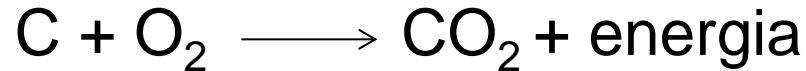


Energia para Metalurgia

Energia para Metalurgia

Principal fonte energética: Carbono

Carvão mineral e carvão vegetal



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

Além disso, carbono é redutor, usado para reagir com o oxigênio de minérios oxidados

A AMEAÇA: CO₂

Indústria siderúrgica mundial

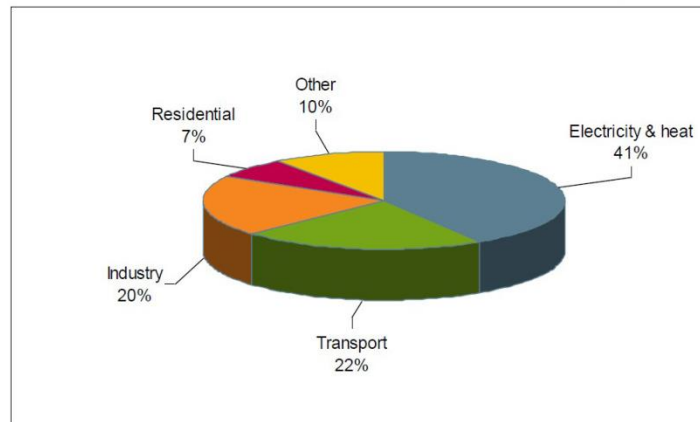
grande emissora de dióxido de carbono, sub-produto intrínseco ao processo siderúrgico.

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

Brasil

- Grande produtor de minério de ferro
- Siderurgia integrada com altos fornos a coque
- Siderurgia a carvão vegetal (“guseiros”)
- Produção de não-ferrosos
- Alumínio, Cobre, Estanho, Nióbio, Ferro Ligas (Manganes, Silício, Cromo), Zinco

Siderurgia no Brasil

Consome 8,2% da energia produzida no país,
Gera 14,4 % do CO₂ emitido no país, excluindo uso da terra,
Gera menos de 2,5% do PIB do país

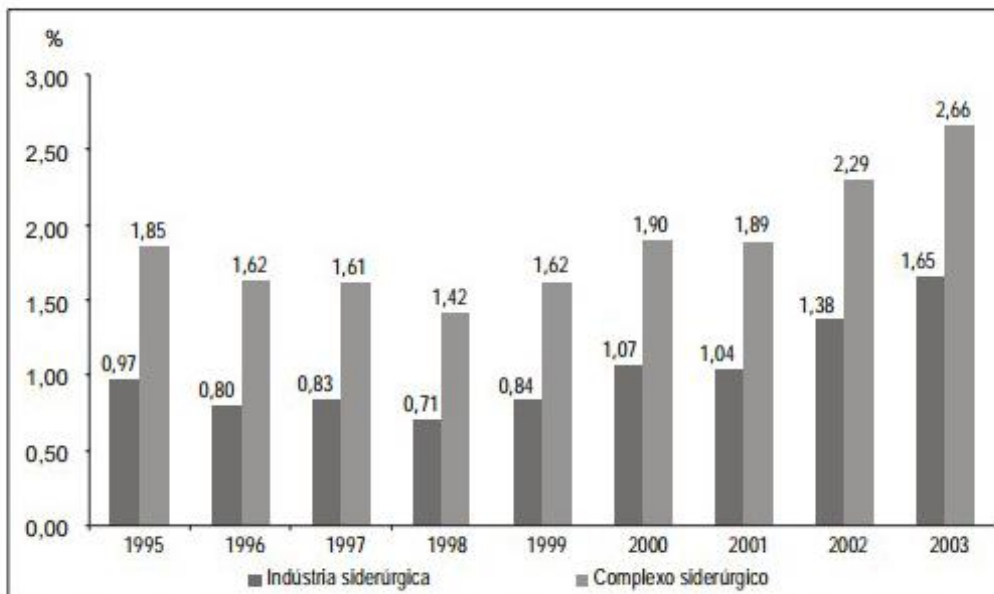


GRÁFICO 3 - PARTICIPAÇÃO DO PIB DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA E DO COMPLEXO SIDERÚRGICO NO PIB BRASILEIRO - 1995-2003

FONTE: Tabela de Recurso e Uso do Brasil - IBGE

NOTA: Dados trabalhados pelos autores.

- **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, CH₄, com pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos

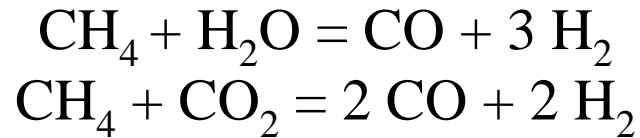
Excelente combustível, menos poluente dos combustíveis fósseis

Para ser usado como redutor

- necessário reformar o CH₄ a CO + H₂
- 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



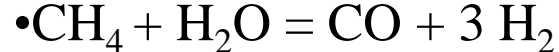
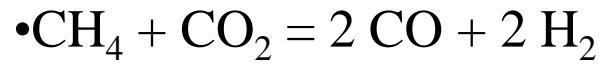
Temperatura 1000°C

Catalisadores de níquel

Importante ter enxofre baixo

Reforma de gás natural

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

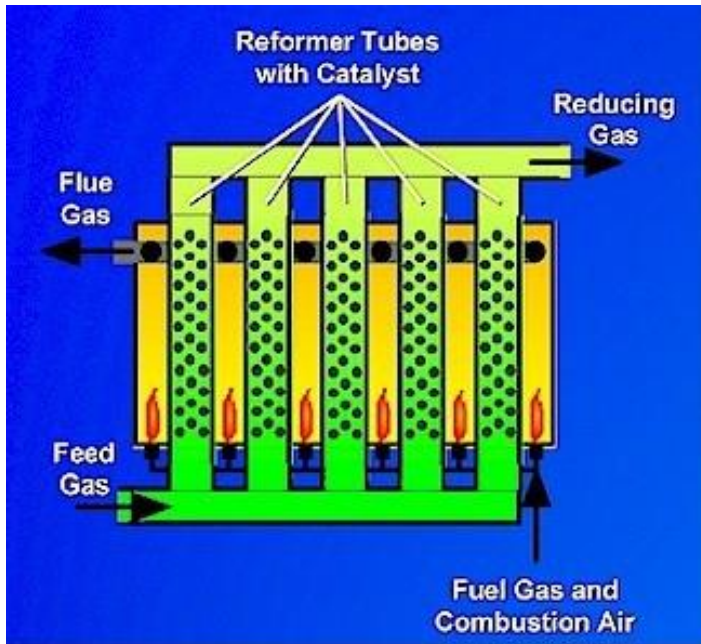
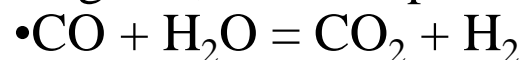


- reações endotérmicas (favorecidas a altas temperaturas)

- 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





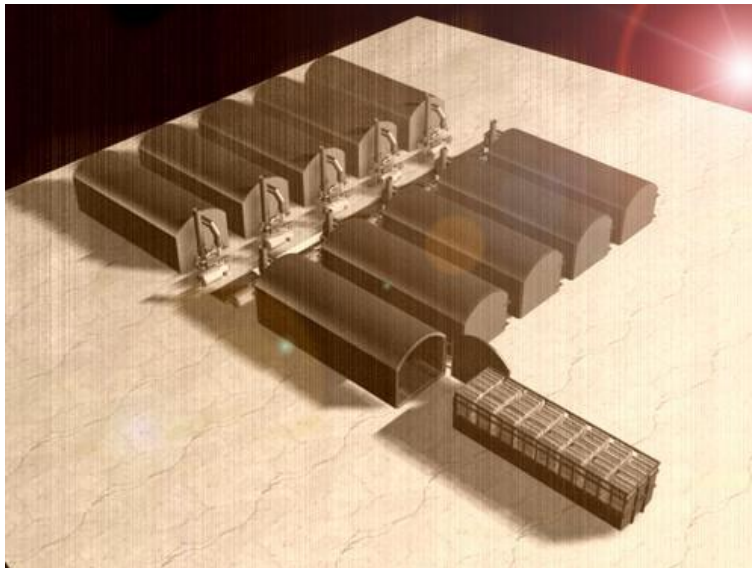
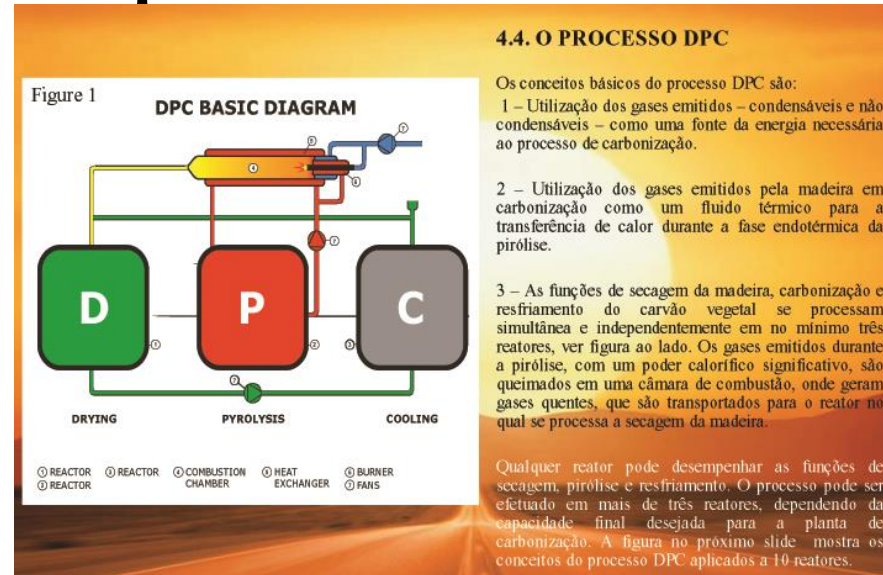
Carbonização Votorantim



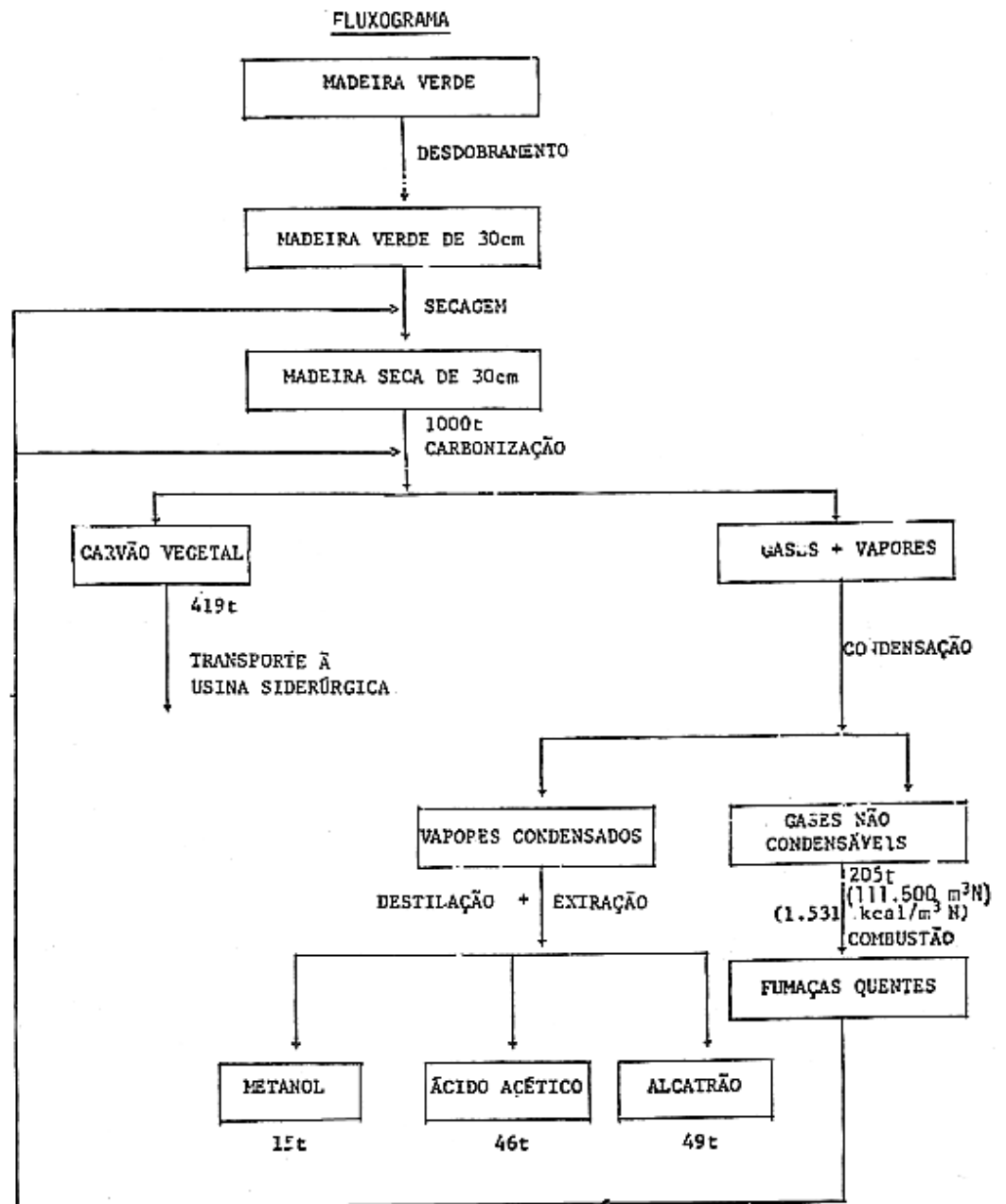
Carbonização mais eficiente: ArcelorMittal



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:

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

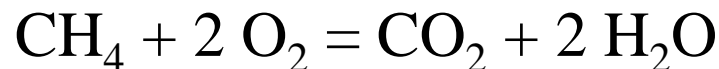
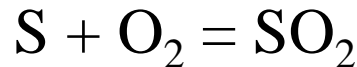
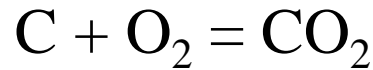
C, H, O, S, e M: porcentagem em peso de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e umidade no combustível. Eliminando-se o último termo, obtém-se o PCS.

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

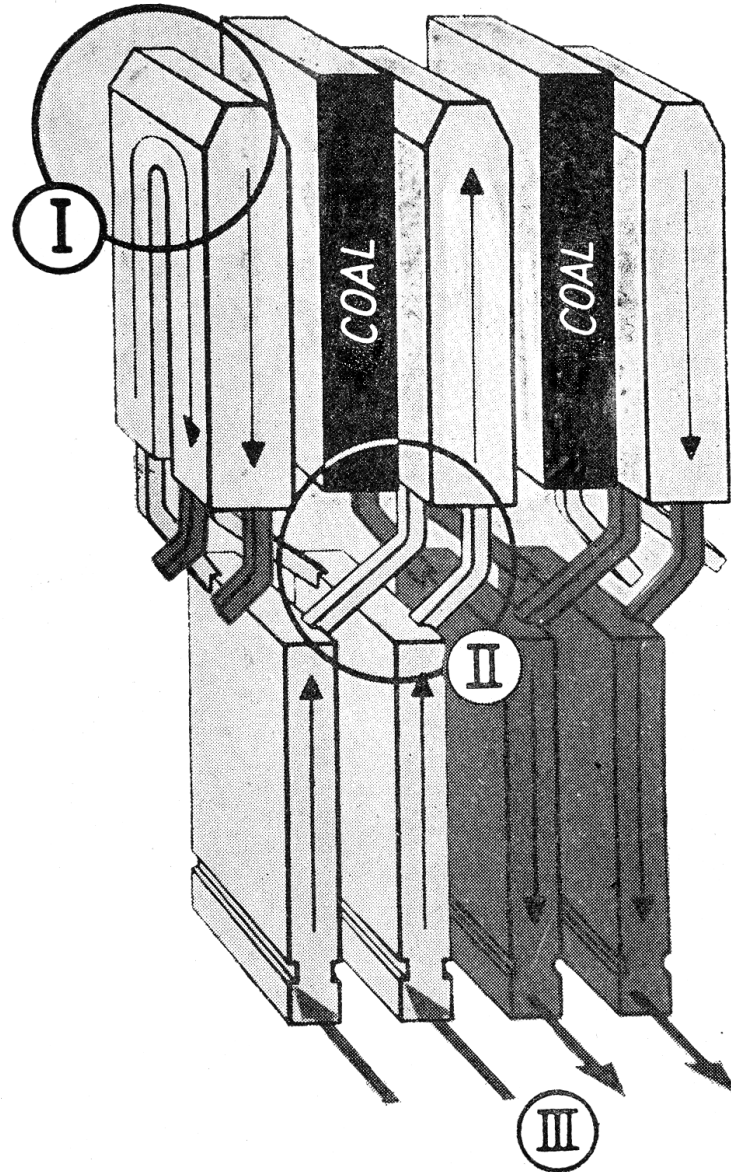
IMPORTAÇÃO :

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

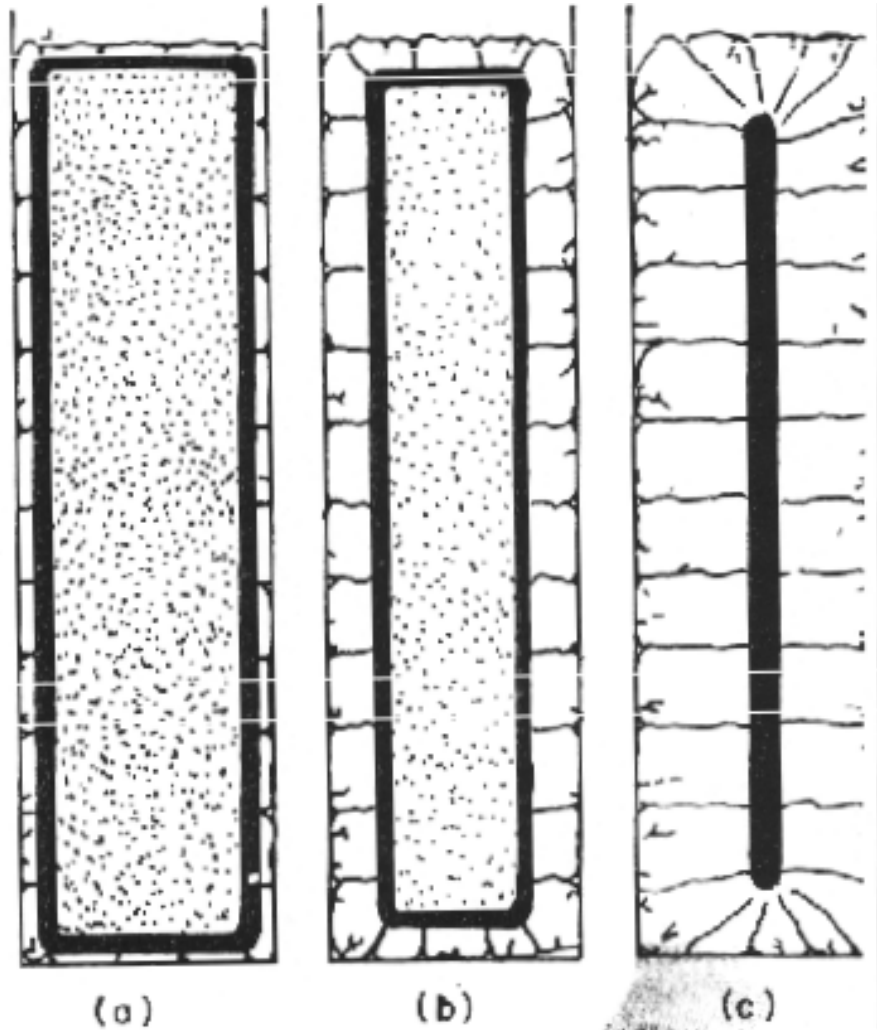
Coqueificação

- 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

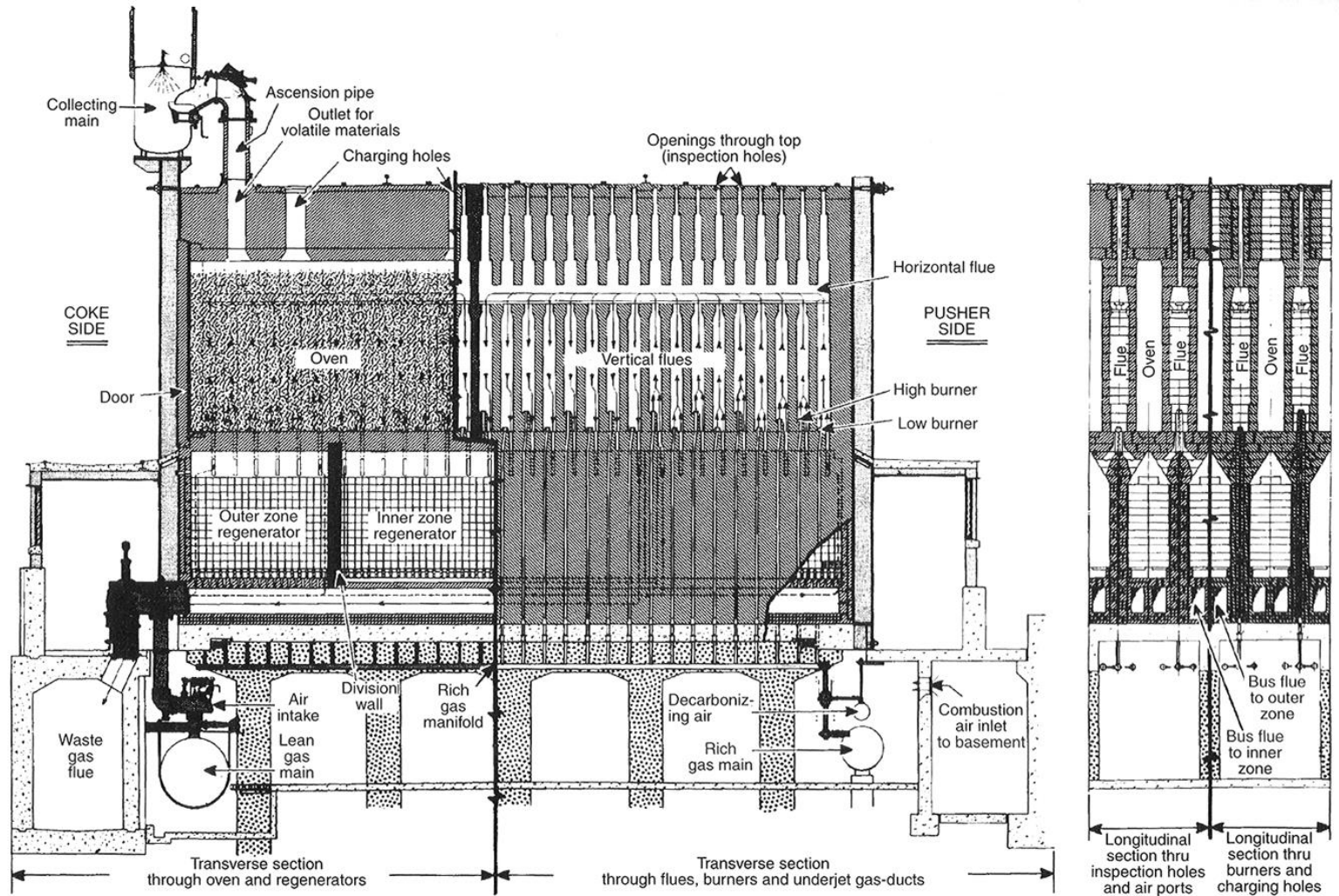
Coqueificação



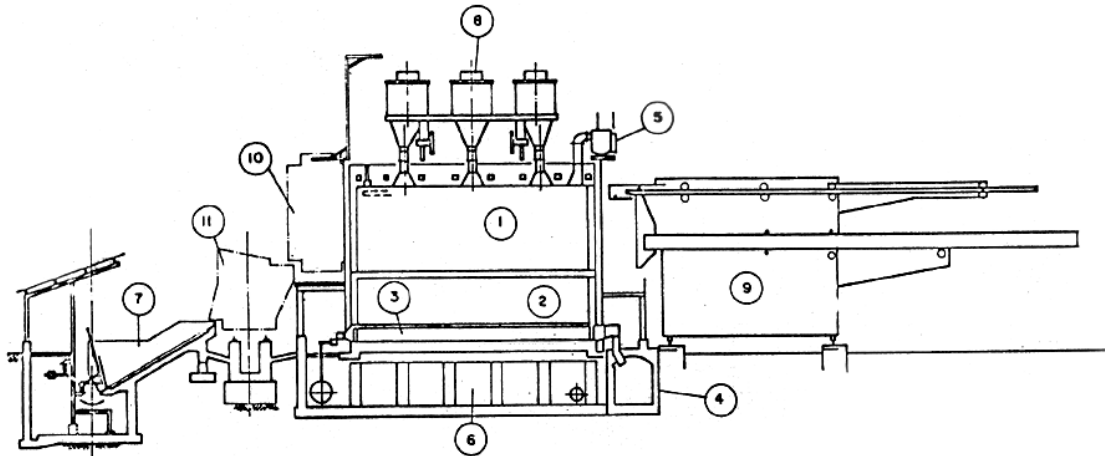
Evolução da coqueificação



Forno de coqueificação



Esquema forno de coqueificação



LEGENDA

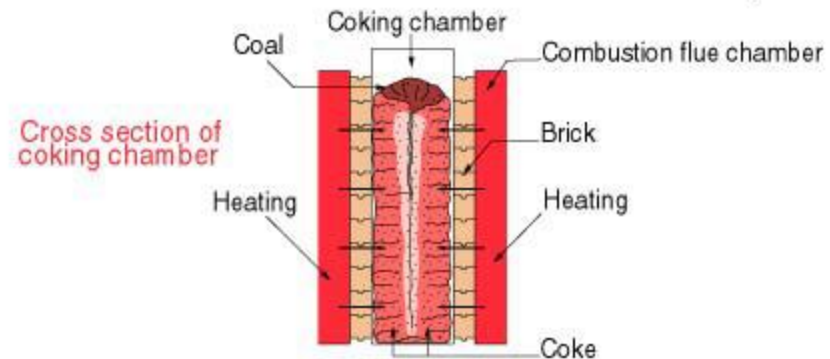
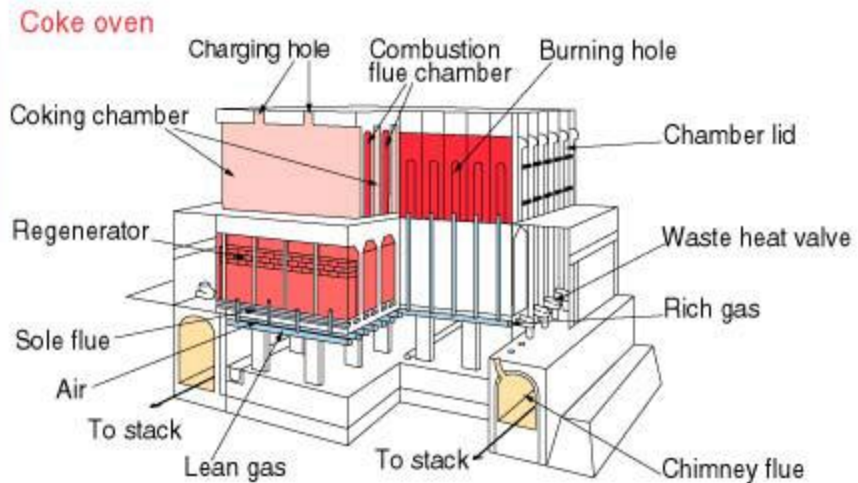
- | | | | | | |
|---|-----------------|---|----------------|----|---------------------|
| 1 | FORNO | 5 | COLETOR DE GÁS | 9 | DESENFORNADORA |
| 2 | REGENERADOR | 6 | SUBSOLO | 10 | CARRO GUIA DE COQUE |
| 3 | SOLE FLUE | 7 | RAMPA DE GOQUE | 11 | CARRO DE APAGAMENTO |
| 4 | CANAL DE FUMAÇA | 8 | ENFORNADORA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

Coal and Coking

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

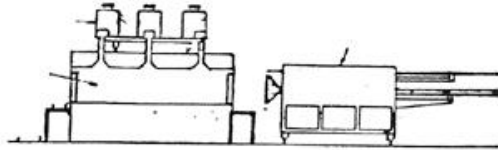
| Coke quality | |
|-----------------|---------------------------|
| Moisture | Dry quenching 0.1 ~ 0.2 % |
| | Wet quenching 2 ~ 5 % |
| Ash | 11 ~ 12 % |
| Volatile matter | 0.5 ~ 0.6 % |
| Mean dia. | 50 mm |

| 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 % |

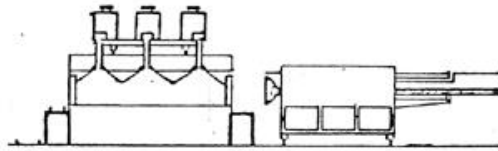


Coqueificação

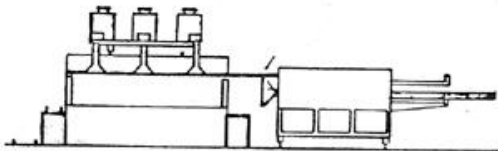
63



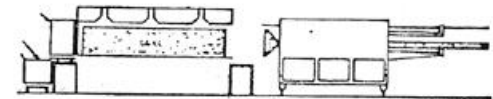
- a) A máquina enforadora, contendo determinada quantidade de carvão, está posicionada sobre as bocas de carregamento cujas tampas foram removidas. A desenforadora também se posicionara



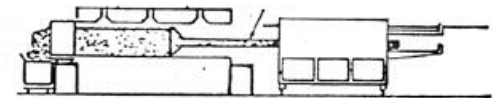
- b) O carvão da enforadora é então descarregado nos fornos, formando pilhas.



- 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

Coqueria



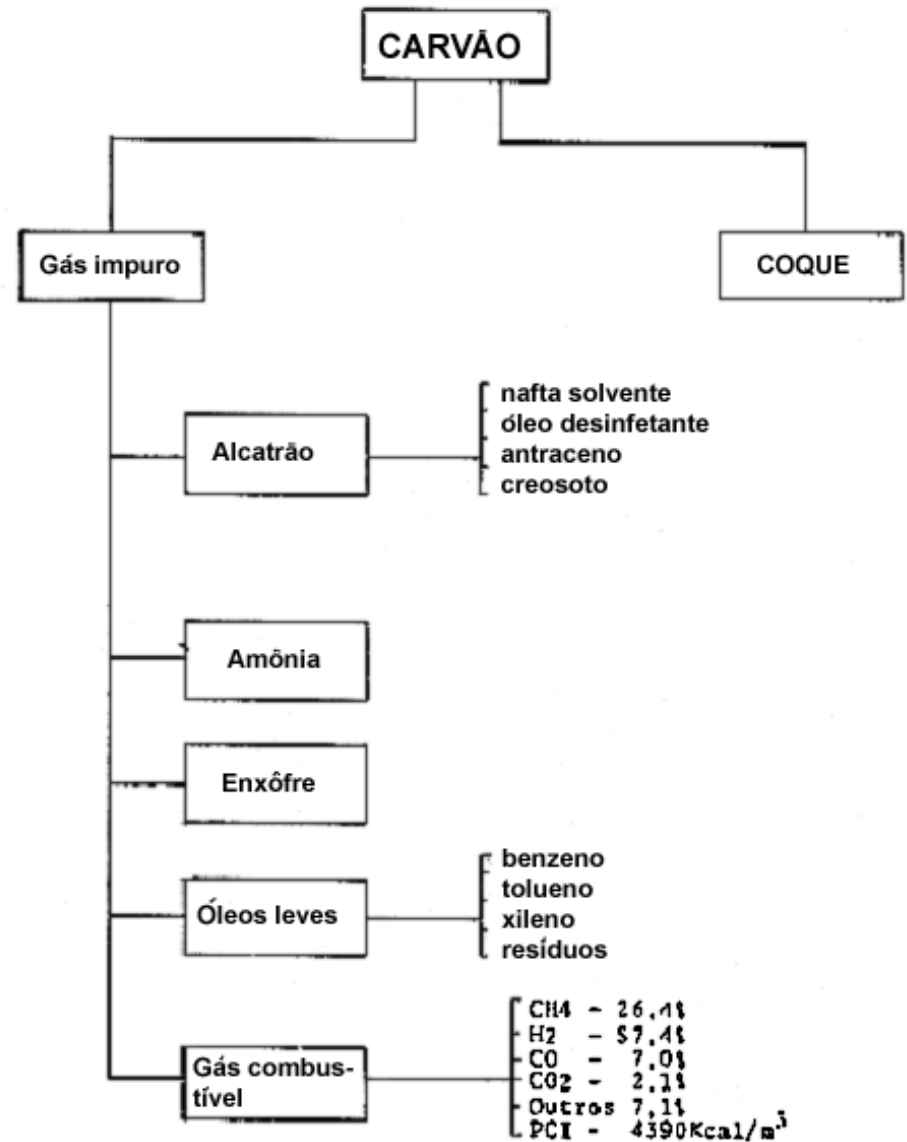
Coqueria



Bateria de Coque (Cosipa)

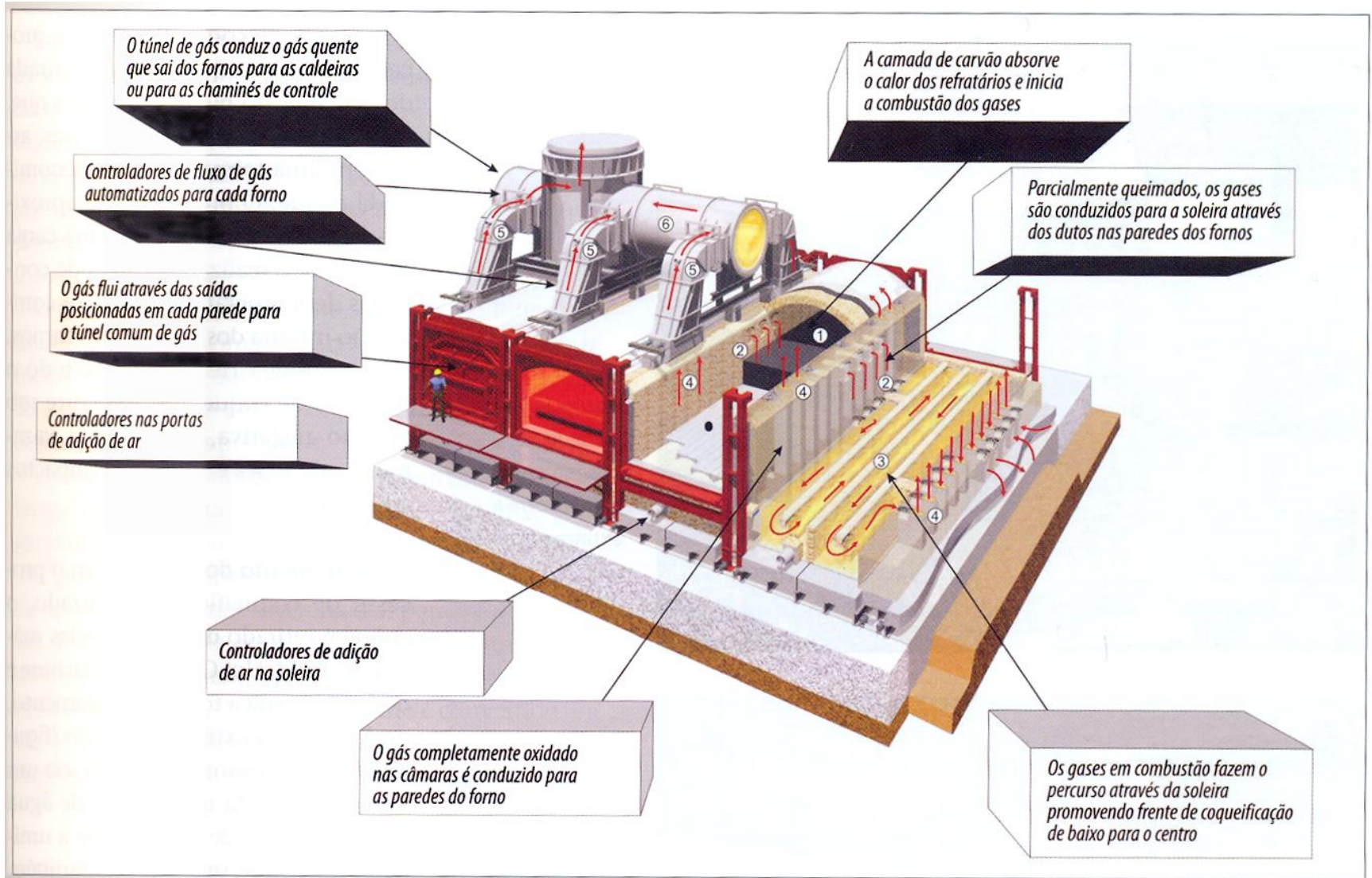


Produtos e sub- produtos da coqueificação



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*

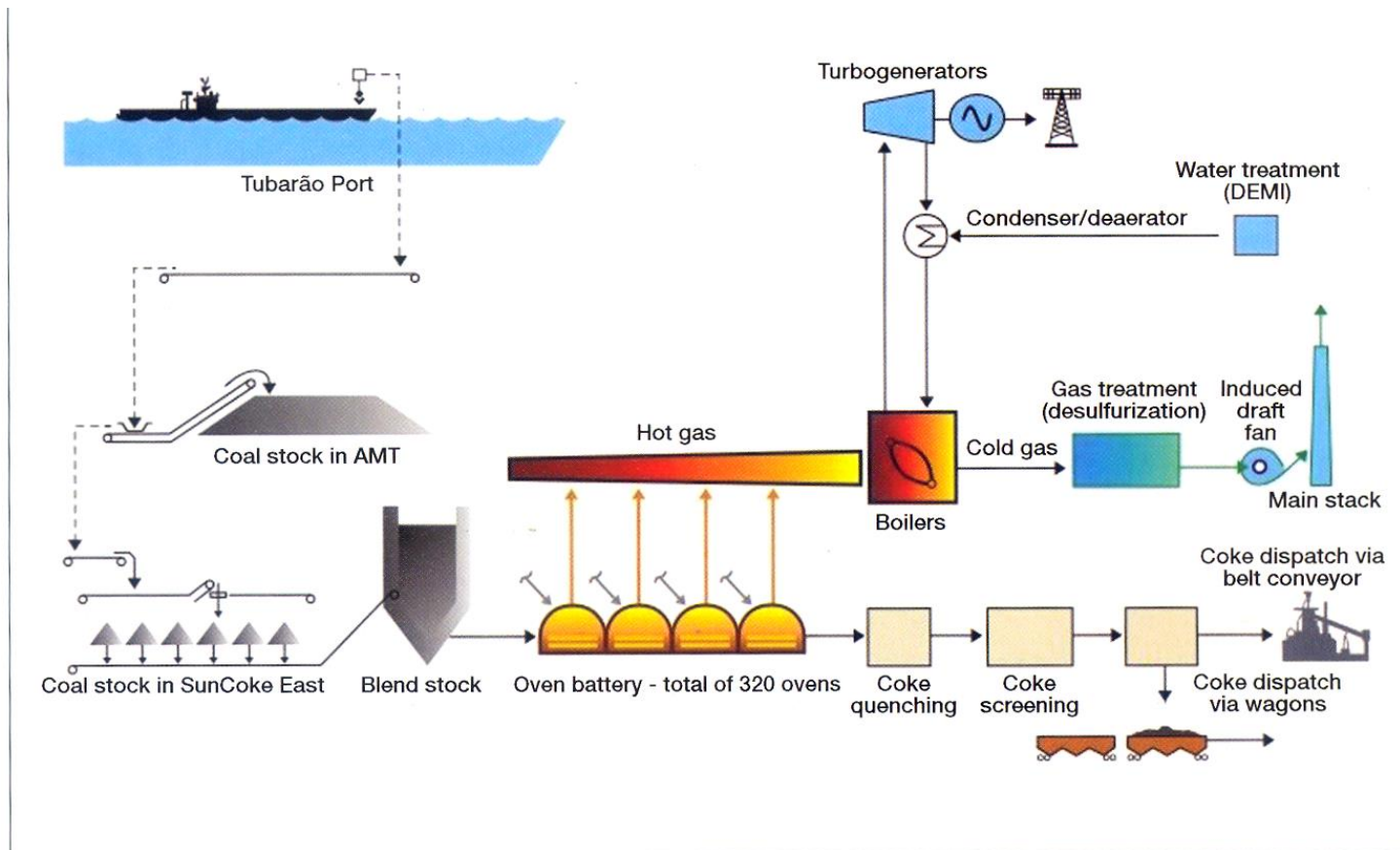


Figure 2. Flow chart of the coke production site

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 |