

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DOS RENDIMENTOS DOS COPRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO DE CARVÕES METALÚRGICOS*

Christian Manera¹

Guilherme Liziero Ruggio da Silva²

Bruno Deves Flores³

Eduardo Osório⁴

Marcelo Godinho⁵

Antônio Cezar Faria Vilela⁶

Resumo

Os coprodutos gerados no processo de coqueificação desempenham um papel significativo no bem-estar econômico da indústria siderúrgica. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar o rendimento dos coprodutos da coqueificação de diferentes carvões metalúrgicos. Os experimentos de coqueificação individual dos carvões foram conduzidos seguindo uma metodologia validada pelo laboratório. Foram estudados quatro carvões betuminosos alto voláteis (AVs) e três carvões betuminosos médio voláteis (MVs). Os carvões foram coqueificados com taxa de aquecimento de 3 °C/min e temperatura de coqueificação de 1000 °C, mantida por 30 min. O craqueamento dos vapores foi conduzido a 800 °C. Os carvões AVs produziram alcatrão com aproximadamente o dobro do rendimento em comparação aos carvões MVs. Rendimentos maiores de gás de coqueria foram obtidos para os carvões AVs, que também apresentam um gás com maiores concentrações de metano. A investigação revelou ainda que os carvões AVs produzem um gás de coqueria de maior densidade e maior poder calorífico. A partir dos resultados apresentados foi possível diferenciar os carvões AVs e MVs em relação aos coprodutos. Desta forma, o equipamento desenvolvido torna-se uma ferramenta valiosa para a avaliação experimental do rendimento e qualidade dos coprodutos dos carvões prospectados para uso em coqueria.

Palavras-chave: Alcatrão; Gás de coqueria; Coqueificação; Retorta Jenkner.

EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE YIELDS OF BY-PRODUCTS FROM THE COKING OF METALLURGICAL COALS

Abstract

By-products generated in the coking process play a significant role in the economic well-being of the steel industry. Therefore, this work aimed to evaluate the yield of by-products from the coking of different metallurgical coals. The individual coal coking experiments were conducted following a methodology validated by the laboratory. Four high-volatile bituminous coals (HV) and three medium volatile bituminous coals (MV) were studied. The coals were coked at a heating rate of 3 °C/min and a coking temperature of 1000 °C, maintained for 30 min. The cracking of the vapors was carried out at 800 °C. HV coals produced tar with approximately twice the yield compared to MV coals. Higher coke oven gas yields were obtained for HV coals, which also present a gas with higher methane concentrations. The research also revealed that HV coals produce a coke oven gas with a higher density and higher calorific value. From the results presented, it was possible to differentiate HV and MV coals regarding the by-products. Thus, the developed equipment becomes a valuable tool for the experimental evaluation of the yield and quality of the by-products of coals prospected for use in coke ovens.

Keywords: Coal tar; Coke oven gas; Coking; Jenkner retort.

- ¹ *Engenheiro Químico, aluno de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Siderurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.*
- ² *Doutor em Engenharia de Materiais, Gerente Técnico de Coqueria, Gerdau Ouro Branco, Ouro Branco, MG, Brasil.*
- ³ *Professor Dr., Laboratório de Siderurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.*
- ⁴ *Professor Dr., Laboratório de Siderurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.*
- ⁵ *Professor Dr., Laboratório de Energia e Bioprocessos, UCS, Caxias do Sul, RS, Brasil.*
- ⁶ *Professor Dr. Ing., Laboratório de Siderurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas e ao benefício econômico, o aço tornou-se um dos materiais mais importantes na civilização humana [1] e a indústria siderúrgica é um dos pilares necessários para sustentar o crescimento econômico global [2]. Atualmente o aço é produzido majoritariamente pela rota alto-forno/conversor a oxigênio, baseada em coque, contemplando 72% da produção mundial [3]. Os principais coprodutos da produção de coque metalúrgico são o gás de coqueria e o alcatrão.

O gás de coqueria (COG – *coke oven gas*) é produzido com rendimento mássico de cerca de 15 a 20% [4]. Devido ao seu conteúdo energético importante, com poder calorífico inferior na faixa de 3800 a 4800 kcal/Nm³, o COG possui grande relevância energética na usina. O alcatrão é produzido na coqueificação com rendimentos típicos na faixa de 3 a 5% do carvão alimentado [5]. O alcatrão recuperado é separado por destilação em 6 frações: 5 óleos e uma corrente de fundo, chamada piche. Essas frações são comercializadas e representam uma fonte importante de receita para as siderúrgicas.

O presente estudo é parte integrante de um projeto de pesquisa que tem como objetivo avaliar a distribuição e qualidade dos coprodutos da coqueificação de carvões metalúrgicos e de aditivos. O projeto é composto por três fases: (i) a primeira fase contemplou o projeto e construção de um aparato experimental laboratorial e desenvolvimento de metodologia para reprodução das condições industriais de coqueificação [6]; (ii) na segunda fase foi investigado o comportamento individual de carvões coqueificáveis e (iii) na terceira fase foi avaliada a influência que aditivos tipicamente estudados para inserção em coqueria causam nos coprodutos. Foram estudados três aditivos: coque verde de petróleo, moinha de carvão vegetal e resíduos de pneus inservíveis.

O presente trabalho contempla os resultados obtidos na fase 2 do projeto de pesquisa, onde foram avaliados sete carvões coqueificáveis. Essa avaliação pode auxiliar na precificação de carvões metalúrgicos, de forma complementar aos resultados de desempenho com relação ao coque. O estudo dos rendimentos dos carvões, que são a base das misturas coqueificáveis, também foi importante para fornecer os fundamentos para posterior compreensão das influências dos aditivos, que foi estudada na fase 3 do estudo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Carvões Coqueificáveis

O estudo contemplou a avaliação de sete carvões coqueificáveis, separados em duas classes: (i) quatro carvões betuminosos alto voláteis (AVs) e (ii) três carvões betuminosos médio voláteis (MVs). Destes, seis carvões importados (AV1, AV2, AV3, MV1, MV2 e MV3) tipicamente utilizados na siderurgia brasileira foram amostrados e fornecidos pela empresa Gerdau Ouro Branco. Outro carvão nacional proveniente da camada de Barro Branco (AV4), classificado como betuminoso alto volátil, também foi estudado. Detalhes da amostragem do carvão AV4 foram descritos por Flores [7].

2.2 Caracterização dos Carvões Coqueificáveis

As amostras foram caracterizadas por análise imediata, análise elementar e análise termogravimétrica. A Tabela 1 apresenta as normas e equipamentos utilizados para as análises. A análise termogravimétrica foi realizada com taxa de aquecimento de 3 °C/min até 900 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

Tabela 1. Técnicas, normas e equipamentos utilizados na caracterização dos carvões

Análise	Equipamento	Norma
Imediata	Analizador termogravimétrico marca LECO, modelo TGA701	ASTM D7582
Elementar	Analizador elementar marca Thermo Fisher, modelo FlashSmart CHNS/O	ASTM D5373
Termogravimétrica	Balança termogravimétrica marca Netzsch, modelo STA 449	NA

NA: não se aplica.

2.3 Metodologia de Coqueificação

O equipamento e a metodologia de coqueificação laboratorial utilizados nesse estudo foram desenvolvidos pelo próprio grupo de pesquisa e foram validados para reprodução das condições industriais de coqueificação. Detalhes sobre o projeto e a validação foram descritos por Manera et al. [6] em um trabalho publicado na ABM Week 7ª edição. A Figura 1 apresenta o aparato experimental durante um ensaio de coqueificação. Uma breve descrição da metodologia é feita abaixo.

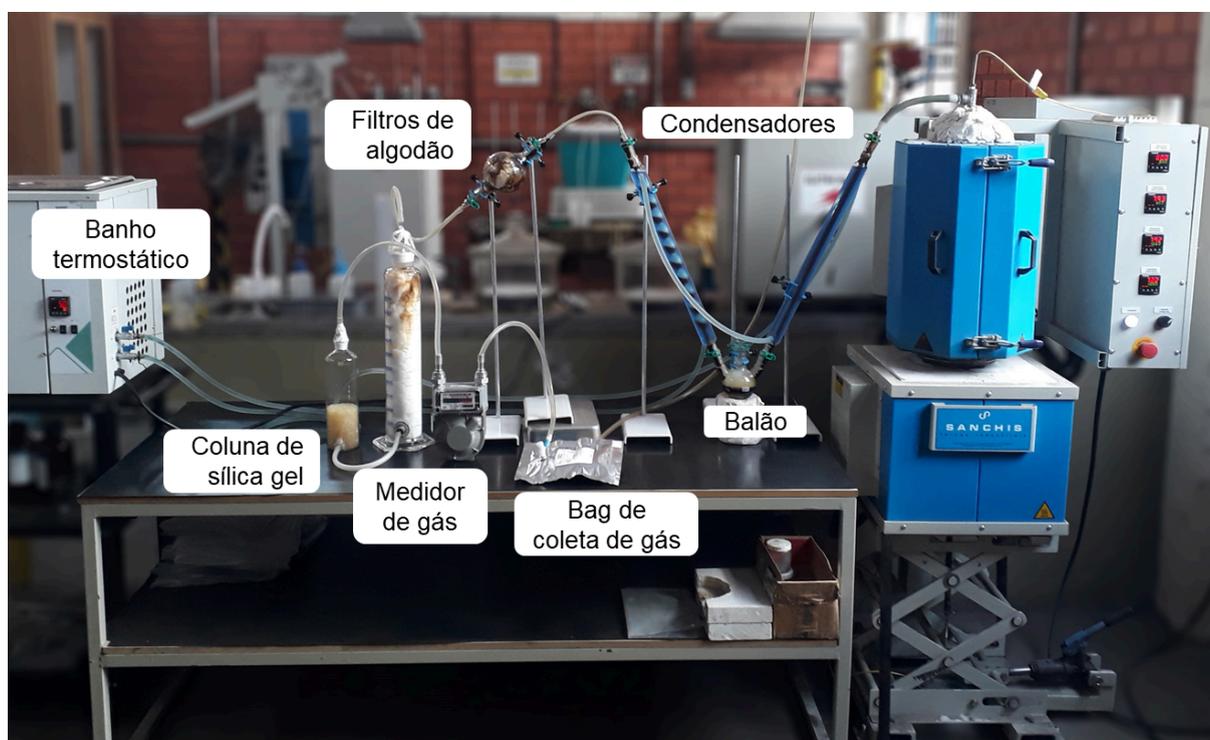


Figura 1. Aparato experimental montado para um experimento de coqueificação

A retorta de coqueificação foi alimentada com 1,0 kg dos carvões com umidade corrigida para 8%. A coluna de craqueamento foi alimentada com 500 g de esferas

de alumina, resultando em uma altura de 254 mm. Inicialmente os fornos da retorta e da coluna de craqueamento foram aquecidos até as temperaturas de 550 °C e 800 °C, respectivamente. Neste momento a retorta com a amostra de carvão estava posicionada fora do forno, ao passo que a coluna de craqueamento encontrava-se no interior do respectivo forno.

Após atingidas as temperaturas estabelecidas, a retorta foi inserida no forno com conseqüente queda da temperatura. Depois da recuperação da temperatura em 550 °C, o forno foi aquecido até a temperatura de 1060 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min. A temperatura de 1060 °C foi definida em experimentos preliminares como temperatura necessária para o centro da carga atingir 1000 °C. Após atingida a temperatura de 1000 °C, o experimento foi mantido por mais 30 min. Após o fim do experimento, os fornos foram desligados e a retorta foi resfriada no interior do forno até atingir a temperatura de 500 °C, quando o forno foi abaixado e a retorta foi resfriada em contato com o ambiente. Depois do desenformamento o rendimento de coque (R_{coq}) foi obtido de acordo com a Equação (1).

$$R_{coq} = \frac{(m_{coq,r} + m_{coq,c})}{m_{carvão}} \times 100 \quad (1)$$

onde:

$m_{coq,r}$ é a massa de coque obtido na retorta de coqueificação (g);

$m_{coq,c}$ é a massa de coque obtido pelo aumento de massa das esferas de alumina (g), e;

$m_{carvão}$ é a massa de carvão alimentado, em base seca (g).

O sistema utilizado para separação e coleta dos coprodutos é composto por dois condensadores, um balão para coleta do alcatrão condensado, filtros de algodão e uma coluna de sílica gel para remoção da umidade do gás. O gás de coqueria seco e limpo foi encaminhado para um medidor de gás tipo diafragma e amostras de gás foram coletadas em bags apropriados para análise cromatográfica.

O rendimento de alcatrão foi obtido por meio da soma de duas parcelas: i) diferença de massa das vidrarias, mangueiras e filtros de algodão e (ii) alcatrão recuperado no balão de coleta após remoção da água. Desta forma, o rendimento de alcatrão (R_{alc}) foi calculado a partir da Equação (2).

$$R_{alc} = \frac{(m_{alc,1} + m_{alc,2})}{m_{carvão}} \times 100 \quad (2)$$

onde:

$m_{alc,1}$ é a massa de alcatrão da parcela 1 (g);

$m_{alc,2}$ é a massa de alcatrão da parcela 2 (g), e;

$m_{carvão}$ é a massa de carvão alimentado, em base seca (g).

O rendimento volumétrico de COG foi obtido por meio do um medidor de gás (Figura 1). Com a composição média do COG, a partir de análise cromatográfica, foi possível a obtenção da densidade e do poder calorífico inferior do gás. Essas propriedades foram calculadas por meio da média dos valores destas propriedades para os gases que compõe o COG, ponderada pelas concentrações. Com a densidade do gás foi possível também o cálculo do rendimento mássico de COG.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Carvões Coqueificáveis

A Tabela 2 apresenta os resultados das propriedades químicas dos carvões. Foram obtidos valores de matéria volátil na faixa de 19,7 – 33,7% e os teores de cinzas estão dentro da faixa aceitável para carvões coqueificáveis, de até cerca de 10%. Uma exceção é o carvão nacional, que mesmo após etapas de beneficiamento, apresenta elevado teor de cinzas [7]. Por meio da análise imediata pode-se confirmar, de acordo com a norma ASTM D388, as classificações dos carvões minerais em dois grupos: carvões betuminosos alto voláteis (AVs) e carvões betuminosos médio voláteis (MVs).

O carvão MV3 é classificado como betuminoso médio volátil, embora esteja próximo do limite de classificação entre médio e baixo volátil. Os carvões MV1 e MV3 são considerados pela indústria como carvões coqueificáveis *premium*, pois apresentam excelentes características para um carvão coqueificável e, conseqüentemente, maior custo.

Tabela 2. Análise imediata e elementar dos carvões

Carvões	Análise imediata (%m/m)			Análise elementar ^a (%m/m)		
	MV	CF	Cz	C	H	O
AV1	30,2	62,2	7,6	87,2	5,6	5,6
AV2	33,7	59,8	6,6	85,4	5,7	7,3
AV3	29,4	63,9	6,7	86,1	5,4	6,6
AV4	29,5	55,5	15,1	85,2	5,7	6,2
MV1	20,6	68,9	10,5	89,4	5,0	4,1
MV2	25,1	65,1	9,8	88,3	5,3	5,0
MV3	19,7	69,8	10,4	89,9	4,9	3,9

MV: matéria volátil; CF: carbono fixo; Cz: cinzas; ^abase seca isenta de cinzas

A curva de degradação térmica dos carvões está apresentada na Figura 2. Os carvões MV1 e MV3, ambos com valores similares de matéria volátil, apresentam perfil de degradação também similar. O carvão AV2 apresentou a maior perda de massa, enquanto o carvão nacional apresentou a maior taxa de perda. Além de maiores taxas de perda de massa, a degradação dos carvões AVs inicia-se em temperaturas inferiores a degradação dos carvões MVs. Por outro lado, a temperatura de desaceleração da degradação, em cerca de 500 °C, é comum para todos os carvões. Na média das amostras, a temperatura de maior perda de massa dos carvões AVs e MVs foi de 423 e 445 °C, respectivamente.

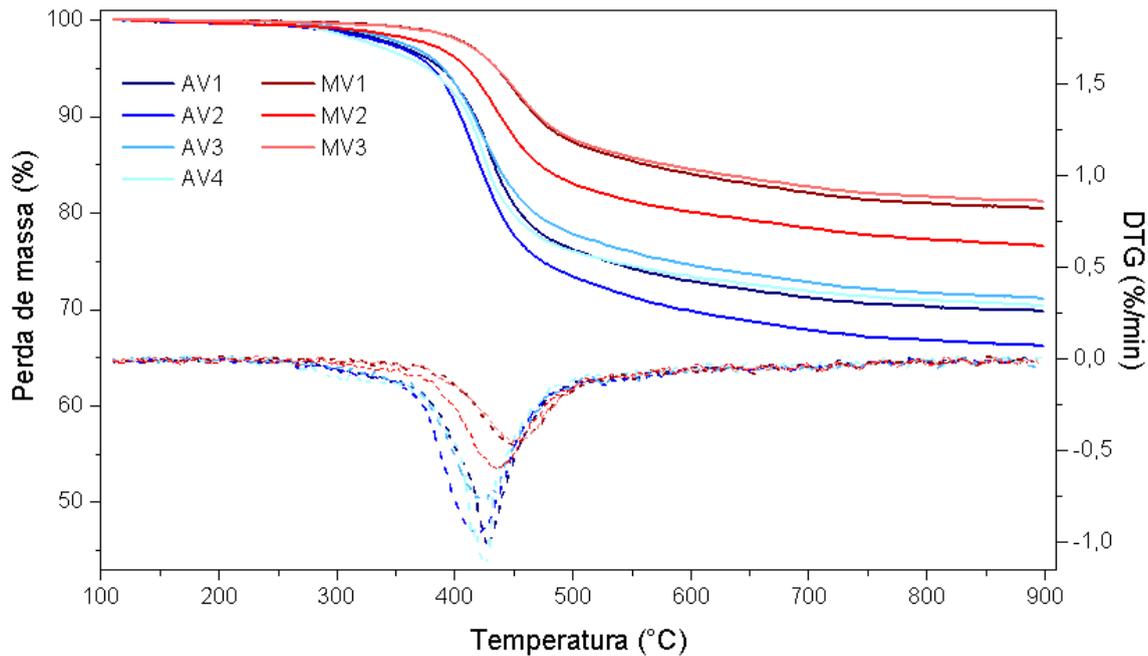


Figura 2. Análise termogravimétrica dos carvões coqueificáveis

3.2 Rendimento de Coque

A Figura 3 mostra o rendimento de coque para os carvões, com destaque para o rendimento de coque secundário. Considerou-se como coque secundário o carbono depositado nas esferas de alumina inseridas na coluna de craqueamento. Observa-se uma geração de carbono secundário distinta para as diferentes classes de carvões, com um rendimento médio de 1,1% para os carvões MVs e na faixa de 2,4 a 3,1% para os carvões AVs. Como o carbono secundário é produzido a partir das reações em fase gás do alcatrão primário liberado durante a coqueificação, é esperado que carvões com maior teor de matéria volátil proporcionem maiores formações de coque secundário.

A deposição de carbono nos fornos de coqueificação leva a complicações como redução da vida útil devido ao aumento da força necessária para desenformamento e perda de produtividade devido às operações de limpeza [8]. O carbono arrastado para o alcatrão contribui para o aumento do teor de materiais insolúveis em quinolina (MIQ), um parâmetro de qualidade importante que reflete as aplicações potenciais do alcatrão e do piche [9].

Sabe-se que a geração de carbono pirolítico em fornos industriais é bastante impactada por parâmetros de processos, como umidade da carga, temperatura e tempo de residência dos vapores [10] e granulometria do carvão [11]. Neste estudo, mantidos constantes os parâmetros de operação, foi possível observar que os carvões AVs resultam em gerações de coque secundário até 3 vezes maiores quando comparados aos carvões MVs.

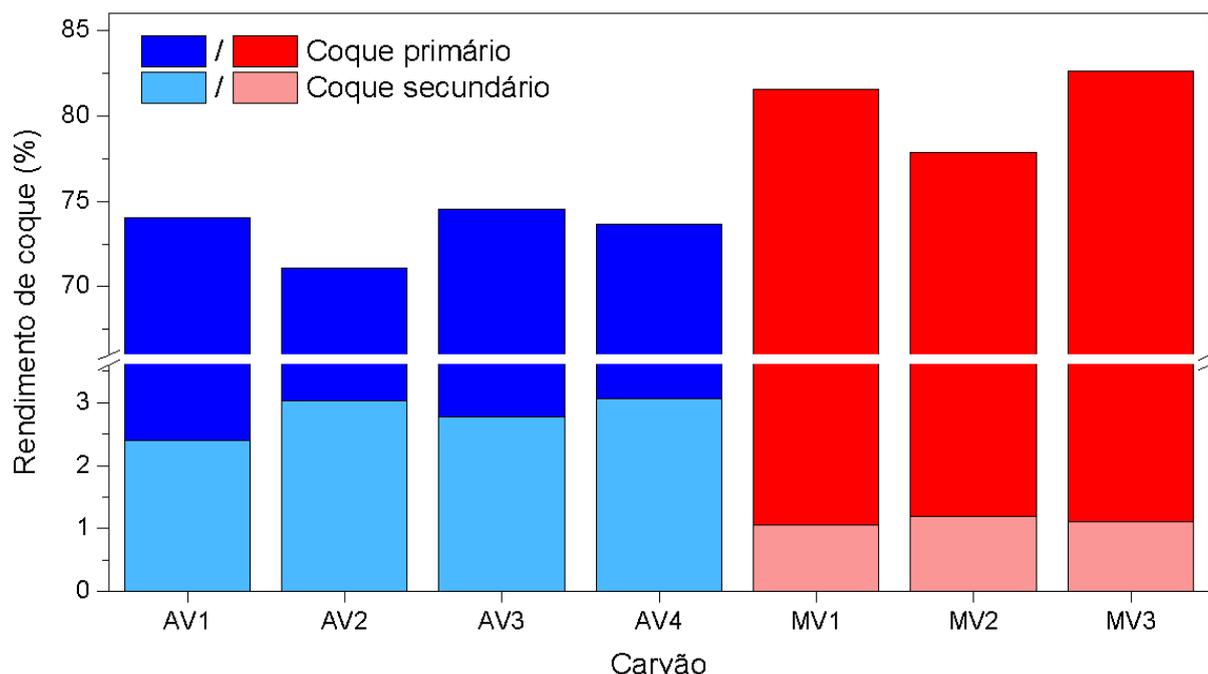


Figura 3. Rendimento de coque obtido para os diferentes carvões coqueificáveis

3.3 Rendimento de Alcatrão

O gráfico mostrado na Figura 4 mostra os rendimentos de alcatrão, em base isenta de cinzas, para os carvões avaliados. O gráfico revela que os carvões AVs proporcionam aproximadamente o dobro do rendimento de alcatrão em comparação aos carvões MVs, com valores de cerca de 5,7 e 2,8%, respectivamente. O carvão AV4 se destaca dos demais, com rendimento de alcatrão alcançando 6,9%, isto é, 20% superior aos demais carvões AVs.

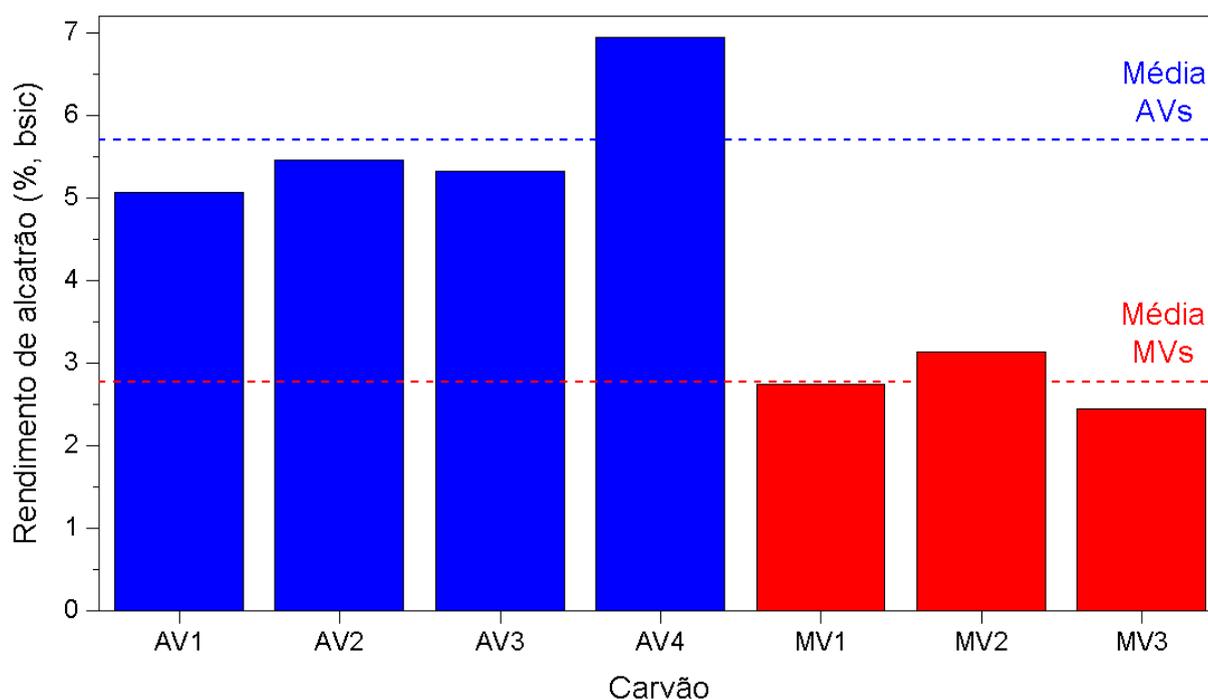


Figura 4. Rendimento de alcatrão obtido para os diferentes carvões coqueificáveis

Os valores médios mostram que cerca de 15% da matéria volátil dos carvões AVs são convertidos para alcatrão, sem levar em conta o carvão AV4 que apresenta a maior conversão (20%). A conversão da matéria volátil em alcatrão para os carvões MVs é significativamente menor, com valores de cerca de 11%. Essa diferença pode ser atribuída à maior quantidade de hidrogênio alifático nos carvões AVs, o que exerce uma forte influência sobre o rendimento de alcatrão [12].

3.4 Rendimento de Gás de Coqueria

A Figura 5a mostra que não há uma tendência clara no rendimento volumétrico de COG entre as classes de carvões. Os carvões AVs apresentam rendimentos na faixa de 368 a 384 Nm³/t, ao passo que os carvões MVs apresentam rendimentos na faixa de 372 a 375 Nm³/t. Por outro lado, a Figura 5b mostra que é possível diferenciá-los por meio do rendimento mássico. Os carvões apresentam rendimento mássico que varia de 12,8 a 17,9% em base livre de cinzas (11,5 a 16,7% considerando as cinzas), com maiores rendimentos para os carvões AVs.

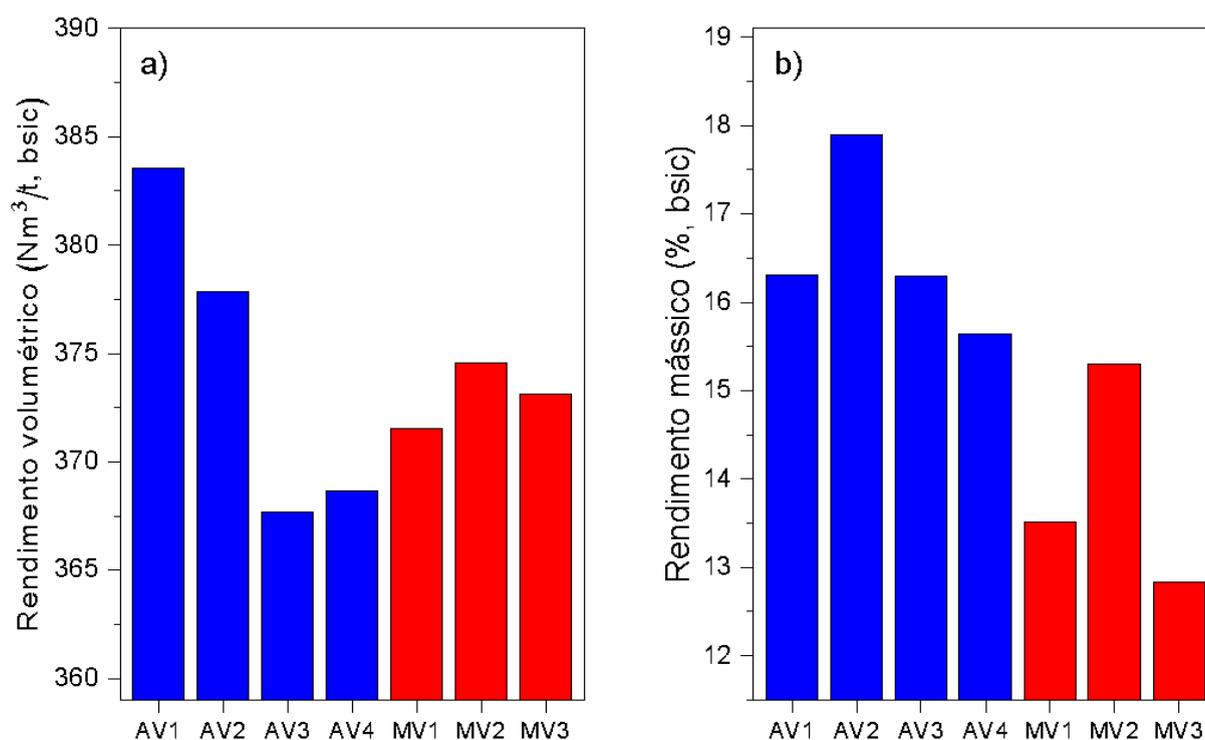


Figura 5. Rendimento de gás de coqueria obtido para os diferentes carvões coqueificáveis: a) rendimento volumétrico e b) rendimento mássico

A Figura 6 mostra a composição global dos gases produzidos. Apesar da similaridade entre as composições, observam-se algumas diferenças entre o COG gerado pelos carvões AVs e MVs. Os carvões MVs geram COGs com maiores concentrações de hidrogênio (60,7 – 67,5 %vol) quando comparados aos carvões AVs (53,4 – 59,3 %vol). Uma tendência inversa foi observada para o metano, com concentrações médias de 30,4 e 26,5 %vol para os COGs produzidos a partir de carvões AVs e MVs, respectivamente. Estas diferenças são importantes uma vez que estes dois gases compõem mais de 85 %vol do COG, e dessa forma, respondem em grande parte por suas propriedades.

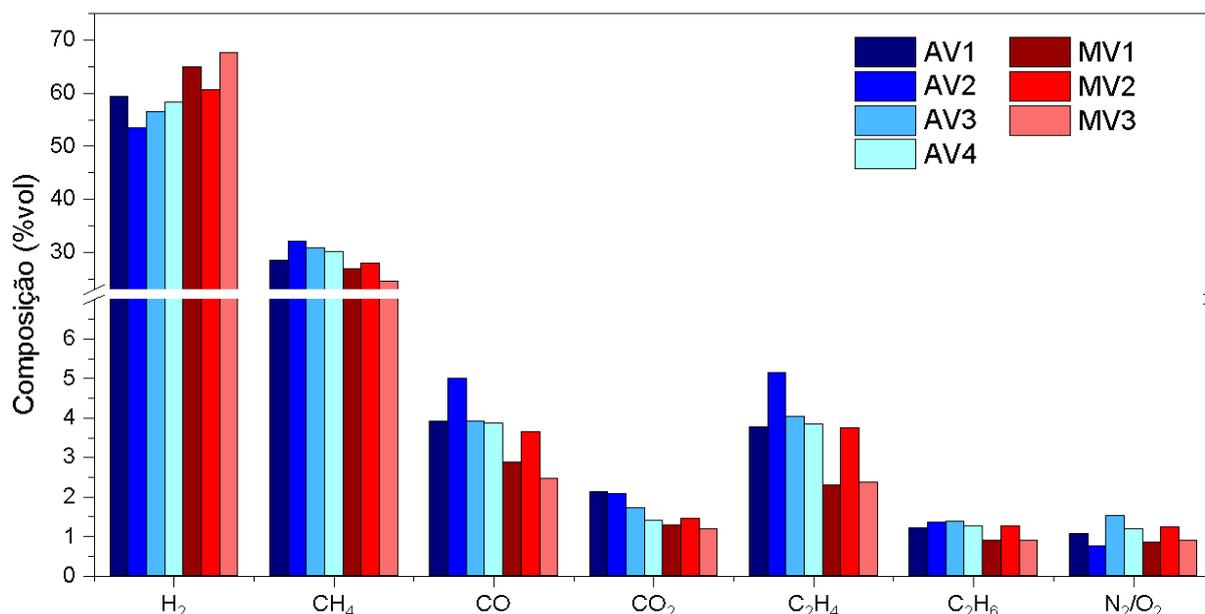


Figura 6. Composição do gás de coqueria obtido para os diferentes carvões coqueificáveis

Os demais hidrocarbonetos avaliados (eteno e etano) seguem a mesma tendência do metano, com maiores concentrações para o COG-AVs. As maiores concentrações dos óxidos de carbono para os COG-AVs estão relacionadas com os maiores teores de oxigênio destes carvões [13], conforme Tabela 2.

A análise de TGA, apresentada na Figura 2, demonstra que os carvões MVs resultam em um maior rendimento de semicoque (84 – 87%) em comparação aos carvões AVs (75 – 79%). Conseqüentemente, com uma maior quantidade de semicoque para os carvões MVs, há também uma maior liberação de hidrogênio durante a transformação do semicoque em coque.

As principais propriedades do COG estão apresentadas na Tabela 3, bem como valores médios para as classes de carvões estudadas. Observa-se que carvões AVs produzem COG com densidade e poder calorífico inferior (PCI) superiores aos carvões MVs. Estas características são explicadas pela composição dos gases. Embora todos gases contribuam para as propriedades, a razão entre os 2 gases majoritários (H₂/CH₄), responde pela maior parte do comportamento observado. Enquanto o metano contribui para um aumento na densidade e poder calorífico, o hidrogênio tem papel oposto. Desta forma, maiores densidades e PCI são obtidos para menores razões H₂/CH₄, como no caso do COG-AV2. Os carvões premium apresentaram os menores valores de PCI, cerca de 11% abaixo dos COG-AVs.

A partir dos dados de rendimento e PCI obtidos pode-se também calcular a energia disponível na forma de COG por tonelada de carvão enforado. Na coqueificação de carvões AVs são obtidos, em média, 7,8 GJ/t_{carvão,bsic} ao passo que carvões MVs resultam em menor geração específica de energia na forma de gás combustível, próximo a 7,1 GJ/t_{carvão,bsic}.

Tabela 3. Faixa de propriedades do gás de coqueria de carvões AVs e MVs

Carvões	Razões molares H ₂ /CH ₄	Densidade (kg/Nm ³)	PCI (kcal/Nm ³)
AVs	1,7 – 2,1	0,42 – 0,47	4808 – 5222

MVs	2,2 – 2,7	0,34 – 0,41	4396 – 4789
-----	-----------	-------------	-------------

4 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou uma avaliação da distribuição dos produtos majoritários da coqueificação individual de sete carvões coqueificáveis. A quantificação precisa da maior geração de alcatrão pelos carvões AVs (5,1 – 6,9%), em comparação com os MVs (2,4 – 3,1%), foi alcançada. Além disso, observou-se que os carvões AVs apresentaram rendimentos de gás de coqueria significativamente maiores, superando, em média, em 20% os rendimentos obtidos pelos carvões MVs.

A análise da composição do gás de coqueria permitiu a diferenciação entre o gás gerado pelos carvões AVs e MVs. Como consequência, a investigação revelou que os carvões AVs produzem um gás de coqueria de maior densidade (0,42 – 0,47 kg/Nm³) e maior poder calorífico (4808 – 5222 kcal/Nm³) quando comparados aos carvões MVs (ρ : 0,34 – 0,41 kg/Nm³; PCI: 4396 – 4789 kcal/Nm³). Desta forma, o equipamento desenvolvido torna-se uma ferramenta valiosa para a avaliação experimental do rendimento e qualidade dos produtos dos carvões prospectados para uso em coqueria.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro (141151/2019-6; 406275/2021-1), a Gerdau Ouro Branco pelo apoio técnico e financeiro e a empresa Sanchis Fornos Industriais pelo suporte no desenvolvimento do reator.

REFERÊNCIAS

- 1 Chen Y, Wang S, Xiong J, Wu G, Gao J, Wu Y, et al. Identifying facile material descriptors for charpy impact toughness in low-alloy steel via machine learning. *Journal of Materials Science & Technology*. 2023;132:213-222.
- 2 Lu Y, Yang H, Karasev AV, Wang C, Jönsson PG. Applications of hydrochar and charcoal in the iron and steelmaking industry - Part 1: Characterization of carbonaceous materials. *Sustainability*. 2022;14(15):9488.
- 3 IEA. 2024 [22 mai. 2024]; Available from: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/production-of-crude-steel-by-route-in-the-net-zero-scenario-2018-2030>.
- 4 Huizhong D, Xiuqing Y. Analysis on energy comprehensive utilization of iron & steel industry. *Physics Procedia*. 2012;24:700-704.
- 5 Díez MA, Garcia R. Coal Tar: A By-Product in Cokemaking and an Essential Raw Material in Carbochemistry. In: Isabel Suarez-Ruiz FR, Maria Antonia Diez, editor. *New Trends in Coal Conversion*. Duxford: Woodhead Publishing; 2019. p. 439-487.
- 6 Manera C, Dornelles T, Silva GLRd, Flores BD, Osório E, Godinho M, et al. Projeto e validação de um aparato laboratorial para avaliação dos rendimentos e qualidade dos produtos da coqueificação. 2023. São Paulo: ABM Week 7ª edição.
- 7 Flores BD. Estudo do comportamento termoplástico do carvão da camada Barro Branco (Santa Catarina - Brasil) e sua influência no processo de coqueificação [Tese]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2018.
- 8 Zymła V, Honnart F. Coke oven carbon deposits growth and their burning off. *ISIJ International*. 2007;47(10):1422-1431.

- 9 Pasternak AA, Kleshnya GG, Lavrova OY, Kovalev ET, Bannikov LP. Quality of coal tar in coke production. *Coke and Chemistry*. 2013;56(11):423-427.
- 10 Krebs V, Marêché JF, Furdin G, Dumay D. Contribution to the study of carbon deposition in coke ovens. *Fuel*. 1994;73(12):1904-1910.
- 11 Krasulin NA, Cherkasova TG, Solodov VS, Klimchuk VA, Subbotin SP. Formation of pyrocarbon in the laboratory coking of coal. *Coke and Chemistry*. 2023;66(6):295-300.
- 12 Shi Q, Li C, Wang S, Ji R, Xue W, Mi Y, et al. Variation of molecular structures affecting tar yield: A comprehensive analysis on coal ranks and depositional environments. *Fuel*. 2023;335:127050.