

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE BIORREDUTOR NA MISTURA DE CARVÕES MINERAIS NA QUALIDADE DO COQUE METALÚRGICO

Guilherme LIZIERO¹; Alfredo CARLOS²; Antônio MARLON³; Paulo DORNELAS⁴; Natália DIAS⁵; Victor MOREIRA⁶.

¹Gerdau, guilherme.silva@gerdau.com.br; ²Instituto Federal de Minas Gerais, quintas1794@gmail.com; ³Instituto Federal de Minas Gerais, antonio.marlon@ifmg.edu.br; ⁴Instituto Federal de Minas Gerais, paulohgrossi@hotmail.com; ⁵Instituto Federal de Minas Gerais, natata.brasil@yahoo.com.br; ⁶Instituto Federal de Minas Gerais, victorericmoreira@hotmail.com.

RESUMO

O carvão mineral é um combustível com vasta aplicação na indústria siderúrgica. Essa matéria prima é o principal insumo para a produção de coque metalúrgico, porém no Brasil é importada e representa grande parcela do custo do ferro-gusa. O desafio do setor está em produzir coque de baixo custo e elevada qualidade, atendendo as especificações do alto-forno. Tendo em vista este cenário de elevada competitividade no mercado siderúrgico, materiais alternativos vêm sendo testados como possíveis aditivos à mistura da Coqueria. A moínha de carvão vegetal, dita Biorredutor, é um resíduo das carvoarias que apresenta grande potencial devido ao elevado volume gerado no país. O Biorredutor apresenta teor muito baixo de enxofre se comparado ao carvão mineral e por ser uma biomassa oriunda de floresta plantada, tem grande impacto na redução de emissão de dióxido de carbono (CO₂). Foram realizados testes em escala piloto com até 10% de finos de Biorredutor. Os resultados das análises realizadas no coque mostraram a viabilidade técnica e comercial para utilização em até 2% na carga.

Palavras-chave: Carvão mineral. Coqueria. Coque metalúrgico. Biorredutor. Dióxido de carbono. Alto-Forno.

ABSTRACT

Coal is a fuel with wide application in the steel industry. This raw material is the main input for the production of metallurgical coke, but in Brazil it is imported and represents a large part of the cost of pig iron. The industry's challenge is to produce low-cost, high-quality coke, meeting blast furnace specifications. Given this scenario of high competitiveness in the steel market, alternative materials have been tested as possible additives to the Coking blend. The charcoal grinder, called Biorredutor, is a residue of charcoal which has great potential due to the high volume generated in the country. The Bioeductor presents a very low sulfur content when compared to coal and because it is a biomass from planted forest, it has a great impact on reducing the emission of carbon dioxide (CO₂). Pilot scale tests with up to 10% of Bioeductor fines were performed. The results of the analyzes performed on the coke showed the technical and commercial viability for use in up to 2% of the load.

Key-Words: Mineral Coal. Coke Plant. Metallurgical Coke. Biorredutor. Carbon Dioxide. Blast Furnace.

1 INTRODUÇÃO

A formulação de misturas para coqueificação consiste na definição dos carvões e de suas proporções a fim de atender às condições operacionais do processo de coqueificação e os requisitos de qualidade definidos pelos altos-fornos.

Os carvões coqueificáveis podem ser

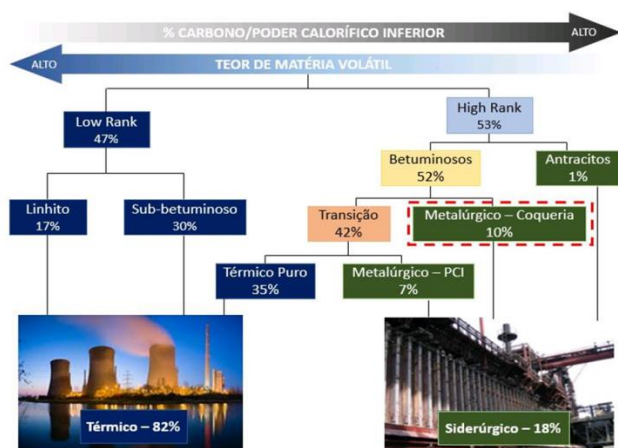
classificados, em relação ao coque deles derivado, em “hards, semi hards, soft e semi softs”. Carvões “hards” são aqueles que produzem um coque de alta resistência mecânica e alta resistência após a reação com o dióxido de carbono no processo de produção de gusa. Na outra extremidade, os carvões “soft e semi soft”, que geram coque de qualidade inferior e, a princípio, teriam preços

menores do que os “*hards*”, representando atualmente uma alternativa na fabricação de coque, porém é preciso analisar o impacto do demérito de qualidade no consumo de coque do alto-forno.

Embora não haja um equilíbrio geográfico na distribuição das reservas de carvão mineral pelo mundo, o mesmo pode ser encontrado em todos os continentes, porém segundo dados da BP Statistical Review of World Energy (2012), as reservas concentravam-se, principalmente, em cinco países: EUA (27,6%), Rússia (18,2%), China (13,3%), Austrália (8,9%) e Índia (7,0%).

Porém, de todo o carvão mineral com reservas conhecidas no mundo, apenas 18% pode ser utilizado nas indústrias siderúrgicas, sendo 10% com propriedades coqueificantes, destinados à produção de coque metalúrgico. A Figura 1 esquematiza esta estatística.

Figura 1 - Distribuição de carvão mineral no mundo (VALLADÃO et al, 2016).



A produção de coque no Brasil está inserida num cenário de expressivo declínio das margens de produtos siderúrgicos, onde a maioria das coquearias convencionais (foros verticais, *top charching*) estão em final da vida útil, o que torna ainda mais desafiador a utilização de carvões e materiais alternativos, sem poder coqueificante, que permitam reduzir o custo da mistura e mitiguem o impacto ambiental causado pelo processo de coqueificação.

Neste contexto, este trabalho visa avaliar a utilização de carvão vegetal na mistura de carvões minerais reduzindo a necessidade de utilização de carvões minerais importados na formação da mistura para fabricação de coque metalúrgico, mantendo a qualidade requerida pelo Alto Forno, além de desenvolver uma rota para minimizar a

emissão de CO₂ proveniente do processo de obtenção de ferro-gusa a coque, reduzindo seu impacto ambiental.

Segundo Camargos (2007), o carvão vegetal é um material muito friável, a movimentação mecânica deste material na sua produção nas carvoarias até a sua efetiva queima nos altos fornos inutiliza cerca de 25% deste combustível. Desta forma todo o material com granulometria inferior a 9 mm é descartado. O elevado volume desse material fino gerado têm grande potencial econômico e ambiental quando empregado nas misturas de carvões minerais para a produção de coque metalúrgico.

A utilização deste resíduo de carvão vegetal o qual chamamos neste trabalho de Biorredutor é uma importante alternativa ambiental para minimização de impactos ambientais, pois permite a substituição parcial de um combustível fóssil, no caso o carvão mineral na produção do coque metalúrgico.

O pesquisador, Medrado (2008) avaliou os impactos do Biorredutor na qualidade do coque metalúrgico e constatou que a adição de 2,0% do carvão vegetal na mistura de carvões minerais não afetou a qualidade do coque, ou seja, o tamanho médio, a resistência mecânica a frio e a reatividade permaneceram praticamente inalterados.

O autor conclui que houve redução do teor de enxofre e cinza em todas as misturas, com adição de biomassa, reflexo da significativa diferença de S e cinza entre as matérias-primas. Em todos os casos observou-se queda na resistência mecânica e elevação da reatividade do coque com a intensificação da participação de finos de Biorredutor na mistura atribuído ao caráter inerte e bastante poroso do aditivo.

De acordo Macphee et al.(2009), o uso de carvão vegetal para a produção de coque metalúrgico, pode ser utilizado como um agente de redução de custo para fabricação de ferro gusa, e que seria também uma estratégia para a redução das emissões de CO₂. Neste trabalho foram utilizadas várias misturas de carvão coqueificável com quantidades variadas de carvão vegetal. O objetivo era encontrar condições que permitiam a produção de coque industrial de qualidade aceitável com pelo menos 10% de carvão vegetal.

Macphee et al.(2009), concluiu que a introdução de carvão vegetal em uma faixa

granulométrica fina, abaixo de 0,250 mm, na mistura de carvão coqueificável produz coque de alta reatividade, enquanto a moínha de carvão vegetal com faixa granulométrica mais grosseira, entre 0,250 e 0,375mm, produz significativamente um coque de menor reatividade em relação ao coque produzido com a adição da moínha mais fina.

Segundo Ka Wing Ng et al (2011) o Biorredutor é uma das estratégias que poderiam reduzir os níveis de emissões de gases de efeito estufa (GEE) produzidos pelo processo de fabricação do aço, desta maneira criaram o nome de “Bio coque” para conferir o caráter sustentável da adição de carvão vegetal em uma mistura de carvão coqueificável. Como um dos grandes emissores de GEE, o mundo siderúrgico siderurgia está enfrentando um desafio global para reduzir o impacto ambiental em seus processos, a busca pelo uso de biomassa, tanto na Coqueria, como na injeção dos Altos-Fornos, deve ser uma tendência das usinas integradas a coque, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 - Aplicação de biomassa em alto-forno (KA WING NG et al., 2011).

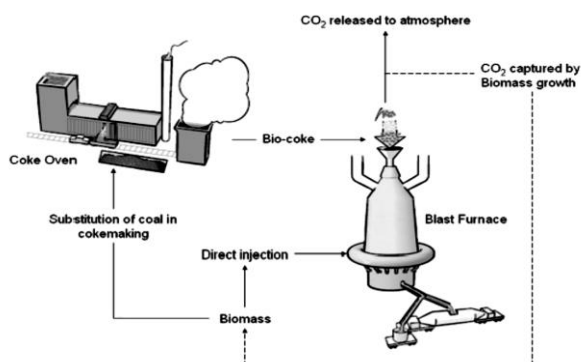


Tabela 1 - Caracterização físico-química metalúrgica da mistura base

Umidade (%)	Matéria Volátil (%)	Carbono Fixo (%)	Cinza (%)	Enxofre (%)	Fluidez [log (ddpm)]	Reativo (%)
8,96	21,71	67,00	9,62	0,34	1,43	69,27
Na2O (%)	K2O (%)	Al2O3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe2O3 (%)	SiO2 (%)
0,09	0,52	25,69	2,55	0,39	3,92	58,36

Fonte: Própria (2017).

A tabela 2 traz as principais características da moínha de Biorredutor.

Tabela 2 - Principais características da moínha de carvão vegetal

Cinza (%)	Matéria Volátil (%)	Enxofre (%)	Fluidez [log (ddpm)]	Reflectância
5,47	22,31	0,017	0	N.A

Fonte: Própria (2017).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foram feitas misturas de carvões com adição de Biorredutor buscando o desenvolvimento de um aditivo alternativo e inovador para fabricação de coque, podendo reduzir o custo da formação da mistura mantendo a qualidade do coque requerida pelo Alto Forno, além de contribuir com o meio ambiente por se tratar de uma biomassa.

Os experimentos, necessários à realização deste trabalho, foram realizados na Coqueria Piloto e no Laboratório de Matérias Primas da Gerdau – Usina Ouro Branco, e no Campus Ouro Branco do Instituto Federal de Minas Gerais em Ouro Branco - MG. A primeira etapa dos experimentos foi a coleta e preparação das matérias primas. O carvão mineral utilizado apresentava 85% das partículas abaixo de 2,83 mm e o Biorredutor encontrava-se em duas faixas granulométricas, a primeira 100% abaixo de 2,83 mm, dita fina (Br F) e a segunda 70% abaixo de 2,83 mm, dita grossa (Br G).

Quanto à mistura base que foi utilizado neste estudo, a Tabela 1 mostra a caracterização típica físico-química metalúrgica típica.

Destaca-se na Tabela 2 o baixo conteúdo de enxofre, além da ausência de poder coqueificante e baixa quantidade de cinza do Biorredutor. Na Tabela 3 temos a análise da química da cinza do Biorredutor.

Tabela 3 - Resultados da análise da química da cinza do carvão vegetal

Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
4,47	15,91	3,19	0,79	0,49	48,17	8,28

Fonte: Própria (2017).

Os enfiamentos foram realizados com uma carga total de 250 kg e densidade de carga de 650 kg/m³ com umidade de 8%. Foram 10 enfiamentos, sendo o primeiro sem a utilização de Biorredutor e os demais foram com 2, 5 e 10% de moinha de carvão vegetal. Para cada percentual de Biorredutor realizou-se dois enfiamentos, sendo um com moinha fina e o outro com a moinha grosseira. O forno utilizado é aquecido por resistências elétricas. Os testes foram realizados a uma temperatura de 1200°C e o tempo de coqueificação foi de 20h para cada experimento.

Terminado o período de coqueificação, foi feita extinção à úmido do coque, gerando uma massa de aproximadamente 80 kg para cada amostra. No Laboratório de Matérias Primas foram realizados os testes de CSR, CRI, DI, matéria volátil, cinza e enxofre. A Figura 3 mostra um resumo da metodologia utilizada.

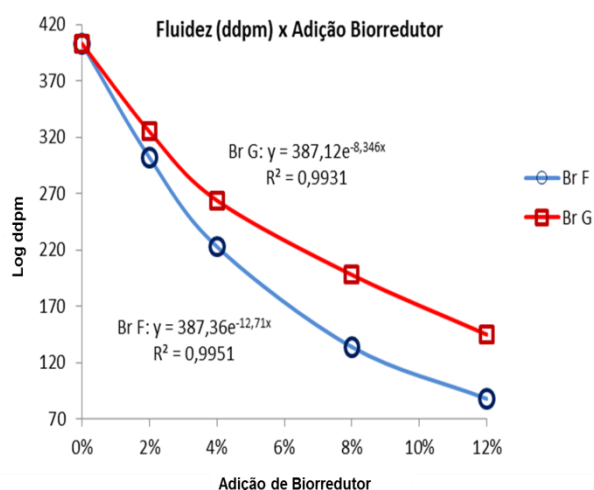
Figura 3 - Metodologia utilizada para os experimentos laboratoriais.



Fonte: Própria (2017).

plasticidade. A Figura 4 apresenta os valores de fluidez, em log (ddpm), das amostras de mistura contendo moinha de Biorredutor grossa (Br G), com 70% < 2,83 mm e fina (Br F), 100% < 2,83 mm.

Figura 4 - Impacto da adição do Biorredutor na fluidez da mistura de carvões.

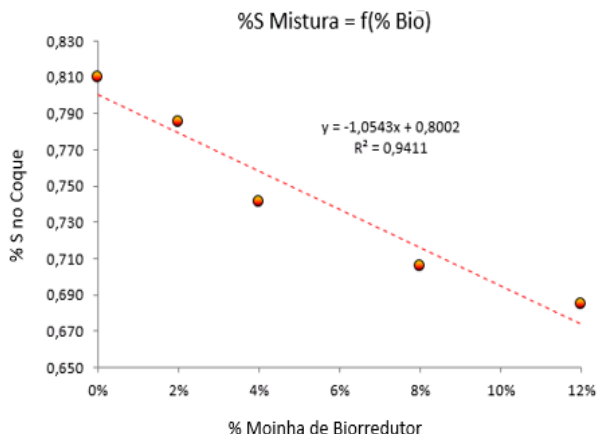


Quanto ao enxofre, coque com a adição de moinha de carvão vegetal apresenta percentuais muito inferiores ao aquele produzido utilizando somente mistura base de carvões minerais. É possível concluir que, em todos os níveis de adição do Biorredutor, houve queda no percentual de enxofre do coque obtido em relação ao produzido com a mistura base, resultado da reduzida concentração de S contido no Biorredutor (0,03%) contra 0,81% da mistura de carvões base. A Figura 5 mostra a variação do percentual de enxofre no coque em relação ao percentual de moinha de Biorredutor adicionado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste estudo pôde-se observar a influência da granulometria na taxa de queda do poder coqueificante para um mesmo nível de adição de moinha de Biorredutor. A moinha mais fina possui maior interação com a matriz, gerando mais pontos de "travamento" da massa, diminuindo a sua

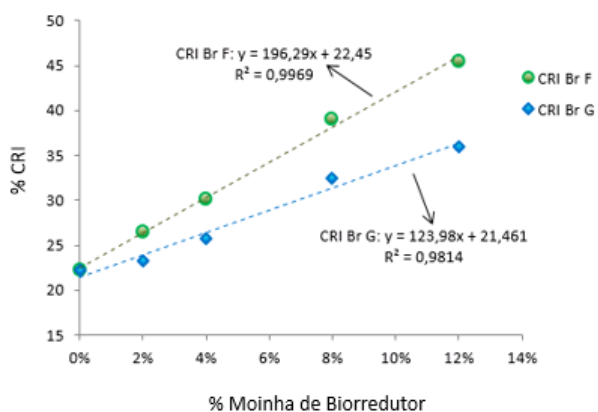
Figura 5 - Variação do percentual de S no coque com a adição de Moinha de Carvão Vegetal.



Do ponto de vista da cadeia do Redutor, a adição de S pode: i) abrir espaço para compra de materiais com tores mais elevados de S, os quais são geralmente, menos valorizados no mercado ou ii) implicar na redução do S do coque, aliviando a necessidade de D-S no AF e/ou reduzindo o consumo de agentes dessulfurantes na Aciaria. Em qualquer uma das vias, a adição de biomassa, do ponto do balanço de S, é bastante atrativa. De acordo com a regressão apresentada, tem-se uma redução de aproximadamente 0,01% de S do coque para cada 1% de adição de Biorredutor no mix.

A Figura 6 traz os impactos da inserção de Biorredutor sobre a reatividade do coque ao CO₂ (CRI).

Figura 6 - Reatividade do coque com a adição de Biorredutor.

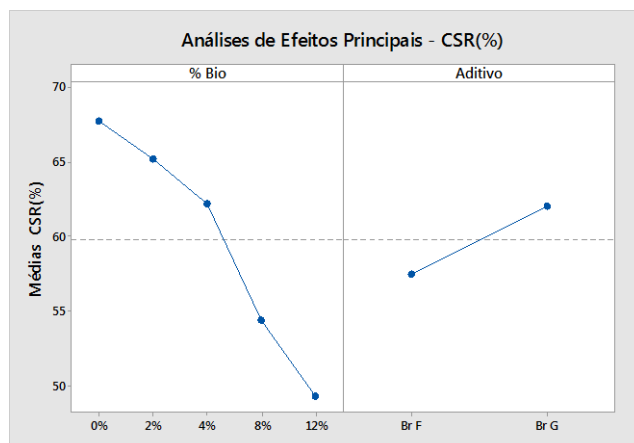


Pode-se notar que o aumento da concentração de biomassa Biorredutor na carga implica no acréscimo linear dos valores de CRI, porém com maior inclinação para o caso da moinha fina, confirmando os resultados obtidos por McPhee et al, 2009. O efeito deletério da adição de moinha fina é resultado da forte dependência da reatividade com a superfície específica da biomassa, dessa

forma o coque obtido utilizando Biorredutor fino apresentou reatividade sempre mais elevada do que o coque obtido com a moinha grossa, sendo ambos mais reativos do que o coque de mistura base de carvões minerais.

De modo geral, o incremento de biomassa provoca uma diminuição de CSR, sendo mais preponderante ao adicionar o Biorredutor mais fino, o que potencializa o efeito deletério deste material sobre a reatividade, e consequentemente sobre CSR. Através da Análise de Efeitos principais observada na Figura 7, observa-se a influência da granulometria da biomassa Biorredutor, nota-se que o Biorredutor grosso aporta um fator depressivo no CSR menor que o impacto da adição do mesmo percentual de Biorredutor fino, em linha com os resultados de reatividade do coque. As siglas (Br F) e (Br G), são respectivamente Biorredutor fino e Biorredutor grosso.

Figura 7 - Análise de Efeitos Principais - CSR.

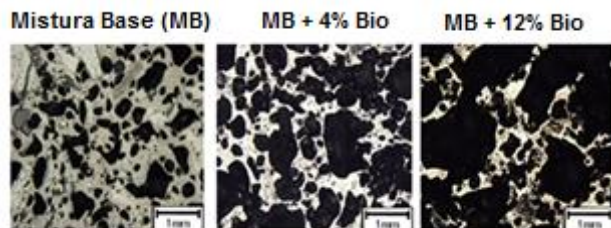


Em média, com a adição de 12%, observa-se uma queda de 25% no CSR e um aumento de 13,65% no CRI. Desta forma foi desenvolvida uma metodologia para medir a porosidade utilizando o microscópio ótico, contabilizou-se o percentual de poros na matriz do coque. A Figura 8 ilustra a porosidade nos percentuais de moinha de carvão vegetal estudados. Esta acentuada queda pode ser explicada pela expressiva diferença entre as quantidades de poros existentes nos coques com 12% de moinha de Biorredutor em relação à mistura base, sem biomassa (Tabela 4).

Tabela 4 - Resultados de porosidades dos coques analisados.

500 leituras		
	Poros	Matriz Carbonosa
MB	35,5%	64,5%
MB + 4% Bio	59,4%	40,6%
MB+12% Bio	78,0%	22,0%

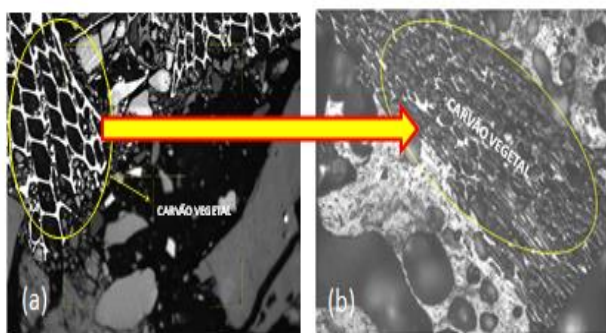
Figura 8 - Porosidade do coque para diferentes percentuais de Biorredutor.



Este aumento de porosidade está diretamente associado à elevada porosidade do carvão vegetal que contribui para a elevação da reatividade e consequentemente para a diminuição da resistência mecânica após a reação ao CO_2 . Após a coqueificação nota-se nitidamente a presença de estruturas celulares preservadas e alto percentual de vazios. A Figura 9 traz a presença do Biorredutor na mistura com carvão mineral e no coque.

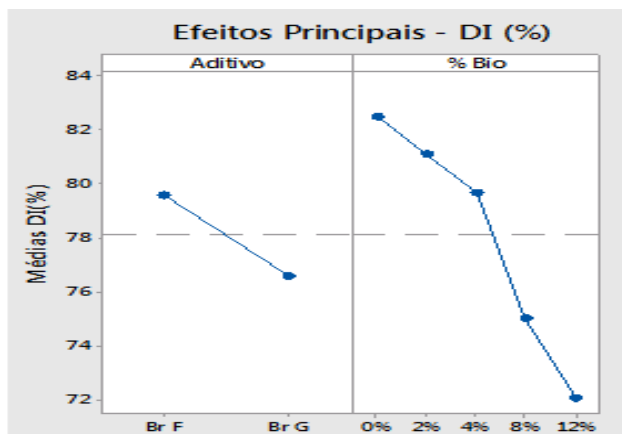
Figura 9 - (a) Presença do Biorredutor na mistura,

(b) Presença do Biorredutor no coque.



Em todas as amostras de coque analisadas observou-se demérito da resistência mecânica do coque ao adicionar biomassa. As análises de Efeitos Principais, Figura 10, permitem concluir que a moinha grossa agrava a queda de DI em relação ao Biorredutor fino para o mesmo nível de adição.

Figura 10 - Variação do DI com a adição de moinha de carvão vegetal.



Pode-se atribuir a queda de DI em função do aumento do conteúdo de inertes da mistura, diminuindo o poder coqueificante da mesma. Conforme Kubota et al, 2008, a maior participação de inertes acima de 1,5mm aumentam a concentração e propagação de trincas, depreciando a resistência mecânica do coque.

Observa-se um comportamento antagônico da moinha de biorredutor sobre CSR e DI do coque – o Biorredutor grosso com menor superfície específica preserva a reatividade/CSR, porém aumenta a concentração de tensão na sua interface com a massa de carvão coqueificável, denegando fortemente a resistência mecânica a frio, DI.

4 CONCLUSÕES

O melhor cenário de utilização da moinha de Biorredutor é a introdução de 2% de Biorredutor grosso, implicando na redução nos conteúdos de cinza e S, porém com demérito em DI, e impacto discreto sobre a reatividade/CSR do coque.

Do ponto de vista econômico, a incorporação desta biomassa é bastante positiva, principalmente quando existe disponibilidade de grandes volumes de moinha de carvão vegetal no mercado próximo à usina (em um raio de 200 km), assim com uma logística rodoviária simplificada é possível administrar estoques reduzidos na usina, alinhados com os consumos de no máximo 7 dias. Destaca-se ainda a diminuição da dependência de carvão mineral importado e a evasão de divisas, privilegiando uma matéria-prima nacional renovável. O balanço ambiental é extremamente positivo, ao contrário do processo tradicional utilizando carvão mineral, contribuindo assim para o futuro promissor da siderurgia mundial.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Minas Gerais – IFMG, Campus Ouro Branco, pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa em suas dependências e à GERDAU - Ouro Branco pela parceria e apoio técnico na análise dos produtos gerados nas pesquisas.

6 REFERÊNCIAS

- BP. **Statistical Review of World Energy**, 2012. Disponível em:< http://www.bp.com/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf>. Acesso em: 10/08/2014.
- VALLADÃO et al.; **Workshop Desafios Comerciais Cadeia Carvão Metalúrgico**, Gerdau Ouro Branco. Outubro, 2016.
- CAMARGOS, R. B.; **Redução do teor de cinzas dos finos de carvão vegetal por concentração gravítica a seco**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2007.
- MEDRADO, A.S.; ANGELO, M. B.; BOTELHO S. M.; MAGALHÃES, P. S.; ANDRADE, J. C. J.. **Estudo da utilização da Biomassa em Substituição Parcial ao Carvão Mineral na Fabricação do Coque na Coqueria da CSN**. Setembro de 2008.
- MACPHEE J.A.; GRANSDEN J.F.; GIROUX L.; PRICE J.T. **Possible CO2 Mitigation Via Addition of Charcoal to Coking Coal Blends**. Janeiro de 2009.
- K.W. Ng; MACPHEE J.A.; GIROUX L.; TODOSCHUK T. **Reactivity of Bio-Coke with CO2**. Abril de 2011.
- K.W. Ng; MACPHEE J.A.; GIROUX L.. **Biofuel Ironmaking Strategy from Biofuel Ironmaking Strategy From a Canadian Perspective: Term Potential and Long-Term Outlook**. 2011.
- KUBOTA e NOMURA, **Effects of Coal Inertinite Size on Coke Strength, Process Technology Center(Nippon Steel Corp)**, 2008.