação de peso da amostra à medida que é submetida a uma velocidade de aquecimento constante (TG);
- b) Derivada da variação de peso em relação à temperatura (DTG);
- c) Variação da temperatura dentro da amostra (T);
- d) Variação da entalpia das diversas reações que a amostra experimenta durante o processo de aquecimento (ADT).

A curva DTG nos indica principalmente a separação de reações sucessivas muito próximas, isto é, quando as respectivas curvas TG se superpõem.

A análise térmica diferencial é realizada através do registro de diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a amostra em estudo ( $T_a$ ) e a amostra de um material inerte termicamente ( $T_r$ ) submetidos a idênticos regimes de aquecimento.

Para uma reação endotérmica,  $\Delta T$  é menor que zero por ser  $T_a < T_r$ . Neste caso a curva ATD apresenta-se abaixo da linha base, a qual é definida por  $T = \text{zero}$ , onde o pico da mesma indica a velocidade máxima de reação. Caso a reação seja exotérmica, a curva ATD localiza-se acima da linha

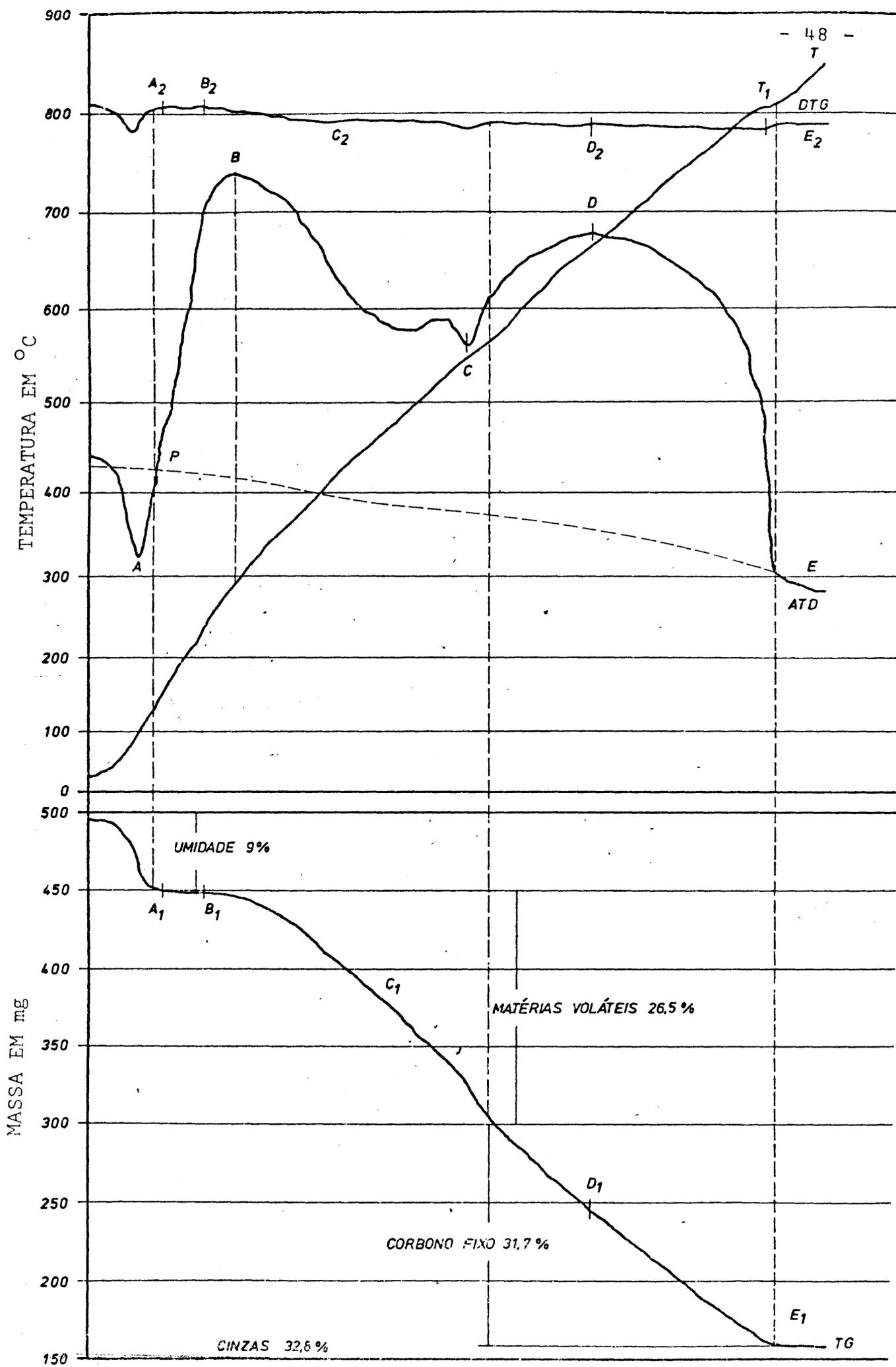


Figura 7 - Derivatograma de um carvão não desgaseificado.

base e o pico indica a velocidade máxima da reação. A área sob a curva, acima ou abaixo da linha base, é proporcional à variação da entalpia envolvida no processo. A curva ATD deveria, ao término de cada reação, coincidir com a linha base ( $\Delta T = \text{zero}$ ), o que não ocorre devido às substâncias existentes antes e após a reação possuírem condutividades diferentes.

Ao conjunto de curvas TG, DTG, ATD e T dá-se o nome de Derivatograma.

Para esses estudos utilizou-se amostras com 2%, 4%, 6% e 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , além de carvões sem aditivos. As amostras previamente desgaseificadas foram adicionadas, em forma de solução aquosa, as quantidades acima relacionadas. Secas as amostras, estas foram britadas até a granulometria de 60 mesh.

Foram feitas combustões com  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , utilizando 500 mg com velocidade de aquecimento,  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$  no intervalo de 2,5 a  $850^\circ\text{C}$ .

#### 4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram calculadas as reatividades a partir da determinação da percentagem de  $\text{CO}_2$  do gás de saída, conforme descrito na parte experimental, para oito intervalos de tempo, a partir dos primeiros quinze minutos de reação. Gráficos das reatividades  $R_m$  e  $R_c$  versus tempo, são apresentados para cada amostra. Os gráficos de números (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) mostram o comportamento da reatividade com a variação da faixa granulométrica, enquanto os gráficos de números (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20) são os resultados para os diferentes aditivos usados. Observando-se os mesmos, nota-se um comportamento extremamente disperso dos resultados, tornando-se difícil uma boa visualização do processo da reatividade ao longo do tempo, principalmente a partir dos 75 minutos. Pelos dados de perda de massa de carbono fixo obtidos, verificou-se que para tempos maiores que 75 minutos, a massa de carbono fixo presente, para a maioria das amostras é inferior a 60%.

Para uma melhor comparação entre as reatividades, selecionou-se os tempos, 30, 45 e 60 minutos devido estes tempos apresentarem para todas as amostras, com ou sem aditivos, uma percentagem de massa de carbono fixo superior ou

igual a 60%. O tempo de 15 minutos, foi desconsiderado por talvez ainda haver nitrogênio adsorvido, já que as amostras foram desgaseificadas e levadas à temperatura de trabalho (950°C) em atmosfera de N<sub>2</sub>. Para facilitar o trabalho, foram elaboradas tabelas das reatividades R<sub>c</sub> e R<sub>m</sub> dos tempos 30, 45 e 60 minutos, acompanhados das respectivas análises imediatas.

Analisando os resultados em relação à variação da granulometria, podemos constatar que a reatividade decresceu com o aumento do tamanho do grão para granulometria natural de carvões lavados (tabela IX e X). Também pode-se observar que não há uma relação entre o aumento da granulometria e o teor de cinzas e, portanto, a variação da reatividade não se relaciona com o teor da mesma (cinzas). Quanto à granulometria preparada para carvão lavado (tabela XI), conclui-se que a reatividade também aumenta para um decréscimo no tamanho do grão, sendo o mesmo não verificado para carvão bruto (tabela XII).

A variação da reatividade com o aumento do tamanho do grão indica a possibilidade de a velocidade da reação ser influenciada em parte pela etapa da difusão, uma vez que o tamanho do grão interfere. Convém lembrar, que essa etapa de difusão não é unicamente influenciada pela temperatura em que se encontra a reação, mas também pela camada de cinzas que se forma ao redor do grão, retardando assim a di

fusão no interior do mesmo. Além disso, deve-se levar em conta que a reatividade depende do contato entre o gás e a partícula. Quanto maior o tamanho do grão, menor a acomodação das partículas dentro do reator, proporcionando espaços livres entre as mesmas, permitindo desta forma vários caminhos preferenciais para os fases da reação e, conseqüentemente diminuindo o contato entre os reagentes, abaixando a reatividade. Desta maneira, o valor da reatividade obtida pelo método utilizado pode ser falsificado.

Foram feitas análises petrográficas de ambas granulometrias (natural e preparada) para todas as faixas granulométricas utilizadas, verificando-se que os constituintes petrográficos das mesmas não sofreram alterações significativas (tabelas XIX e XX), afastando a hipótese de que a variação na reatividade seja devido aos diferentes constituintes petrográficos de cada faixa granulométrica.

Granulometria (mm)	Vitrinita%	Exinita%	Inertinita%	Minerais%
(6-4)	46	9	34	11
(4-2)	55	8	24	13
(2-1)	52	9	28	11
Finos	55	5	21	19

Tabela XIX - Análise Petrográfica das faixas granulométricas de granulometria preparada

Granulometria (mm)	Vitrinita%	Exinita%	Inertinita%	Minerais%
(6-9)	50	5	23	22
(6-4)	49	6	22	23
(6-2)	56	6	21	18
(2-1)	59	5	22	14

Tabela XX - Análise Petrográfica das faixas granulométricas de granulometria natural

Quanto aos resultados obtidos com aditivos ao semicoque, pode-se facilmente constatar nas tabelas (XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII) que todas substâncias utilizadas atuam como ativadores da reação de Boudouard, tanto para a granulometria natural como para a preparada.

A adição de carbonato de sódio (tabelas XIV e XVII) mostra que o mesmo é eficiente em todas as faixas granulométricas, concordando com os resultados obtidos para coque, semicoques americanos e grafite. Variando-se a percentagem de carbonato de sódio (tabela XVIII), obteve-se amento significativo, pelo menos até 10%, onde a reatividade tornou-se cerca de cinco vezes maior em relação ao semicoque sem aditivo, comportamento diverso do encontrado por Franke e Maraikab, em estudo de coque, onde percentagens superiores a 2,5% não alteravam a reatividade.

Na amostra A<sub>2p</sub> (tabela XV) tentou-se variar o cation dos cloretos para ambas granulometrias, o que não foi possível devido ao alto poder corrosivo do mesmo. Entretanto, dos dados obtidos para a granulometria (1-2) mm, observa-se que o íon Na<sup>+</sup> é melhor ativador que o íon K<sup>+</sup>. A comparação entre cloreto de sódio e carbonato de potássio para a granulometria (2-4) mm é dificultada, pois os ânions não são os mesmos. Porém, comparando as três substâncias independentemente da variação do cation ou ânion, tem-se que o mais eficiente é o carbonato de potássio.

Fazendo-se uma analogia com os resultados obtidos para grafite, nos quais sais alcalinos de ácidos fracos foram mais eficientes que sais de ácidos fortes, podemos tirar as mesmas conclusões para a reação carvão-CO<sub>2</sub> onde o carbonato de potássio é um sal alcalino derivado de um ácido fraco enquanto cloreto de sódio ou potássio são sais alcalinos provindo de ácidos fortes.

No estudo da variação de cation do grupo II A para os acetatos (tabela XVI - amostra A<sub>3p</sub>), observa-se que tanto Ca<sup>+2</sup> como Mg<sup>+2</sup> são ativadores para as duas faixas granulométricas utilizadas, ocorrendo um aumento mais acentuado para o íon Ca<sup>+2</sup>.

Os estudos por derivatografia, figuras (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17) cujo objetivo foi verificar o

comportamento da combustão do carvão frente à substância adicionada, foram diferentes das realizadas na reatividade. No primeiro a temperatura varia com o tempo, enquanto no segundo permanece constante no decorrer da reação. Iniciou-se utilizando atmosfera de  $\text{CO}_2$  para uma amostra de carvão lavado não desgaseificado, conforme a figura 8. Como era de se esperar, não ocorreu reação entre o carvão e o respectivo gás, devido os dados das constantes de equilíbrio para a reação de Boudouard (tabela XXI) revelaram que a concentração do CO no equilíbrio tornou-se-á significativa, somente para temperaturas superiores a  $727^\circ\text{C}$ . Nesta figura, observa-se somente a pirólise do carvão, correspondente a obtida em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  (figura 9).

A seguir estudou-se a combustão frente ao oxigênio atmosférico como gás reagente. As figuras 10 e 11 apresentam derivatogramas de carvões lavados não desgaseificados, sem e com a presença de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , respectivamente. Comparando-as, observa-se uma alteração na curva ATD da figura 11. Primeiramente, surge um pico a mais ( $B_1$ ), na curva correspondente à saída de voláteis, indicando que o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sofreu reação endotérmica com os voláteis desprendidos do carvão. Além disso, a parte da curva referente a queima de carbono fixo sofreu marcante modificação. Enquanto o primeiro (figura 10) apresenta temperatura inicial e final de combustão de  $550$  e  $810^\circ\text{C}$  respectivamente, o segundo (figura 11) apre-

Temp. (K)	$\Delta G_T^\circ$	log.K	K	%CO	%CO <sub>2</sub>
298	+ 28644	- 20,996	$1,01.15^{21}$	0	1
800	+ 7185	- 1,963	$1,098.15^2$	10	90
900	+ 2946	- 0,715	0,1926	35,3	64,7
1000	- 1274	+ 0,279	1,900	72,5	27,5
1100	- 5469	+ 1,086	12,20	92,9	7,1
1200	- 9645	+ 1,757	57,09	98,3	0,17
1300	- 13793	+ 2,319	$2,083.10^2$	99,5	0,05
1400	- 17926	+ 2,798	$6,286.10^2$	99,8	0,02

Tabela XXI - Tabela das constantes de equilíbrio para a reação de Boudouard.

senta as correspondentes temperaturas como sendo 510 e 700°C. Como se vê, o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  além de baixar a temperatura de ignição do carvão, diminui o tempo de queima, ou seja, acelera a reação de combustão.

A figura 12 mostra um derivatograma de um carvão desgaseificado, no qual o pico exotérmico B desaparece da curva ATD, fato já esperado por não mais haver matérias voláteis no carvão. Sabe-se que enquanto houver matérias voláteis o carvão não se oxida, no entanto no presente caso, isso não se verifica; logo que ocorre a perda da umidade, o carvão começa a sofrer oxidação e, conseqüentemente combustão. Para efeitos práticos, considerar-se-á como temperatura inicial de oxidação o início da inflexão da curva após a perda da umidade, que no caso corresponde a 160°C, tendo como temperatura final (de combustão) 900°C.

As figuras 13, 14, 15, 16 e 17, (tabela XXII), são todas referentes a carvões desgaseificados (semicoques), aos quais adicionou-se carbonato de sódio. Na amostra da figura 13 o carbonato de sódio foi adicionado antes do carvão sofrer desgaseificação, sendo que nas demais o mesmo foi adicionado em diferentes percentagens em peso, após a desgaseificação.

Figura	% de $\text{Na}_2\text{CO}_3$
13	4% antes de desgaseificar
14	2% após desgaseificar
15	4% após desgaseificar
16	6% após desgaseificar
17	10% após desgaseificar

Tabela XXII

Primeiramente observa-se que para todas elas a curva ATD foi alterada em relação a curva obtida da figura 12. Há um ponto de inflexão negativa, que permite concluir que ocorre uma reação endotérmica entre o carbonato de sódio e o semicoque. Como a inflexão não é pronunciada, significa dizer que o efeito endotérmico é menor que o exotérmico que está ocorrendo. Em segundo lugar, fica bem evidenciado que a adição de carbonato de sódio antes e após a desgaseificação não modifica sua ação frente ao carvão, já que as curvas apresentam semelhante comportamento. No entanto, observando-se sob o ponto de vista da velocidade de combustão, tem-se que a amostra da figura 15 queima mais rapidamente do que a da figura 13, isto é, o aditivo adicionado após a desgaseificação é mais eficiente.

Comparando-se somente as figuras 13, 14, 15, 16 e 17 verifica-se que todas as percentagens adicionadas abai-

xam a temperatura em que termina a combustão, sendo as mais eficientes as percentagens de 4 e 6%.

#### 4.1 - Conclusões

1?) A reatividade do carvão lavado da mina Butiã-Recreio, decresce com o aumento da faixa granulométrica para ambas granulometrias utilizadas (preparada e natural).

2?) A velocidade da reação pode não estar sendo comandada somente pela etapa química.

3?) Todos os aditivos estudados comportam-se como ativadores da reação de Boudouard.

4?) O carbonato de sódio aumenta a velocidade de combustão do carvão, pelo menos em adições de até 10% do mesmo.

#### 4.2 - Sugestões para Continuidade do Trabalho

Sugere-se:

a - Estudar o comportamento dos carvões das demais minas do Rio Grande do Sul frente aos aditivos nesse trabalho estudados.

b - Estudar a possível catálise de substâncias inorgânicas, tais como: óxidos e sais de Ferro, Cobalto, Niquel e Chumbo, sobre a reatividade de carvões sulbrasileiros.

c - Estabelecer uma relação entre a composição elementar das cinzas, análise petrográfica dos carvões e a reatividade dos mesmos.

d - Estudar o mecanismo de catálise e a influência da adição de percentagens distintas de catalisadores do carvão.

e - Desenvolver um processo de medida de reatividade de ao  $\text{CO}_2$  para finos de carvão e analisar a influência da variação de granulometria do carvão abaixo de 1 mm, sobre a reatividade.

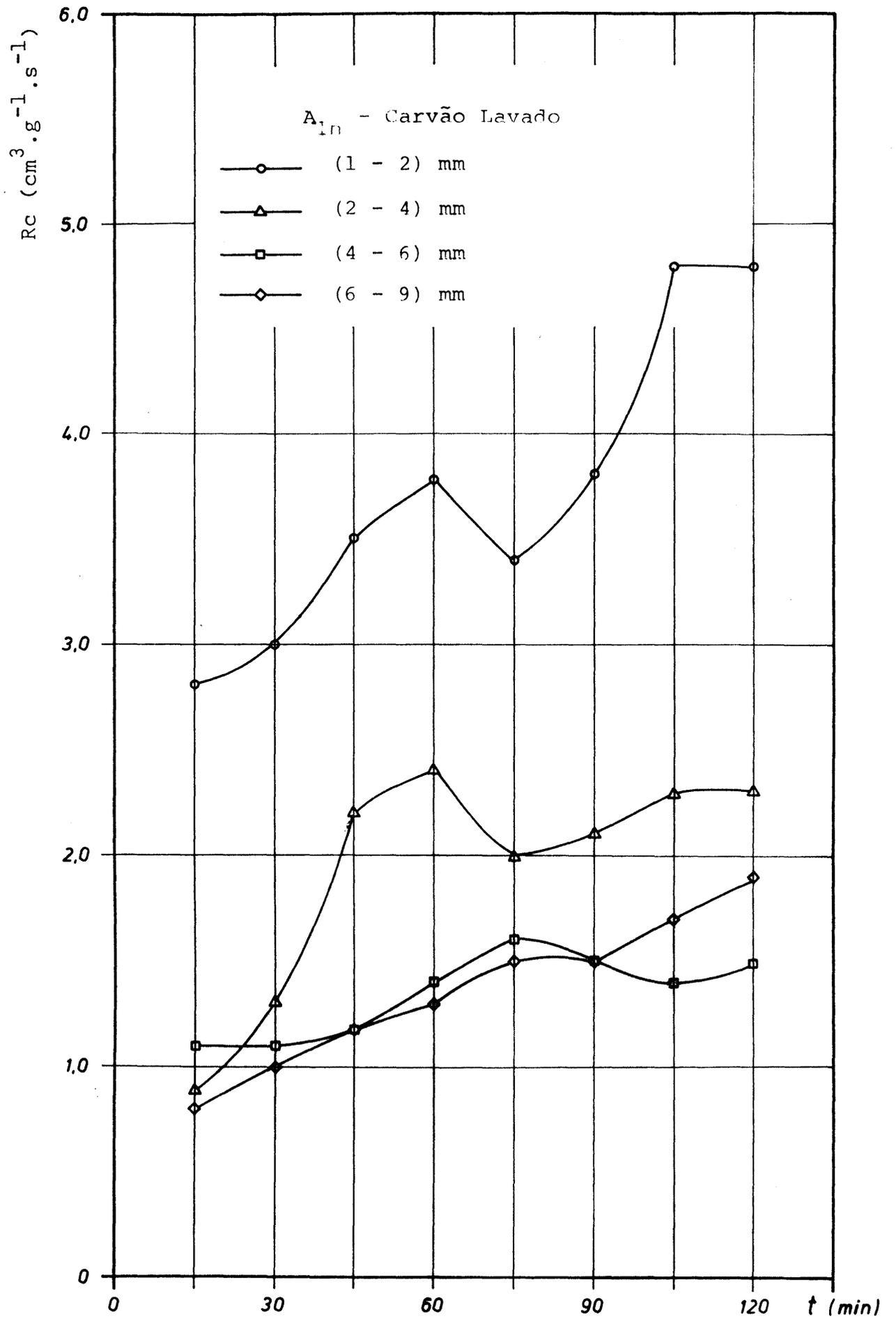


Gráfico 1 - Rc x t (granulometria natural).

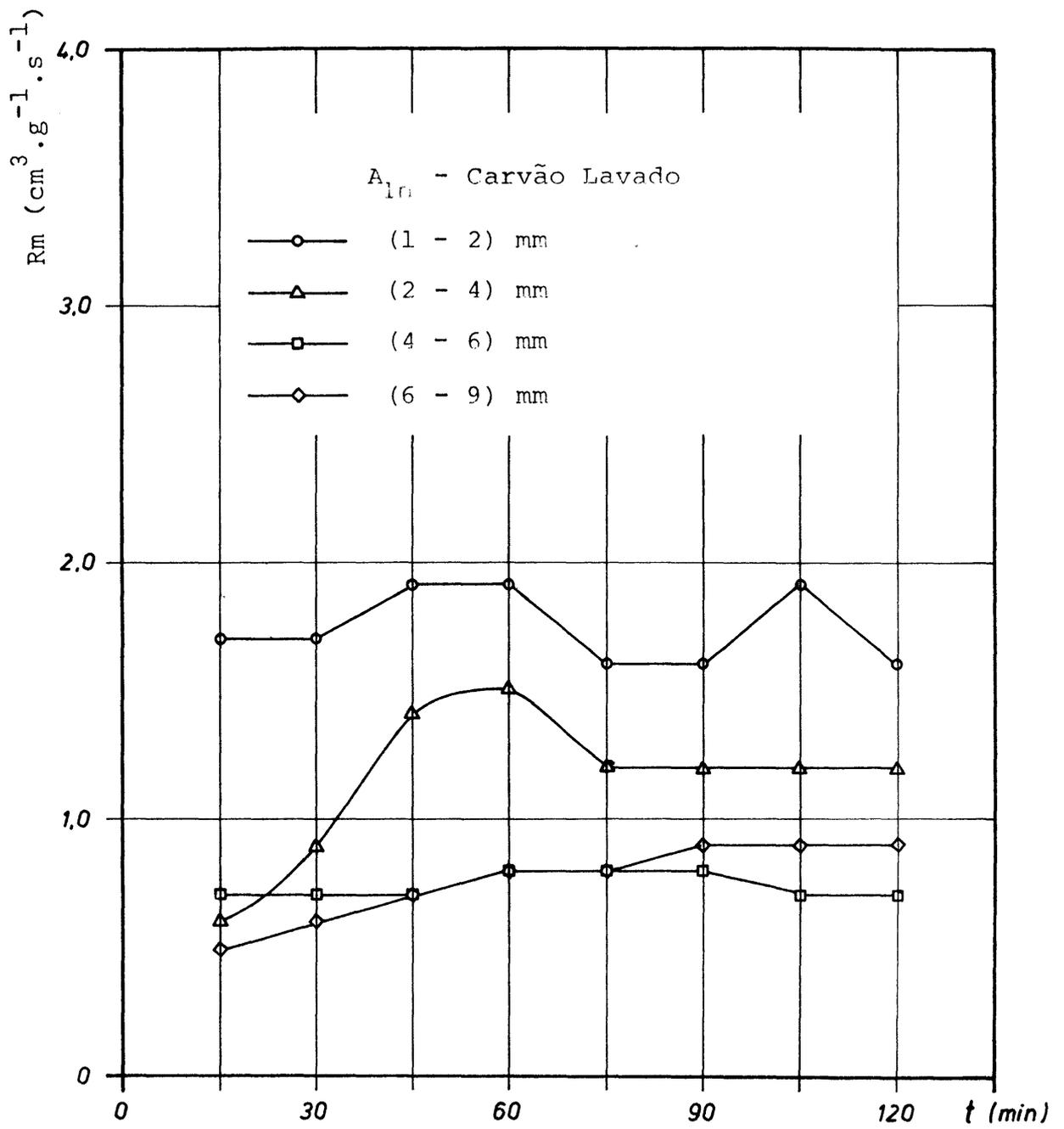


Gráfico 2 -  $R_m \times t$  (granulometria natural).

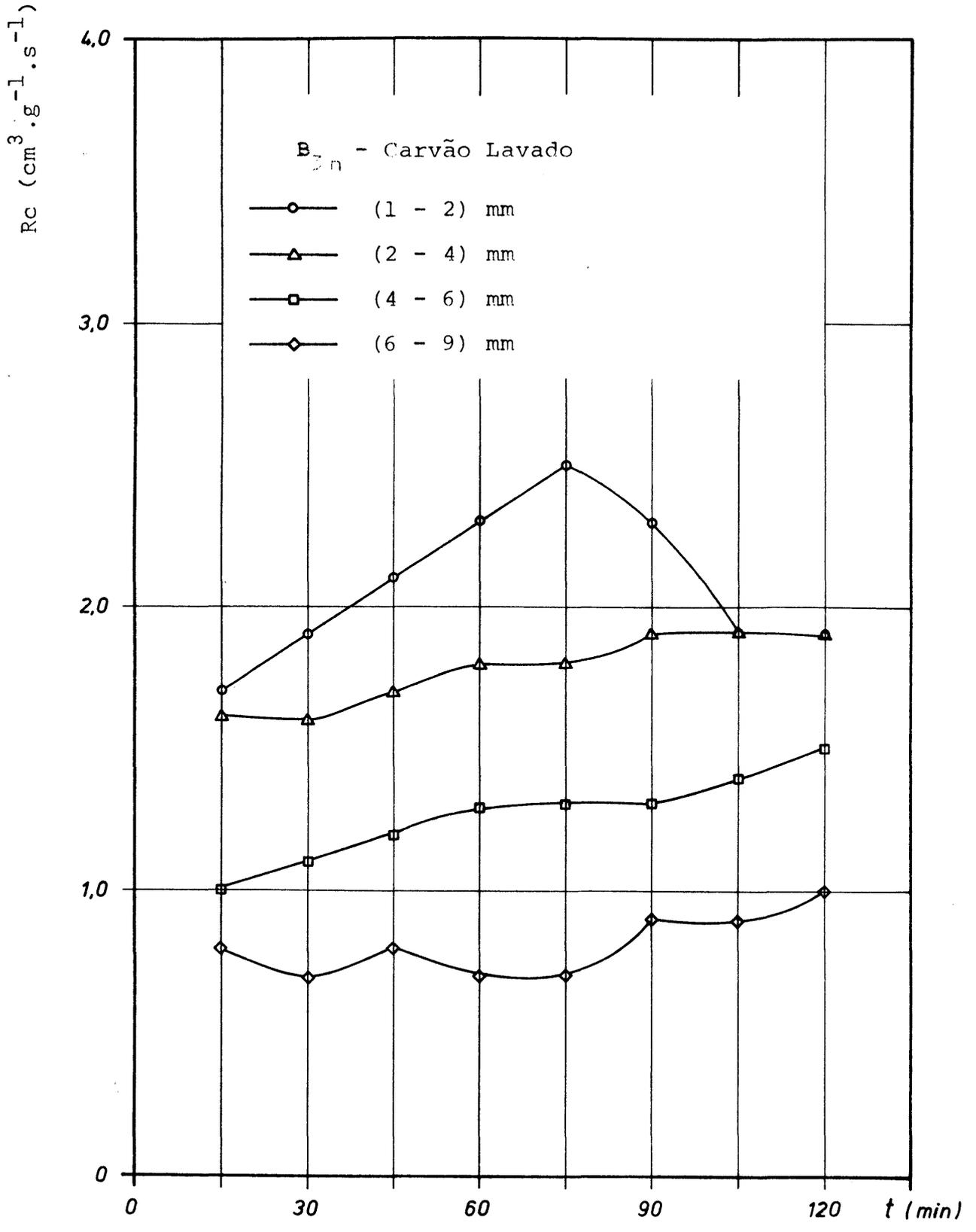


Gráfico 3 -  $Re \times t$  (granulometria natural).

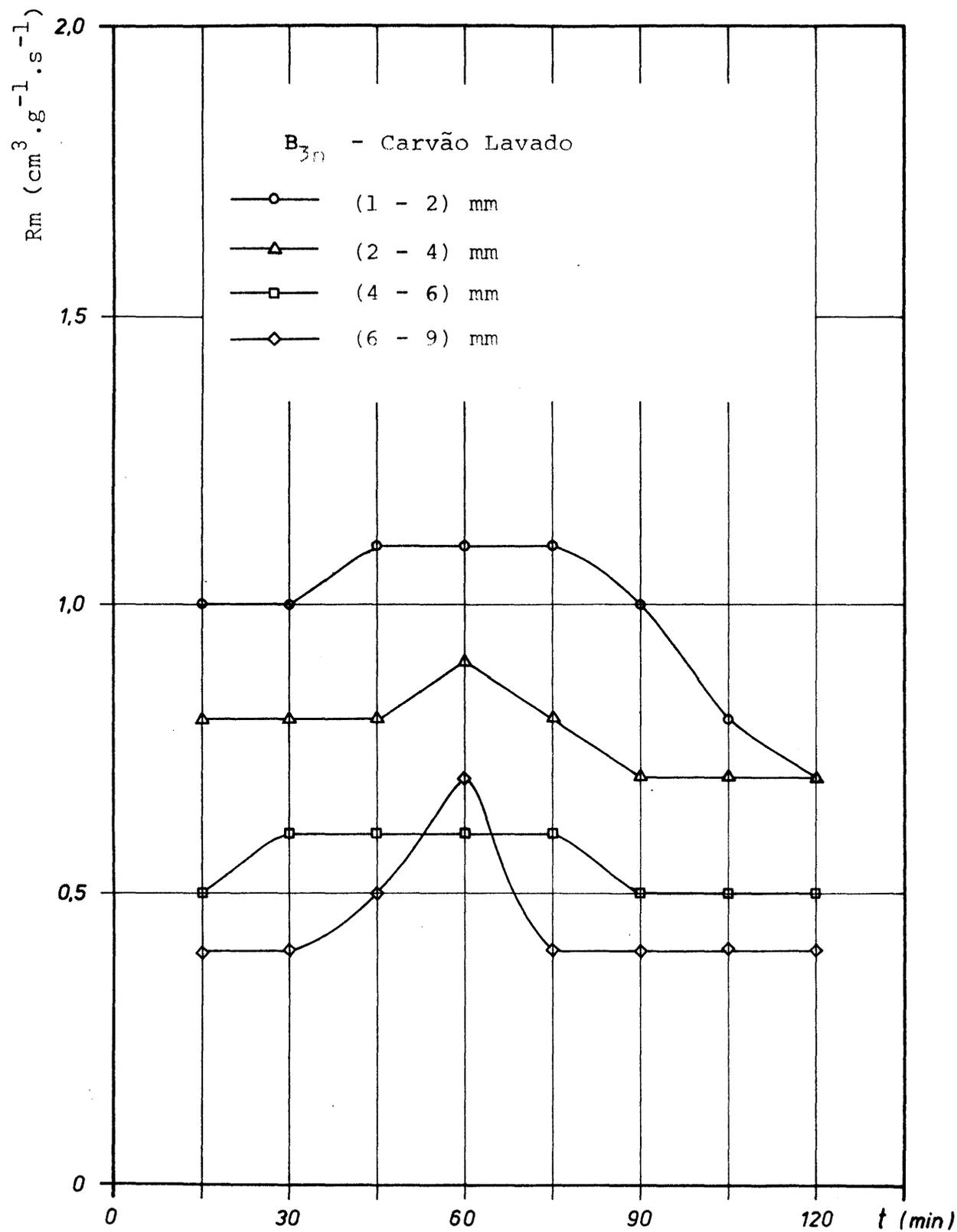


Gráfico 4 -  $R_m \times t$  (granulometria natural).

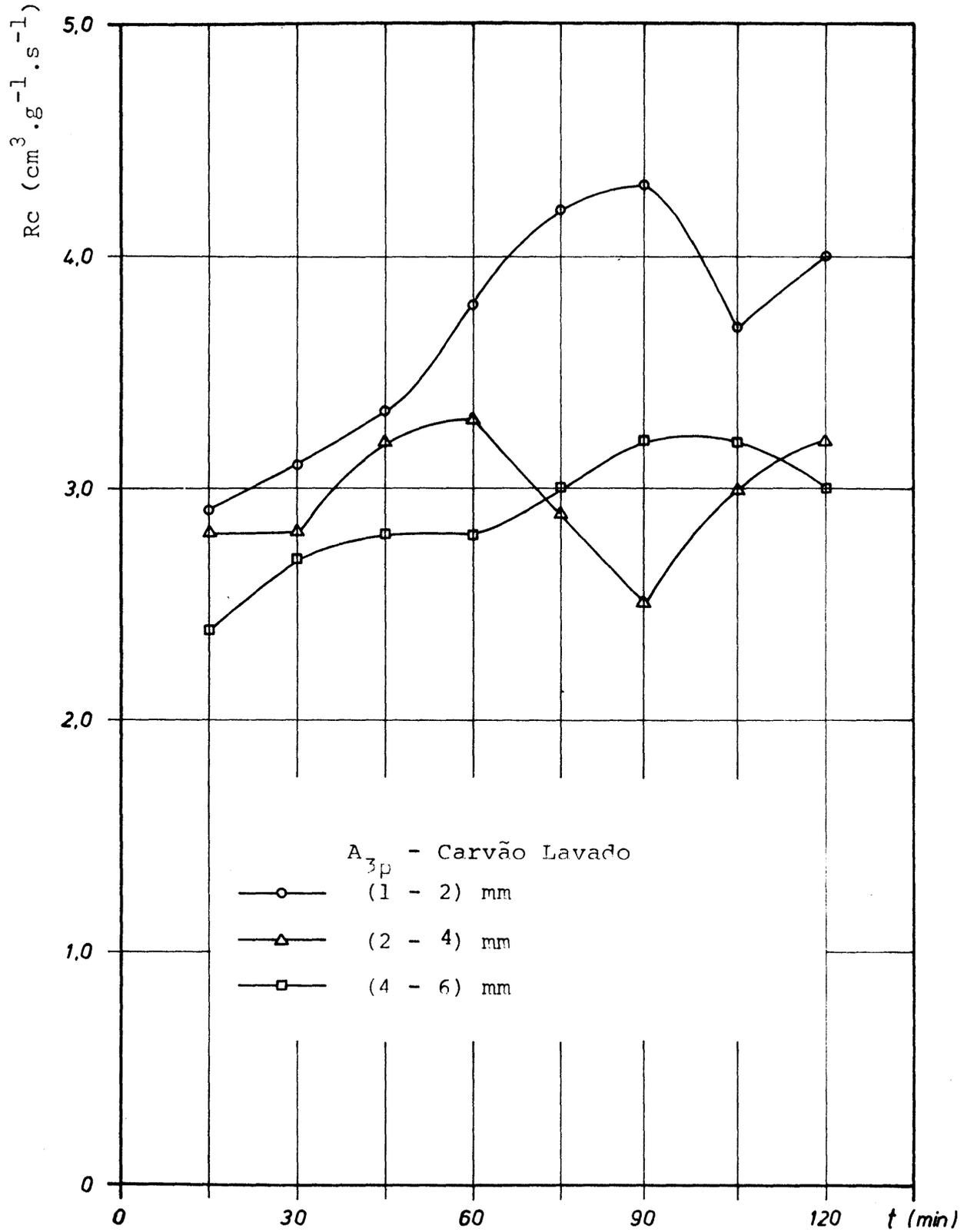


Gráfico 5 -  $R_c$  x  $t$  (granulometria preparada).

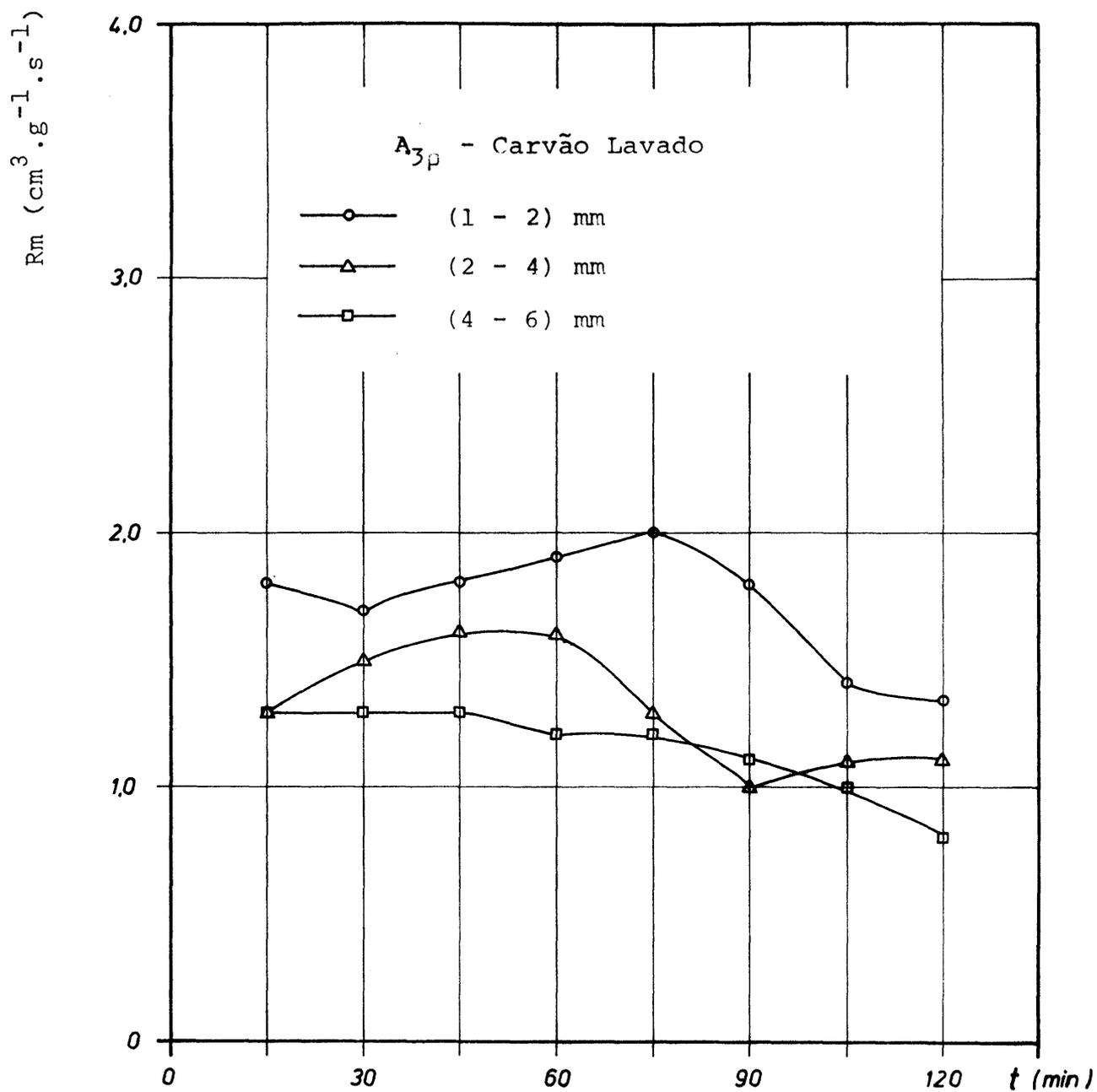


Gráfico 6 -  $R_m \times t$  (granulometria preparada).

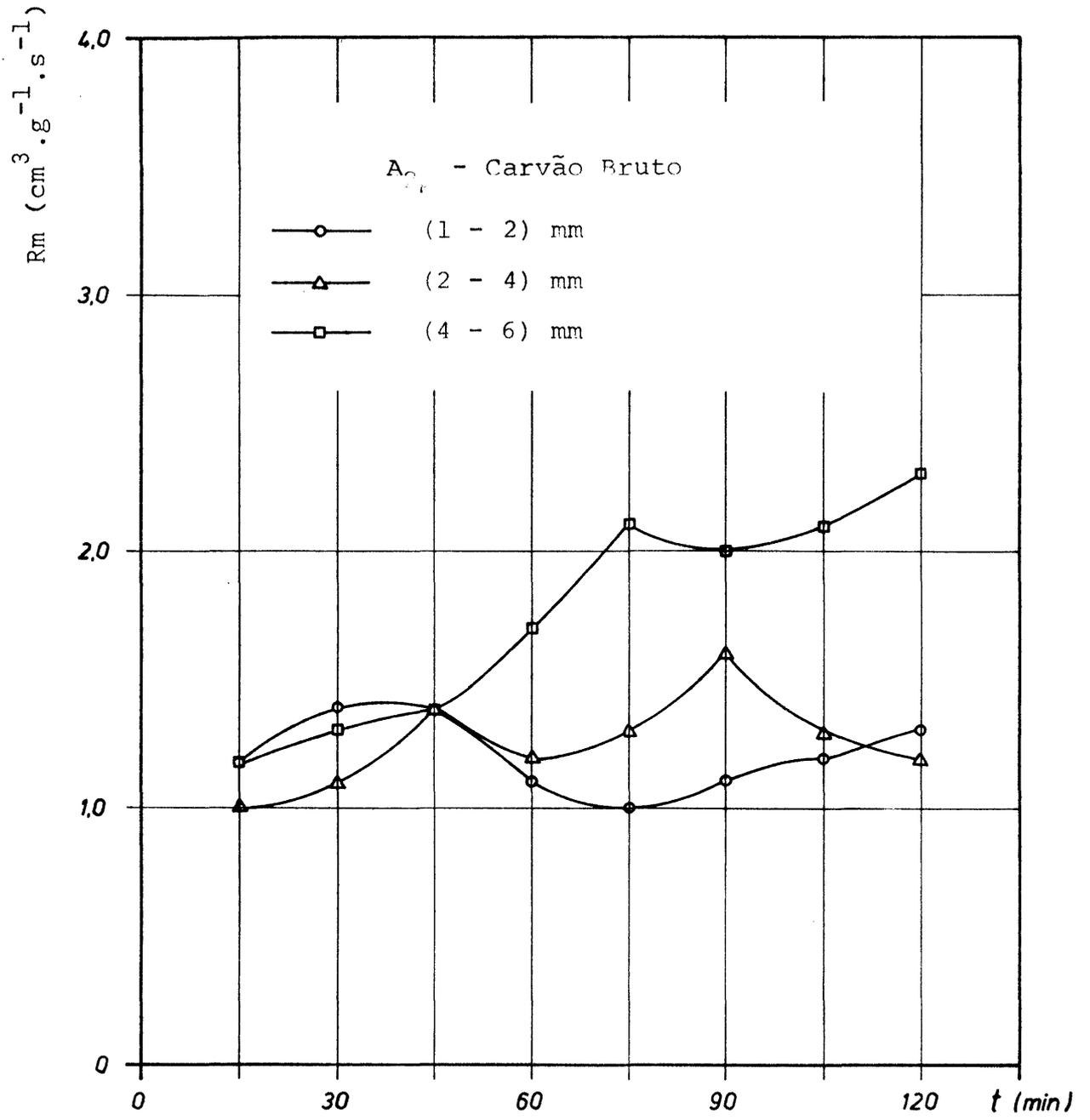


Gráfico 7 -  $R_c \times t$  (granulometria preparada).

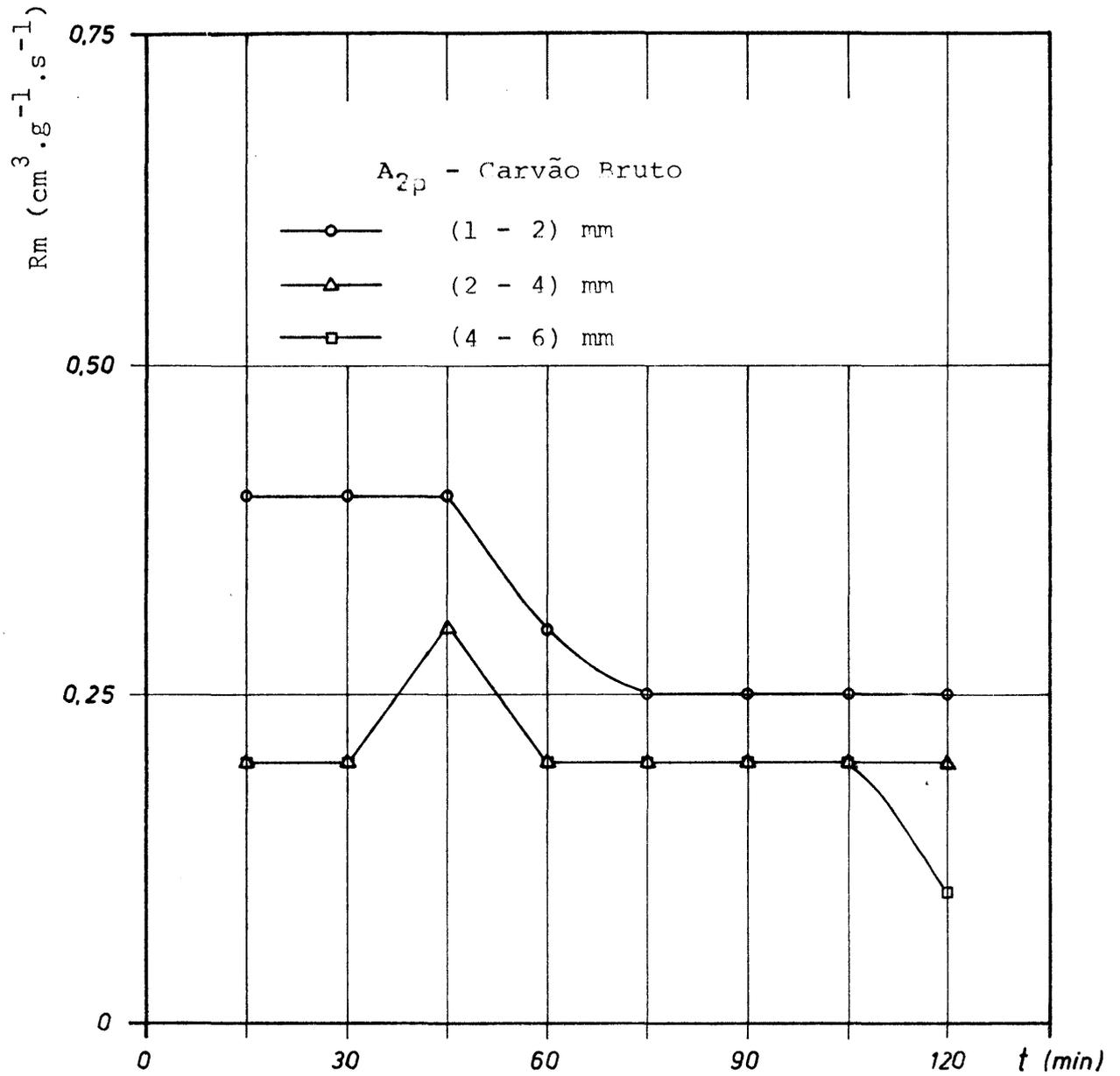


Gráfico 8 -  $R_m \times t$  (granulometria preparada).

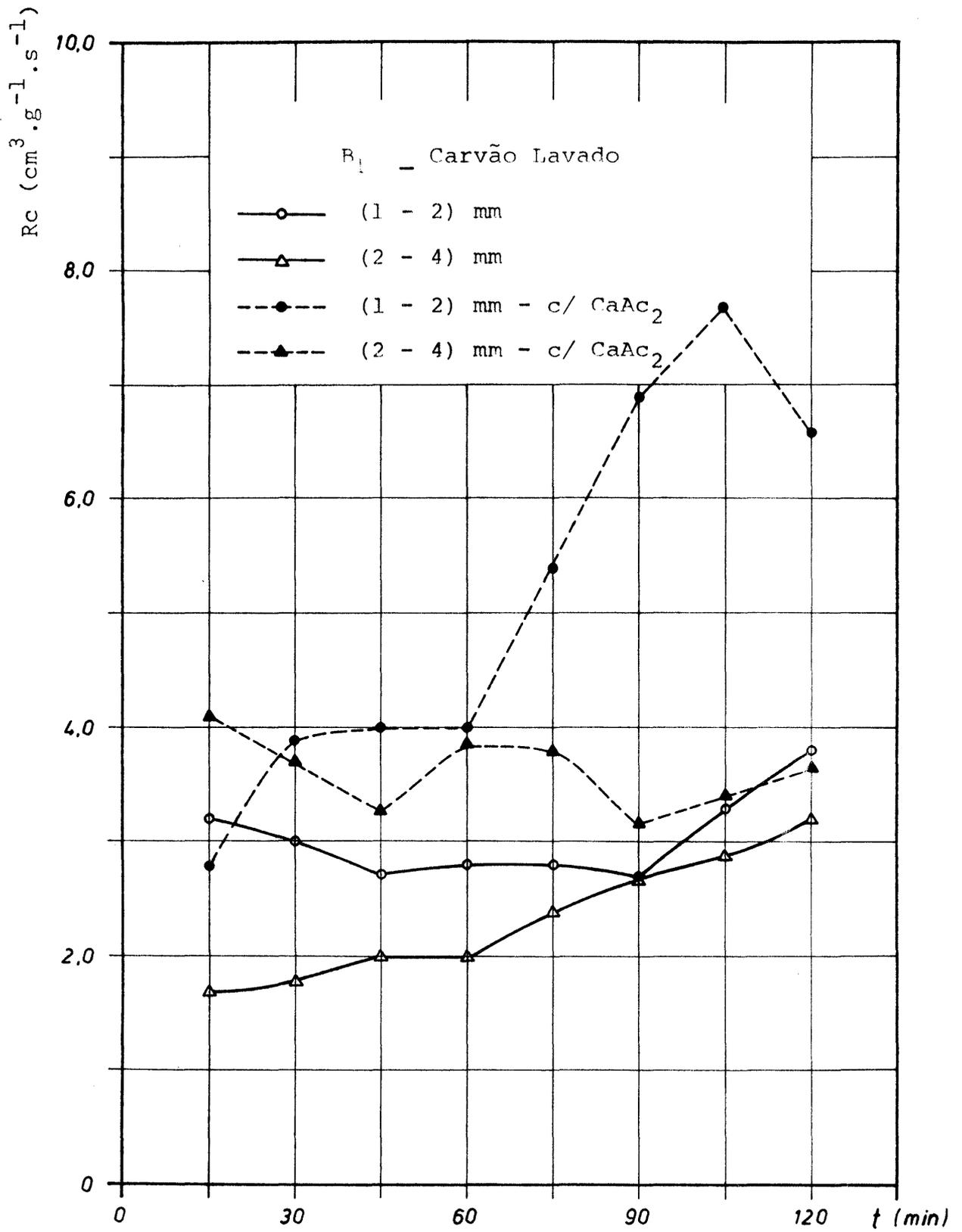


Gráfico 9 -  $R_c \times t$

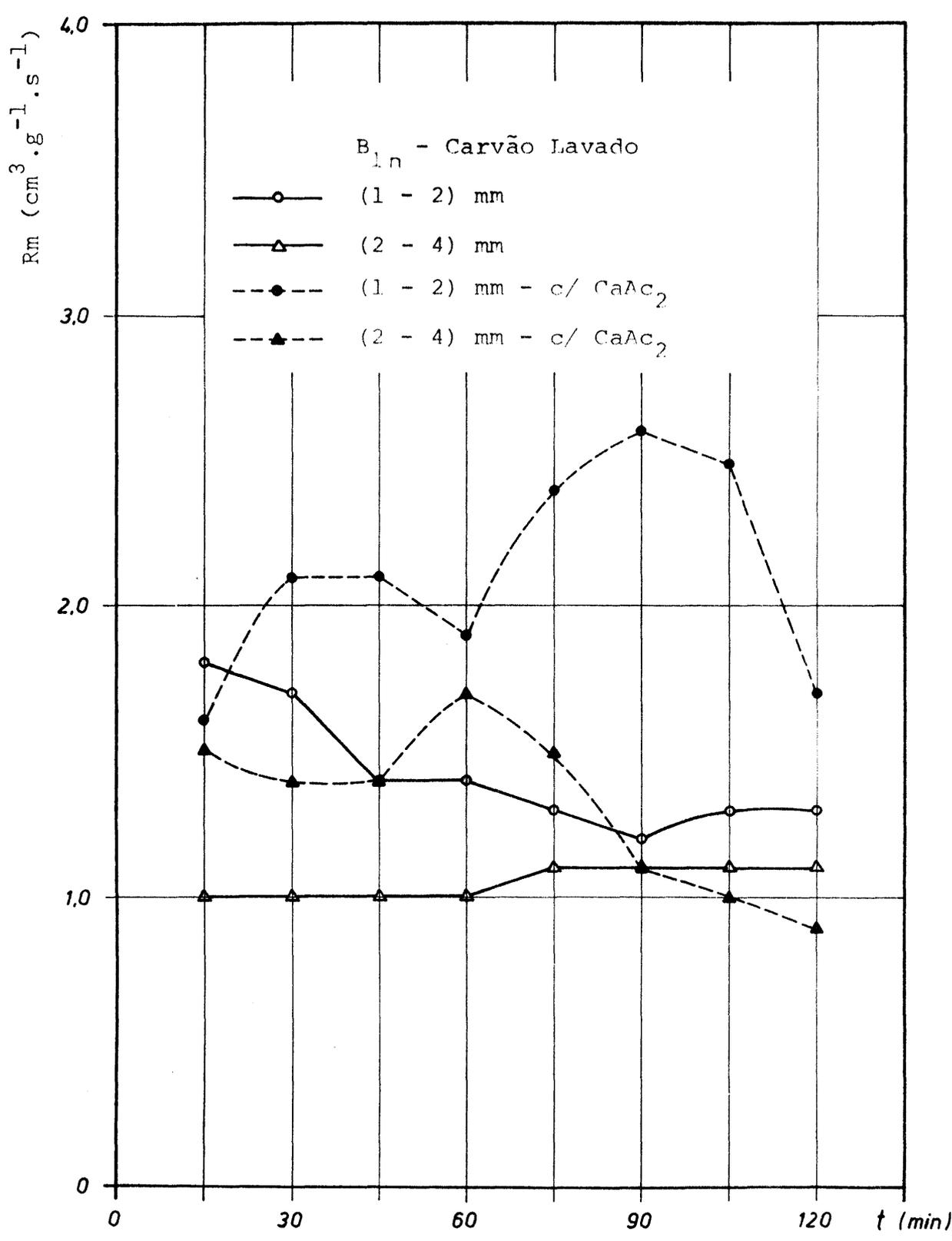


Gráfico 10 -  $R_m \times t$

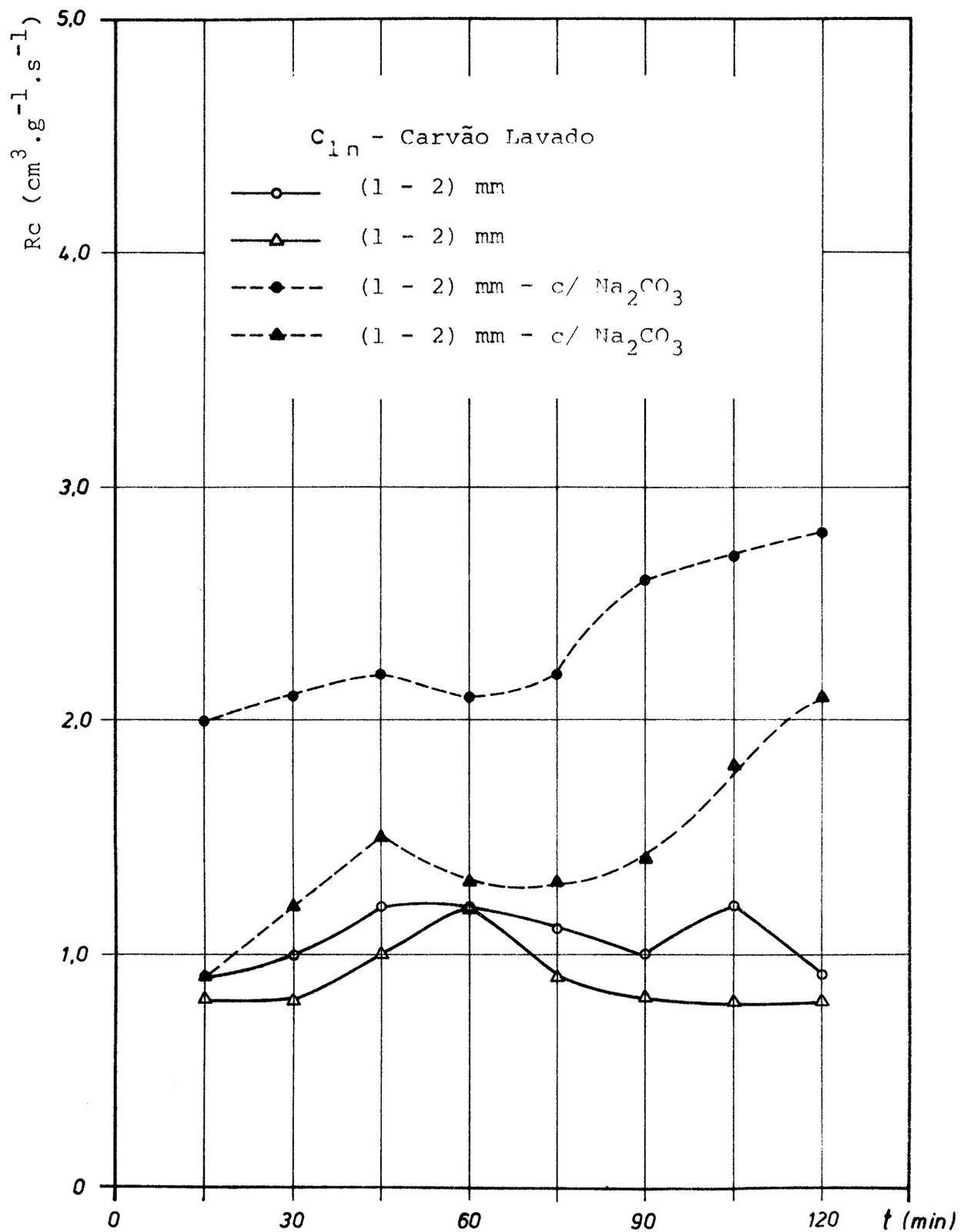


Gráfico 11 -  $Re \times t$

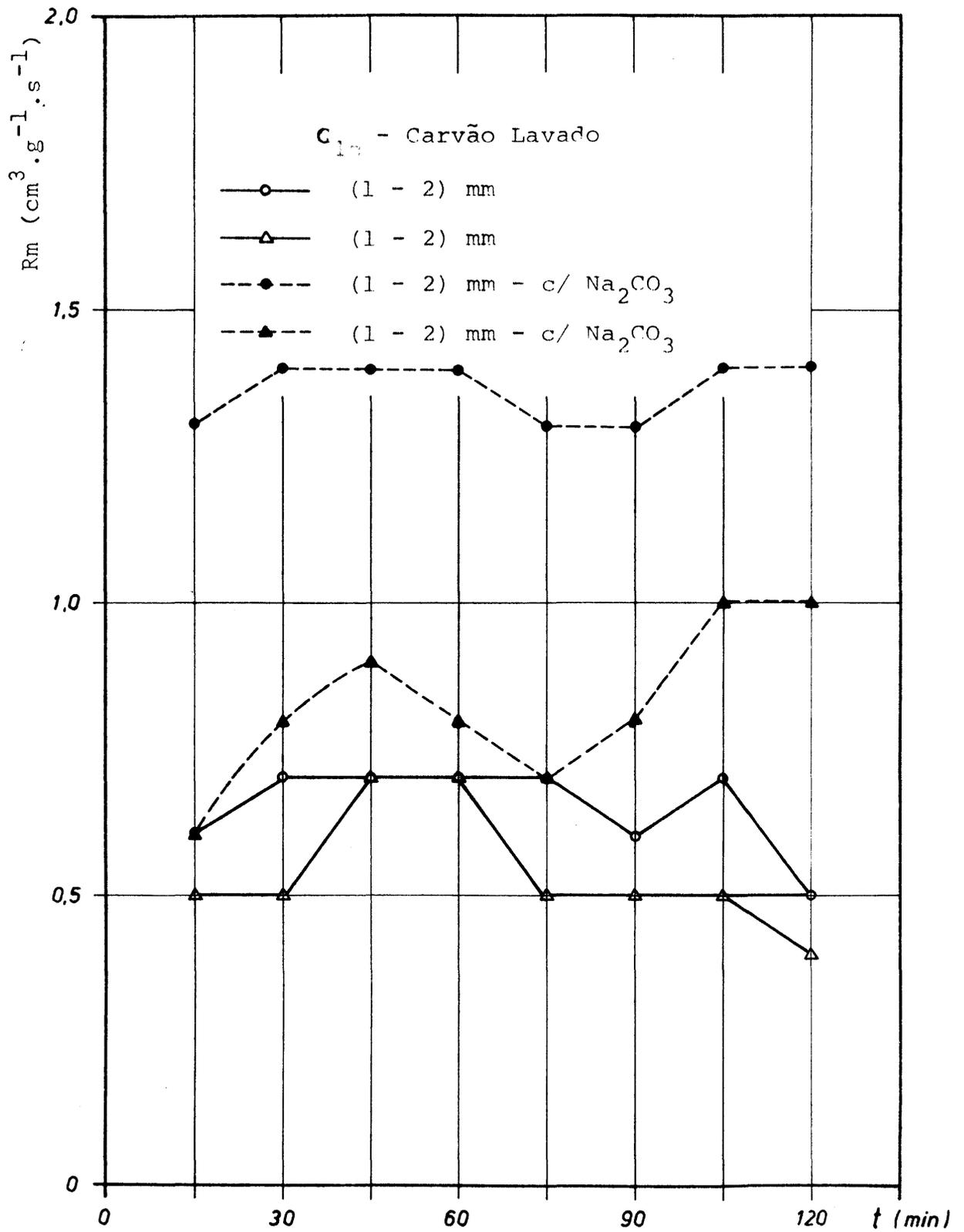


Gráfico 12 - Rm x t

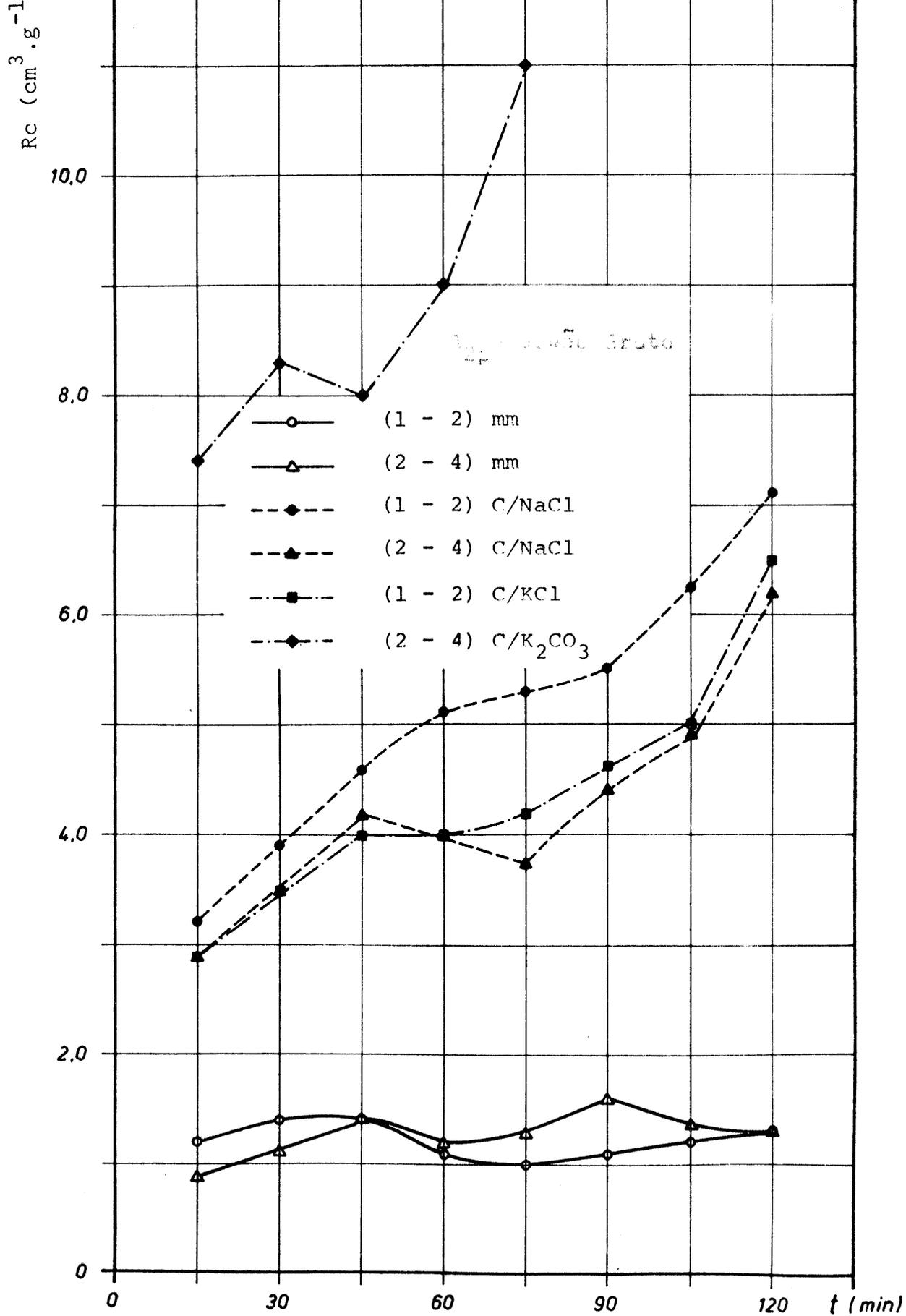


Gráfico 13 -  $Re \times t$

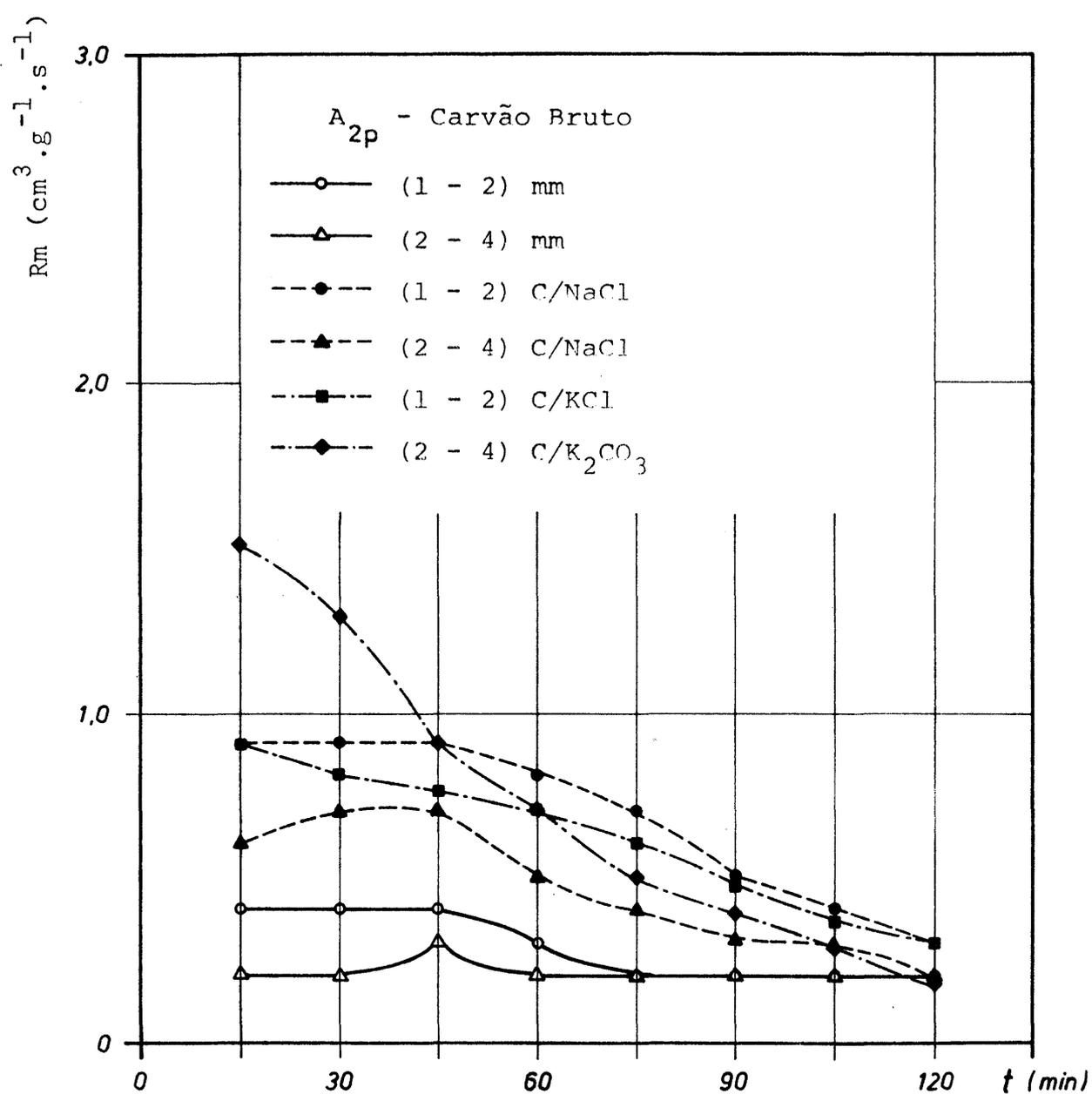


Gráfico 14 -  $R_m \times t$

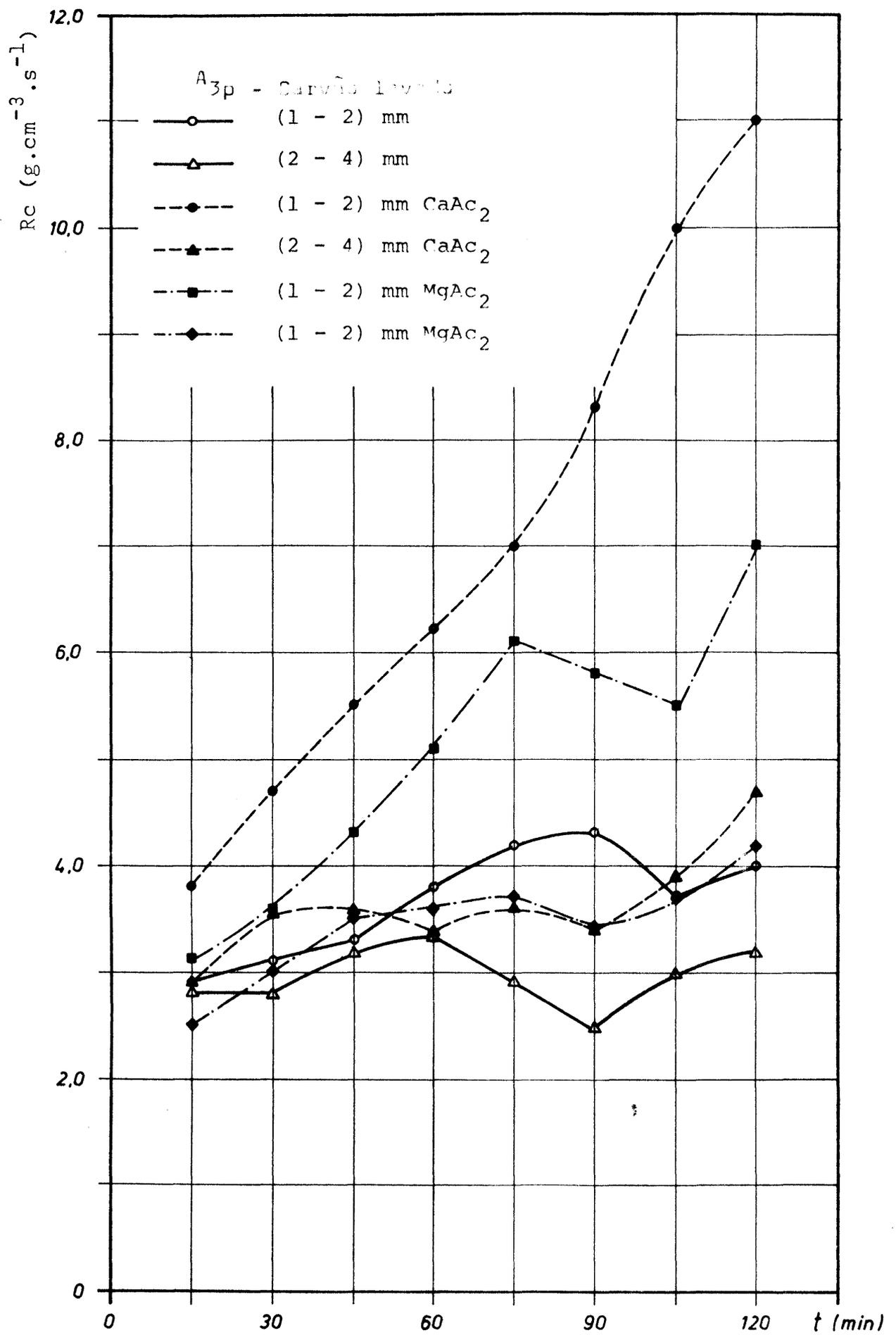


Gráfico 15 -  $Re \times t$

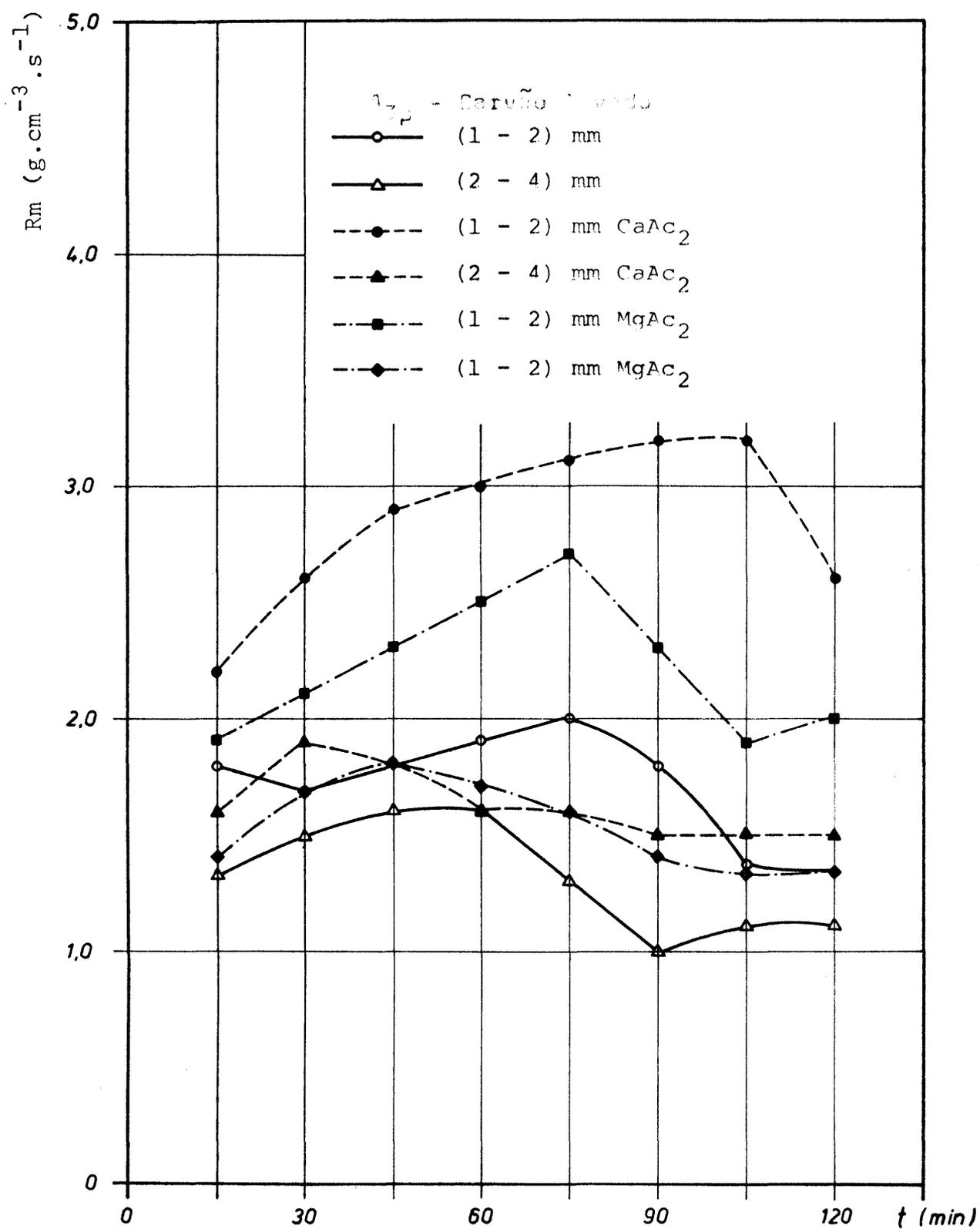


Gráfico 16 - Rm x t

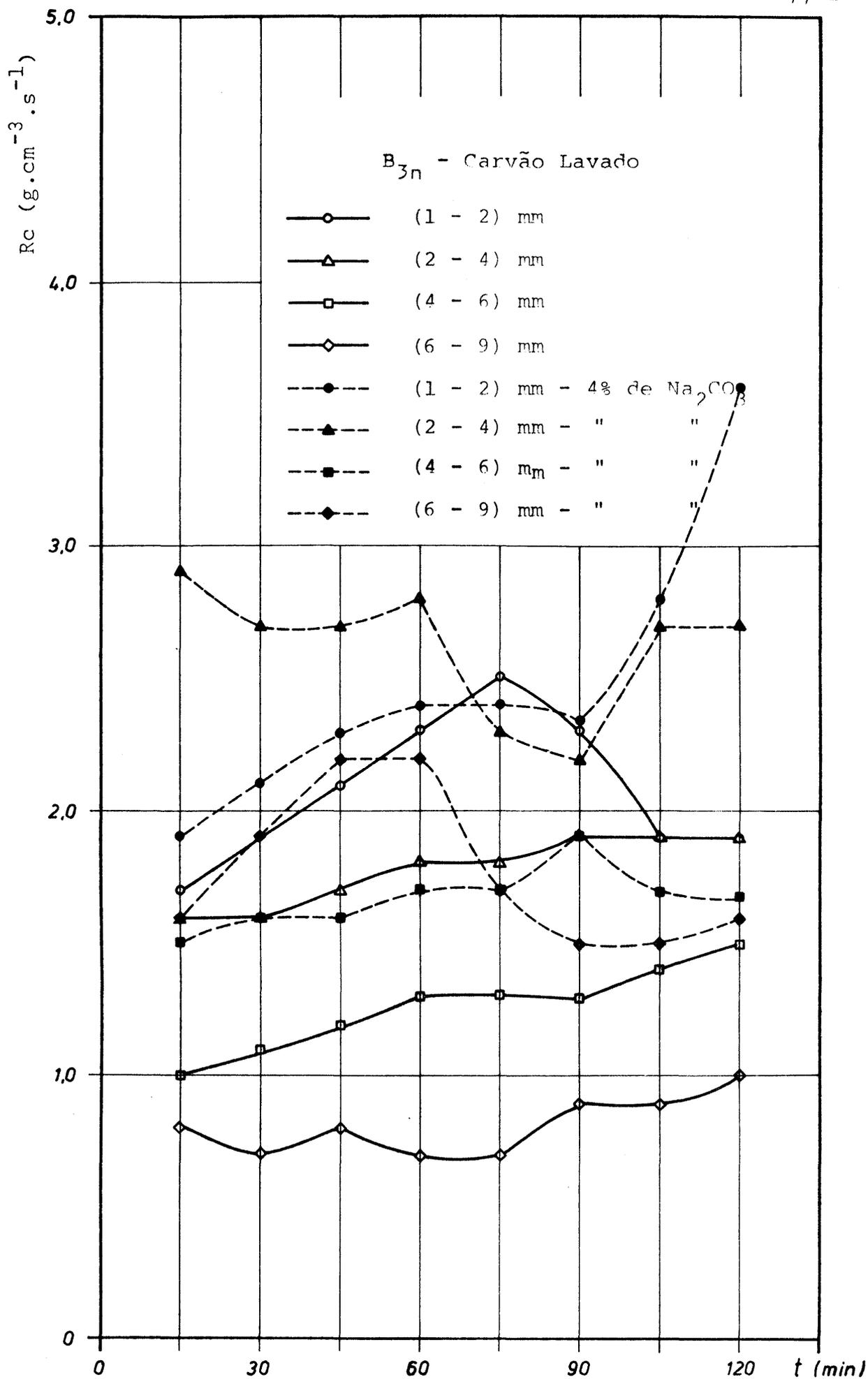


Gráfico 17 - Rc x t

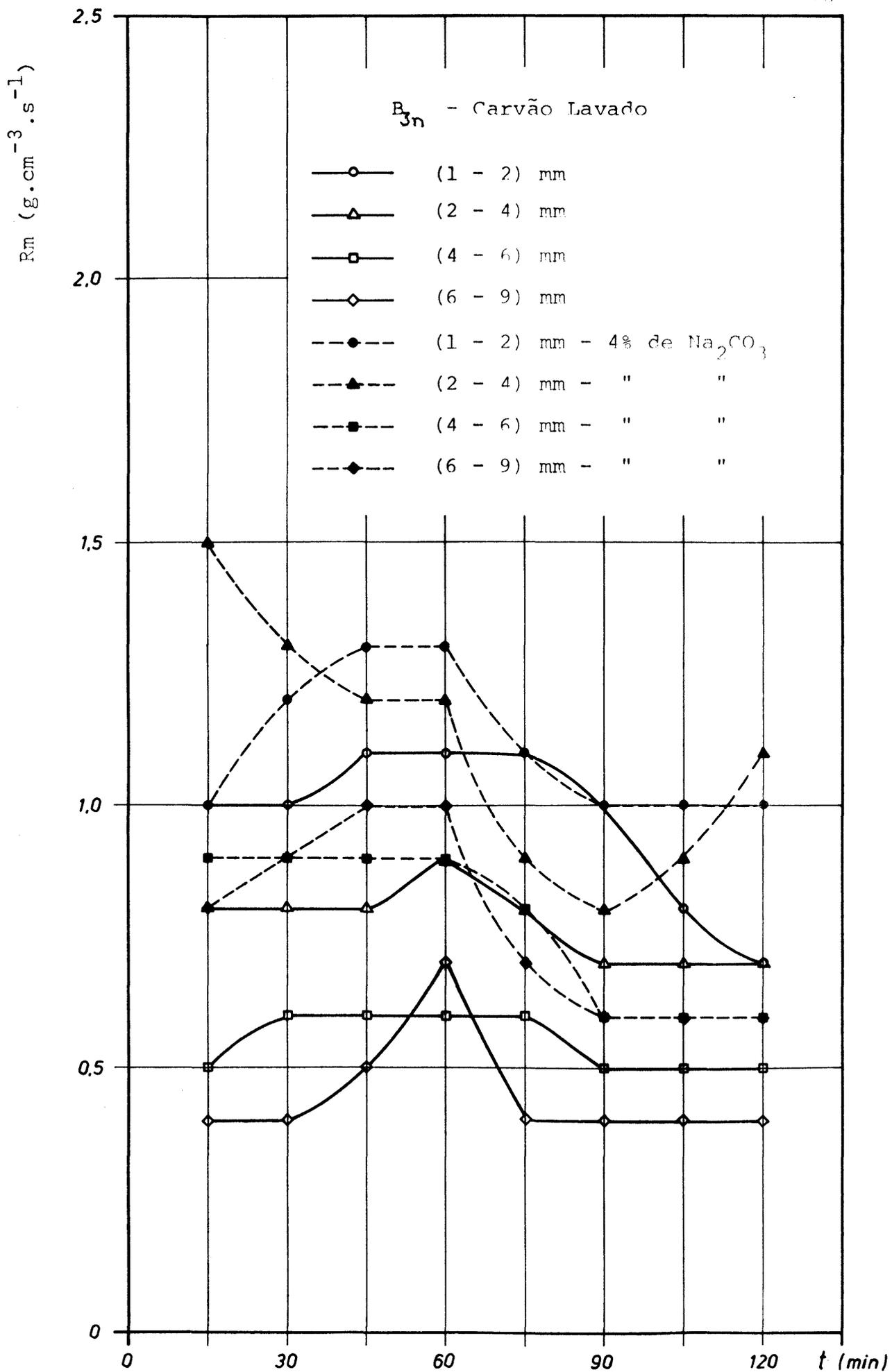


Gráfico 18 -  $R_m \times t$

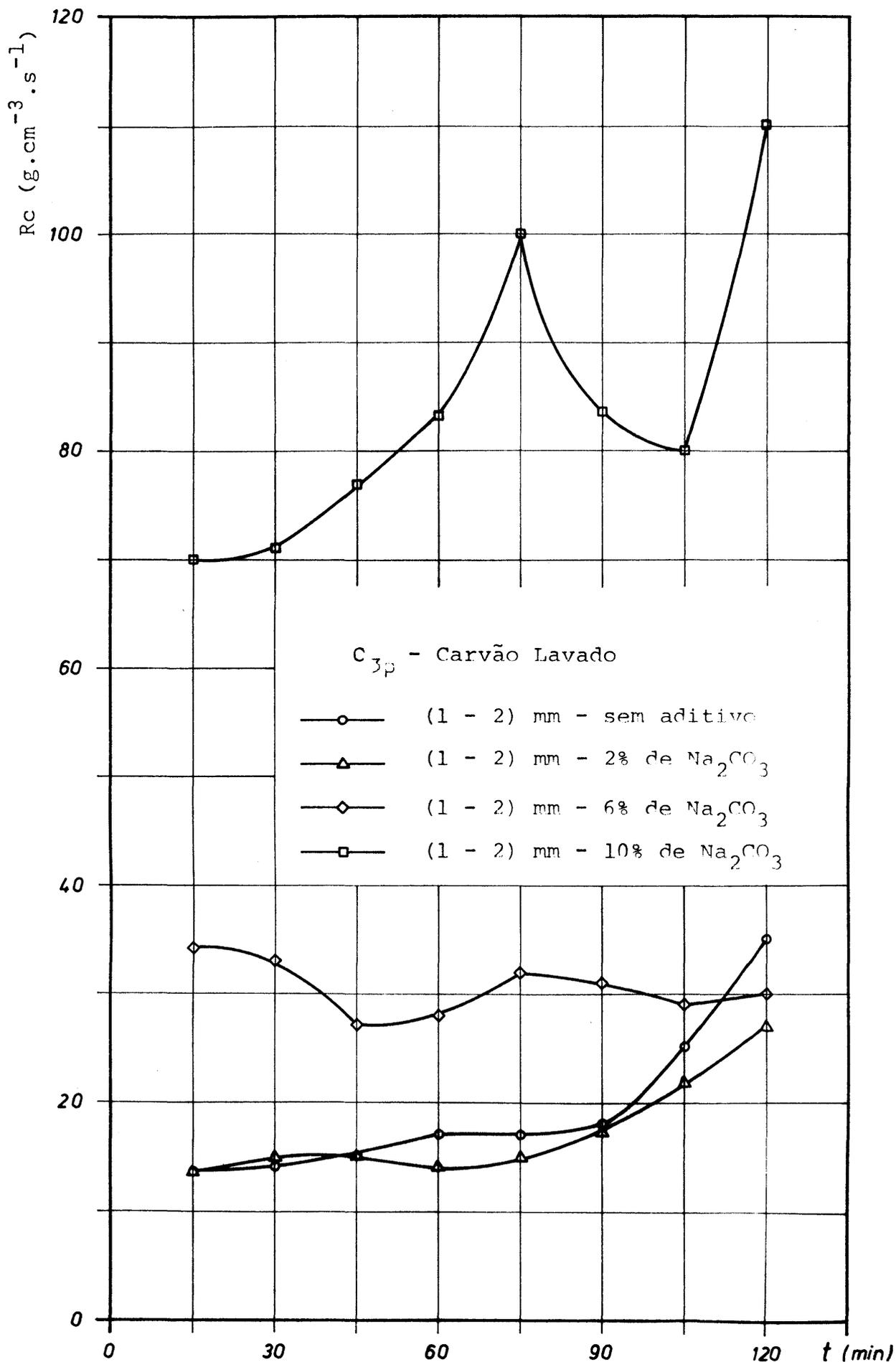


Gráfico 19 -  $Re \times t$

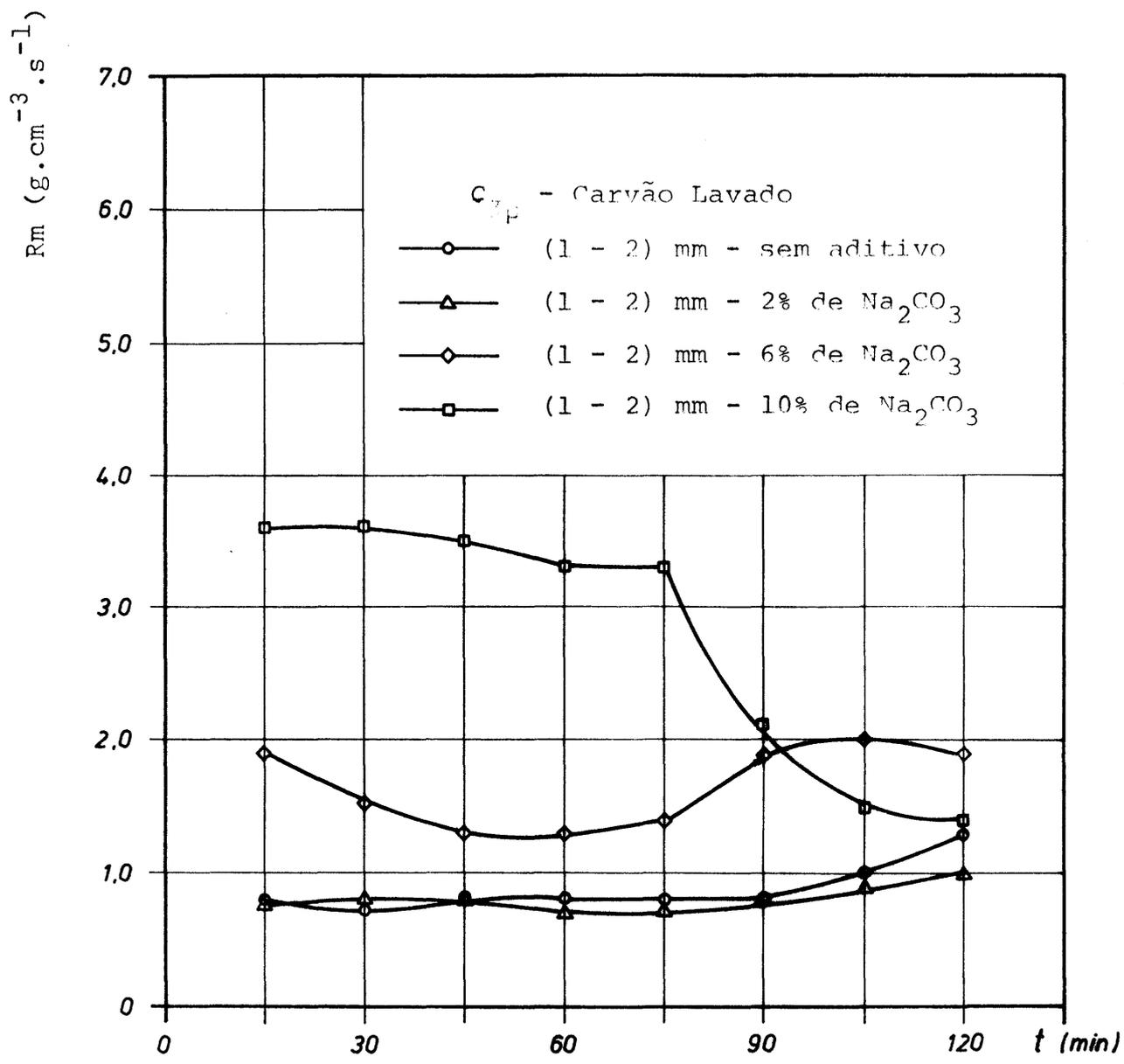


Gráfico 20 -  $R_m \times t$

Amostra A <sub>1n</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát.%	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	37,2	61,9	0,9	3,0	3,5	3,8	1,7	1,9	1,9
2 - 4	-	30,6	68,4	1,0	1,3	2,2	2,4	0,9	1,4	1,5
4 - 6	-	34,2	65,1	0,7	1,0	1,2	1,3	0,6	0,7	0,8
6 - 9	-	37,0	62,0	1,0	1,1	1,2	1,4	0,7	0,7	0,8

Tabela IX - Carvão lavado

Amostra B <sub>3n</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát.%	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	41,9	56,0	2,1	1,9	2,1	2,3	1,0	1,0	1,0
2 - 4	-	43,2	55,1	1,7	1,6	1,7	1,9	0,8	0,8	0,9
4 - 6	-	46,9	51,9	1,2	1,1	1,2	1,3	0,6	0,6	0,6
6 - 9	-	44,2	54,9	1,3	0,8	0,7	0,7	0,4	0,5	0,7

Tabela X - Carvão lavado

Amostra A <sub>3p</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát.%	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	35,8	62,1	2,1	3,1	3,3	3,8	1,7	1,8	1,9
2 - 4	-	38,2	59,3	2,5	2,8	3,2	3,4	1,5	1,6	1,6
4 - 6	-	44,2	54,3	1,5	2,7	2,8	2,8	1,3	1,3	1,2

Tabela XI - Carvão lavado

Amostra A <sub>2p</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát.%	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	68,6	30,7	0,7	1,4	1,4	1,1	0,4	0,4	0,3
2 - 4	-	74,8	24,8	0,4	1,1	1,4	1,2	0,2	0,3	0,2
4 - 6	-	82,9	16,6	0,5	1,3	1,4	1,7	0,2	0,2	0,2

Tabela XII - Carvão Bruto

Amostra B <sub>1n</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát. %	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	37,9	60,1	2,0	3,0	2,7	2,8	1,7	1,4	1,4
2 - 4	-	41,0	57,2	1,8	1,8	1,9	2,0	1,0	1,0	1,0
1 - 2	CaAc <sub>2</sub>	37,9	60,1	2,0	4,0	3,9	3,3	2,2	2,0	1,6
2 - 4	CaAc <sub>2</sub>	41,0	57,2	1,8	3,7	3,3	3,9	1,8	1,5	1,6

Tabela XIII - Carvão lavado

Amostra C <sub>1n</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát. %	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	31,0	68,0	1,0	1,0	1,2	1,2	0,7	0,7	0,7
2 - 4	-	33,4	65,8	0,8	0,8	1,1	1,2	0,5	0,7	0,7
1 - 2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	31,0	68,0	1,0	2,1	2,2	2,1	1,4	1,4	1,3
2 - 4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	33,4	65,8	0,8	1,2	1,5	1,3	0,8	0,9	0,8

Tabela XIV - Carvão lavado

Amostra A <sub>2p</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát.%	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	68,6	30,7	0,7	1,4	1,4	1,1	0,4	0,4	0,3
2 - 4	-	74,8	24,8	0,4	1,1	1,4	1,2	0,2	0,3	0,2
1 - 2	NaCl	68,6	30,7	0,7	3,9	4,6	5,1	0,9	0,9	0,8
	KCl	68,6	30,7	0,7	3,5	4,0	4,0	0,8	0,9	0,7
2 - 4	NaCl	74,8	24,8	0,4	4,3	4,8	4,6	0,8	0,7	0,5
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	74,8	24,8	0,4	8,3	8,0	9,0	1,3	0,9	0,79

Tabela XV - Carvão bruto

Amostra A <sub>3p</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát.%	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	35,8	62,1	2,1	3,1	3,3	3,8	1,7	1,8	1,9
2 - 4	-	38,2	59,3	2,5	2,8	3,2	3,4	1,5	1,6	1,6
1 - 2	CaAc <sub>2</sub>	35,8	62,1	2,1	4,7	5,5	6,2	2,6	2,9	3,0
	MgAc <sub>2</sub>	35,8	62,1	2,1	3,6	4,3	5,1	2,1	2,3	2,6
2 - 4	CaAc <sub>2</sub>	38,2	59,3	2,5	3,6	3,6	3,4	1,9	1,8	1,6
	MgAc <sub>2</sub>	38,2	59,3	2,5	3,1	3,5	3,6	1,7	1,8	1,7

Tabela XVI - Carvão lavado

Amostra B <sub>3n</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát.	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	41,9	56,0	2,1	1,9	2,1	2,3	1,0	1,0	1,0
2 - 4	-	43,2	55,1	1,7	1,6	1,7	1,9	0,8	0,8	0,9
4 - 6	-	46,9	51,9	1,2	1,1	1,2	1,3	0,6	0,6	0,6
6 - 9	-	44,2	54,9	1,3	0,8	0,7	0,7	0,4	0,5	0,7
1 - 2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	41,9	56,0	2,1	2,1	2,3	2,4	1,1	1,1	1,1
2 - 4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	43,2	55,1	1,7	2,3	2,2	2,7	1,3	1,2	1,2
4 - 6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	46,9	51,9	1,2	1,6	1,6	1,7	0,7	0,7	0,7
6 - 9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44,2	54,9	1,3	1,9	2,2	2,2	0,9	1,0	1,0

Tabela XVII - Carvão lavado

Amostra C <sub>3p</sub>										
Granul. (mm)	Adit.	Cinzas%	Cfixo%	Volát.%	Rc30	Rc45	Rc60	Rm30	Rm45	Rm60
1 - 2	-	41,1	57,7	1,2	1,4	1,5	1,7	0,7	0,8	0,8
1 - 2	2% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	41,1	57,7	1,2	1,5	1,5	1,4	0,8	0,8	0,7
1 - 2	6% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	41,1	57,7	1,2	3,3	2,7	2,8	1,5	1,3	1,3
1 - 2	10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	41,1	57,7	1,2	7,1	7,7	8,3	3,6	3,5	3,3

Tabela XVIII - Carvão lavado

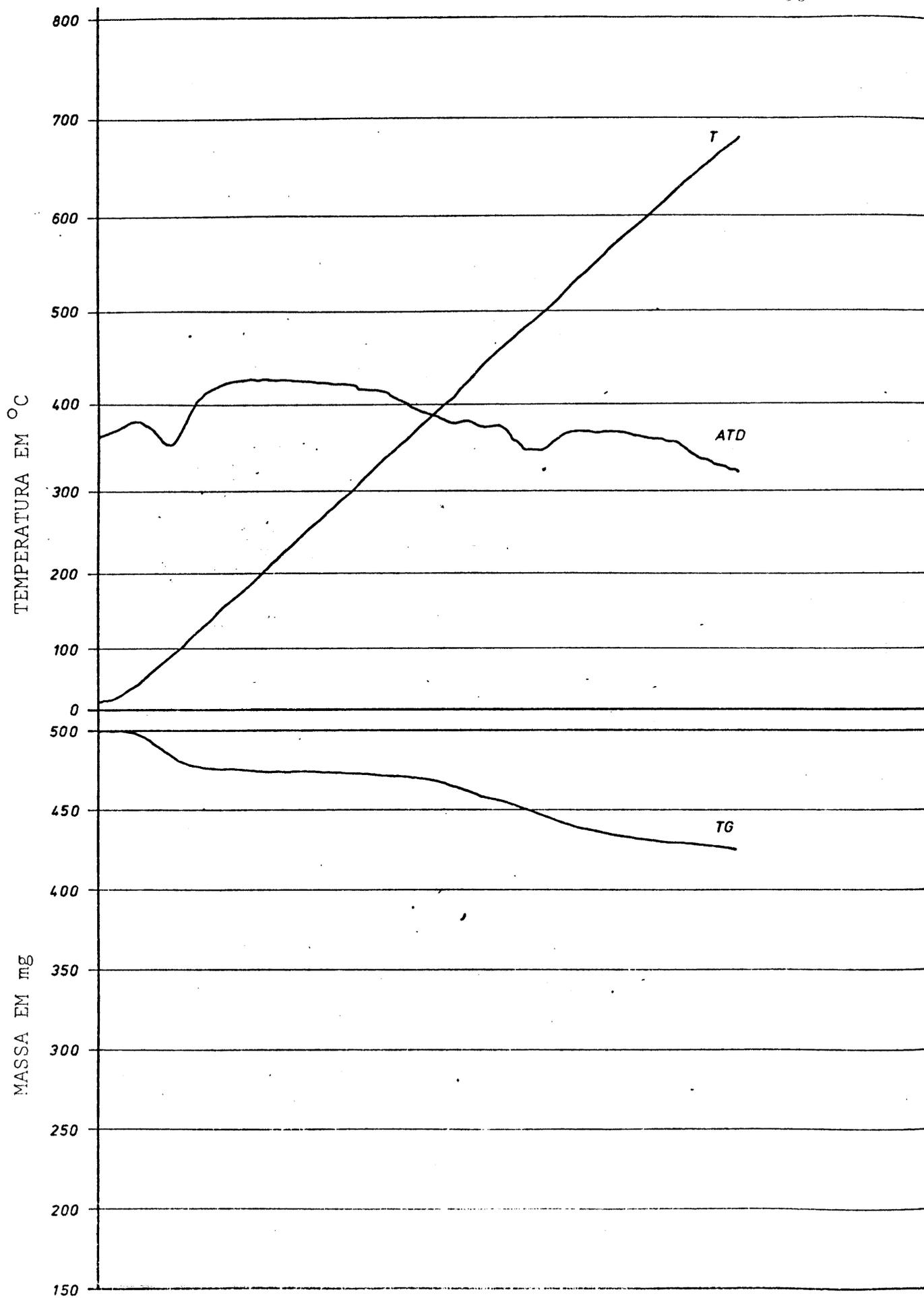


Figura 8 - Derivatograma de um carvão não desgaseificado em atmosfera de CO<sub>2</sub>

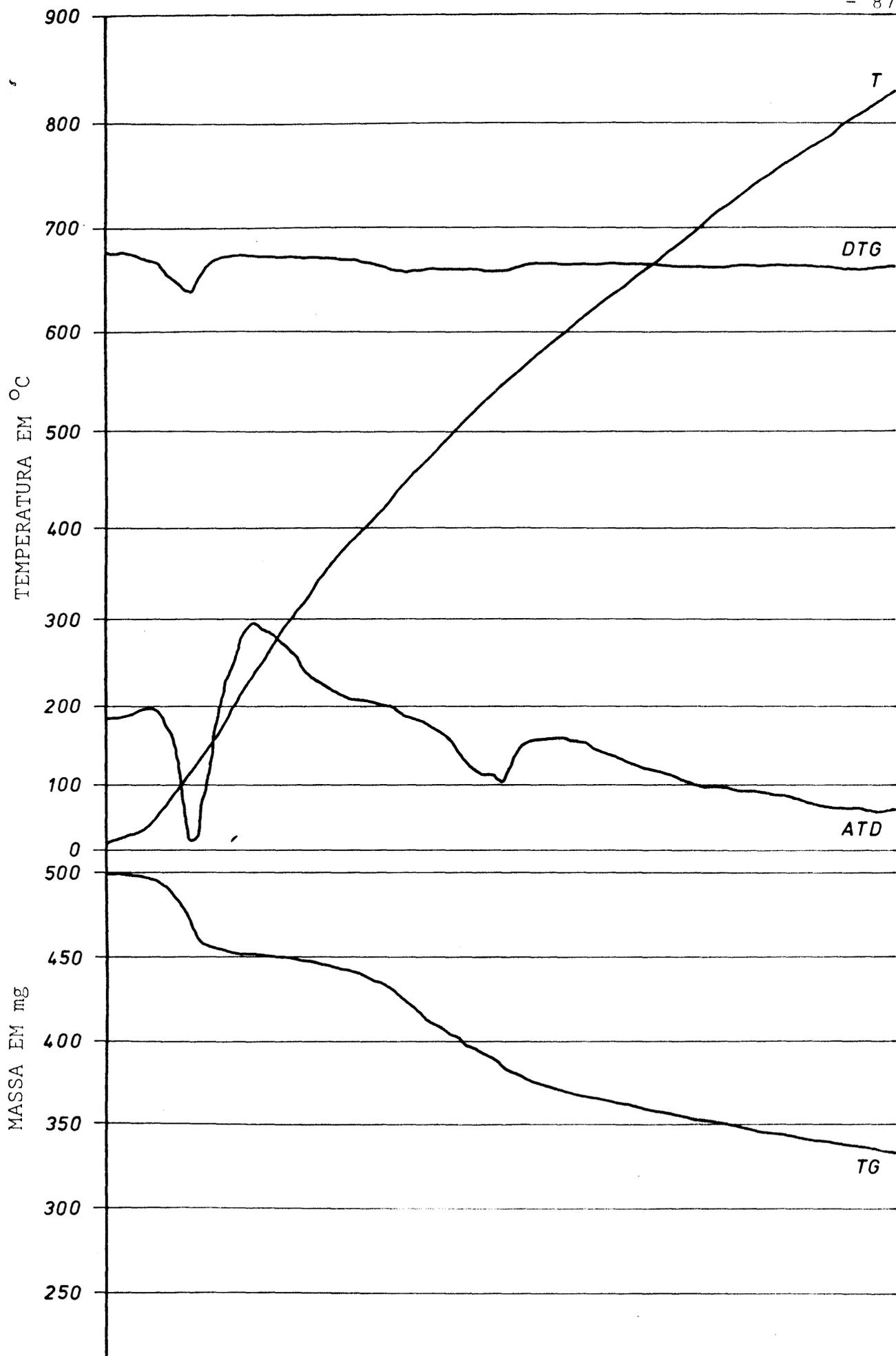


Figura 9 - Derivatograma de um carvão não desgaseificado em atmosfera de N<sub>2</sub>.

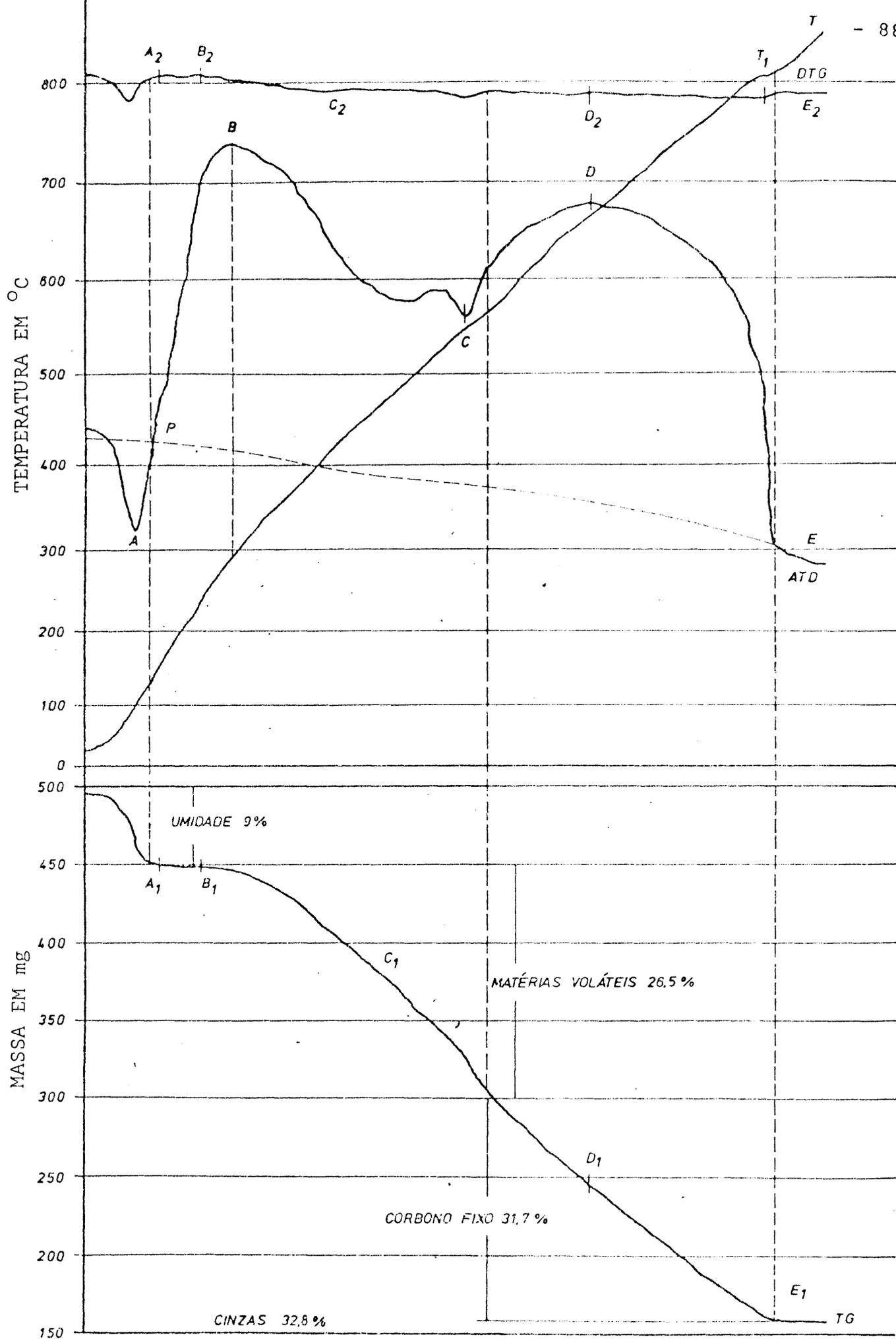
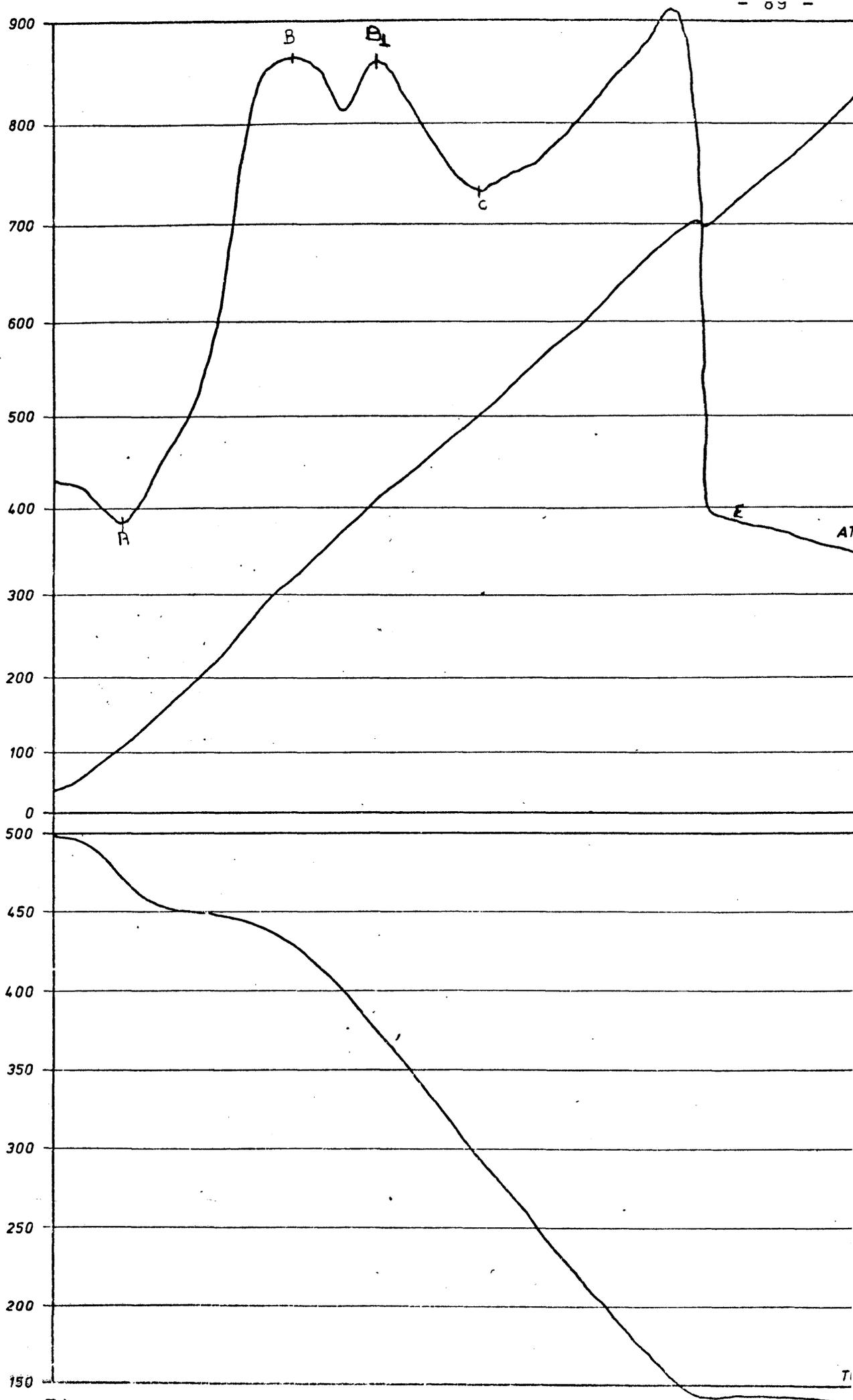


Figura 10 - Derivatograma de um carvão não desgaseificado.

TEMPERATURA EM °C



MASSA EM mg

Figura 11 - Derivatograma de um carvão não desgaseificado  
de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

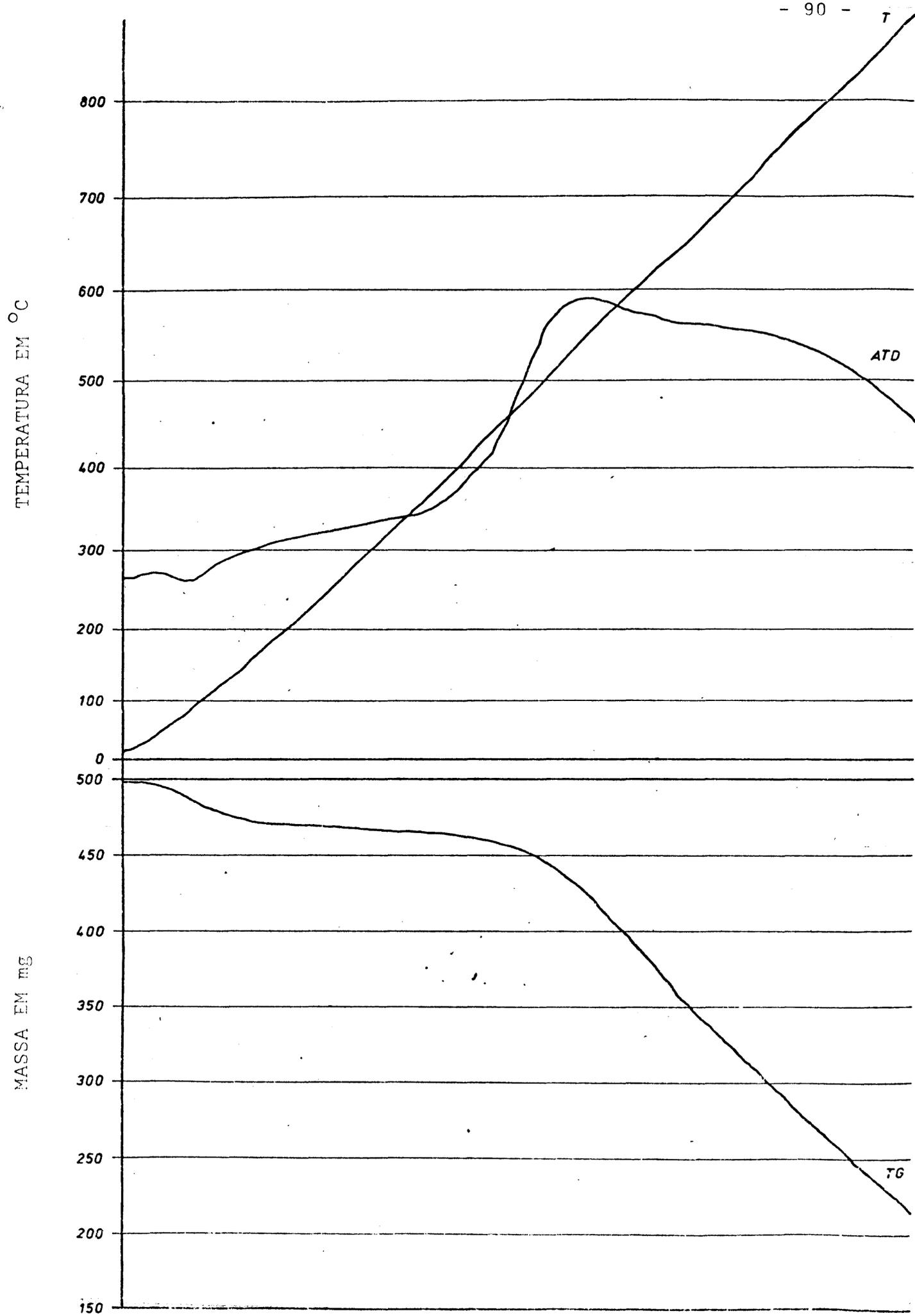


Figura 12 - Derivatograma de um carvão degaseificado.

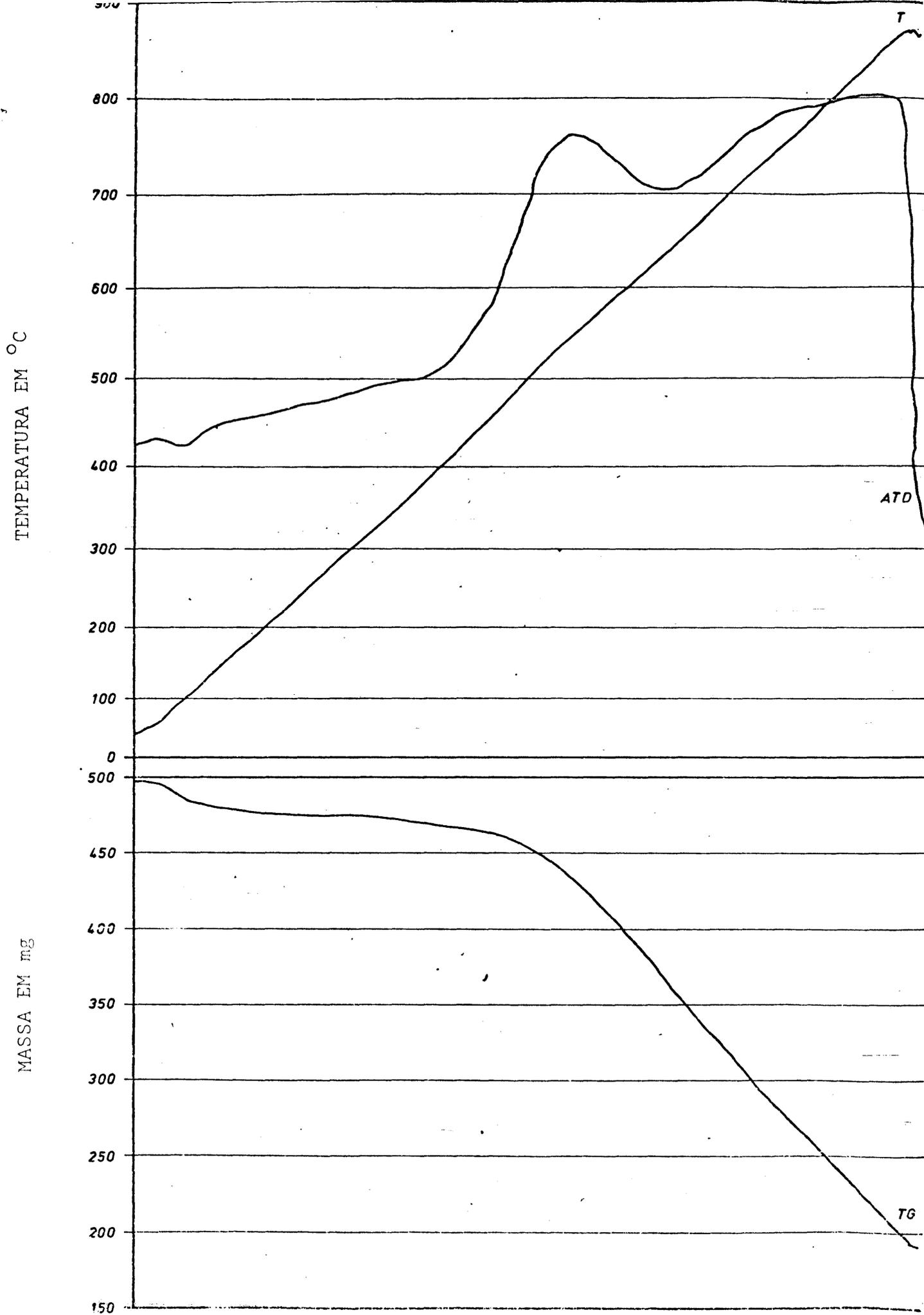


Figura 13 - Derivatograma de um carvão desgaseificado com 4% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  antes de desgaseificado.

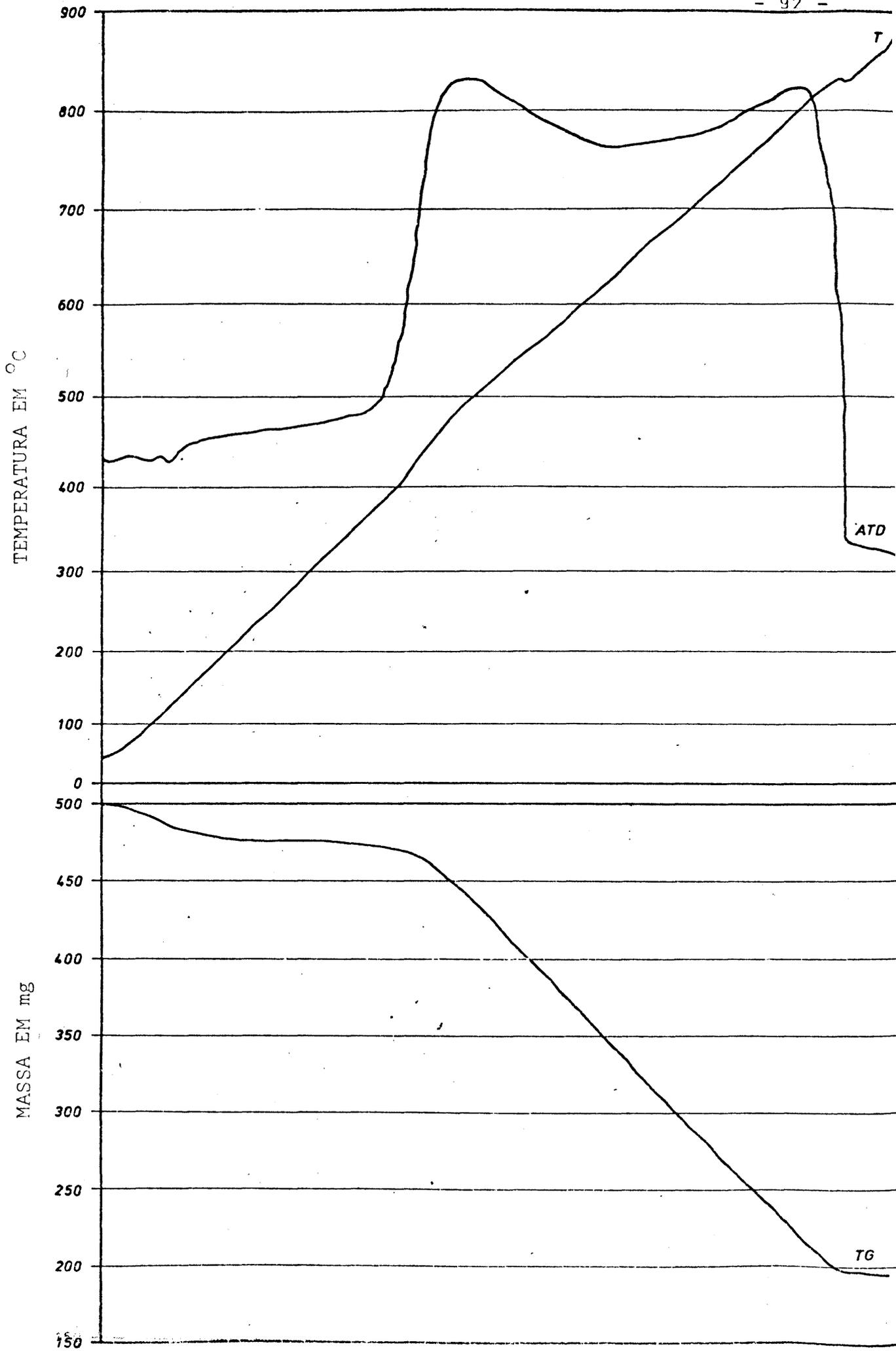


Figura 14 - Derivatograma de um carvão com 2% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  após des...ação.

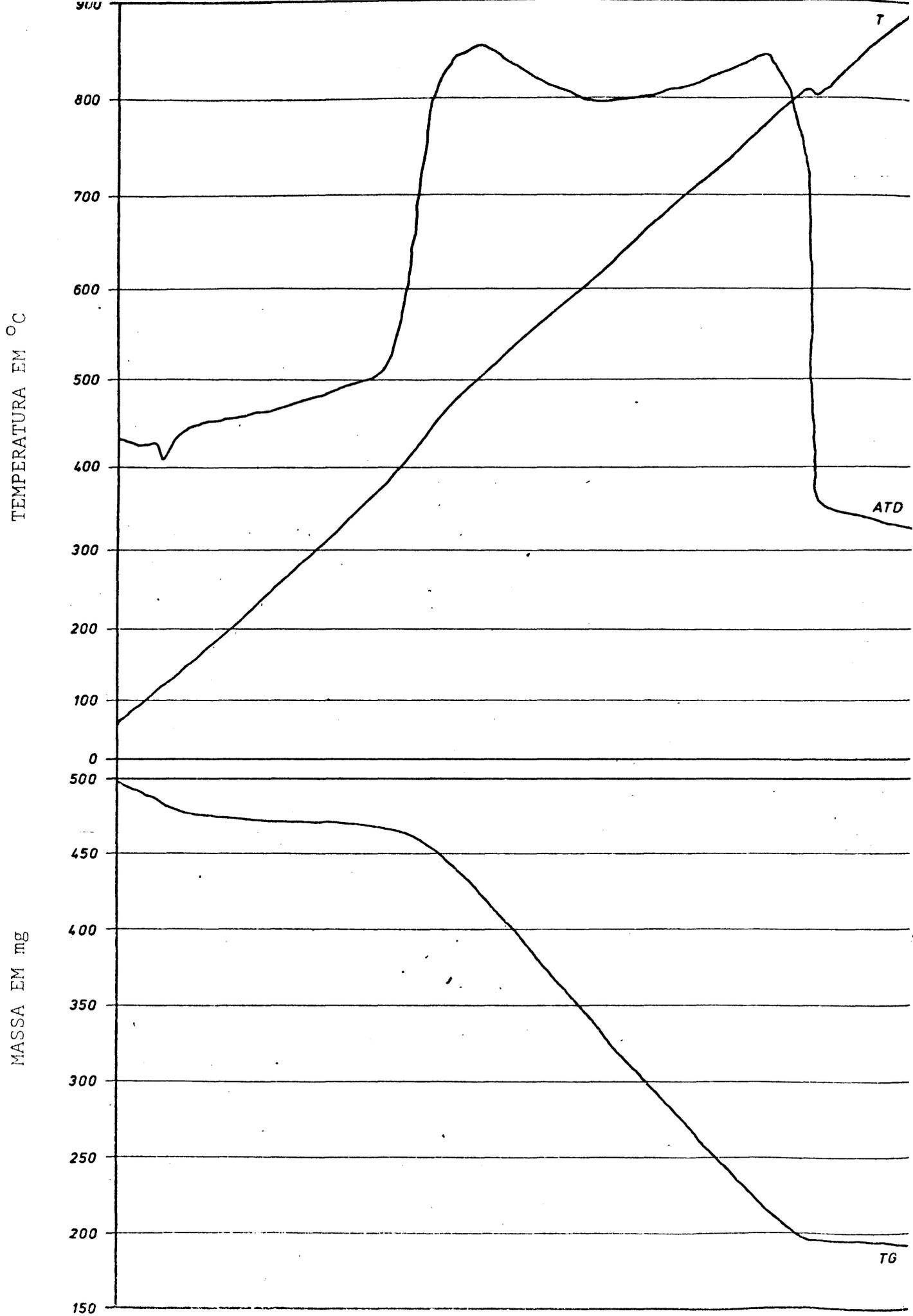


Figura 15 - Derivatograma de um carvão com 4% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  após degaseificação .

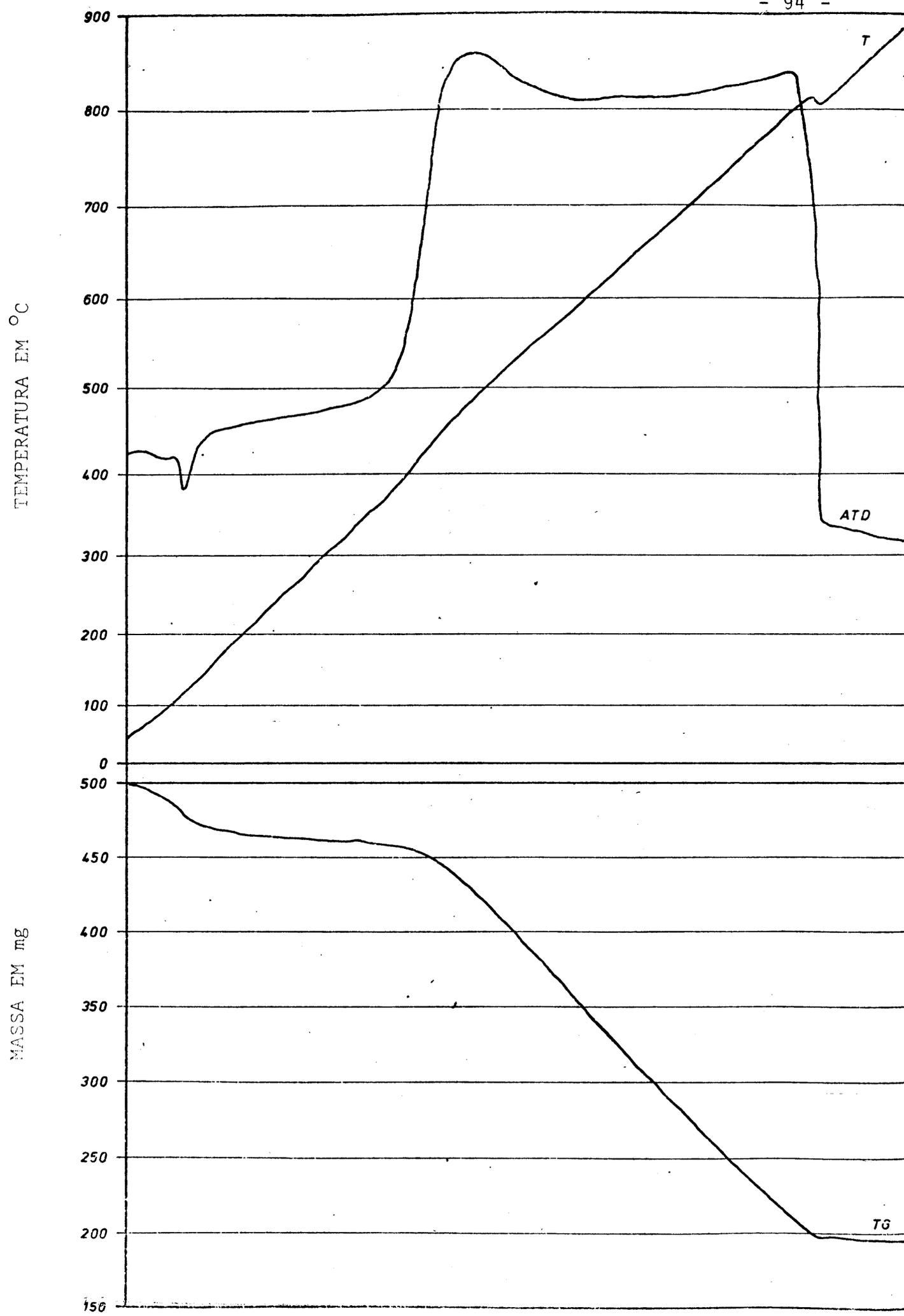


Figura 16 - Derivatograma de um carvão com 6% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  após degaseificação.

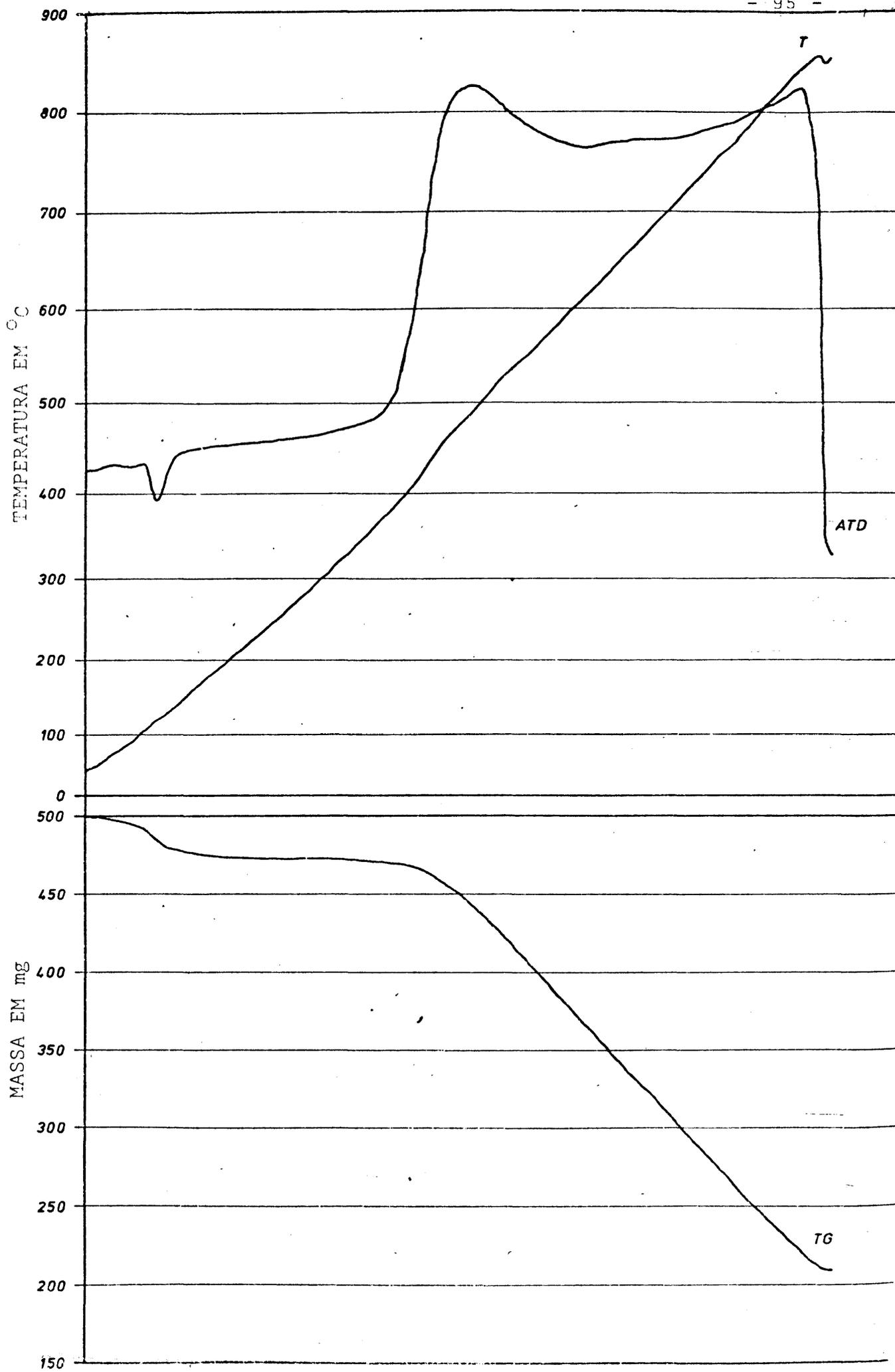


Figura 17 - Derivatograma de um carvão com 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  após descarbonatificação

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - REUNTER, G. - Seminário de Reduccion Directa, ILAFA (PA) (1975).
- 2 - GERBASE, Annelise - "Sinterização de Materiais Finos no Processo SL/RN - Estudo em Laboratório" - Dissertação de Mestrado - PPGEMM/UFRGS (1979).
- 3 - LEISTER, H. e FORMOSO, L. - Fenômenos de Sinterização na Carga de um Forno Rotativo de Redução Direta. Formação de Aglomerados no Forno de Redução da A.F.P. Trabalho apresentado no XXXIV Congresso da ABM.
- 4 - SCHLEBUSCH, D. - SL/RN Kiln Operator's - Congress, Frankfurt/M./, Rep. Federal da Alemanha, 4.6/10/78.
- 5 - LOWRY, H.H. - Chemistry of Coal Utilization - New York, John Wiley, Volume Supplementary, (1963).
- 6 - GUÉRIN, H. - Le Problème de la Reactivité des Combustibles Solides. Dunot, Paris (1945).
- 7 - KANUARY, A. Murty - Introduction to Combustion Phenomeno (for fire, incenation, pollution and energy application). New York, Gordon and Bicah Sciences Publischens (1975).

- 8 - SOLEDADE, L. - Reactivity of Coal Chars in Air. H. Master Dissertation, University of Pennsylvania (1976).
- 9 - WALKER, P.L. Jr., RUSINKO, F. Jr. and AUSTIN, L.G. - Advances in Catalysis, XI (1959), Academic Press Mc, New York, London, 133-217.
- 10 - KLOTH, T. - Katalytische Regeneration Von Reduktionsgasen Tiefen/temperaturen. Trabalho de Diplomando.
- 11 - ERGUN, S. - Kinetics of The Reaction of Carbon Dioxide With Carbon. Anal. Che., 24, 388 (1952).
- 12 - PETERS, W. - Die Eigenschaften Von Luthenkoks Ansdersicht der Vergasungskinetik. Deuts cher Kokereiansschuss, 130 (1964).
- 13 - LEISTER, H. - Propriedade do Carvão da Jazida de Charqueadas, Rio Grande do Sul, com vistas à Redução Direta de Minérios de Ferro em Forno Rotativo.
- 14 - PETERS, W. - Verfleich Von Reaktion Jähigkeitsmessunger and Koks. GLÜCKAUF, 96 (1960) caderno 16.
- 15 - HIPPO, E. and WALKER, P.L. Fuel 54, 245 (1975).
- 16 - DUTTA, S. - Wen C.Y., Belt, R.J., Ind. Eng. Chem., Process Desg. Der 16, nº 1, 20-30 (1977).
- 17 - FRANKE, F.H. - und Meraikib - Die Katalytische Winkung Von Alalkalien auf die Vergassungsreaktion des Kohlenstoffs - Carbon 8, 423-433 (1970).

- 18 - SILVA, A.L.C. - Química Geral Aplicada: Combustíveis e Material Orgânico. CEUE (1965).
- 19 - WELLS, J.H. - Coal, loke and coal Chemicals. New York, Mc Graw Will (1950).
- 20 - WICKE, E. & HEDDEN, K.Z. - Elektrochem, 57, 9630-45, (1953).
- 21 - SCHIFINO, J. - Determinação da Reatividade dos Carvões Utilizados no Processo de Redução Direta da Aços Finos Piratini. Tese de Mestrado - PPGEMM/UFRGS (1977).
- 22 - VEDANA, I. - Análises Térmicas de Carvões do Rio Grande do Sul. Tese de Mestrado, PPGEMM/UFRGS (1977).