

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DE MISTURAS DE  
CARVÃO GAÚCHO E CARVÃO VEGETAL PARA INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS

**Juliana Gonçalves Pohlmann**

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre  
2007

Dedico este trabalho ao meu esposo, Iridan  
Aos meus pais, Claudio e Susana  
E aos meus avós, João e Laides.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre esteve comigo e permitiu a realização deste trabalho.

Ao meu esposo, Iridan, aos meus pais, Cláudio e Susana e aos meus avós, João e Laídes pelo sustento, apoio e amor.

Ao Professor Dr. Eduardo Osório pela orientação.

A Eng. Maria Luísa Formoso Ghiggi pela atenção dispensada.

À Janaina Machado pelo apoio e incentivo durante toda a minha graduação.

A colega Keyla Djamyla pelo companheirismo durante toda a minha graduação.

Ao Laboratório de Siderurgia pela infra-estrutura disponibilizada.

Ao Prof. Wolfgang Kalkreuth, ao técnico Acimar e ao bolsista Marcos, do Instituto de Geociências, pela colaboração nas análises petrográficas.

Aos colegas do Lasid pelo apoio e auxílio.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma, colaboraram para que este trabalho se realizasse.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
<b>1.0 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do alto-forno.....	3
2.1.1 Carvão: Gênese e constituintes.....	4
2.1.2 Propriedades do carvão para injeção.....	9
2.1.3 Condições operacionais para injeção.....	7
2.1.4 Estudos de modelos de injeção em laboratório.....	7
2.2 Estudos de co-combustão: carvão e biomassa.....	9
2.2.1 Estudos de modelos matemáticos de injeção em altos-fornos.....	12
2.3 Termogravimetria como ferramenta para avaliação da reatividade de chars.....	12
<b>3.0 METODOLOGIA.....</b>	<b>17</b>
3.1 Matérias-primas.....	17
3.2 Preparação das amostras.....	17
3.3. Caracterização Química.....	18
3.3.1 Análise Imediata.....	18
3.3.2 Enxofre Total.....	18
3.3.3 Poder Calorífico.....	18
3.3.4 Análise Química das Cinzas.....	18
3.4 Testes de reatividade ao CO <sub>2</sub> .....	18
3.4.1 Equipamento.....	18
3.4.2 Procedimento Experimental.....	19
3.5 Microscopia Ótica.....	20

<b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	21
4.1 Caracterização Química.....	21
4.2 Reatividade ao CO <sub>2</sub> .....	24
4.3 Microscopia Ótica.....	27
<b>5.0 CONCLUSÕES</b> .....	29
<b>6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	31
<b>7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	32

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Zona de combustão do alto-forno com injeção de carvão.....	4
Figura 3.1	Esquema de uma termobalança.....	19
Figura 4.1	Curvas de perda de massa obtidas nos ensaios de reatividade para as amostras individuais e para a mistura 50%.....	24
Figura 4.2	Fração de matéria carbonosa que reagiu com CO <sub>2</sub> durante a isoterma .....	25
Figura 4.3	Reatividade das amostras individuais e das misturas.....	26
Figura 4.4	a) Char 100% CL; (b) Char 100 % CV; (c) Char da mistura 50%; (d) Char da mistura 50% reagido durante 3 minutos ao CO <sub>2</sub> .....	27

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Parâmetros utilizados nos estudos da reatividade de carvões e chars.....	14
Tabela 4.1	Teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo para as amostras.....	21
Tabela 4.2	Teor de enxofre e poder calorífico para as amostras.....	22
Tabela 4.3	Teor dos componentes majoritários das cinzas nas amostras.....	22

## RESUMO

O carvão vegetal é um combustível mais limpo comparado ao carvão mineral, pois a sua combustão emite menos compostos de enxofre e nitrogênio, além de ser considerado neutro nas emissões de CO<sub>2</sub>. Ele também possui alta reatividade e baixo teor de cinzas.

O carvão gaúcho das Minas do Leão possui um alto teor de cinzas, mas a utilização em misturas com materiais de menor teor de cinzas pode viabilizar a sua participação na siderurgia.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar a reatividade ao CO<sub>2</sub> em termobalança de misturas de carvão vegetal e carvão gaúcho da Mina do Leão nas proporções de 25%-75%, 50%-50% e 75%-25%.

Os ensaios de reatividade ao CO<sub>2</sub> foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa (pirólise) as amostras foram aquecidas sob uma taxa de aquecimento de 30°C/min até 1050°C em atmosfera de N<sub>2</sub> à vazão de 50 mL/min. Após a estabilização da perda dos voláteis, iniciou-se o teste de reatividade através da troca de atmosfera para o gás reagente (CO<sub>2</sub>). Calculou-se a taxa de reação e a conversão da matéria carbonosa, que avaliam a reatividade das amostras.

A caracterização química das amostras apresentou teores de cinza, enxofre, álcalis e fósforo adequados para utilização em altos-fornos. As misturas se mostraram menos reativas que as matérias-primas individuais. No entanto, a utilização de misturas de carvão vegetal e carvão Leão pode ser positiva no alto-forno. Diante das características químicas adequadas para alto-forno, a diminuição da reatividade das misturas pode ter menor significância, pois ambos combustíveis individuais apresentaram alta reatividade. A razão da diminuição da reatividade das misturas em relação aos carvões individuais necessita, no entanto, ser investigada com mais profundidade.

## ABSTRACT

Charcoal is a cleaner fuel compared with mineral coal. Its combustion release less sulfur and nitrogen oxides and it is considered neutral in CO<sub>2</sub> emissions. Charcoal also shows high reactivity and low ash content.

South brasilian coal from Minas do Leão shows high ash content, but in blends with lower ash content materials would be used in ironmaking.

The aim of this study was to characterize and evaluate the CO<sub>2</sub> reactivity of charcoal and south brasilian coal blends by thermogravimetric analysis in ratios of 25%-75%, 50%-50% e 75%-25%.

The reactivity evaluation was based on monitoring the mass loss of the samples in carbon dioxide atmosphere (50 mL/min – 1050°C) in a thermogravimetric analyzer. The maximum rate of fixed carbon loss and the carbon material conversion were calculated.

The samples characterization showed ash, sulfur, alkali and phosforous contents appropriate to their utilization in blast furnace. Blends showed less reactivity compared with individual coals. However, the utilization of charcoal-Leão blends can be positive in blast furnace. In front of appropriate chemical characteristics for blast furnace, the reactivity reduction of the blends can have minor significance, because both individual fuels had presented high reactivity. The reason of the blends reactivity reduction in relation to the individual coals needs, however, to be better investigated.



## 1.0 INTRODUÇÃO

O alto-forno é a tecnologia mais utilizada mundialmente para produção do ferro-gusa. O coque, principal reductor do minério de ferro no alto-forno, além de estar apresentando um alto preço no mercado tem sofrido pressões de caráter ambiental, pois a sua produção e queima no alto-forno é um processo muito poluente.

A injeção de carvão pulverizado nos altos-fornos (PCI) é um meio de diminuir a quantidade de coque e baixar os custos da produção de ferro-gusa. Esse processo utiliza carvões sem propriedades coqueificantes para gerar energia e gases redutores no alto-forno. Além disso, a injeção de carvão pulverizado possibilita o uso de uma grande variedade de carvões, visto que as propriedades exigidas são muito flexíveis dentro de limites adequados.

Atualmente todo o carvão empregado na siderurgia (para coqueificação e injeção no alto-forno) é importado de vários países tais como Austrália, Canadá, Venezuela, etc. Este é outro fator que incentiva a busca por novas alternativas de carvões e materiais carbonosos nacionais para injeção.

Uma destas alternativas para utilização em PCI é o carvão gaúcho. O carvão da Mina do Leão é um carvão de baixo *rank* e possui um alto teor de cinzas, este último é um fator limitante para o alto-forno. O uso deste carvão em misturas com materiais de menor teor de cinzas pode viabilizar a sua participação na siderurgia. Estudos anteriores comprovaram a potencialidade do uso de carvões gaúchos quando misturado a carvões importados de mais alto *rank* e baixo teor de cinzas (GOMES et al. 2003).

Outra alternativa para uso como PCI é o carvão vegetal. O carvão vegetal tem como principal característica alta reatividade, baixo teor de cinzas e enxofre. Finos de carvão vegetal são injetados em grandes altos-fornos a carvão vegetal, mas carvão vegetal nunca foi injetado em altos-fornos a coque. Ele se destaca por ser um combustível mais limpo em relação ao carvão mineral, pois diminui as emissões de compostos de enxofre e nitrogênio, além de ser considerado neutro nas emissões de CO<sub>2</sub>. Em função do baixo teor de cinzas o

carvão vegetal poderia ser usado como corretivo em misturas com carvões minerais de alto teor de cinzas e enxofre.

O uso de misturas de carvão vegetal e carvão mineral é um assunto novo na siderurgia. A literatura a respeito está mais focada no estudo da combustão de misturas para aplicação na geração de energia elétrica. Logo, os parâmetros de ensaio utilizados nestes estudos são diversos e, em sua maioria, diferentes dos que foram considerados neste trabalho.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar o carvão das Minas do Leão, um carvão vegetal e misturas dos mesmos com vistas à utilização como PCI no alto-forno e avaliar a reatividade ao CO<sub>2</sub> das matérias-primas individuais e das misturas através de análise termogravimétrica.

Pretende-se mostrar que há uma minimização de efeitos negativos de algumas propriedades do carvão gaúcho através da utilização de misturas. Os resultados de reatividade poderão, também, ser úteis em simulações preditivas do comportamento da combustão na zona das ventaneiras no alto-forno.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do alto-forno

A injeção de carvão pulverizado (PCI – Pulverized coal injection) nas ventaneiras dos altos-fornos tem sido estudada por vários pesquisadores. Segundo Assis et al, 1988, a idéia de injetar combustíveis sólidos nas ventaneiras do alto-forno surgiu no ano de 1877 na França. Na década de 60 começou a injeção intensiva de combustíveis pelas ventaneiras dos altos-fornos no mundo. Nesta mesma década começaram as pesquisas sobre PCI nos USA, China e Ucrânia, (Informação disponível em <http://meveus.iehk.rwth-aachen.de/>. Curso online ironmaking – Blast Furnace Process).

Devido à crise do petróleo na década de 70, começou a ocorrer em vários países um interesse maior pela injeção de carvão. Nas usinas do Brasil esta técnica iniciou na década de 80 com a injeção de carvão vegetal em grandes altos-fornos a carvão vegetal. A partir de 1990, esta técnica ganhou força com a injeção de carvão mineral em altos-fornos a coque. Segundo Castro e Tavares, 1998, na Europa, Japão e EUA já se praticam taxas de injeção acima de 200 kg/t gusa. No Brasil, as taxas de injeção normalmente utilizadas estão entre 100 e 170 kg carvão/t gusa.

O objetivo principal da injeção é diminuir o custo de produção do ferro-gusa através da utilização de carvão não-coqueificável e, conseqüentemente também, prolongar a vida útil das coquearias cujos custos para novas unidades são muito elevados (CASTRO E TAVARES 1998).

Hutny et al, 1996, afirma que o processo de PCI diminui o consumo de coque, aumenta a produtividade e a eficiência total do alto-forno, no entanto, esta prática depende da qualidade do carvão. Segundo os mesmos autores, os principais fatores que afetam a eficiência da combustão no alto-forno podem ser divididos em três grupos, os quais compreendem as propriedades do carvão, condições de combustão e parâmetros relacionados ao equipamento de combustão.

Conforme a Figura 2.1, o carvão passa por quatro etapas básicas ao ser injetado na zona de combustão: aquecimento, desvolatilização e ignição, queima dos voláteis e queima do char.

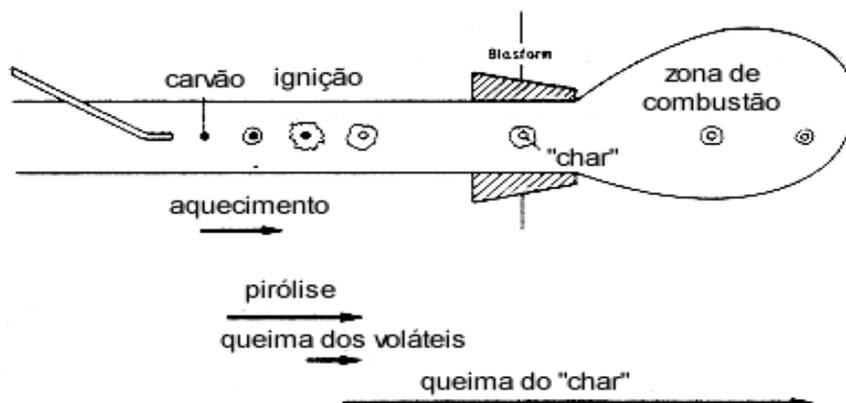


Figura 2.1 Zona de combustão do alto-forno com injeção de carvão (GUDENAU et al. 1990, citado por OSÓRIO e VILELA 2002).

Ao ser injetado o carvão entra em contato com ar aquecido a  $1200^{\circ}\text{C}$  na região das ventaneiras, ele desvolatiliza e a matéria volátil liberada entra em combustão. Este processo ocorre num período de tempo da ordem de 20 ms. A última etapa é a mais lenta do processo e dificilmente é alcançada uma combustão completa do carvão. As partículas de resíduo não queimado, chamado char, quando entram na *raceway*, competem com o coque por oxigênio, deste modo, a reatividade do char incombusto toma um papel importante no processo de combustão (HUTNY et al. 1996).

Segundo Osório e Vilela, 2002, o char residual e os finos de coque acumulam-se na zona das ventaneiras, reduzindo a permeabilidade da carga e diminuindo a eficiência do alto-forno. Carneiro e Castro, 2000, citam ainda que os produtos da combustão incompleta do carvão (char e fuligem) podem aumentar a quantidade de carbono carregado para as instalações de limpeza de gás e para a escória.

### 2.1.1 Carvão: Gênese e constituintes

O carvão é uma rocha sedimentar combustível. Ele é composto de primeiramente de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. É uma forma de biomassa compactada e

envelhecida que contém combustível, umidade, matéria mineral intrínseca (originada a partir de sais dissolvidos em água) e cinzas (devido a mistura com o solo). O carvão é formado pela seguinte seqüência (SAMI et al. 2001):

vegetação ➡ turfa ➡ linhito (baixo grau de carbonificação) ➡ antracito (alto grau de carbonificação)

As plantas, ao morrerem são soterradas e compactadas originalmente em bacias pouco profundas sofrendo transformações físico-químicas devido à ação de microorganismos e agentes geológicos. Com o passar do tempo, os leitos de turfa são cobertos por sedimentos aumentando a pressão. A temperatura também aumenta e ocorre uma decomposição química baixando o teor de oxigênio e hidrogênio. O carvão forma-se primeiro como linhito, após como sub-betuminoso e então como antracito. A razão C/O e C/H aumenta ao longo desse processo. A formação do carvão leva de 200 a 300 milhões de anos.

O carvão não é uma substância homogênea, pois é formado de vários constituintes chamados macerais, os quais variam muito na sua composição química e propriedades físicas. Além da matéria orgânica, o carvão também é constituído por matéria mineral, que pode estar associada de diferentes maneiras e em vários teores à matéria carbonosa. A estrutura heterogênea do carvão é perceptível a olho nu, mas somente o microscópio revela os detalhes dos constituintes do carvão, descritos tanto pela sua forma quanto pela origem (OSÓRIO 1997).

O estudo do carvão ao microscópio, denominado petrografia, pode ajudar a prever o comportamento do carvão quando aquecido e a qualidade do carbono produzido após aquecimento em um reator. Há uma ligação importante entre a estrutura microscópica dos carvões e certas propriedades físicas e químicas deste combustível, o que possibilita a aplicação prática da petrografia na coqueificação, mineração, beneficiamento e combustão (NAHUYS e DUARTE 1980).

O carvão é constituído de macerais, os quais são classificados em três grupos: exinita, inertinita e vitrinita. A exinita é rica em hidrogênio e é composta de resinas e esporos de plantas. Quando aquecida, ela desaparece como matéria volátil, deixando pouco resíduo. A inertinita é rica em carbono fixo, remanescente de material oxidado das plantas ou carvão vegetal natural. Ela não se altera oticamente após aquecimento. É o maceral

menos reativo. A composição da vitrinita é intermediária à da exinita e inertinita. Constituída de tecido lenhoso preservado de oxidação, a vitrinita é o maceral mais abundante nos carvões. Dentro de uma determinada faixa de grau de carbonificação, as vitrinitas amolecem sob aquecimento, formando uma estrutura carbonosa óticamente anisotrópica (OSÓRIO 1997). O poder refletor da vitrinita é o melhor método para determinar o grau de carbonificação do carvão (*rank*). A vitrinita é o maceral mais reativo do carvão.

Um carvão isotrópico é um material carbonoso monolítico o qual não apresenta preferência na orientação cristalográfica na microestrutura (MARSH 1997).

### 2.1.2 Propriedades do carvão para injeção

É essencial que o carvão não seja coqueificável, ou seja, não pode apresentar propriedades aglutinantes. A seguir são apresentados os principais parâmetros que devem ser observados com relação à qualidade do carvão para injeção.

O teor de cinzas do carvão não pode ser elevado, pois quanto mais cinza no carvão, menos combustível na injeção, menor será a taxa de substituição e maior o volume de escória gerado. O teor limite de cinzas num carvão para sua utilização no alto-forno é de 10%. Misturas de carvões com alto e baixo teor de cinzas estão sendo estudadas a fim de chegar a um teor de cinzas aceitável para utilização em altos-fornos, Osório et al, 2006. Uma baixa temperatura de fusão das cinzas também pode causar problemas operacionais na zona das ventaneiras.

O carvão também não deve apresentar um teor muito alto de enxofre ( $< 1\%$ ), pois a adição de dessulfurantes causa um aumento na quantidade de escória e modifica a sua basicidade.

O teor de álcalis ( $K_2O$  e  $Na_2O$ ) também deve ser o menor possível. Esses compostos são parcialmente reduzidos a K e a Na na parte inferior do alto-forno. Posteriormente eles sobem até uma parte mais alta do alto-forno onde reoxidam a formas sólidas e descem novamente com a carga. Este processo cíclico leva a um acúmulo de compostos de potássio e sódio nas paredes do alto-forno que restringe o fluxo de gás através da carga e aumenta a reatividade quebrando o coque pela catálise da reação de Boudouard. Além disso, os álcalis deterioram o refratário do forno. Para remoção deles

exige-se um abaixamento da basicidade e da temperatura de chama, condições contrárias àquelas necessárias para um metal com baixo enxofre.

O índice de moabilidade do carvão (HGI – Hardgrove Grindability Index) deve ser alto a fim de diminuir os custos com a moagem. O excesso de umidade no carvão deve ser evitado, pois aumenta o consumo de combustível. O maior custo associado ao PCI está na moagem do carvão, pois este precisa ser moído em atmosfera inerte para evitar explosões.

A matéria volátil consiste principalmente de  $H_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$  e outros hidrocarbonetos pesados (alcatrão). Carvões de mais alto grau de carbonificação ou *rank* possuem menor conteúdo de voláteis. Objetivando máxima injeção, alta taxa de substituição e mínimo resfriamento deseja-se um carvão baixo volátil. Também é desejável um menor conteúdo de matéria volátil em função do volume de gases gerados. Por outro lado um carvão alto volátil é desejável por possuir maior combustibilidade.

### 2.1.3 Condições operacionais para injeção

Segundo Castro e Tavares, 1998, um aumento na injeção de carvão pulverizado, quando não acompanhado de ações no sentido de adaptar o processo, pode acarretar efeitos negativos, como aumento no consumo de carbono e diminuição da produtividade. Para otimizar o processo, minimizando tais efeitos negativos e aproveitando os pontos positivos, medidas operacionais podem ser tomadas, dentre elas:

- Enriquecimento de oxigênio no ar soprado;
- Atuação na distribuição de carga;
- Melhoramento da eficiência de combustão de carvão;
- Otimização das condições de sopro;
- Utilização de coque e carga metálica com melhores qualidades.

#### 2.1.4 Estudos de modelos de injeção em laboratório

A prática da técnica de injeção de carvão pulverizado nos altos-fornos nos últimos anos foi resultado de inúmeros estudos realizados tanto por modelos experimentais como modelos numéricos. Um exemplo de modelo experimental é o simulador da zona de combustão da Usiminas. Este simulador é composto por dois fornos, um para pré-aquecimento do oxigênio até a temperatura de sopro no alto-forno (1100°C) e outro para simular as condições térmicas na zona de combustão (1600°C). A determinação da eficiência de combustão do carvão é realizada de maneira indireta considerando-se os teores de CO e CO<sub>2</sub> dos produtos da combustão, a massa e a análise elementar do carvão e a quantidade de oxigênio envolvida na queima (REIS et al. 2003).

Carneiro et al, 2000, a fim de indicar os limites econômicos do processo, desenvolveram modelos matemáticos baseados numa representação termoquímica, para monitoração dos principais indicadores operacionais do alto-forno (coque, carga metálica, carvão de injeção, álcalis, nível térmico, aerodinâmico, custo de gusa) durante a elevação da taxa de injeção. No modelo, foi desenvolvida uma rotina que permite monitorar, em condições normais de operação industrial, o custo associado com combustíveis para produção de uma tonelada de gusa, considerando as taxas de injeção praticadas e de substituição de coque associada. Dessa forma calculou-se o retorno financeiro para a taxa de injeção praticada, criando assim, uma referência que otimizou economicamente o processo.

Matos et al, 2005, simularam um modelo matemático que considerou as propriedades de três misturas de carvões para verificar o comportamento da combustão. O modelo utilizou dados experimentais de campo e de literatura. As misturas utilizadas foram (1) 75% carvão baixo volátil + 25% carvão médio volátil, (2) 75% carvão baixo volátil + 25% carvão alto volátil e (3) 50% carvão baixo volátil + 25% carvão alto volátil + 25% carvão médio volátil. O modelo mostrou-se eficiente para a simulação da combustão de carvão pulverizado, visto que este mostrou uma boa aproximação dos resultados experimentais. Para a mistura 1, o modelo apresentou a menor temperatura de gusa final e também maior produtividade. A mistura 3 foi a que apresentou menor produtividade. A mistura 2 apresentou resultado intermediário para a produtividade, porém, apresentou uma temperatura final de gusa mais elevada.

Atualmente todas as usinas integradas do Brasil utilizam o PCI. Os grandes altos-fornos a carvão vegetal injetam carvão vegetal e os altos-fornos a coque injetam carvão mineral. No mundo, grande parte das usinas também utiliza esta técnica. Logo, têm se multiplicado os estudos referentes à otimização dos parâmetros do processo e na busca de novos combustíveis para injeção.

## 2.2 Estudos de co-combustão: carvão e biomassa

Atualmente, o grande foco dos estudos de misturas de carvão e biomassa está voltado para a geração de energia.

A queima de combustíveis fósseis acarreta grandes problemas ambientais. Dentre os gases poluentes liberados pela queima de carvão estão os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), que causam a chuva ácida e desgaste da camada de ozônio. Além disso, emissões de gases causadores do efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etc) têm se tornado uma preocupação global (SAMI et al. 2001).

Com relação às fontes industriais de  $\text{CO}_2$ , as centrais térmicas estão em primeiro lugar, gerando aproximadamente 33% das emissões no mundo. A indústria está em segundo (22%), sendo que desta parcela a indústria siderúrgica participa com aproximadamente 28% das emissões de  $\text{CO}_2$  (ÁLVAREZ 2004).

Atualmente buscam-se medidas que possam ser adotadas no processo de fabricação do aço com o objetivo de reduzir maciçamente as emissões de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera. Conforme Korthas et al, 2005, desde 1896 a concentração de  $\text{CO}_2$  aumentou 25% e sabe-se que este é o principal responsável pelo aquecimento global ou efeito estufa. De acordo com o protocolo de Kyoto, espera-se diminuir de 2008 a 2012 a emissão de  $\text{CO}_2$  em 8%, e até 2020 de 20 a 40%. As indústrias européias que liberam  $\text{CO}_2$  em seus processos produtivos estão comprometidas com projetos de pesquisa para redução desta emissão. Isto se aplica também à indústria do aço, especialmente o alto-forno, já que ele é o principal gerador de  $\text{CO}_2$ . Com relação às emissões de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ , conforme Sami et al, 2001, a agência de proteção ambiental dos EUA (EPA) em 1990 passou a exigir uma redução de 50% nas emissões desses gases para a atmosfera (de 520 para 260  $\text{g/GJ}_{\text{thermal}}$ ).

Uma das alternativas para reduzir estas emissões poluentes é a utilização de combustíveis renováveis, tais como biomassa, em misturas com carvão mineral na injeção via ventaneiras.

Plantas, animais e seus derivados são biomassa. Sua utilização como combustível pode ser feita na sua forma bruta ou através de seus derivados. Madeira, produtos e resíduos agrícolas, resíduos florestais, excrementos animais, carvão vegetal, óleos animais, óleos vegetais e biogás são formas de biomassa utilizadas como combustível.

A renovação da biomassa se dá através do chamado ciclo do carbono. A decomposição ou a queima da matéria orgânica ou de seus derivados provoca a liberação de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera. As plantas, através da fotossíntese, transformam  $\text{CO}_2$  e água nos hidratos de carbono, que compõem sua massa viva, liberando oxigênio. Desta forma, a utilização da biomassa, desde que não seja de maneira predatória, não altera a composição média da atmosfera ao longo do tempo.

Com relação às propriedades químicas e físico-químicas, a biomassa apresenta em geral menor teor de cinza, médio a alto teor de matéria volátil, médio a alto teor de carbono fixo e alto teor de umidade comparada ao carvão. Apresenta também maior teor de oxigênio (EASTERLY e BURNHAM 1996). Segundo os autores, em geral a biomassa apresenta poder calorífico menor do que o carvão. Em termos de densidade, enquanto varia de 1100 a 2330  $\text{kg/m}^3$  para a biomassa, para o carvão varia de 100 a 500  $\text{kg/m}^3$ . (SAMI et al. 2001). Através de ensaios termogravimétricos, Sami et al, 2001, também afirmaram que a energia de ativação de carvões é consideravelmente mais alta que da biomassa. A pirólise da biomassa comparada à do carvão inicia a mais baixa temperatura. A biomassa possui cinzas mais alcalinas do que o carvão, o que pode agravar problemas de incrustação.

Estudos afirmam que as vantagens de um sistema multi-combustível, isto é, queima da biomassa junto com outro combustível primário são diversas (SAMI et al. 2001; EASTERLY e BURNHAM 1996):

- Os teores de nitrogênio e enxofre na biomassa são praticamente nulos, o que faz reduzir as emissões de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  para a atmosfera. Num sistema carvão/biomassa, as cinzas alcalinas da biomassa ainda contribuem para a captura de parte do  $\text{SO}_2$  produzido durante a combustão. Tipicamente, biomassa de madeira contém pequena quantidade de nitrogênio comparada ao carvão. Além disso, a maioria do nitrogênio da biomassa é convertido em radicais NH (principalmente amônia,  $\text{NH}_3$ ) durante a combustão. A amônia reduz o NO a nitrogênio molecular, diminuindo assim as emissões de  $\text{NO}_x$ ;

- A mesma quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na queima da biomassa é consumida no seu crescimento, isso faz com que ela seja considerada neutra nas emissões de CO<sub>2</sub>;

- Dependendo do tipo de biomassa misturada com carvão, diminui a poluição do solo e da água. Resíduos de biomassa estocados, anaerobicamente liberam CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, amidas, ácidos orgânicos voláteis, ésteres e outras substâncias químicas. Através da queima da biomassa a emissão desses poluentes será reduzida.

Um exemplo bastante conhecido de biomassa utilizado para geração de energia é a madeira. A madeira difere fundamentalmente de outras biomassas porque necessita de terra para crescer. A produtividade normal de uma floresta nativa é na faixa de 5 t/ha/ano. Com o desenvolvimento de novas tecnologias de plantio (preparo do solo, adubação, melhoramentos na produção de mudas, adequação de espaçamento entre árvores, idade de corte etc) é possível obter de 10 a 15 t/ha/ano em área temperadas como no Oeste da Europa e 15 a 25 t/ha/ano em países tropicais. Um rendimento recorde de 40 t/ha/ano (massa seca) foi obtido com a espécie eucalyptus no Brasil e na Etiópia, Korthas et al. 2005.

A injeção simultânea de carvão vegetal e carvão mineral tem características atrativas que não são apenas a combustibilidade da mistura na zona das ventaneiras, mas, também, os benefícios trazidos ao meio ambiente pela captura de CO<sub>2</sub> da atmosfera em um ciclo relativamente curto (aproximadamente sete anos), se considerarmos o carvão vegetal utilizado como vindo de florestas artificiais (CASTRO et al. 2006).

No Brasil as florestas de eucalyptus são empregadas principalmente para atender a demanda do setor siderúrgico em altos-fornos a carvão vegetal. Em 2004 o consumo de carvão vegetal no Brasil alcançou 36,9 milhões de metros cúbicos. Há tempos atrás o segmento siderúrgico foi considerado o vilão do setor florestal principalmente quando produzia o carvão vegetal a partir de madeira nativa. Nos dias atuais esse panorama tem mudado favoravelmente com a utilização de madeira oriunda de florestas plantadas, na sua grande maioria de espécies do gênero eucalyptus.

A Vallourec & Mannesmann do Brasil (V&M do Brasil) localizada em Minas Gerais é produtora de aço utilizando carvão vegetal oriundo da sua própria unidade

florestal, a qual possui uma área de florestas plantadas de 128 mil hectares e a preservação permanente de outros 40 mil hectares de vegetação nativa, Silva et al, 2002.

### 2.2.1 Estudos de modelos matemáticos de injeção em altos-fornos

Atualmente, não existem altos-fornos a coque que utilizem injeção simultânea de carvão mineral com carvão vegetal. Existem estudos teóricos feitos em softwares baseados em modelos numéricos para simular o processo de injeção simultânea de carvão mineral e carvão vegetal em altos-fornos a coque (SILVEIRA et al. 2002; CASTRO et al. 2006). Silveira, et al, 2002, estudou os benefícios metalúrgicos e ambientais do uso de carvão vegetal pulverizado em num alto-forno a carvão vegetal. Segundo os autores, a utilização do carbono renovável da biomassa possibilita reduções de emissão de CO<sub>2</sub> superiores a 30%, além de significativa diminuição dos níveis de enxofre no processo. Os benefícios metalúrgicos alcançados foram menor quantidade de escória (devido ao menor teor de cinzas da biomassa e à sua basicidade), menor teor de enxofre no ferro-gusa e maior reatividade do fino de carvão vegetal frente ao fino de carvão mineral na região das ventaneiras do alto-forno. O único fator maléfico foi o aumento no teor de fósforo do ferro-gusa.

Castro et al, 2006, propuseram um modelo matemático tridimensional que abrange a região do leito do alto-forno desde a superfície da escória no cadinho até a superfície da carga no topo. Três casos baseados na operação a coque foram analisados: a) injeção de 200 kg/t gusa de carvão pulverizado, b) injeção de 200 kg/t gusa de carvão vegetal e c) injeção de 200 kg/t gusa de carvão pulverizado e 50 kg/t gusa de carvão vegetal. Os cálculos foram conduzidos de forma a identificar as condições operacionais padrão para a injeção simultânea de carvão pulverizado e carvão vegetal. Os resultados da simulação indicaram que a injeção conjunta apresenta possibilidade de aumento na produtividade do alto-forno de aproximadamente 24% com consumo específico de coque de 235 kg/t gusa. Foi necessário um enriquecimento em oxigênio de 7,3%. Portanto, o modelo mostrou-se capaz de prever os efeitos da injeção com aumento significativo de produtividade e diminuição do consumo de coque.

### 2.3 Termogravimetria como ferramenta para avaliação da reatividade de chars

A análise termogravimétrica (TGA – Thermogravimetric analysis) é uma técnica muito usada no estudo de eventos térmicos e cinéticos durante a pirólise, gaseificação e combustão de carvões, biomassa e misturas (VUTHALURU 2004; JONES et al. 2005; BIAGINI et al, 2002; SHAW et al. 1997; BEAMISH et al. 1998; OSÓRIO et al. 2006). Ela fornece medidas de perda de massa da amostra em função do tempo e da temperatura.

A gaseificação do carvão é um processo de duas etapas: pirólise e gaseificação. Pirólise é o processo no qual o carvão é submetido a um aquecimento em atmosfera inerte, ocorrendo desprendimento de gases que vão desde voláteis leves ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.) a alcatrões pesados. O produto típico da pirólise da biomassa de madeira inclui  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  como componentes majoritários entre outros compostos orgânicos (SAMI et al. 2001).

A reatividade é a taxa a qual o carvão reage após a desvolatilização. Embora ela possa ser confiável e eficientemente determinada pela termogravimetria, não existe um método padrão de ensaio estabelecido. Conseqüentemente, enquanto uma comparação qualitativa de tendência a partir das propriedades do carvão pode ser feita, nenhuma comparação significativa de resultados quantitativos é possível entre diferentes pesquisadores ou dados industriais (SHAW et al. 1997).

Existem diversas maneiras de utilizar a análise termogravimétrica na avaliação da reatividade do char. Em geral, cada grupo de pesquisa utiliza um procedimento experimental próprio. Vários parâmetros que afetam a reatividade podem ser explorados, incluindo tamanho de partícula, massa de amostra, taxa de aquecimento e gás reagente. Na Tabela 2.1, a seguir, são mostrados alguns dos parâmetros usados nos estudos de reatividade de carvões e chars utilizando a técnica termogravimétrica.

Tabela 2.1 Parâmetros utilizados nos estudos da reatividade de carvões e chars (SHAW et al. 1997)

	Jenkins et al, 1973	Hippo Walker, 1975 <sup>e</sup>	Creeling et al, 1985	Hurt, 1991	Shaw et al, 1997
Instrumento	Fisher TGA	Fisher TGA	TGA	TGA	Rheometric Scientific STA 1500
Tamanho de partícula (µm)	< 425	< 425	< 75	Não avaliado	< 212
Massa da amostra (mg)	5-10 char	2-6 char	15 carvão	5-20 char	15,5 carvão
Taxa de aquecimento (°C.min <sup>-1</sup> )	10	10	99	Não avaliado	50
Temperatura de preparação do char (°C)	500	900	500	900	900, 1100
Temperatura de medida da reatividade (°C)	500	900	500	900	900, 1100
Atmosfera	Ar	CO <sub>2</sub>	Mistura 5% O <sub>2</sub> + 95% N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar e CO <sub>2</sub>
Origem	EUA	EUA	EUA Austrália <sup>e</sup>	EUA	Nova Zelândia
Parâmetros examinados	Rank, matéria mineral, estrutura de poros e temperatura do char	Ca, Mg e tamanho de partícula	Rank e composição	Matéria mineral não reagida	Tipo de carvão e rank

Como citado anteriormente, o conhecimento da reatividade do char ao CO<sub>2</sub> é importante, pois no alto-forno, as partículas de char incombusto saem da zona de combustão e reagem com uma mistura gasosa rica em CO<sub>2</sub> e com baixo potencial de O<sub>2</sub> (OSÓRIO e VILELA 2002). Ali, o char compete com o coque pelo CO<sub>2</sub>. Como o char é mais reativo do que o coque, pode haver excesso de geração de finos de coque não reagidos, o que provocará problemas de permeabilidade no alto-forno.

Shaw et al, 1997, através de análises termogravimétricas usando CO<sub>2</sub> como gás reagente na temperatura de 1100°C viram que carvões sub-betuminosos se mostraram de 3

a 5 vezes mais reativos do que betuminosos, isto causa uma maior atratividade por carvões sub-betuminosos num processo de redução.

Também, segundo os autores, a reação entre o carbono e o ar seco é exotérmica. Como o ar é introduzido para dentro do forno na termobalança, a temperatura aumenta. Em seu estudo com amostra mais reativa houve um aumento de mais de 30° C. Como o aumento de temperatura devido a esse efeito exotérmico é pouco controlável e não reprodutível, o ar não é o melhor gás reagente para amostras muito reativas. A reação de Boudouard entre o carbono e o CO<sub>2</sub>, ( $C + CO_2 = 2CO$ ) é endotérmica e tem um leve efeito na temperatura do forno, diferentemente da reação com ar. Uma vez que é importante manter a temperatura do sistema mais próxima à isoterma durante a análise, o CO<sub>2</sub> é o gás reagente mais apropriado para medir a reatividade de carvões mais reativos.

Shaw et al, 1997, também verificou a repetibilidade dos resultados de reatividade. Após cinco meses de ocorridos os primeiros ensaios foram realizados os mesmos testes para verificar se a deterioração da amostra afetaria a reatividade. Embora o teor de umidade das amostras tenha sofrido mudanças, o resultado da análise imediata em base seca e em base seca isenta de cinzas não apresentou variação. A taxa máxima de reatividade foi levemente mais rápida do que as anteriores.

Segundo Molina e Mondragón, 1998, a reatividade de carvões é influenciada por vários fatores, os quais envolvem as propriedades que não estão somente relacionadas com a estrutura física do carvão ou a parâmetros de processo. A seguir serão citados alguns destes parâmetros descritos pelos autores.

- *Rank*: Quanto maior o *rank*, menor a reatividade do carvão.
- História térmica do char (pirólise): Diversos fatores a respeito da pirólise podem afetar a reatividade, tais como: o teor de voláteis, a temperatura na qual o carvão foi pirolisado, a taxa de aquecimento, a atmosfera na qual ocorreu a pirólise, etc. Devido a forte influência da pirólise na gaseificação, é costume pirolisar o carvão na mesma temperatura na qual ele será gaseificado. O trabalho de laboratório poderá então ser mais representativo.
- Estrutura porosa: Tradicionalmente, considera-se que uma maior área superficial disponível conduz a uma taxa de reação maior. Atualmente, a superfície de área ativa (ASA) tem sido mais considerada.

- Estrutura química do carvão: Não tem sido tão estudada quanto outras propriedades do carvão. No entanto, a concentração de sítios ativos de carbono é importante na reatividade.

Os fatores que afetam a taxa de reação são os seguintes, segundo Molina e Mondragón, 1998:

- Concentração dos gases reagentes: A presença dos gases H<sub>2</sub> e CO pode causar um decréscimo na taxa de reação. A explicação deste mecanismo de inibição da taxa de reação é que o CO produzido pela reação  $C + CO_2 = C(O) + CO$  vai deslocá-la de volta para a esquerda.
- Pressão: A razão CO/CO<sub>2</sub> diminui para altas pressões.
- Tamanho de partícula: A acessibilidade do gás reagente nas partículas deve ser alta. Restrições difusionais devem ser consideradas quando são usadas partículas grandes. Então, o tamanho de partícula deve ser pequeno o suficiente para que nenhuma diferença seja encontrada na reatividade se um tamanho menor de partícula for usado.

Segundo os autores, a influência do *rank* do carvão, concentração do gás reagente, pressão do sistema e tamanho de partícula na reatividade do char e taxa de reação têm sido amplamente estudados e há uma concordância entre diferentes autores. No entanto, a incidência de fatores tais como história térmica do char, estrutura porosa e estrutura química do carvão na reatividade do char e taxa de reação não é bem definida e ainda há muitas contradições na literatura a respeito delas.

### **3.0 METODOLOGIA**

#### 3.1 Matérias-Primas

O carvão gaúcho utilizado neste trabalho é um carvão sub-betuminoso das Minas do Leão, cedido pela CRM, que possui originalmente cerca de 50% de cinzas. Após beneficiamento em jigue, esse teor é reduzido para aproximadamente 20%. Depois de recebida, a amostra ainda foi beneficiada através do processo chamado afunda-flutua, usando cloreto de zinco como meio denso, a fim de alcançar um teor final de aproximadamente 15% de cinzas.

O carvão vegetal usado neste trabalho foi produzido no estado de Minas Gerais e cedido pela USIMINAS. Este carvão vegetal possui baixo teor de cinzas e é normalmente utilizado em altos-fornos a carvão vegetal.

As amostras de carvão Leão e do carvão vegetal foram denominadas como CL e CV respectivamente. O carvão Leão foi misturado com o carvão vegetal em proporções mássicas de 25%-75%, 50%-50% e de 75%-25%.

#### 3.2 Preparação das amostras

As amostras foram recebidas e quarteadas. Posteriormente, quantidades representativas foram moídas em um moinho do tipo orbital a uma granulometria 100% passante em 60 mesh ( $< 250 \mu\text{m}$ ) para os testes de caracterização e outra parte moída num gral na granulometria abaixo de 200 mesh ( $< 75 \mu\text{m}$ ) para as análises termogravimétricas. Para a análise da composição das cinzas, as amostras foram submetidas a temperatura de 750°C durante uma hora para queima da matéria carbonosa.

### 3.3 Caracterização Química

3.3.1 Análise Imediata – Consiste na determinação dos teores de umidade (NBR 8293), cinzas (NBR 8289), matéria volátil (NBR 8290) e carbono fixo (por diferença), sendo os resultados expressos normalmente em base seca.

3.3.2 Enxofre total - Combustão da amostra com detecção por infravermelho utilizando instrumental da LECO Corporation, modelo SC – 132 (ASTM D 4239/1997).

3.3.3 Poder Calorífico - O poder calorífico indica o calor liberado pela combustão de uma substância (ABNT NBR 8628/1993).

3.3.4 Análise Química das cinzas – Determinação dos elementos maiores constituintes da matéria mineral do carvão via espectrometria de fluorescência de raios X (ASTM D 4326-94).

### 3.4 Testes de reatividade ao CO<sub>2</sub>

#### 3.4.1 Equipamento

Os testes foram realizados em termobalança fabricada pela NETZSCH, modelo STA-409. Esse equipamento permite estudar reações gás-sólido em que o acompanhamento da reação se dá através da variação de massa do sólido (o que caracteriza uma análise termogravimétrica). O reator é um forno com resistência de carvão de silício e a entrada para gases se dá na parte superior e a saída dos gases na parte inferior. No interior do forno, o cadinho de alumina tipo prato para a amostra é sustentado por um termopar Pt-PtRh10%, protegido por um tubo de alumina. O termopar possui em seu envoltório anéis protetores de radiação e está conectado ao braço da balança analítica, o que permite registrar durante o teste, as variações de massa da amostra em função da temperatura no interior da câmara de reação e em função do tempo. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 3.1.

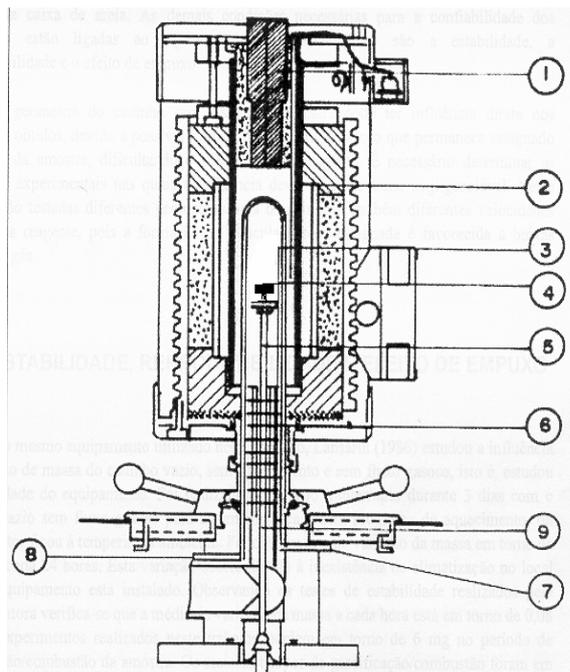


Figura 3.1 Esquema de uma termobalança. 1-Tampão móvel, 2-Resistência de aquecimento, 3-Parte interna móvel, 4-Cadinho prato, 5-Termopar, 6-Anéis protetores de radiação, 7-Entrada de gases para a balança analítica, 8-Saída dos gases da câmara de reação, 9-Ponto de possível troca gasosa entre a câmara de reação e a balança analítica.

Neste equipamento é possível modificar entre outras variáveis, taxa de aquecimento, tipo e quantidade de gás reagente e temperatura de ensaio. Um computador ligado ao equipamento permite através de um software a programação das variáveis e o registro do teste.

### 3.4.2 Procedimento Experimental

Esse teste envolveu duas etapas:

- 1ª etapa (PIRÓLISE) - uma amostra de 30 mg de carvão e com granulometria abaixo de 75  $\mu\text{m}$  foi colocada sobre o cadinho e aquecida até 1050°C a uma taxa de aquecimento de 30°C/min e sob um fluxo de  $\text{N}_2$  de 50 ml/min para perda de umidade e liberação dos voláteis do carvão. Para garantir a estabilização da massa a amostra foi deixada por 10 minutos à temperatura constante de 1050°C.

- 2ª etapa (GASEIFICAÇÃO) – Ocorreu na isoterma de 1050°C com o produto da primeira etapa do ensaio, denominado char. Trocou-se o gás inerte pelo gás reatante, CO<sub>2</sub>, a um fluxo de 50 ml/min até atingir novamente a estabilização da perda de massa.

Para cada amostra foram feitos três ensaios a fim de verificar a repetitividade.

### 3.5 Microscopia Ótica

Para complementar os resultados da gaseificação, foi feita identificação qualitativa da morfologia e da textura dos chars individuais e da mistura de 50% em microscópio ótico de luz polarizada. A análise foi realizada com os resíduos da pirólise e do teste de reatividade ao CO<sub>2</sub> interrompido aos 3 minutos de isoterma resfriados ao N<sub>2</sub>.

Para serem observadas, as amostras com granulometria entre 635 e 200 mesh foram embutidas com resina orgânica, lixadas com lixa de carbetto de silício (SiC) e polidas com alumina. Para eliminação da umidade elas ficaram durante um período de 24 horas na estufa a 60°C e após, foram conservadas em dessecador. Foram, então, analisadas no microscópio equipado com objetivas de 50x e 10x, nicóis cruzados e placa para retardo de 1λ.

A análise foi realizada pelo Laboratório de Petrologia Orgânica do Instituto de Geociências da UFRGS.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização química dos carvões e misturas

Os resultados das análises imediata, de enxofre e poder calorífico são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 Teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo para as amostras.

	Cz <sub>bs</sub> %	MV <sub>bs</sub> %	Cfix <sub>bs</sub> %
100% CL	15,68	32,60	43,07
75% CL + 25% CV	13,14	28,52	48,45
50% CL + 50% CV	10,54	24,50	56,13
25% CL + 75% CV	7,77	22,52	62,42
100% CV	4,64	20,77	69,55

bs = base seca

Conforme a Tabela 4.1, o teor de cinzas do CV foi 4,64% e o teor de cinzas de CL foi de 15,68%. Quanto maior a quantidade de CV, menor foi o teor de cinzas nas misturas. O baixo teor de cinzas do CV é positivo no alto-forno, onde esse teor é limitado a 10%. A mistura de 50% se aproximou desse teor limite de cinzas. A cinza do carvão gera mais escória, o que acarreta maior consumo de combustível.

A amostra CL apresentou teor de matéria volátil, 32,60%, o que indica ser um carvão alto volátil, e CV apresentou teor de matéria volátil 20,77%. A adição de CV fez baixar o teor de matéria volátil das misturas comparado à CL. Este fato é positivo ao alto-forno, pois um aumento no teor de matéria volátil faz diminuir a temperatura adiabática de chama na zona das ventaneiras.

A amostra CV apresentou teor de carbono fixo de 69,55%, superior ao teor apresentado por CL (43,07%).

Os teores de cinzas, matéria volátil e carbono fixo das misturas foram intermediários aos das matérias-primas individuais, comportando-se de maneira aditiva.

Tabela 4.2 Teor de enxofre e poder calorífico para as amostras.

	Enxofre total (%)	Poder calorífico superior (kcal/kg)
100% CL	0,88	6110
100% CV	0,08	7165

Conforme a Tabela 4.2, o teor de enxofre de ambas amostras é aceitável para utilização no alto-forno, pois está abaixo de 1%. No caso do CV, esse teor é muito baixo, o que favorece sua aplicação no alto-forno. Elevados teores de enxofre acarretam maiores gastos na produção do ferro-gusa devido à necessidade de dessulfuração.

O poder calorífico do CV (7165) é maior que o de CL (6110). Um alto poder calorífico é positivo para o alto-forno, pois fornece mais energia para o processo.

Para as misturas, supõe-se que o teor de enxofre e o valor do poder calorífico sejam proporcionais à quantidade de cada componente.

Os resultados de análise dos constituintes das cinzas são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Teor dos componentes majoritários das cinzas nas amostras.

Amostra	CL		CV	
	Na cinza	No carvão	Na cinza	No carvão
<b>SiO<sub>2</sub></b>	43,64	6,55	28,45	1,14
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,59	2,79	3,96	0,20
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,81	0,27	0,23	0,01
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total)</b>	4,94	0,74	1,95	0,08
<b>MnO</b>	0,06	0,01	0,62	0,02
<b>MgO</b>	1,01	0,15	4,32	0,17
<b>CaO</b>	3,52	0,53	39,45	1,58
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,88	0,58	0,12	0,005
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,15	0,17	2,40	0,10
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,04	0,01	1,29	0,06
<b>SO<sub>4</sub></b>	1,75	0,26	1,91	0,08
<b>P.F.</b>	2,64	0,40	15,28	0,61
<b>Total</b>	83,04	12,45	99,99	4,04

Conforme observado na Tabela 4.3, as amostras diferem consideravelmente com relação a alguns constituintes. A amostra L apresentou problemas de fechamento devido à possibilidade da presença do elemento zinco, não quantificado dentro do tipo de análise

requerida para a amostra. A possível presença de zinco deve-se ao beneficiamento sofrido pelo carvão.

Observou-se inicialmente para a amostra CL, a natureza ácida típica das cinzas dos carvões gaúchos, devido ao alto conteúdo de  $\text{SiO}_2$ . O valor total dos álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) é maior no CL do que no CV. No carvão, a soma dos álcalis representa 0,75% e no carvão vegetal 0,1%. Para as misturas, supõe-se que o teor de álcalis seja proporcional à quantidade de cada componente. O mais baixo teor de álcalis de CV é positivo à sua aplicação no alto-forno. A presença de álcalis no carvão deve ser controlada devido ao comportamento de recirculação que esses elementos possuem no alto-forno, o que acarreta maior consumo de coque e a formação de “cascões”.

CV apresentou menor teor de silício e maior teor de cálcio. Conforme citado no item 2.2, a biomassa possui cinzas mais alcalinas do que o carvão, o que pode agravar problemas de incrustação. Em geral, biomassas apresentam altos teores de cálcio (VAMVUKA et al. 2006).

O teor de fósforo na cinza de CL foi 0,04% e em CV, 1,29%. Em CL este valor representa 0,01% e em CV representa 0,06%. Sabe-se que é comum um alto teor de fósforo no carvão vegetal. Em seu estudo, Castro e Tavares determinaram 0,09% de fósforo máximo em misturas para injeção. Supondo ser uma propriedade aditiva, a adição de CL faria diminuir o teor de fósforo na mistura, o que seria favorável à utilização de misturas destes combustíveis. Todo o fósforo introduzido no alto-forno vai para o gusa produzido.

#### 4.2 Reatividade ao $\text{CO}_2$

A Figura 4.1 a seguir mostra as curvas típicas obtidas em termobalança. Para melhor visualização, optou-se por apresentar apenas as curvas das matérias-primas individuais e da mistura 50%. Esta curva relaciona a perda de massa (mg) versus o tempo do ensaio (min).

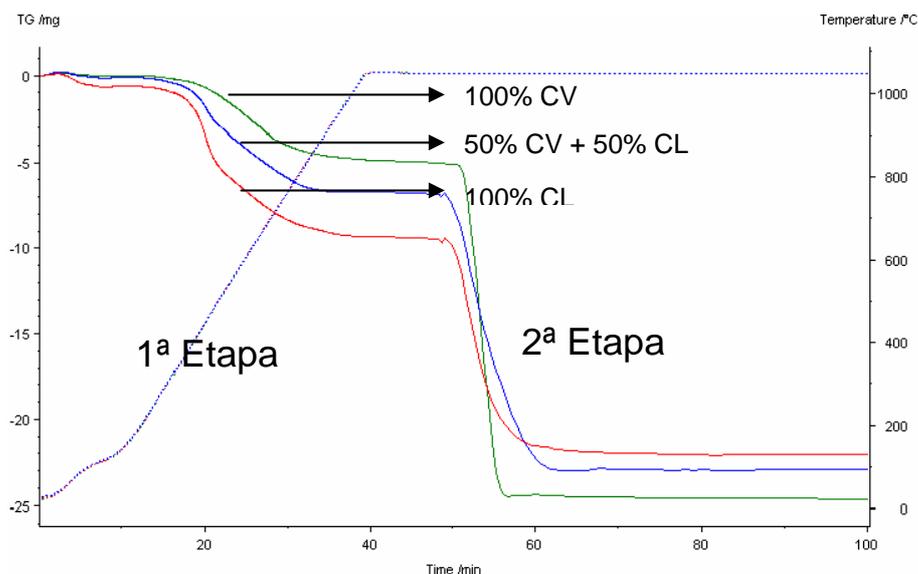


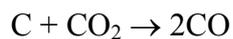
Figura 4.1 Curvas de perda de massa obtidas nos ensaios de reatividade para as amostras individuais e para a mistura 50%.

De acordo com a Figura 4.1, as curvas termogravimétricas obtidas para as amostras individuais e para a mistura 50% apresentaram um comportamento diferenciado, com perdas de massa distintas nas etapas de pirólise e gaseificação, indicando diferentes teores de material volátil e cinzas.

Após perder a umidade, as matérias-primas perdem massa referente à pirólise e então novamente perdem massa referente à gaseificação. Na primeira etapa CL foi a única amostra a apresentar umidade (temperatura em torno de 110°C). Como verificado na análise imediata, CL apresentou maior perda de massa na pirólise devido ao seu maior teor de matéria volátil. Tanto CV quanto a mistura de 50% não apresentaram umidade. A perda de massa na pirólise das misturas 25% CL + 75% CV e 75% CL + 25% CV foi proporcional à quantidade de CV na mistura.

Na etapa de gaseificação (2ª etapa) o CL apresentou maior quantidade de massa final devido ao seu maior teor de cinzas. A inclinação da curva tem relação com a reatividade dos carvões frente ao  $\text{CO}_2$ . CV apresentou maior inclinação da curva nessa etapa e as misturas apresentaram inclinação mais próxima à inclinação da curva 100% CL.

Na etapa de gaseificação com injeção do gás oxidante ( $\text{CO}_2$ ), a perda de massa ocorreu devido ao consumo de carbono presente na amostra referente à reação de Boudouard:



A partir da etapa de gaseificação calculou-se a conversão para um determinado tempo, ou seja, a fração de matéria carbonosa que reagiu com o  $\text{CO}_2$  convertendo-se em  $\text{CO}$ , em função do tempo. A conversão é uma maneira de se representar a reatividade do carvão e é dada por:

$$X = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_c)}$$

onde,  $m_0$  é a massa quando inicia o consumo de carbono fixo ao  $\text{CO}_2$ ,  $m$  é a massa em um determinado tempo de reação e  $m_c$  é a massa das cinzas.

Através dos resultados obtidos nesse teste, também se calculou a taxa de reação, a qual descreve a reatividade da amostra. Esta é calculada a partir da tangente da curva que representa o melhor ajuste linear entre os pontos da perda de massa, ocorrida na isoterma de  $1050^\circ\text{C}$ . Essa taxa mede o consumo de reagente em função do tempo de reação e é determinada através da equação:

$$r = 1/w * dw/dt$$

onde,  $r$  é a taxa de reação e  $w$  é a massa, no instante de tempo  $t$ .

As curvas de conversão e reatividade são apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3.

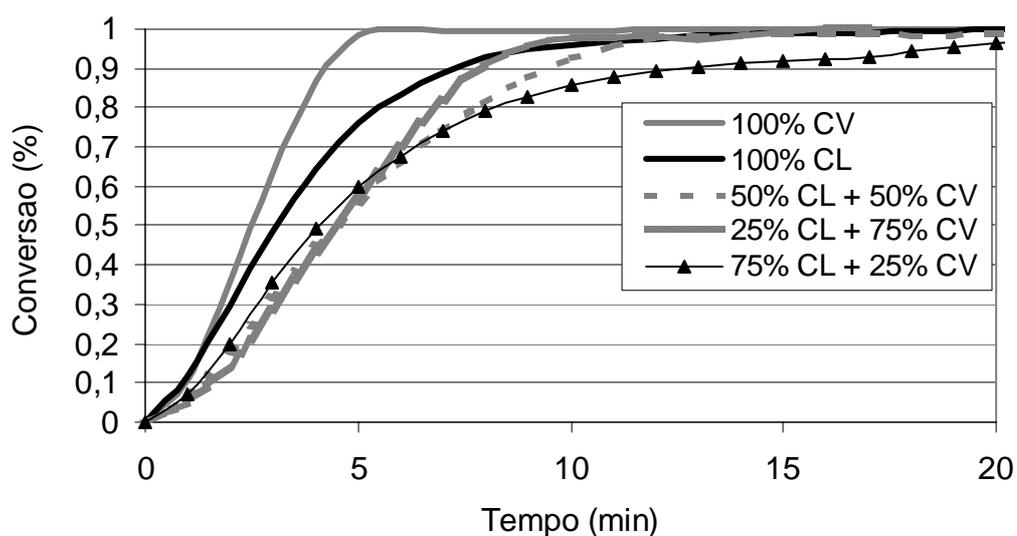


Figura 4.2 Fração de matéria carbonosa que reagiu com  $\text{CO}_2$  durante a isoterma.

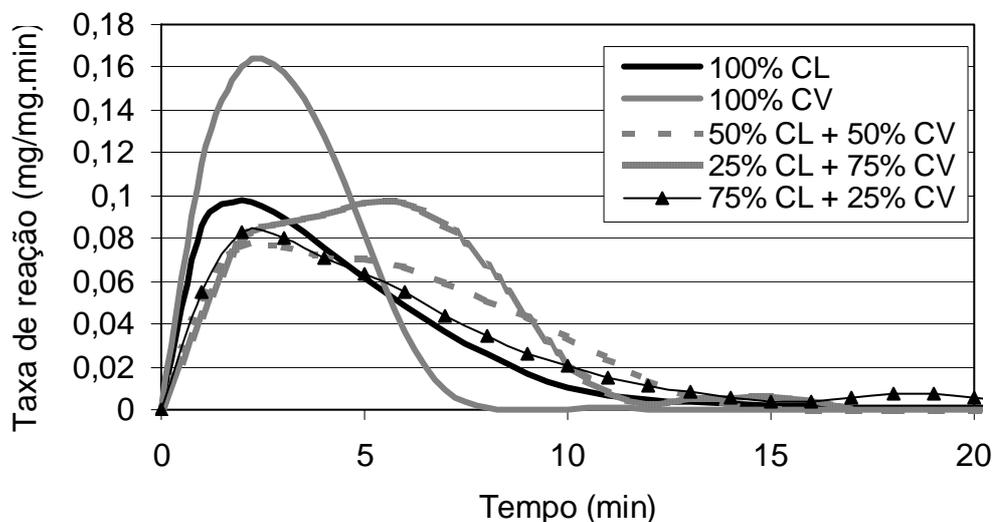


Figura 4.3 Taxa de reação obtida através da derivada da curva de perda de massa.

A Figura 4.2 apresenta a conversão da matéria carbonosa em função do tempo de ensaio para as amostras individuais e para as misturas. De acordo esta figura, CV converteu 100% da matéria carbonosa em aproximadamente 7,5 minutos e CL converteu 100% em 15 minutos. As três misturas apresentaram tempo de conversão superior ao tempo das matérias-primas individuais.

Na Figura 4.3 observamos que a taxa máxima de reação de CV ( $1,634 \text{ min}^{-1}$ ) é maior que a taxa máxima de CL ( $0,0976 \text{ min}^{-1}$ ). A taxa máxima de reação das misturas foi menor do que das matérias-primas individuais.

Segundo Kastanaki e Vamvuka, 2006, a biomassa pertence ao grupo de materiais carbonosos mais reativos devido a sua estrutura porosa e altamente desordenada. Alguns autores citam minerais de cálcio e álcalis como catalisadores de reação (BEAMISH et al. 1998; KASTANAKI et al. 2002; BROW et al. 2000), logo, o alto teor de cálcio de CV (visto na Tabela 4.3) também pode ser um dos motivos da alta reatividade deste combustível.

O aumento do tempo para conversão da matéria carbonosa e a diminuição da taxa máxima de reação não eram resultados esperados na reatividade das misturas. Era esperado

comportamento aditivo, em que os valores de taxa máxima de reação e de tempo de conversão seguissem a proporção da quantidade de cada componente na mistura.

### 4.3 Microscopia Ótica

A Figura 4.4 a seguir mostra as micrografias em microscópio ótico de luz polarizada dos chars obtidos na pirólise e chars da gaseificação.

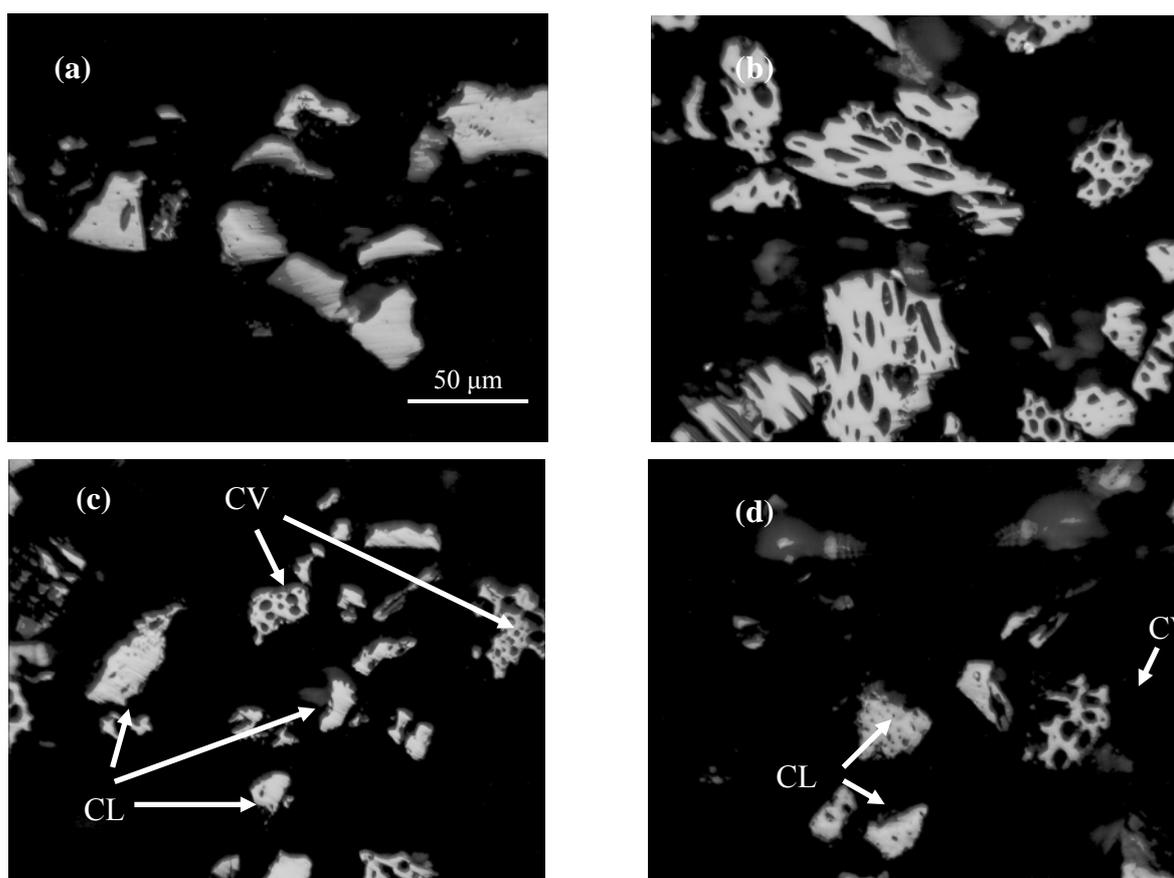


Figura 4.4 (a) Char 100% CL; (b) Char 100 % CV; (c) Char da mistura 50%; (d) Char da mistura 50% reagido durante 3 minutos ao  $\text{CO}_2$ .

Como visto na Figura 4.4a, a morfologia do char de CL se apresenta como partículas pequenas sólidas de vitrinite. Não há indicação de fase plástica. O carvão também apresentou textura isotrópica, típica de carvões sub-betuminosos.

Na Figura 4.4b vemos a estrutura de lenho bem preservada característica do carvão vegetal. A textura do CV também se apresentou isotrópica. A estrutura altamente porosa do CV é um importante motivo da alta reatividade comparada ao CL devido à maior área superficial exposta ao  $\text{CO}_2$ .

Na Figura 4.4c (char da mistura de 50%) identificamos separadamente as partículas de CL e CV.

Na Figura 4.4d vemos a mistura de 50% após 3 minutos na isoterma de  $1050^\circ\text{C}$  ao  $\text{CO}_2$ . Observa-se claramente as partículas de CV e CL reagidas e em tamanhos menores. Aparentemente, durante a gaseificação não houve nenhuma interação entre as partículas. No entanto, possíveis interações gás-sólido, ou interações na fase gasosa não podem ser descartadas. Estas interações poderiam ser a causa da baixa reatividade encontrada para as misturas.

Como os dois combustíveis reagem ao mesmo tempo, a reação de um pode ter prejudicado o acesso do gás reagente à estrutura do outro. O CO liberado pela reação de gaseificação de CL, o qual atingiu reatividade máxima antes do CV (Figura 4.5) pode ter agido como inibidor da reação de gaseificação deste último. Este fato, porém, não pode ser afirmado, pois não foi feita análise dos gases na saída do reator.

Pela análise em microscópio não foi possível identificar as possíveis causas da baixa reatividade das misturas.

## 5.0 CONCLUSÕES

Com relação à caracterização química:

- O carvão Leão apresentou um teor de cinzas que ultrapassa os limites recomendados para o alto-forno. O carvão vegetal apresentou um baixo teor de cinzas comparado ao carvão Leão. A adição de carvão vegetal ao carvão Leão diminuiu o teor de cinzas nas misturas. A mistura de 50% apresentou teor de cinzas próximo ao teor aceitável para alto-forno, 10%;
- O conteúdo de voláteis do carvão vegetal foi menor que do carvão Leão. A adição de carvão vegetal diminuiu o teor de voláteis nas misturas, fator positivo para sua aplicação no alto-forno, pois evita a diminuição da temperatura adiabática da chama na zona das ventaneiras;
- O carvão vegetal apresentou baixíssimo teor de enxofre e álcalis, o que é positivo para sua utilização no alto-forno. O teor de fósforo também foi aceitável. O carvão Leão também apresentou baixo teor de fósforo, já o teor de enxofre e álcalis se apresentou próximo ao limite do aceitável no alto-forno. A mistura de carvão vegetal e Leão pode ser positiva no sentido de diminuir os teores de álcalis, enxofre e fósforo no alto-forno;

Com relação à avaliação da reatividade:

- A reatividade e o grau de conversão do carvão vegetal foi maior do que do carvão Leão nos primeiros instantes do teste. A adição de carvão vegetal ao carvão Leão diminuiu a taxa máxima de reação e aumentou o tempo de conversão.
- As misturas apresentaram menor taxa máxima e grau de conversão do que as matérias-primas individuais;

- Nas análises feitas em microscópio ótico das amostras pirolisadas foi possível identificar a estrutura sólida do char do carvão Leão e a estrutura porosa do carvão vegetal. A alta reatividade do carvão vegetal pode ser atribuída a esta alta porosidade;
- Nas amostras que foram submetidas ao  $\text{CO}_2$  foi visto uma deterioração das estruturas do carvão vegetal e do carvão Leão. O char do carvão vegetal e o carvão Leão depois de reagidos, apresentaram partículas menores do que as partículas de char que as originaram.
- A menor reatividade das misturas pode ser atribuída à dificuldade de acesso do gás reagente na estrutura dos carvões devido à ação inibidora do CO liberado pela reação de gaseificação;

A utilização de misturas de carvão vegetal e carvão Leão pode ser positiva no alto-forno. Diante das características químicas adequadas para alto-forno, a diminuição da reatividade das misturas pode ter menor significância, pois ambos combustíveis individuais apresentaram alta reatividade. A razão da diminuição da reatividade das misturas em relação aos carvões individuais necessita, no entanto, ser investigada com mais profundidade.

## 6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar o estudo realizado e explicar as causas da diminuição da reatividade das misturas comparada aos carvões individuais, são propostas algumas sugestões:

- Analisar os produtos gasosos da reação de gaseificação através de equipamento analisador acoplado à termobalança;
- Correlacionar a análise petrográfica do carvão com a análise petrográfica do char;
- Comparar os resultados obtidos em termobalança a testes realizados em outros equipamentos como, por exemplo, um simulador da zona de combustão do alto-forno a fim de obter maior conhecimento da combustibilidade destes materiais em outras condições operacionais;
- Obter maior conhecimento a respeito do comportamento pirolítico das misturas;
- Fazer modelamento da cinética das reações de pirólise e gaseificação.
- Estudar misturas de carvão vegetal com carvões de maior *rank*.

## 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO M. J. G., BORREGO, A. G., ÁLVAREZ, D., MENÉNDEZ, R. **A reactivity study of chars obtained at different temperatures in relation to their petrographic characteristics**. Fuel Processing Technology, V. 69, p. 257-272, 2001.

ÁLVAREZ, D. **Emissões de CO<sub>2</sub> e o efeito estufa: opções para uma combustão mais limpa**. Palestra apresentada em maio de 2004 no Instituto de Geociências da UFRGS.

ASSIS, P. S., CARVALHO, E. A., JANSOHN, K., PFAFF, W. **Injeção de carvão pulverizado em altos-fornos**. Seminário da Comissão de Minério de Ferro da ABM, Rio de Janeiro, 1988. Anais ABM, p. 173-193.

BIAGINI, E. LIPPI, F., PETARCA, L., TOGNOTTI, L. **Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation**. Fuel, V. 81, p. 1041-1050, 2002.

CARNEIRO, R. T. S., CASTRO, J. B. **Otimização da injeção de combustíveis nos altos-fornos da Usiminas com o uso de misturas de carvões**. Seminário de Redução de Minério de Ferro, Santos, 2000. Anais ABM, p.589-603.

CARNEIRO, R. T. S., PINTO, A. A. M., CASTRO, L. F. A., TAVARES, R. P. **Modelos matemáticos para monitoramento do processo de injeção de carvão pulverizado nos altos-fornos**. 55º Congresso da ABM, Rio de Janeiro, 2000, p. 717-728.

CASTRO, L. F. A., TAVARES, R. P. **Efeitos da injeção de carvão pulverizado nas condições operacionais do alto-forno**. 53º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 1998, p. 2004-2017.

CASTRO, J. A., GONÇALVES, J. M., BALTAZAR, A. W. S., SILVA, A. J., VILELA, A. C. F., OSORIO, E. **Estudo do comportamento do alto-forno operando com injeções auxiliares de carvões mineral e vegetal pulverizados**. Seminário de Redução de Minério de Ferro, Ouro Preto, 2006. Anais ABM, p. 223-231.

EASTERLY, J. L., BURNHAM, M. **Overview of biomass and waste fuel resources for power production**. Biomass and Bioenergy, v. 10, p. 79-92, 1996.

GOMES, M. L. I., OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F. KALKREUTH W. **Avaliação das propriedades das misturas de carvões gaúchos e importados para PCI**. Seminário de Redução de Minério de Ferro, Ouro Preto, 2003. Anais ABM, p. 98-108.

GUDENAU, H. W. et al. **Kohlenstaubeinblasen in den Hochofen: Steigerung der Einblasrate durch den Einsatz von Kohlemischungen**. Stahl und Eisen, N. 110, V. 10, p. 35-40, 1990.

HUTNY, W. P., GIROUX, L., MACPHEE, A., PRICE, J. T. **Quality of coal for blast furnace injection**. In: AISE. Blast Furnace Injection Symposium, Cleveland, p. 1-32, 1996.

JONES, J. M., KUBACKI, M., KUBICA, K., ROSS, A. B., WILLIAMS, A. **Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends**. J. Anal. Appl. Pyrolysis, V. 74, p. 502-511, 2002.

KASTANAKI, E., VAMVUKA, D. **A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends**. Fuel, V. 85, p. 1186-1193, 2006.

KASTANAKI, E., VAMVUKA, D. GRAMMELIS, P., KAKARAS, E. **Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization**. Fuel Processing Technology, V. 77-78, p. 159-166, 2002.

KORTHAS, B., PETERS, M., SCHMÖLE, P. **Back to the future – Ideas for new blast furnace concepts**. The 5th European coke and ironmaking congress. 5th ECIC, V. 1, Estocolmo, Suécia, 2005.

MARSH, H. **Introduction to carbon technologies**. Publicaciones de la Universidad de Alicante. Spain, 1997.

MATOS, U. F., CASTRO, J. A., SILVA, A. J. **Análise da injeção de diferentes misturas de carvões utilizando modelo total do alto-forno**. Seminário de Redução de Minério de Ferro, Florianópolis, 2005. Anais ABM, p. 75-83.

MOLINA, A., MONDRAGÓN, F. **Reactivity of coal gasification with steam and CO<sub>2</sub>**. Fuel, v. 77, n. 15, p. 1831-1839, 1998.

NAHUYS, J., DUARTE, N. M. **Petrografia de carvão e suas aplicações**. Anais Assoc. Brasileira de Química, Rio de Janeiro, 31, p. 319-329, 1980.

PAN, Y. G., VELO, E., PUIGJANER, L. **Pyrolysis of blends of biomass with poor coals**. Fuel, V. 75, N. 4, p. 412-418, 1996.

OSÓRIO, Eduardo. **Utilização de Carvões da Jazida de Chico-Lomã para a Produção de Coque**, Porto Alegre, 1997. Tese. PPGEM: UFRGS, 1997.

OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F. **Utilização do carvão na siderurgia**. Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização. Cadernos de planejamento e gestão ambiental 2. Feapan, p. 149-171, 2002.

OSÓRIO, E., GOMES, M. L. I., VILELA, A. C. F., KALKREUTH, W., ALMEIDA, M. A. A., BORREGO, A. G., ALVAREZ, D. **Evaluation of petrology and reactivity of coal blends for use in pulverized coal injection**. Coal Geology, n. 68, p. 14-29, 2006.

REIS, H., M. B., SESHADRI, V., CASTRO, J. B., ULHÔA, M. B. **Influência do rank e da composição maceral de carvão pulverizado na eficiência da combustão no raceway do alto-forno**. XXXIII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e IV Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto, 2003.

SAMI, M., ANNAMALAI, K., WOOLDRIDGE, M. **Co-firing of coal and biomass fuel blends**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 27, , p. 171–214, 2001.

SHAW, K. J., BEAMISH, B. B., RODGERS, K. A. **Thermogravimetric analytical procedures for determining reactivities of chars from New Zeland coals.** *Thermochimica Acta*, n. 308, p. 181-187, 1997.

SILVA, L. B., BOTELHO, E. H., SAMPAIO, R. S., SILVEIRA, M. L. **Tubo verde: A opção pelo uso da biomassa renovável pela V&M do Brasil para a produção de aço sem costura.** XXII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas. Vila Velha, 2002, p. 535-544.

SILVEIRA, M., L., BRZUSZEK, R. K., ANDRIONI R. R., SAMPAIO, R. S. **Benefícios metalúrgicos e ambientais do uso de biomassa na fabricação de ferro primário em altos-fornos.** XXXII Congresso ABM de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, Vila Velha, 2002, p. 79-87.

VAMVUKA, D., TROULINOS, S., KASTANAKI, E. **The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials.** *Fuel*, V. 85, p. 1763-1771, 2006.

VUTHALURU, H.B. **Investigations into the pyrolytic behaviour of coal/biomass blends using thermogravimetric analysis.** *Bioresource Technology*, vol. 92, 2004, p. 187-195.