

Energia para Metalurgia

Combustíveis e Redutores

Energia para Metalurgia

Principal fonte energética: Carbono

Carvão mineral e carvão vegetal



Portanto, carbono é redutor, usado para reagir com o oxigênio do minério de ferro

Carbono é combustível, usado para gerar energia reagindo com oxigênio do ar

CO₂

Indústria siderúrgica mundial

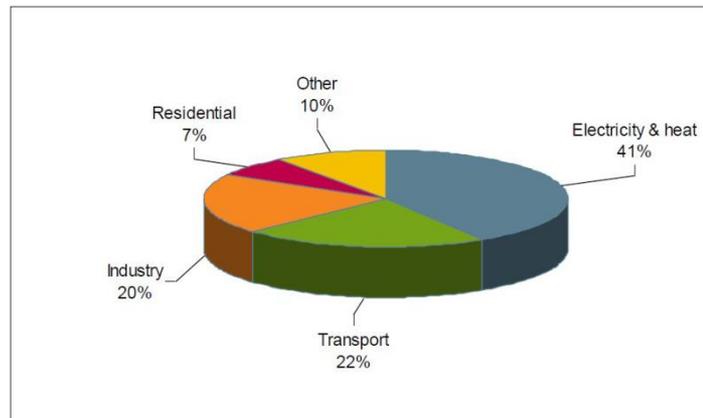
grande emissora de dióxido de carbono, sub-produto intrínseco ao processo siderúrgico.

World Steel Association

6,5% das emissões totais de CO₂ tem origem na siderurgia

CO₂ emissions by sector

- Percentage of iron & steel in global CO₂ emissions is app 6.5%



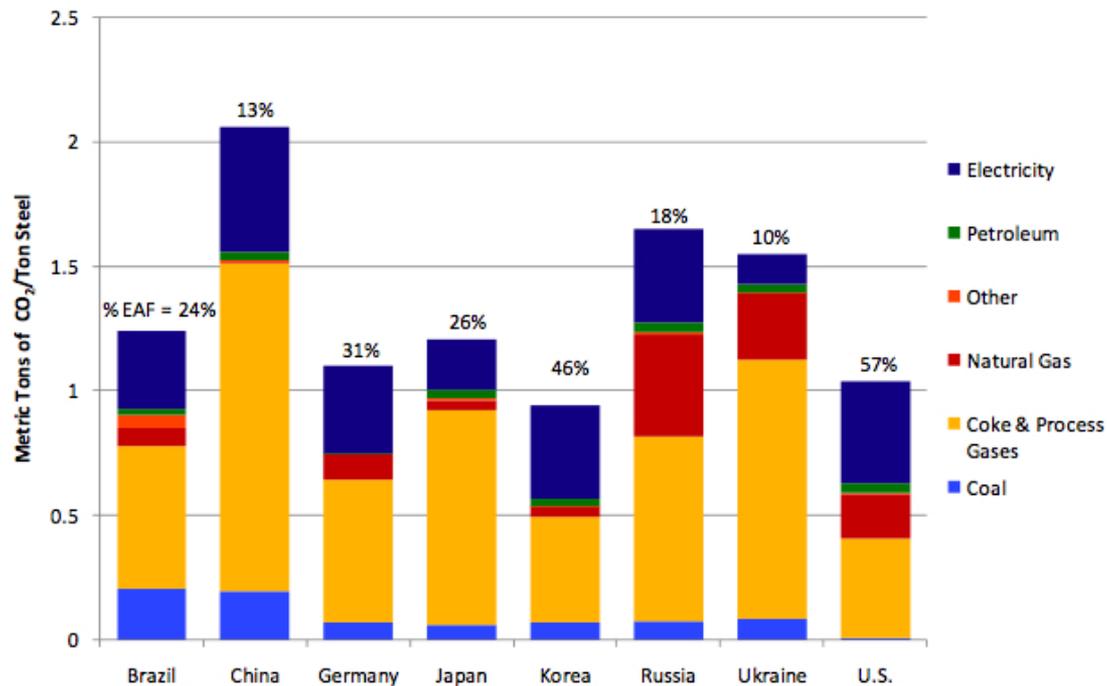
Source: IEA 2010 CO₂ emissions from fuel combustion

worldsteel

Geração de CO₂ por tonelada de aço

- Agencia Internacional de Energia: valores acima dos indicados pelo IPCC

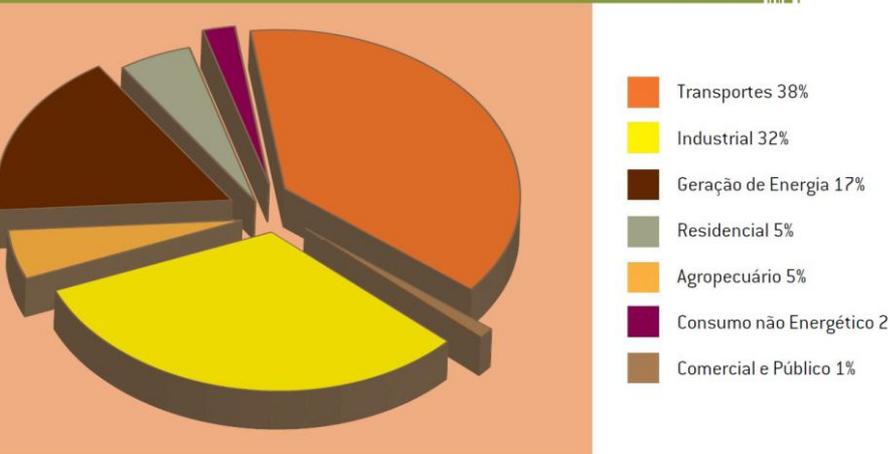
Figure 2.5. Carbon Dioxide (CO₂) Intensity Comparisons of Major Global Steel Producers and Percentage of Electric Arc Furnace (EAF) Production, 2006



Source: Data derived from International Energy Agency, *CO₂ Emissions from Fuel Combustion Database 2009 Edition* (Paris, France: International Energy Agency, 2009).

Geração de CO₂ por processos metalúrgicos no Brasil

Gráfico 1 - Participação das Emissões de CO₂ a parte do Uso da Energia por Setor (2005)



ECONOMIA e ENERGIA, 2007

Setor industrial: 32% da emissão de CO₂

Metalurgia: 59,1% da emissão de CO₂ do setor industrial

Tabela 7 - Estimativa das emissões de CO₂ em 2007 (em mil tCO₂)

| | Gás Natural | Carvão Mineral e Derivados | Lenha | Derivados Petroléo | Carvão Vegetal | Total | Participação [%] |
|-------------------------|-------------|----------------------------|----------|--------------------|----------------|-----------|------------------|
| Total Industria | 17.939,9 | 47.714,2 | 11.590,0 | 36.759,0 | 12.815,7 | 126.818,8 | 100,0 |
| Cimento | 39,8 | 534,8 | - | 7.119,8 | 504,8 | 8.179,1 | 6,4 |
| Ferro e Aço | 2.738,7 | 41.233,0 | - | 2.375,2 | 10.857,1 | 57.204,0 | 45,1 |
| Ferro-ligas | 4,7 | 448,7 | 197,8 | 619,9 | 1.400,8 | 2.671,7 | 2,1 |
| Mineração / Pelotização | 633,8 | 2.898,4 | - | 3.469,7 | - | 7.001,9 | 5,5 |
| Não-ferrosos | 1.246,5 | 1.149,3 | - | 5.587,4 | 20,5 | 8.103,7 | 6,4 |
| Química | 5.137,7 | 216,9 | 20,4 | 9.255,4 | 7,7 | 14.658,1 | 11,6 |
| Alimentos e Bebidas | 1.293,3 | 163,1 | 3.804,5 | 1.703,6 | - | 6,964,5 | 5,5 |
| Têxtil | 764,8 | - | 38,4 | 377,6 | - | 1.180,7 | 0,9 |
| Papel e celulose | 1.321,4 | 330,2 | - | 1.662,4 | - | 3.314,0 | 2,6 |
| Cerâmica | 2.235,8 | 170,9 | 6.026,4 | 1.767,6 | - | 10.200,7 | 8,0 |
| Outras indústrias | 2.523,5 | 368,9 | 1.502,6 | 2.720,4 | 25,0 | 7.340,4 | 5,8 |
| Participação [%] | 14,3 | 37,6 | 9,1 | 29,0 | 10,1 | 100,0 | |

OBS: No caso de lenha e de carvão vegetal não indicadas somente as emissões referentes à queima direta das parcelas resultantes de desmatamentos

Portanto, **emissões brasileiras por processos metalúrgicos: 19% das emissões totais** brasileiras em relação a geração devida ao uso de fontes energéticas (exclue-se desmatamento).

- **Combustíveis e redutores** usados em metalurgia são as matérias primas responsáveis pelo fornecimento de energia, e pela redução dos minérios oxidados a metal
- A origem destas matéria primas é matéria orgânica, e são portanto formados basicamente por carbono e hidrogênio, podendo conter ainda oxigênio, nitrogênio, enxôfre e substâncias inorgânicas.

COMBUSTÍVEIS E REDUTORES

SÓLIDOS

NATURAIS
carvão fóssil
biomassa
madeira

ARTIFICIAIS
carvão vegetal
coque
coque de petróleo

LÍQUIDOS

petróleo

óleos em geral
metanol
etanol

GASOSOS

gás natural

gás de coqueria
gás de alto-forno
gases manufacturados

Gás natural

Formado basicamente por metano, CH_4 , com pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos

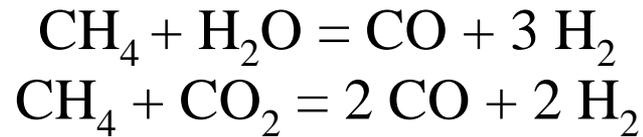
Excelente combustível, menos poluente dos combustíveis fósseis

Para ser usado como redutor

- necessário reformar o CH_4 a $\text{CO} + \text{H}_2$
- distribuição geográfica desigual; gasodutos; preço - muitas aplicações mais nobres
- é o que causa menos problemas ambientais

Reforma de gás natural

Reforma: transforma o metano em mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) por reação com vapor d'água e dióxido de carbono



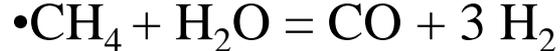
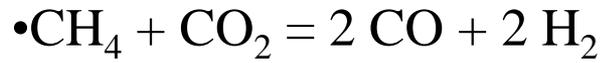
Temperatura 1000°C

Catalisadores de níquel

Importante ter enxofre baixo

Reforma de gás natural

• gás natural reage com CO_2 e H_2O através das reações:

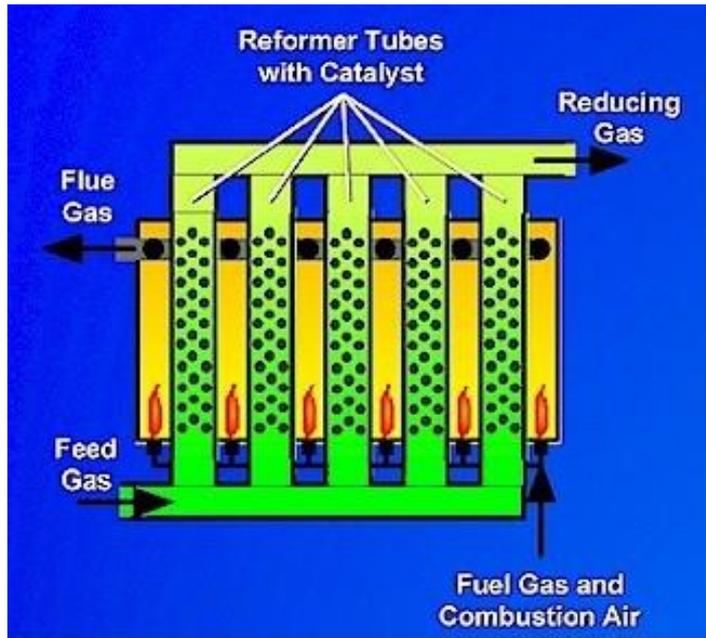


• reações endotérmicas (favorecidas a altas temperaturas)

• realizadas entre 950°C e 1000°C com catalisadores de níquel

• Em redução direta, os produtos da redução contêm CO_2 e H_2O , podem ser recirculados e usados nas reações de reforma.

• proporção entre CO e H_2 no gás reformado é controlada pela proporção de CO_2 e H_2O no gás reagente, limitada por :



Carvão vegetal

Obtido por carbonização (distilação) de madeira

Madeira seca contem aprox. 50% C, 6-8% H e 44-46% Oxigenio. Aquecimento desprende compostos voláteis destes elementos, enriquecendo em C.

Características principais:

- baixa densidade
- alta reatividade
- qualidade variável (teor de cinzas, resistência, teor de matéria volátil)
- sem enxofre
- cinza básica ($\% \text{CaO} > \% \text{SiO}_2$)
- problemas ambientais/sociais



Silvicultura Votorantim





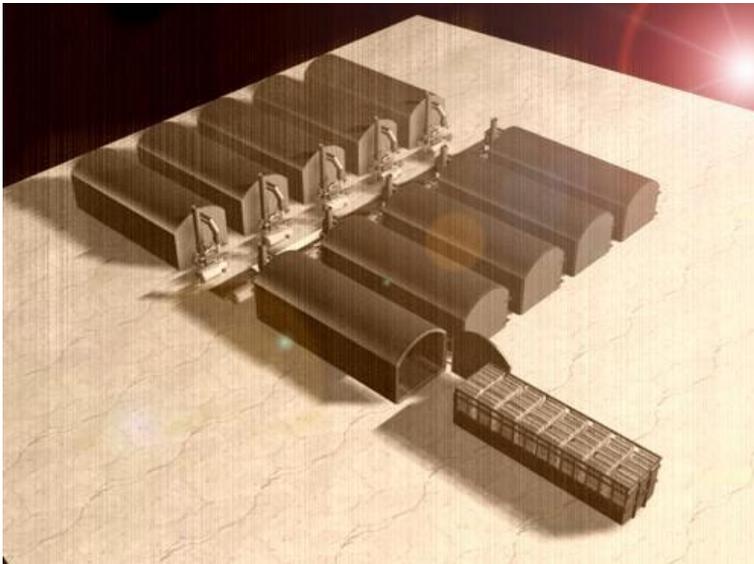
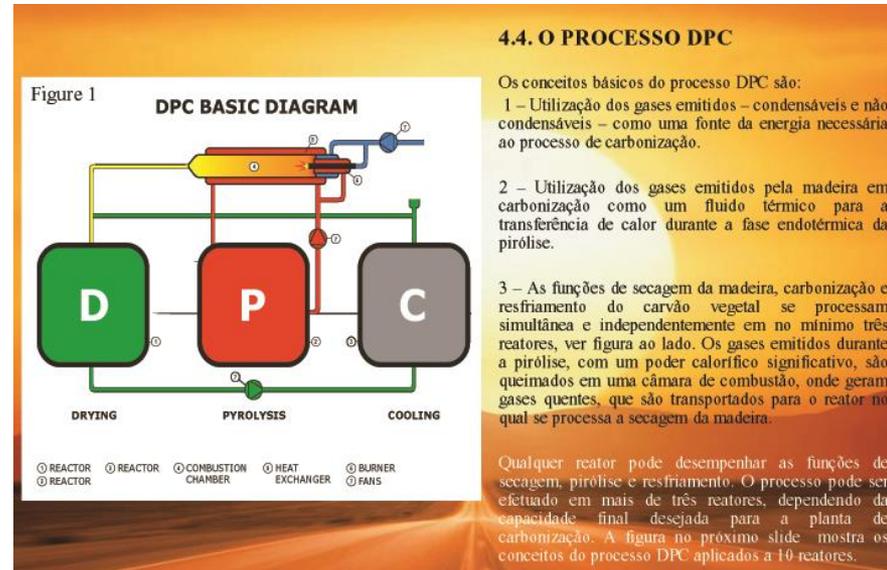
Carbonização Votorantim



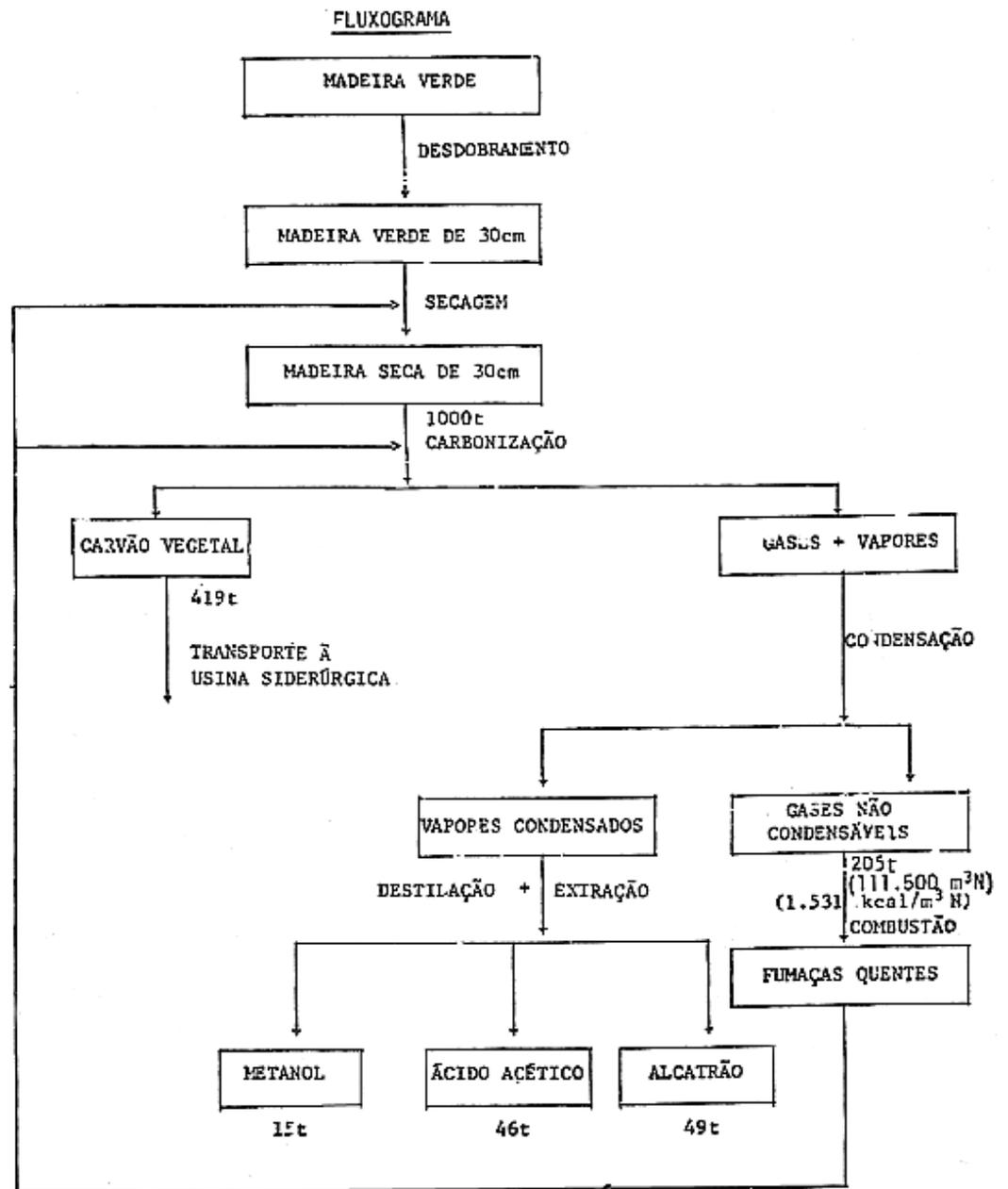
Carbonização ArcelorMittal



Carbonização mais eficiente: processo DPC



Produtos e sub-produtos da carbonização da madeira



Coque

Obtido por destilação de carvão fóssil

- alta densidade
- baixa reatividade
- qualidade estável
- boa resistência
- baixo teor de voláteis
 - até 1 % de S
 - cinza ácida
- necessita carvão fóssil coqueificável (importado, mercado oscilante)
- problemas ambientais

Análise elementar

Fornece a composição química do combustível/redutor em termos dos elementos constituintes, isto é, a porcentagem de carbono, hidrogênio, etc. Para gases, a análise deve fornecer a composição em termos das espécies gasosas presentes (p. ex. , CO, H₂, N₂, etc)

Relação atômica hidrogênio/carbono

É a relação entre o número de mols de hidrogênio e carbono no material.

Tem-se que

para carvões, $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} < 1$

para óleos, $2 < n_{\text{H}}/n_{\text{C}} < 3$

para gás natural (metano), $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = 4$

Análise Imediata

Carvão fóssil ou vegetal >> macromoléculas orgânicas, massa molecular alta. Contêm matéria inorgânica, (óxidos de Si, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, etc) e silicatos, e umidade.

Quando aquecido, libera *umidade*, e a altas temperaturas as macromoléculas craqueam e são liberadas na forma de *voláteis*, causando o enriquecimento em carbono.

O resíduo da queima é constituído pelos inorgânicos presentes (a *cinza*)

Carbono fixo é aquele que não é eliminado no aquecimento na ausência de ar. Calcula-se por diferença, subtraindo da massa inicial a umidade, os voláteis e a cinza.

Carbono fixo, matéria volátil, cinzas e umidade constituem a *análise imediata*.

Análise imediata de carvões e coques

Carbono fixo

Matéria volátil

Cinzas

Umidade

Matéria volátil: hidrocarbonetos e outros gases eliminados na destilação

Cinzas: resíduo após queima, formado por óxidos e silicatos

Umidade: eliminada no aquecimento

Carbono fixo: Massa inicial menos umidade, matéria volátil e cinzas

Poder calorífico

Calor de combustão gerado pela queima de quantidade determinada do combustível.

Poder calorífico superior (PCS) é determinado em calorímetros; poder calorífico inferior (PCI) é o máximo calor que se pode aproveitar no processo industrial (desconta-se calor de condensação da água)

Para combustíveis sólidos e líquidos, vale a fórmula de Dulong:

$$\text{PCI} = 338 C + 1423 (H - O/8) + 92 S - 24,4 (9H + M) \quad [\text{kJ/kg}]$$

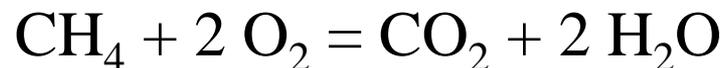
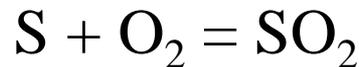
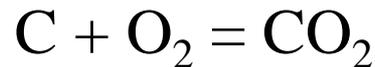
C, H, O, S, e M: porcentagem em peso de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e umidade no combustível. Eliminando-se o último termo, obtém-se o PCS.

Combustíveis gasosos, PCI pode ser calculado por uma soma ponderada dos calores de reação com o oxigênio das diversas espécies gasosas presentes.

Temperatura teórica de chama

Máxima temperatura que pode ser atingida pelos produtos de combustão quando todo o calor gerado na queima e todo calor sensível dos reagentes é usado para aquecer estes produtos

Principais reações de combustão



Temperatura teórica de chama

calor gerado +
calor sensível do ar +
calor sensível do combustível =
quantidade de produtos de combustão x
calor específico dos produtos x
diferença de temperatura

$$Q = \int_{T_0}^{T_{TC}} \sum_i (n_i C_{p_i}) dT$$

$$Q = nC_p(T_{TC} - T_0)$$

Os carvões

| Estágio | Umidade | Carbono (d. a. f.) | Hidrogênio (d. a. f.) | Oxigênio (d. a. f.) | Matérias Voláteis (d. a. f.) |
|-----------------|---------|-----------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Madeira | 20 | 50 | 6 | 42,5 | 75 |
| Turfa | 90 | 60 | 5,5 | 32,3 | 65 |
| Carvão Marron | 60 a 40 | 60 a 70 | 5 | >25 | >50 |
| Linhita | 40 a 20 | 65 a 75 | 5 | 16 a 25 | 40 a 50 |
| Sub-betuminoso | 20 a 10 | 75 a 80 | 4.5 a 5.5 | 12 a 21 | 40 a 45 |
| Betuminoso | 10 | 75 a 90 | 4.5 a 5.5 | 5 a 20 | 18 a 40 |
| Semi-betuminoso | ∠ 5 | 90 a 92 | 4.0 a 4.5 | 4 a 5 | 5 a 20 |
| Antracito | ∠ 5 | 92 a 94 | 3.0 a 4.0 | 3 a 4 | 15 |

Pátio de Carvão



Carvão Brasileiro:

Alto teor de cinza

Alto teor de enxofre

Alto teor de álcalis

Alto custo de extração

Baixo rendimento em carvão

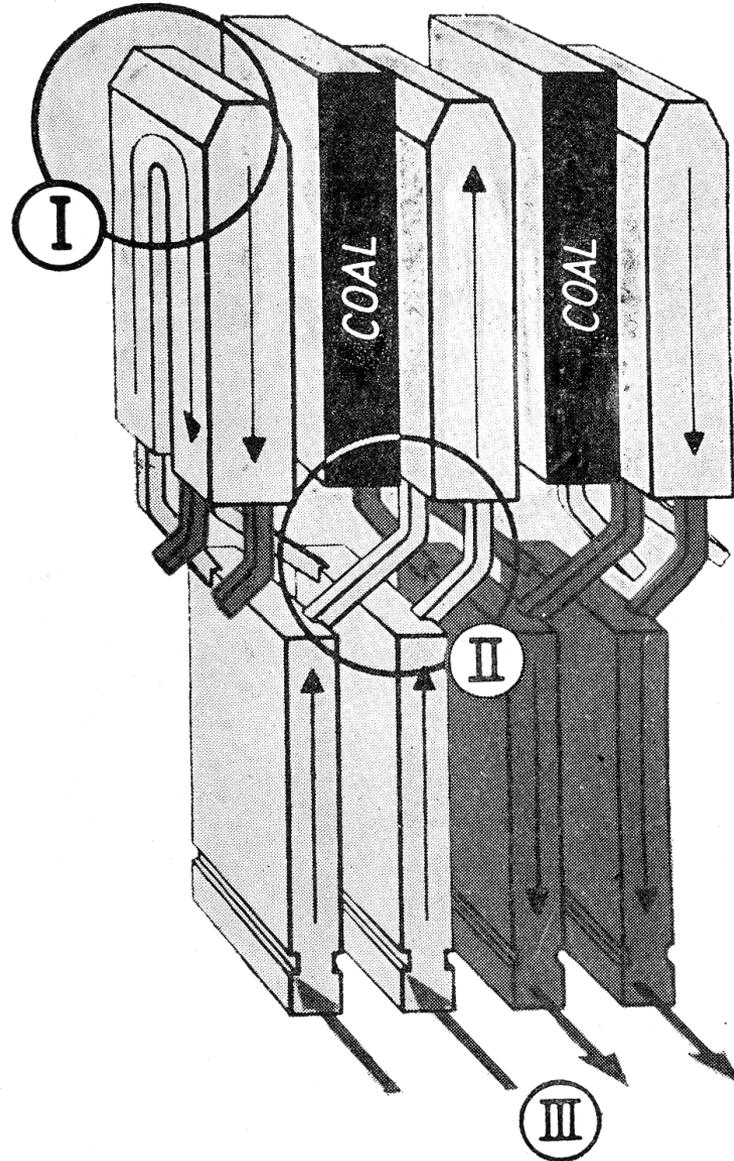
IMPORTAÇÃO :

**USA, CANADÁ, AUSTRÁLIA, AFRICA DO SUL,
CHINA, VENEZUELA**

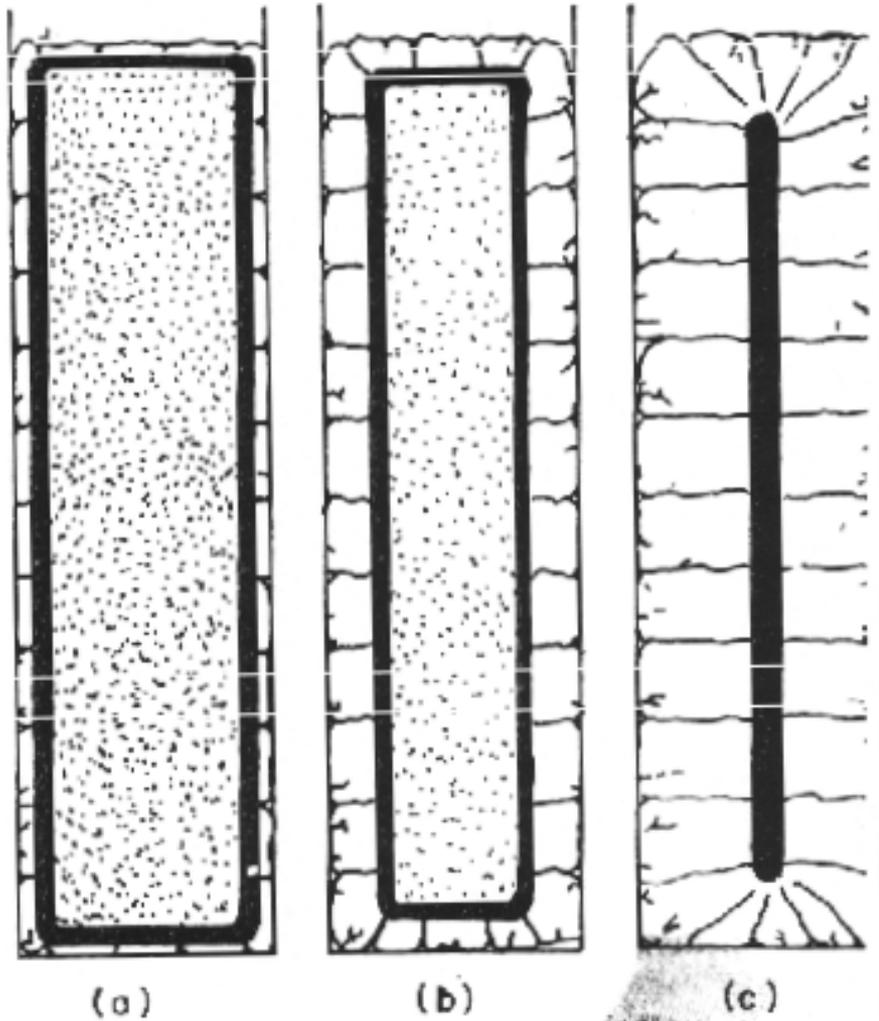
Coqueificação

- Destilação de carvões fósseis coqueificáveis, isto é, que ficam fluidos no aquecimento e ressolidificam após eliminação de voláteis
- Aquecimento na ausência de ar acima de 1000°C
- Eliminação de matéria volátil, aumento do carbono fixo, aumento de resistência mecânica

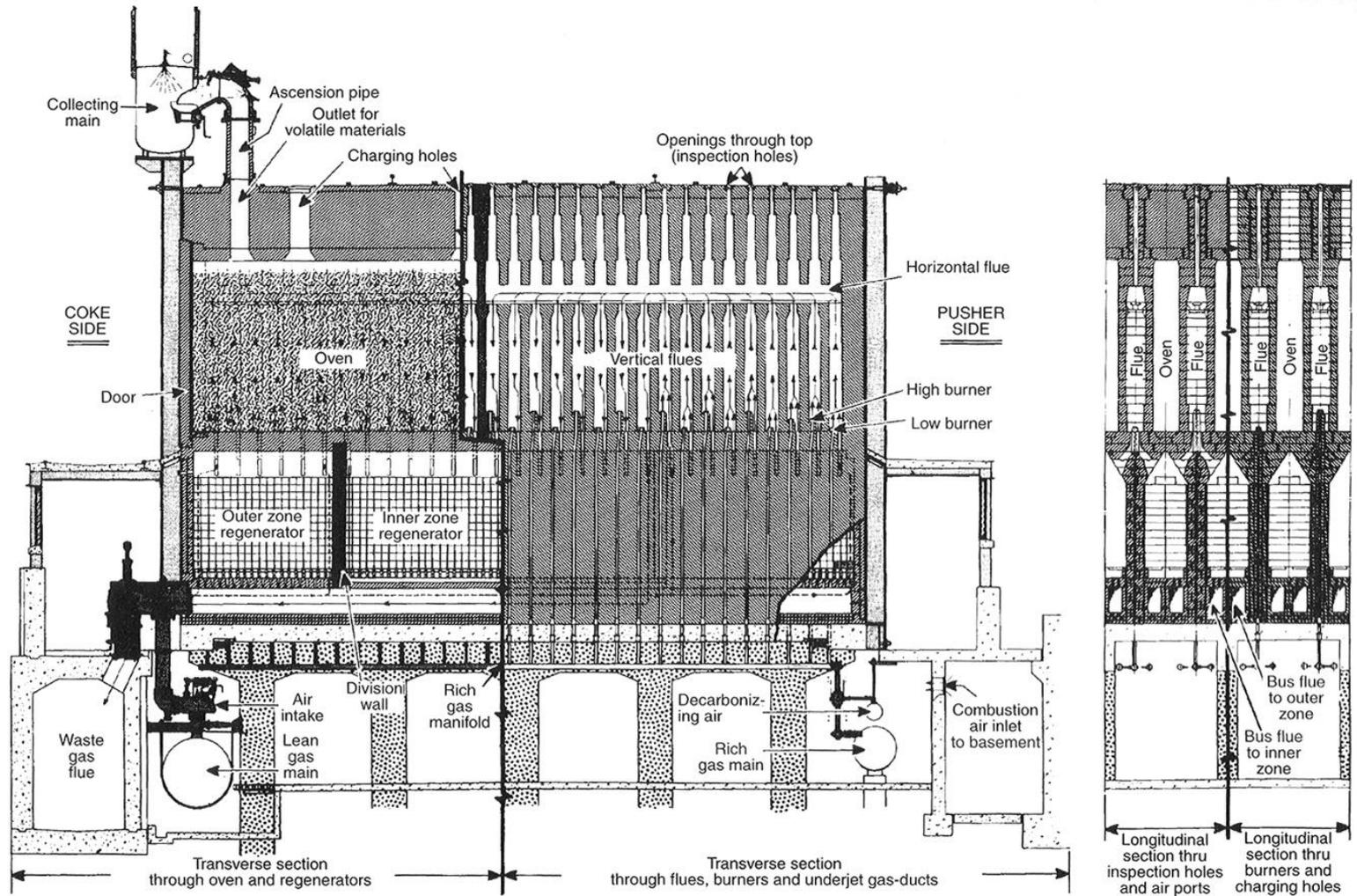
Coqueificação



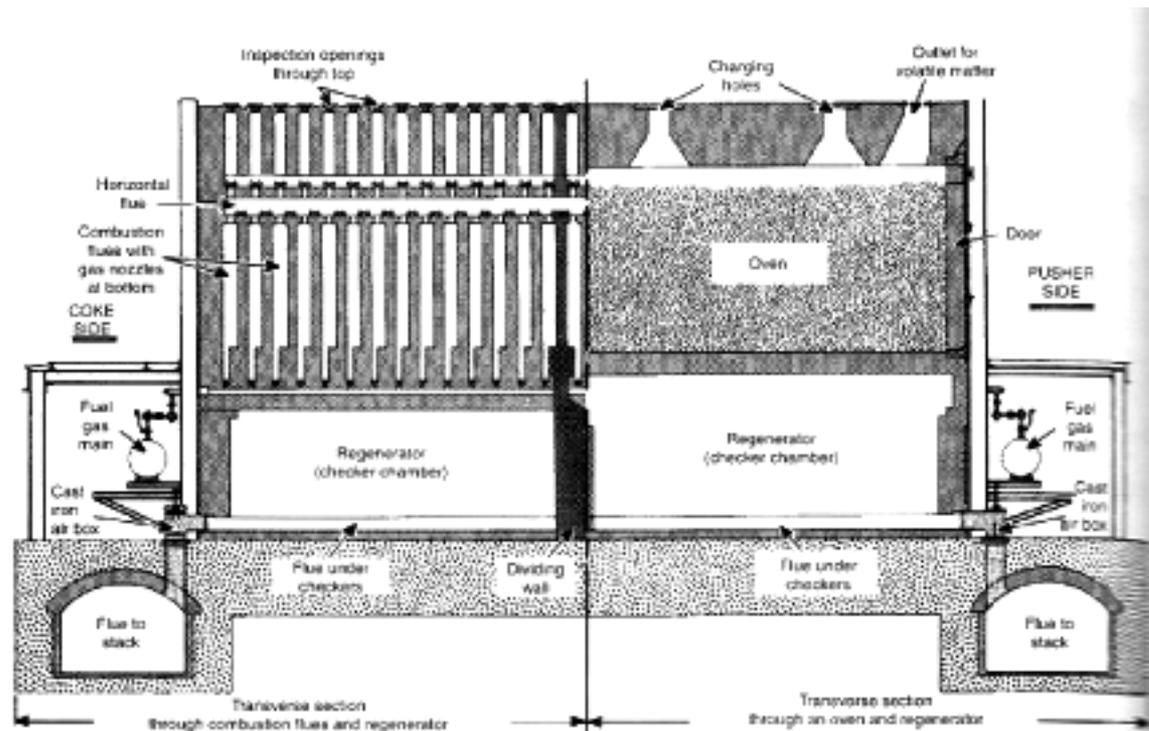
Evolução da coqueificação



Forno de coqueificação

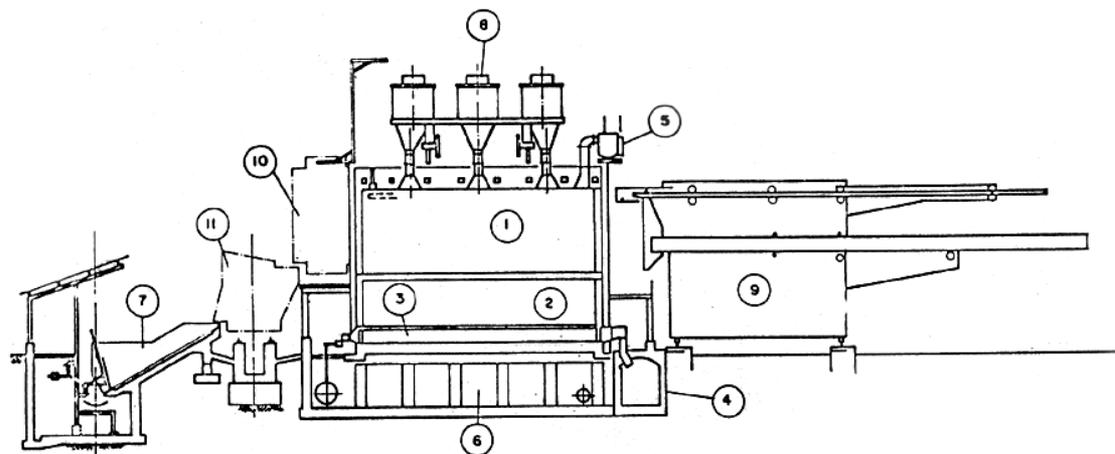


Corte do forno de coqueificação



Transverse sections of Koppers regenerative single-divided by product coke oven battery. Section at left is through combustion chambers (flues), that at right is through oven chamber.

Esquema forno de coqueificação



LEGENDA

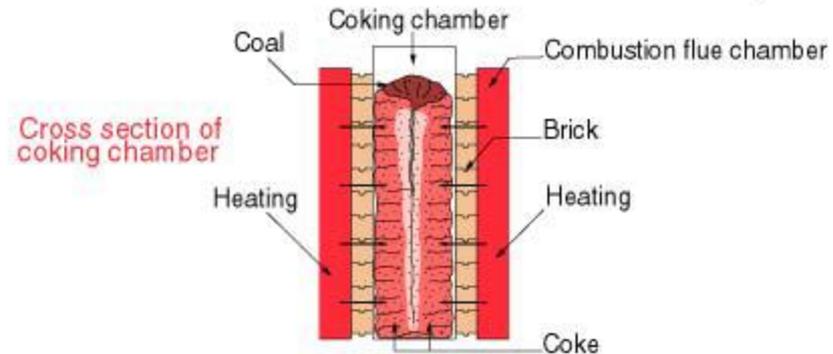
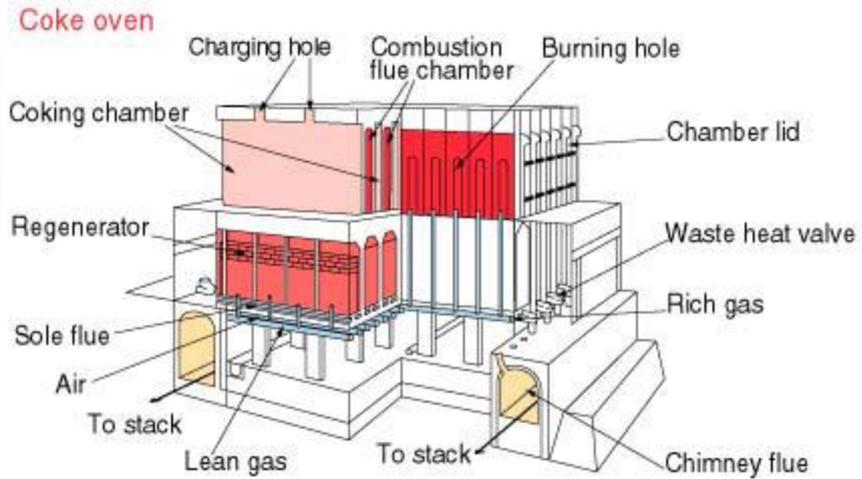
- | | | | | | |
|---|-----------------|---|----------------|----|---------------------|
| 1 | FORNO | 5 | COLETOR DE GÁS | 9 | DESENFORNADORA |
| 2 | REGENERADOR | 6 | SUBSOLO | 10 | CARRO GUIA DE COQUE |
| 3 | SOLE FLUE | 7 | RAMPA DE COQUE | 11 | CARRO DE APAGAMENTO |
| 4 | CANAL DE FUMAÇA | 8 | ENFORNADORA | | |

Coal and Coking

| | |
|------|------------------------------------|
| Coal | Anthracite (Non coking) |
| | Bituminous coal (Coking, For coke) |
| | Brown coal (Non coking) |
| | Peat (Non coking) |

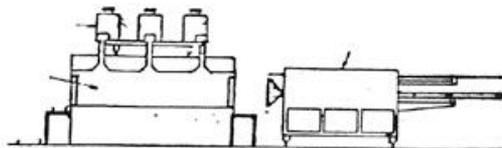
| Coke quality | | |
|-----------------|---------------|-------------|
| Moisture | Dry quenching | 0.1 ~ 0.2 % |
| | Wet quenching | 2 ~ 5 % |
| Ash | | 11 ~ 12 % |
| Volatile matter | | 0.5 ~ 0.6 % |
| Mean dia. | | 50 mm |

| Composition of coke oven gas | |
|-------------------------------|-----------|
| H ₂ | 46 ~ 52 % |
| CH ₄ | 27 ~ 35 % |
| CO | 6 ~ 10 % |
| C _m H _n | 3 ~ 4 % |
| CO ₂ | 2 ~ 3 % |
| N ₂ | 3 ~ 5 % |

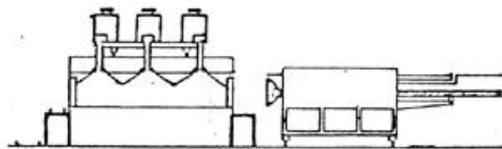


Coqueificação

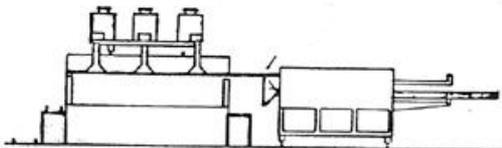
6.5



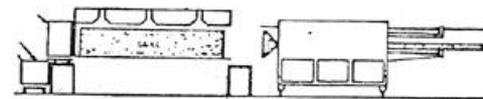
- a) A máquina enforadora, contendo determinada quantidade de carvão, está posicionada sobre as bocas de carregamento cujas tampas foram removidas. A desenforadora também se posicionara



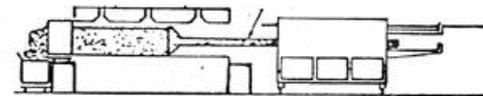
- b) O carvão da enforadora é então descarregado nos fornos, formando pilhas.



- c) A portinhola de nivelamento, localizada na parte superior da porta do lado da desenforadora, foi aberta e a barra niveladora em movimentos de vai-e-vem através do topo das pilhas de carvão nivelava-as. A barra a seguir é recolhida, a portinhola de nivelamento e as bocas de carregamento são fechadas e inicia-se o processo de coqueificação.



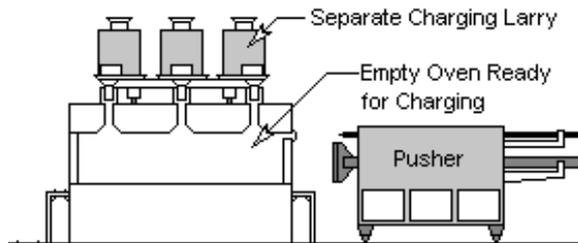
- d) A coqueificação do carvão é completada em cerca de 18 horas e o forno está pronto para ser descarregado. As portas são removidas e a desenforadora, o guia de coque e o carro de apagamento se posicionaram.



- e) O êmbolo da desenforadora avança para empurrar o coque incandescente para fora do forno através do guia de coque e para dentro do carro de apagamento.

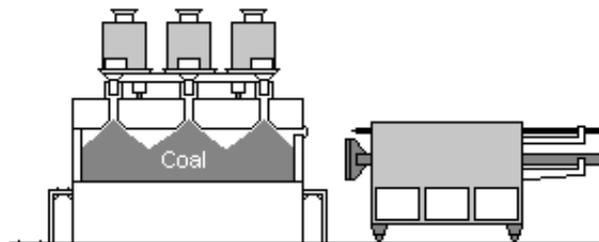
Fases de operação da bateria

Operação da coqueria



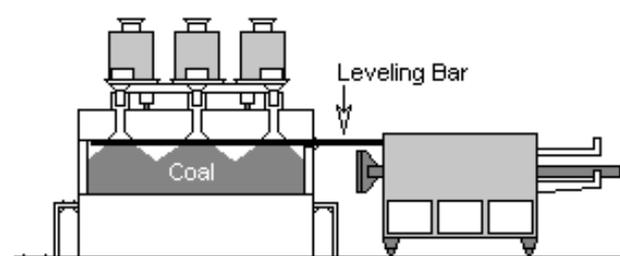
The charging lorry, with hoppers containing measured amounts of coal is in position over charging holes from which covers have been removed. The pusher has been moved into position.

First Step



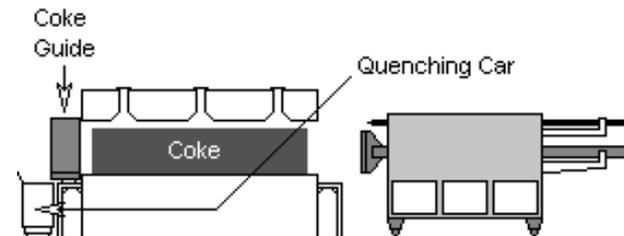
The coal from the lorry hoppers has dropped into the oven chamber, forming peaked piles.

Second Step



The leveling door at the top of the oven door on the pusher side has been opened, and the leveling bar on the pusher side has been moved back and forth across the peaked coal piles to level them. The bar next is withdrawn from the oven, the leveling door and charging holes are closed, and the coking operation begins.

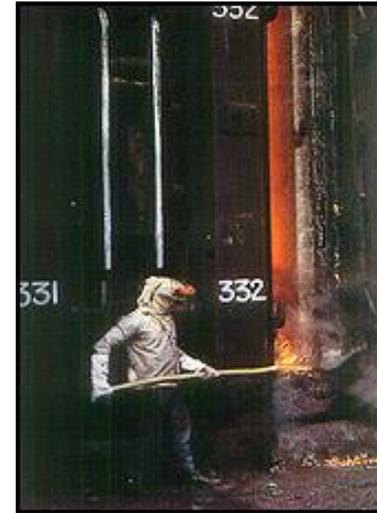
Third Step



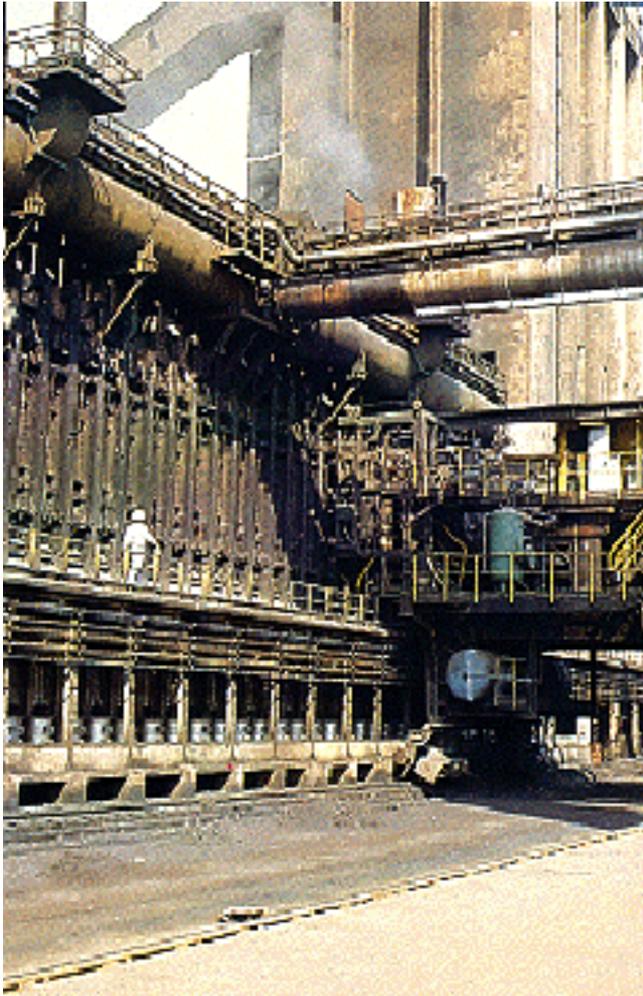
Coking of the coal originally charged into the oven has been completed (in about 18 hours) and the oven is ready to be "pushed". The oven doors are removed from each end, and the pusher, coke guide and quenching car are moved into position.

Fourth Step

Coqueria



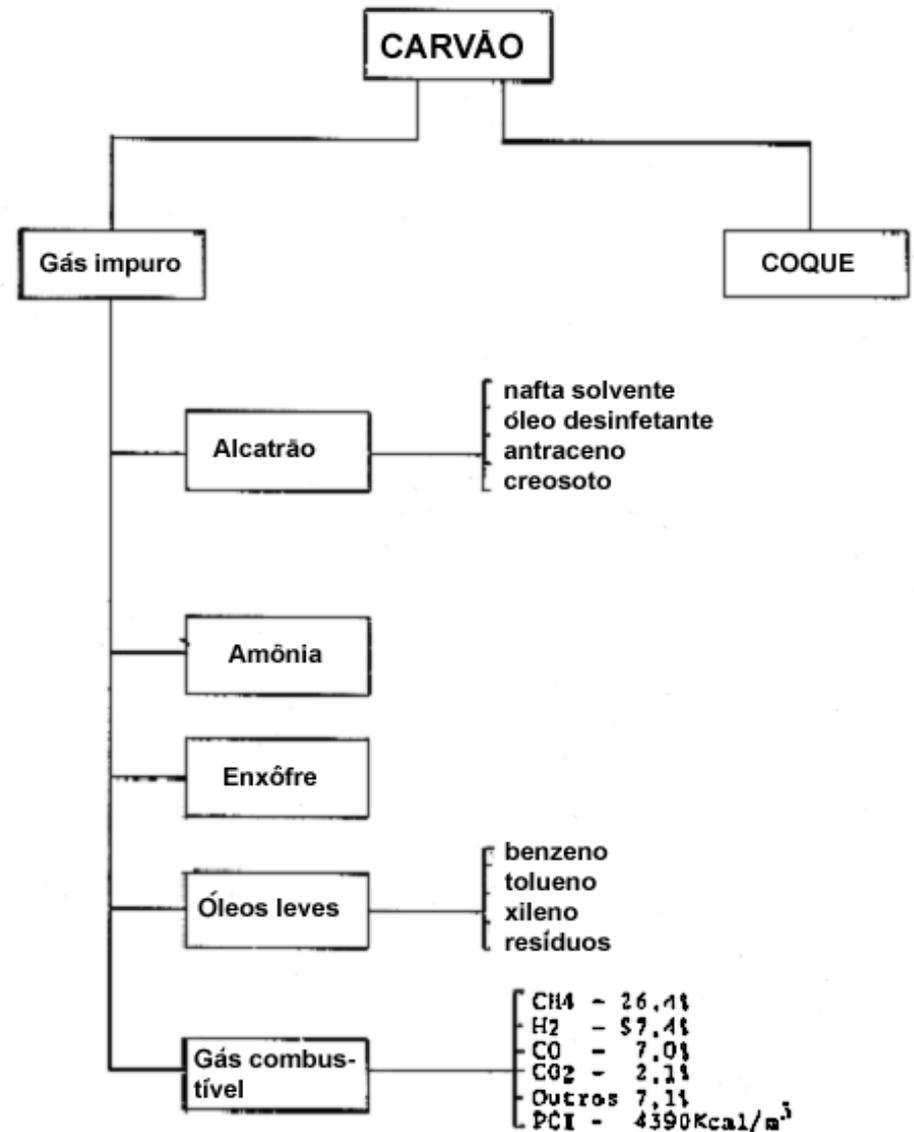
Coqueria



Bateria de Coque (Cosipa)

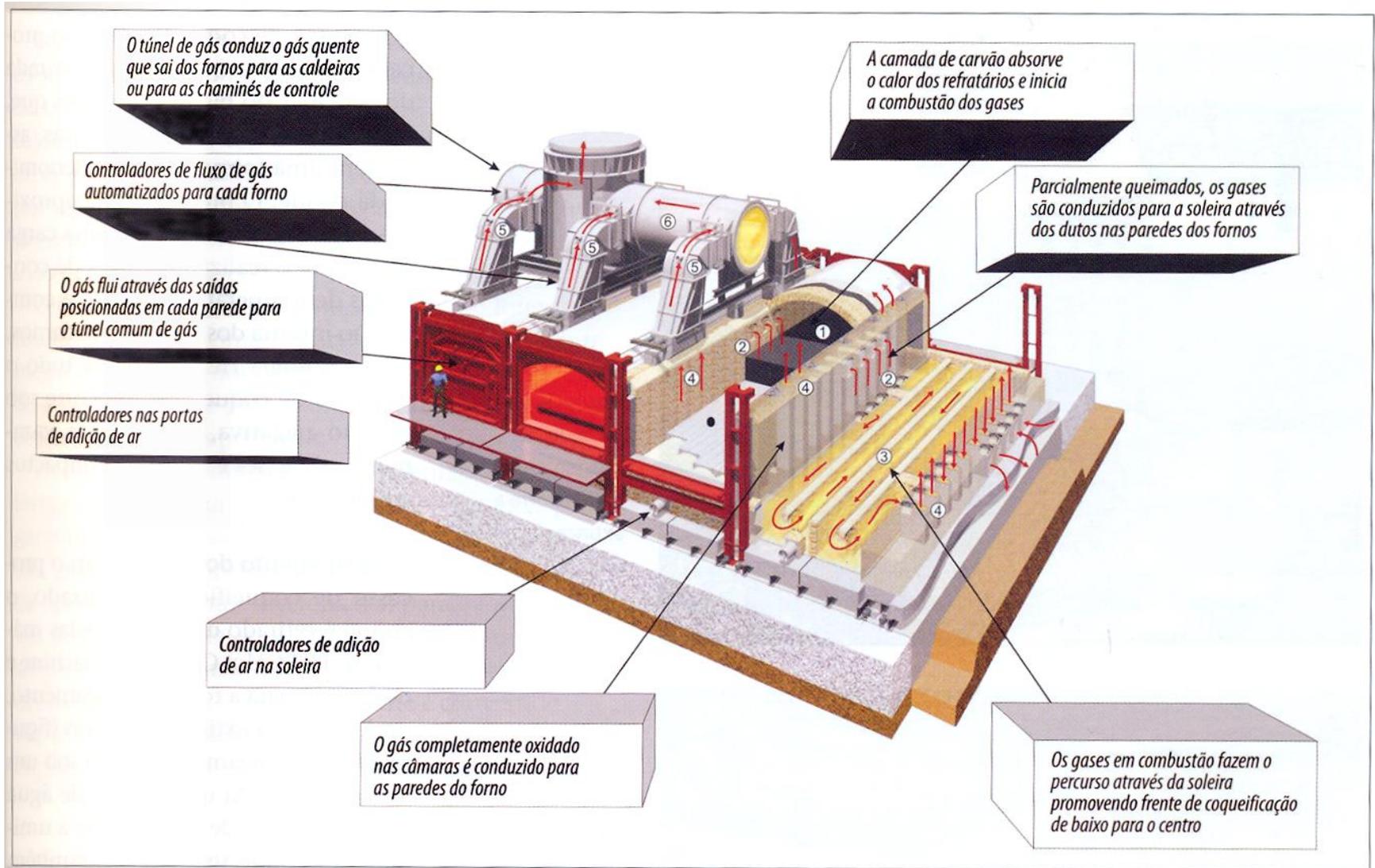


Produtos e sub- produtos da coqueificação



Esquema dos principais produtos obtidos
pela destilação do carvão

Coqueria Heat Recovery



Coqueria *Heat Recovery*

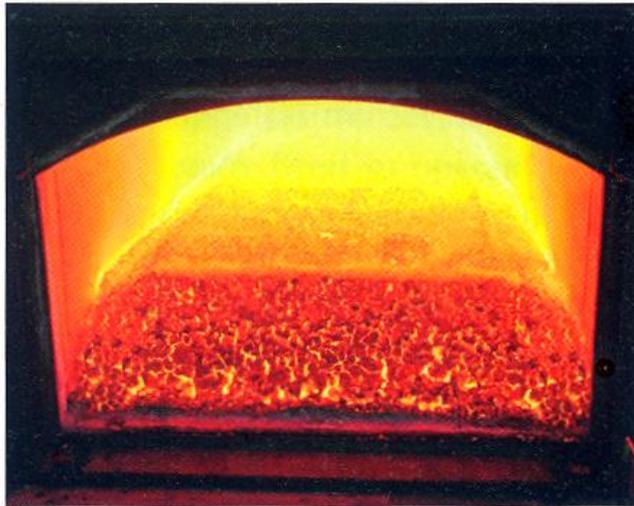


Figure 5. Coke in oven chamber



Figure 4. One of the heat-recovery boilers

Coqueria Heat Recovery

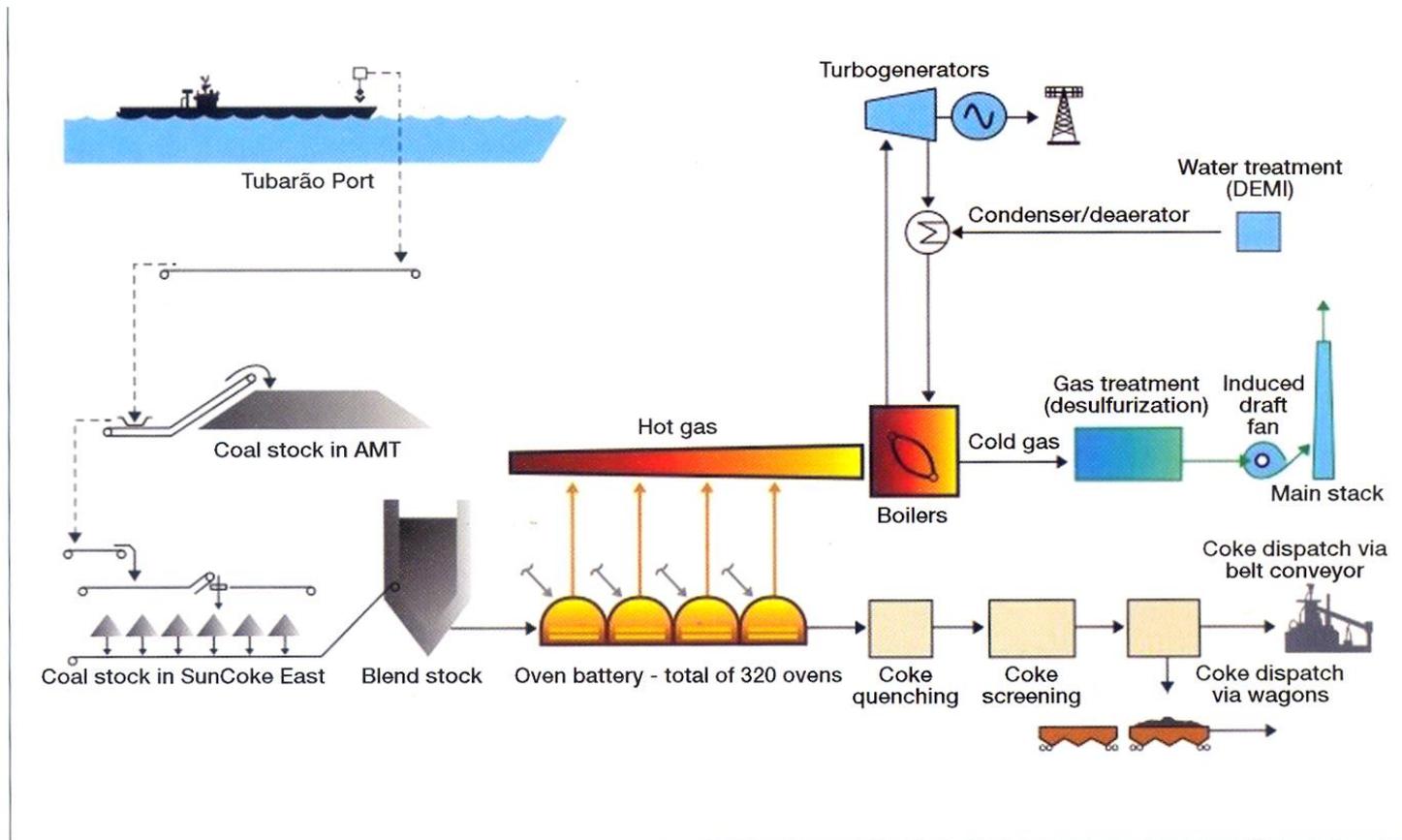


Figure 2. Flow chart of the coke production site

Coqueria *Heat Recovery*



Coke oven battery with three heat-recovery boilers

Propriedades de coque

- TAMANHO MÉDIO:45 a 55 mm
- CINZA:.....TEOR < 11%
- ENXOFRE:TEOR < 0,65 %
- FOSFORO:.....TEOR < 0,05 %
- ALCALIS:.....TEOR < 0,27 %
- RESISTÊNCIA À ABRASÃO E AO IMPACTO
- RESISTÊNCIA APÓS REAÇÃO
- REATIVIDADE

Comparação entre carvão vegetal e coque

| QUALIDADE | ÍTEM | UNIDADE | VALOR | |
|-------------|---|--------------------|----------------|-------------|
| | | | CARVÃO VEGETAL | COQUE |
| QUÍMICA | Carbono Fixo | % | 70 ~ 75 | 86 ~ 89 |
| | Matérias Voláteis | % | 20 ~ 25 | 1 ~ 3 |
| | Cinzas | % | 2 ~ 3 | 10 ~ 12 |
| | Enxofre | % | 0,03 ~ 0,10 | 0,45 ~ 0,70 |
| | Composição das cinzas | | | |
| | SiO ₂ | % | 5 ~ 10 | 45 ~ 55 |
| | CaO | % | 37 ~ 56 | 2 ~ 4 |
| | MgO | % | 5 ~ 7 | 0,5 ~ 2 |
| | Al ₂ O ₃ | % | 2 ~ 12 | 25 ~ 35 |
| | Fe ₂ O ₃ | % | 5 ~ 13 | 4 ~ 8 |
| | P ₂ O ₃ | % | 8 ~ 12 | 0,40 ~ 0,80 |
| | K ₂ O | % | 15 ~ 25 | 0,5 ~ 3,0 |
| | Na ₂ O | % | 2 ~ 3 | 0,3 ~ 2,0 |
| FÍSICA | Resistência à Compressão | Kg/cm ² | 10 ~ 80 | 130 ~ 160 |
| | Faixa Granulométrica | mm | 9 ~ 101,6 | 25 ~ 75 |
| | Densidade | t/m ³ | 0,250 | 0,550 |
| METALÚRGICA | Reatividade (a 950 °C) | % | 60 | 15 |
| | CSR - Resistência após Reação (Norma JIS) | % | ND | 60 |
| | CRI - Reatividade (Norma JIS) | % | 100 | 30 |