MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais–PPGE3M

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL EM FORNO PILOTO DA INFLUÊNCIA DE UM CARVÃO COLOMBIANO DE ALTA HETEROGENEIDADE E DE CARVÕES DE ALTO E BAIXO VOLÁTIL NA QUALIDADE DO COQUE

Bruno Deves Flores

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –PPGE3M

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL EM FORNO PILOTO DA INFLUÊNCIA DE UM CARVÃO COLOMBIANO DE ALTA HETEROGENEIDADE E DE CARVÕES DE ALTO E BAIXO VOLÁTIL NA QUALIDADE DO COQUE

Bruno Deves Flores

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós- Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Banca Examinadora

Dra. Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado – Vale S. A

Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth – PPGGEO/ UFRGS

Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho a meu pai, minha futura esposa, meus amigos e orientadores, os quais sempre me apoiaram e incentivaram.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer ao meu orientador e amigo, Professor Eduardo Osório, pelas diversas portas que me foram abertas e pela confiança em mim depositada ao longo dos últimos anos, além de toda sua orientação acadêmica durante a execução dessa dissertação.

Gostaria de agradecer Professor Antônio Vilela, por me permitir fazer parte do seu grupo de pesquisas no Laboratório de Siderurgia da UFRGS, ao exemplo prático do termo "profissionalismo" e pelas melhorias propostas para melhoria desse trabalho.

É com muito prazer que agradeço ao Professor Victor Zymla, por sua coorientação de forma não oficial nesse trabalho. Acima de tudo, gostaria de agradecê-lo por sua dedicação em transmitir seu imenso conhecimento e por seu companheirismo.

Sou muito grato também a Dra. Angeles Borrego, que me recebeu no Instituto Nacional del Carbón na Espanha, e que por lá contribui de forma fundamental para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao grupo Gerdau, em especial a Usina Ouro Branco, por incentivar e financiar parte desse estudo, além de disponibilizar parte de sua infraestrutura para a realização de testes e análises.

Quero expressar minha sincera gratidão ao Eng. Guilherme Silva da Gerdau Usina Ouro Branco, por todo seu entusiasmo, incentivo e apoio a esse trabalho.

Aproveito para agradecer a todos funcionários do grupo Gerdau, que me auxiliaram em atividades práticas na Usina Ouro Branco, em especial aos senhores Aguinaldo e Geraldo da planta piloto de coqueificação e aos senhores Manuel e Adilson do laboratório de matérias-primas.

Agradeço aos órgãos governamentais, CAPES e CNPq, pela concessão de bolsas de estudo no Brasil e no Exterior.

Expresso aqui minha profunda gratidão à Dra. Janaína Machado e ao Prof. Wolfgang Kalkreuth, pelas correções e sugestões de melhoria dessa dissertação.

Aos vários alunos de iniciação científica do Laboratório de Siderurgia, que muito me auxiliaram nesse trabalho.

Aos colegas Ismael Flores e Daniel Orellana, os quais colaboraram de forma fundamental na execução dos testes de coqueificação em planta piloto, bem como com valiosas discussões técnicas a respeito desse trabalho.

A todos os colegas e ex-colegas do Laboratório de Siderurgia, que de alguma forma contribuíram para minha formação e no desenvolvimento desse estudo.

Quero agradecer a minha namorada e futura esposa, Rafaela Baumgarten, pelo amor e apoio incondicionais ao longo dos últimos anos.

Por fim, quero agradecer a meu pai, Claudio Flores, por seu apoio, carinho e por me dar todas as condições de chegar aqui.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS 9
LISTA DE TABELAS 12
RESUMO 14
ABSTRACT 15
1 INTRODUÇÃO 16
2 OBJETIVOS 18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
3.1 Carvão e Coque – Reservas, Produção e Consumo 19
3.2 Panorama Atual da Siderurgia 23
3.3 Visão Geral dos Altos-Fornos e o Papel do Coque 24
3.3.1 Reações de Gaseificação do Coque no Alto-Forno 27
3.3.2 Degradação do Coque dentro dos Altos-Fornos 29
3.4 Carvões Aplicados na Fabricação de Coque 31
3.4.1 Origem, Formação e Classificação 32
3.4.2 Caracterização dos Carvões para uso em Coque 33
3.5 Processo de Coqueificação 44
3.5.1 Fenômeno da Transformação Carvão-Coque 44
3.5.2 Processo de Coqueificação de Carvões em Fornos Verticais 48
3.6 Parâmetros de Qualidade do Coque 50
3.6.1 Propriedades Químicas 50
3.6.2 Resistência Mecânica e Reatividade do Coque 52
3.6.3 Caracterização da Microtextura do Coque 56
3.7 Métodos para a Previsão da Qualidade do Coque 65
4 MATERIAIS E MÉTODOS 68
4.1 Carvões 68
4.2 Caracterização dos Carvões 70
4.3 Composição das Misturas para Coqueificação 72
4.4 Ensaios de Coqueificação em Forno Piloto 73
4.5 Amostragem, Preparação e Caracterização do Coque 76
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 83
5.1 Característica dos Carvões de Estudo 83
5.1.1 Composição Química dos Carvões 83

5.1.2 Composição Petrográfica dos Carvões 85
5.1.3 Fluidez dos Carvões..... 88
5.2 Avaliação dos Coques Individuais 90
5.2.1 Composição Química 91
5.2.2 Microtextura e Porosidade 94
5.2.3 Resistência Mecânica a Frio 102
5.2.4 Reatividade (Termobalança e CRI) e Resistência após a Reação (CSR) 103
5.3 Influencia dos Carvões Colombiano e dos Carvões de Alto e Baixo Volátil na Qualidade de Coque..... 108
5.3.1 Composição Química 108
5.3.2 Microtextura e Porosidade 109
5.3.3 Resistência Mecânica a Frio 114
5.3.4 Reatividade (Termobalança e CRI) e Resistência após a Reação (CSR) 118
5.3.5 Sumario da Influência do Carvão Colombiano e dos Carvões de Alto e Baixo Volátil na Qualidade de Coque 124
5.4 Estimativa da Qualidade do Coque 126
5.4.1 Estimativa da Reatividade do Coque através do Índice de anisotropia..... 126
5.4.2 Aditividade dos parâmetros de qualidade de coque 128
6 CONCLUSÕES..... 133
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 135
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 136
TRABALHOS PUBLICADOS 147
APÊNDICE A..... 148

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Zonas carboníferas na Colômbia. 22
Figura 3.2 - Alto-forno com as distintas zonas internas formadas durante o processo de geração de ferro-gusa. 25
Figura 3.3 - Diagrama esquemático do perfil térmico, distribuição de sólidos e gases e as reações que ocorrem ao longo do alto-forno. 29
Figura 3.4 - Influência da qualidade do coque na operação de altos-fornos. 31
Figura 3.5–Grupos macerais encontrados em carvões. a) e b) macerais do grupo da vitrinita; c) e d) macerais do grupo da liptinita (área escura); e) e f) macerais do grupo da inertinita. .. 39
Figura 3.6 - Composição petrográfica de diversos carvões coqueificáveis e a relação ótima entre o teor de inertes e o “rank” dos carvões. 42
Figura 3.7 - Formação de metaplasto (TB) durante o aquecimento do carvão. 45
Figura 3.8 - Processos de craqueamento e aromatização dos componentes formados durante a carbonização de carvões. 46
Figura 3.9 - Desenvolvimento da coqueificação no interior de fornos verticais. 49
Figura 3.10 - Tambor JIS utilizado para a determinação do "Drum Index" (DI) do coque. 53
Figura 3.11 - Aparato experimental utilizado para as análises de CRI e CSR. a) forno e retorta de CRI; b) tambor de CSR. 54
Figura 3.12 - Microscópio de luz refletida utilizado para avaliação da microtextura de coques. 57
Figura 3.13 - Microtextura característica formada a partir da matriz do coque. a)isotrópico; b) incipiente; c) circular fino; d) circular médio; e) circular grosso; f) lenticular fino; g) lenticular médio; h) lenticular grosso; i) banda fina; j) banda média; k) banda grossa. Largura das micrografias: 250 µm 61
Figura 3.14 - Microtextura característica formada a partir das inclusões do coque. Inertes orgânicos: a) pequeno; b) grande; c) parcialmente fundido; Inertes inorgânicos: d) pirita; e) minerais da argila. 61
Figura 3.15 - Diagrama MOF. 67
Figura 4.1 - Fluxograma das etapas experimentais do estudo. 68
Figura 4.2 - Distribuição granulométrica dos carvões. 72
Figura 4.3–Esquema e fotografia do forno piloto de coqueificação da Gerdau Usina Ouro Branco. 74

Figura 4.4 - Procedimentos para coqueificação carvões e misturas em forno piloto: a) adequação da umidade da carga, b) operação de carregamento do forno, c) desenfornamento, d) extinção do coque. 75
Figura 4.5 - Temobalança utilizada para os ensaios termogravimétricos do coque. 79
Figura 4.6 - Gráfico típico obtido na análise termogravimétrica do coque..... 80
Figura 5.1 - Histograma de reflectância da vitrinita dos carvões de estudo. a) A; b) M1; c) M2; d) M3; e) B. 87
Figura 5.2 – Comparação entre os valores de fluidez dos carvões de estudo e valores utilizados como referência..... 89
Figura 5.3 – Correlação entre o teor de cinza dos carvões e dos coques individuais. 92
Figura 5.4 - Correlação entre os teores de enxofre dos carvões e coques individuais..... 93
Figura 5.5 - Correlação entre o teor de matéria volátil dos carvões e o percentual de enxofre retido nos coques individuais. 93
Figura 5.6 - Correlação entre o teor de enxofre total experimental e calculado. 94
Figura 5.7 - Principais componentes ópticos encontrados na matriz do coque. a) isotrópico; b) incipiente; c) circular fino; d) circular grosso; e) lenticular fino; f) lenticular grosso; g) banda fina; h) banda grossa. 95
Figura 5.8 - Variação dos componentes ópticos da textura dos coque individuais com o “rank” dos carvões de origem. 97
Figura 5.9 - Inertes orgânicos presentes no coque. a) inerte orgânico; b) inerte orgânico associado à matriz; c) inerte orgânico semifundido..... 98
Figura 5.10 - Macrografia dos coques individuais. a) C-A; b) C-M1; c) C-M2; d) C-M3; e) C-B. 100
Figura 5.11–Relação entre a porosidade e a distribuição do tamanho de poros dos coques individuais avaliada através da análise de porosimetria de mercúrio. 101
Figura 5.12 - Correlação entre os índices de resistência mecânica a frio (DI vs. CSBR) dos coques individuais. 102
Figura 5.13 - Perda de massa dos coques individuais durante os ensaios termobalança. 104
Figura 5.14 - Diagrama de Arrhenius para as taxas de reação dos coques individuais. 106
Figura 5.15 - Correlação entre o CRI e CSR dos coques individuais. 107
Figura 5.16 - Correlação entre o índice de anisotropia dos coques e a reflectância da vitrinita dos carvões (experimental) e misturas (calculado). 112
Figura 5.17 - Correlação entre os índices de resistência mecânica a frio (DI vs. CSBR) dos coques produzidos a partir de misturas de carvões. 115

Figura 5.18 - Relação entre a fluidez Gieseler e a reflectância máxima calculadas para as três série de misturas estudadas (Diagrama MOF)..... 117
Figura 5.19 - Perda de massa da série de coques produzidos com aumento de carvão colombiano durante os ensaios termobalança. 118
Figura 5.20 - Perda de massa da série de coques produzidos com aumento de carvão baixo e alto volátil durante os ensaios termobalança. 119
Figura 5.21 - Variação dos índices de reatividade (CRI) e resistência após a reação (CSR) dos coques produzidos a partir de misturas. a) coques M1-0 a M1-70; b) coques B-0 a B-20; c) coques A-20 a A-40. 121
Figura 5.22 - Correlação entre os valores de resistência mecânica do coque antes (CSBR) e após a reação do coque (CSR)..... 123
Figura 5.23 - Correlação entre o CRI e a taxa de reação obtida a 1100 °C ($r_{1100°C}$)..... 124
Figura 5.24 - Correlação entre o índice de anisotropia e a reatividade (CRI) dos coques..... 126
Figura 5.25 -Correlação entre o índice de anisotropia e a reatividade ($r_{1100°C}$) dos coques... 127
Figura 5.26 - Correlação entre a textura óptica experimental e calculadas dos coques produzidos a partir de misturas..... 130
Figura 5.27 - Correlação entre os parâmetros de qualidade experimentais e calculados dos coques produzidos a partir de misturas. a) DI; b) CSBR; c) CSR; d) CRI; e) $r_{1100°C}$. 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Reservas provadas e produção de carvões no mundo..... 20
Tabela 3.2 - Histórico da produção de coque por empresa no Brasil. 21
Tabela 3.3 - Propriedades químicas do coque para uso em altos-fornos. 50
Tabela 3.4 - Propriedades físicas do coque requeridas para utilização em altos-fornos..... 55
Tabela 3.5– Classificação da microtextura do coque: matriz. 60
Tabela 3.6 - Classificação d a microtextura do coque: inclusões. 60
Tabela 4.1 - Nome comercial, origem e nomenclatura dos carvões utilizados para a fabricação do coque. 69
Tabela 4.2 - Composição das misturas de carvões submetidas à coqueificação. 73
Tabela 4.3 - Constantes anisotrópicas atribuídas a cada uma das diferentes formas de carbono encontradas no coque. 77
Tabela 5.1 - Caracterização química dos carvões de estudo. 84
Tabela 5.2 - Composição maceral dos carvões de estudo. 86
Tabela 5.3 - Estimativa de qualidade da série de misturas com aumento de carvão colombiano. 90
Tabela 5.4 - Estimativa de qualidade das séries de misturas com aumento de carvão baixo (verde) e alto volátil (laranja). 90
Tabela 5.5 - Análise imediata e de enxofre dos coques individuais. 91
Tabela 5.6 - Composição da microtextura dos coques individuais e índice de anisotropia. 96
Tabela 5.7 - Avaliação da porosidade dos coques individuais. 99
Tabela 5.8 - Taxas aparentes de reação obtidas nos ensaios termogravimétricos do coques individuais. 105
Tabela 5.9 - Análise imediata e de enxofre dos coque produzidos a partir de misturas. 108
Tabela 5.10 - Composição da microtextura e índice de anisotropia dos coques produzidos a partir de misturas. 110
Tabela 5.11 - Variação da porosidade dos coques produzidos a partir de misturas. 113
Tabela 5.12 - Taxas aparentes de reação obtidas nos ensaios termogravimétricos dos coques produzidos com misturas..... 120

"*Mestre não é quem sempre ensina, mas quem de repente aprende.*"João Guimarães Rosa

RESUMO

O crescente aumento dos preços de carvões de alta qualidade para a coqueificação e sua escassez em todo o mundo tem levado produtores de coque a buscar novas alternativas para a composição de suas misturas. No entanto, mudanças na matriz das misturas de carvões devem ser acompanhadas pela manutenção da qualidade do coque. O presente estudo teve como objetivo geral avaliar a influência do uso de um carvão colombiano médio volátil com alta heterogeneidade, bem como carvões de baixo e alto volátil americanos na qualidade do coque. Para isso esses três carvões e mais dois carvões médio volátil, tipicamente utilizados na produção de coque, foram caracterizados e submetidos a carbonização. Assim foram produzidos em forno piloto (250 kg) coques a partir dos carvões individuais e de três séries de misturas. A caracterização dos coques produzidos foi realizada através de sua análise química, (análises imediata e enxofre), textura óptica, porosidade, resistência mecânica a frio (DI e tambor "I") e reatividade (CRI e termobalança). Os resultados obtidos apontam que nas condições avaliadas o uso de carvão colombiano em detrimento de carvões de médio volátil teve pouca influência sobre a qualidade do coque até percentuais de 30%, enquanto aumentos maiores afetaram de forma negativa a qualidade do coque. Os limites máximos encontrados para a substituição dos carvões de médio volátil pelos carvões de alto e baixo volátil foram de 30 e 10%, respectivamente. Além disso, foram encontradas e discutidas as relações entre a textura óptica dos coques e sua reatividade, onde a reatividade dos coques aumentou com a diminuição do tamanho da textura óptica dos coques. Verificou-se também que o teste de reatividade em termobalança é uma boa alternativa para a caracterização da reatividade de coques, podendo ser correlacionado a testes padronizados (CRI). O modelo aditivo para a estimativa da textura óptica do coque,com base nos parâmetros dos coques individuais, mostrou uma boa correlação entre os dados experimentais e calcula dos e pode ser usado como uma ferramenta para ajudar na otimização de misturas de carvões.

Palavras-chaves: coqueificação, carvão, carvão colombiano, textura óptica do coque, petrografia de coque.

ABSTRACT

The increasing price of prime coking coals and their scarcity worldwide have leaded the coke producers to look for alternative ways to compose their coal blends. However, any changes in coal blends should be done follow by the maintenance of the coke quality. The main objective of the present study was to assess the influence of a medium volatile Colombian coal of high heterogeneity, as well as low and high volatile American coals on coke quality. For this propose one Colombian coal of high heterogeneity and four coals typically used as components of coking blends were characterized and submitted to carbonization. Thus, cokes from single coals and three different series of coal blends were produced in a pilot scale coke oven (250kg). Coke characterization was performed by chemical analysis (proximate and sulfur analysis) ,determination of coke optical texture , porosity, mechanical strength tests (DI and I-Type Coke Tumbler) and reactivity tests (thermobalance and CRI)conditions evaluated using. The results showed that the substitution of medium volatile coals by Colombian coal had slight influence on coke quality for percentages equal to or below 30%, whilst further additions had a negative effect on coke quality. The maximum limits found for the replacement of medium volatile for low and high volatile coals were 10 and 30%, respectively. Moreover, the relationship between coke optical texture and reactivity was found and discussed, where coke reactivity increased with decreasing size of the optical texture components. It was also found that the reactivity test carried out in thermobalance is a good alternative for the characterization of coke reactivity and it can be correlated with standardized tests (CRI). The additive model to estimate coke texture, based in individual cokes, showed a good agreement between experimental and calculated data and can be used as a tool to help in the blend composition process.

Keywords : coke , coal , Colombian coal, coke optical textures, coke petrography.

1 INTRODUÇÃO

A produção de coque dentro de usinas siderúrgicas é a etapa produtiva com maior impacto no custo final do aço. As matérias-primas carbonosas utilizadas para a fabricação do coque, essencialmente carvões coqueificáveis, correspondem a cerca de 40% do custo de produção do ferro-gusa em usinas integradas (COELHO ET AL., 2004). O alto custo atrelado a esse insumo é resultado da decrescente disponibilidade de carvões coqueificáveis com qualidade apropriada para a fabricação de coque. No Brasil, as dificuldades são ainda maiores, uma vez que o país é totalmente dependente da importação de carvões para fabricação de coque.

Esse cenário torna necessária a constante busca pela diversificação da matriz de carvões utilizados para fabricação de coque por parte das companhias siderúrgicas. Abre se assim uma porta para a utilização de carvões menos nobres na fabricação de coque em detrimento da redução de carvões considerados “prime”. No entanto, a otimização de misturas de carvões para a fabricação de coque deve ser pautada não só pelo custo, mas também pela obtenção de um coque com qualidade adequada.

Dentro dos altos-fornos, o coque deve desempenhar funções importantes, como gerar gases para a redução da carga ferrosa, fornece calor para o processo, além de dar suporte a toda a carga do reator carga, criando um leito poroso para a passagem de gases e líquido. Logo, a obtenção de um coque com qualidade é de fundamental importância para o bom funcionamento dos altos-fornos.

A qualidade do coque em ambientes industriais geralmente é avaliada através de uma série de testes, os quais em essência visam medir sua resistência à degradação, seja ela provocada por efeitos mecânicos, químicos, ou ainda uma combinação de ambos. Tradicionalmente a avaliação da resistência do coque a efeitos como abrasão e impacto é realiza da por meio de testes padronizados em tambores rotativos. No entanto, testes como esses não demonstram como o coque se comporta quando submetido a condições mais próximas dos altos-fornos. A Nippon Steel Corporation demonstrou através de estudos pioneiros (NAKAMURA, 1977) a necessidade de se introduzir novos parâmetros de qualidade, baseados na reatividade do coque ao CO_2 (CRI- “Coke Reactivity Index”) e em sua resistência após a reação (CSR- “Coke Strength after Reaction”).

Dessa forma pesquisadores e empresas tem focado seus esforço para buscar correlações entre as propriedades dos carvões e esses indicadores de qualidade, de forma a auxiliar a otimização de suas misturas. Sabe-se que propriedades como “rank”, composição maceral, propriedades plásticas e a composição química da matéria mineral dos carvões tem papel importante sobre a qualidade do coque (NAKAMURA, 1977; SCHAPIRO ET AL., 1961, 1964; PRICE ET AL., 1994).

À parte dos tradicionais indicadores da qualidade o coque pode ser caracterizado ainda através da análise de sua microestrutura e microtextura. O termo microestrutura do coque refere-se à distribuição física e espacial da massa que constitui o coque, ou seja, sua porosidade, tamanho de poros e espessura das paredes dos poros. A microtextura por sua vez, refere-se à natureza do carbono do coque, sua organização cristalina e grau de anisotropia (COIN, 1987). Essas duas características estão também correlacionadas com as propriedades individuais dos carvões que dão origem ao coque(PATRICK ET AL., 1973, 1979), bem como associadas a sua reatividade e resistência mecânica antes e após reação(BENEDICT E THOMPSON, 1980; FORREST E MARSH 1981; FUJITA ET AL., 1983; MARSH E CLARKE (1986).

Visto que existe uma numerosa quantidade de variáveis a serem controlas no momento de se incorporar um determinado carvão na fabricação do coque, é pratica comum dentro das usinas siderúrgicas a utilização de modelos matemáticos para a previsão da qualidade do coque. A maioria dos modelos atualmente disponíveis baseada nas propriedades dos carvões. No entanto, devido à grande diversidade e heterogeneidade dos carvões utilizados para a fabricação de coque no mundo, não há um modelo com aplicabilidade universal, de modo cada usina deve buscar compor o modelo que melhor se ajuste aos carvões que utiliza (DÍEZ ET AL., 2002).

Outra maneira interessante e muito aplicada na otimização de misturas de carvões é a utilização de experimentos de coqueificação em escalas reduzidas (piloto ou laboratorial). Dessa forma é possível simular alterações na composição das misturas e em seguida fazer uma detalhada caracterização do coque gerado. Evidentemente a otimização experimental de misturas de carvões é mais custosa que o simples emprego de um modelo matemático, contudo, permite avaliar diretamente as alterações provocadas nas propriedades químicas e físicas do coque.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Baseado no panorama apresentado e nas necessidades vigentes do setor produtor de coque, o presente estudo teve como objetivo geral avaliar a influência do uso de um carvão colombiano de alta heterogeneidade, bem como carvões de baixo e alto volátil na qualidade do coque.

Objetivos Específicos

À parte do objetivo central do estudo, buscou-se através da metodologia proposta alcançar objetivos específicos, os quais podem ser resumidos da seguinte maneira:

- Avaliar a possibilidade do uso de testes de termobalança como alternativa para a avaliação da reatividade do coque;
- Estabelecer possíveis relações entre a textura óptica e a qualidade do coque;
- Propor um método baseado em dados petrográficos do coque (textura óptica) para estimativa de sua reatividade;
- Avaliar a aditividade de certas propriedades dos coques, tais como sua microtextura, reatividade e resistência mecânica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Visto os objetivos do presente estudo, este item procura discutir com base em dados encontrados na literatura, temas pertinentes à fabricação de coque aplicado ao uso em altos-fornos.

3.1 CARVÃO E COQUE – RESERVAS, PRODUÇÃO E CONSUMO

O carvão é o combustível fóssil mais abundante na natureza, com cerca de 860,9 bilhões de toneladas em reservas provadas (BP, 2013). Cinco países possuem cerca 75% do total dessa reserva, são eles: Estados Unidos (27,6%), Rússia (18,2%), China (13,3%), Austrália (8,9%) e Índia (7,0%), conforme mostra a Tabela 3.1 (BP, 2012). Dessas reservas cerca de 50% correspondem a carvões do tipo antracíticos e betuminosos, enquanto os outros 50% correspondem a carvões de baixo “rank”, como linhitos e sub-betuminosos.

A produção mundial de carvão mineral em 2012 atingiu 7864,4 Mt. Segundo a BP (2012), esse montante representou um crescimento de 2,5% em relação ao ano anterior, percentual abaixo do crescimento médio anual dos anos anteriores, que foram próximos a4,5%. Mesmo assim, a produção de carvão é a que cresce de forma mais acelerada entre os combustíveis fósseis. Os países com maior produção mundial de carvão mineral em 2012 foram (Tabela 3.1): China (47,5%), Estados Unidos (13,4%), Indonésia (6,2%), Índia (6,0%), Austrália (4,4%), Rússia (4,3%) e África do Sul (3,3%). O crescimento da produção de carvão na China entre 2010 e 2012 foi de 415 Mt, montante que se fosse analisado como um país ocuparia a terceira posição no ranque de maiores produtores.

Em relação aos carvões coqueificáveis (definição vide página 30), em 2010 a produção foi da ordem de 895 Mt, onde as produções de China (50,1%), Austrália (17,0%), Rússia (8,0%), Estados Unidos (7,7%), Índia (3,9%) e Canadá (3,1%) representaram cerca de 95% do total (IEA, 2011). A produção de carvão coqueificável na China é atualmente destinada para consumo interno, sendo que seu consumo em 2010 foi de aproximadamente 500 Mt, valor que representa 57% do consumo mundial. Em termos de consumo a China é seguida por Índia com 65,5 Mt (7,4%), Rússia 46,8 Mt (6,6%) e Japão 52,5 Mt (6,5%).

A Austrália, segundo maior produtor mundial de carvão coqueificável, tem papel importante no mercado de carvões coqueificáveis, uma vez que destina majoritariamente sua produção à exportação, ocupando o primeiro lugar no ranque de exportadores de carvão

coqueificável, com cerca de 150 Mt em 2010 (56,8%). No ranque de maiores exportadores a Austrália é seguida por Estados Unidos 50,9 Mt (18,7%), Canadá 27,5 Mt (10,1%) e Rússia 13,7 Mt (5,0%) (IEA, 2011).

Em relação aos preços dos carvões coqueificáveis no mercado internacional, segundo dados da BP (2013), esses tiveram aumento expressivo na última década. Os valores, calculados pelo "Japan coking coal import cif price" passaram de 42 para 191 dólares no período entre 2002 e 2012, aumento de 355%.

Tabela 3.1 - Reservas provadas e produção de carvões no mundo.

	Reservas Provadas de Carvão no Mundo até 2012 (Mt)			
	Antracito e Betuminoso	Sub-betuminos e Linhito	Total	Total
Estados Unidos	108501	128794	237295	27,6%
Rússia	49088	107922	157010	18,2%
China	62200	52300	114500	13,3%
Austrália	37100	39300	76400	8,9%
Índia	56100	4500	60600	7,0%
Alemanha	99	40600	40699	4,7%
Ucrânia	15351	18522	33873	3,9%
Cazaquistão	21500	12100	33600	3,9%
África do Sul	30156	-	30156	3,5%
Colômbia	6366	380	6746	0,8%
Brasil	-	4559	4559	0,5%
Outros Países		47199	65500	7,6%
Total Mundial	**404762**	**456176**	**860938**	**100%**

	Produção de Carvão no Mundo (Mt)								
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	Total (2012)
China	2349,5	2528,6	2691,6	2802,0	2973,0	3235,0	3516,0	3650,0	47,5%
Estados Unidos	1026,5	1054,8	1040,2	1063,0	975,2	983,7	993,9	922,1	13,4%
Índia	428,4	449,2	478,4	515,9	556,0	573,8	570,1	605,8	6,0%
Austrália	375,3	383,0	392,5	404,6	418,5	424,0	415,5	431,2	6,3%
Indonésia	152,7	193,8	216,9	240,2	256,2	275,2	353,3	386,0	6,2%
Rússia	298,3	309,9	313,5	328,6	301,3	321,6	335,1	354,8	4,4%
África do Sul	244,4	244,8	247,7	252,6	250,6	257,2	251,6	260,0	3,8%
Alemanha	202,8	197,1	201,9	192,4	183,7	182,3	188,6	196,2	1,2%
Colômbia	59,1	65,6	69,9	73,5	72,8	74,4	85,8	89,2	1,5%
Brasil	6,3	5,9	6,0	6,6	5,1	5,4	5,4	5,8	0,1%
Outros Países	906,6	925,7	930,8	942,8	908,9	919,2	976,3	963,4	9,6%
Total Mundial	**6049,9**	**6358,4**	**6589,4**	**6822,2**	**6901,3**	**7251,8**	**7691,6**	**7864,5**	**100%**

Fonte: adaptado de BP (2013).

Em 2012 o Brasil ocupou o vigésimo lugar no ranque dos países com maior reserva medida de carvão mineral (BP, 2012), com um total de 4.559 Mt, representando 0,5% do total mundial (Tabela 3.1). As reservas brasileiras de carvão mineral podem ser muito maiores quando incluídas ao cálculo as reservas indicadas e inferidas, a qual segundo dados do Ministério de Minas e Energia (2013), chega a 32.294 Mt, só na bacia do Paraná. Essas

reservas localizam-se principalmente na região sul do país, sendo aproximadamente 90% no estado do Rio Grande do Sul, 9% em Santa Catarina e menos de 1% no estado do Paraná (GOMES E SCHERER, 2013).

A produção beneficiada de carvão mineral no Brasil em 2012 foi de 5,8 Mt. O Rio Grande do Sul aparece como maior produtor nacional, com cerca de 63% do total, seguido por Santa Catarina com 32% e o Paraná com 2% (ABCM, 2012). Atualmente, grande parte do carvão brasileiro produzido (aproximadamente 85%) é consumido pelo setor elétrico e apenas uma pequena parte, cerca de 0,15%, é utilizado na fabricação de coque para fundição. Dessa forma, o setor siderúrgico nacional é totalmente dependente da importação de carvões para a fabricação de coque para uso siderúrgico. Além da importação de carvões coqueificáveis, a siderurgia nacional é dependente da importação dos carvões utilizados para a injeção nos altos-fornos. Segundo dados do Instituto Aço Brasil (2012), as importações de carvões coqueificáveis e de PCI em 2012 somadas foram de 12,4 e 1,5 Mt, respectivamente. Os principais países dos quais o Brasil importou carvão em 2011 foram: Estados Unidos (39%), Austrália (22%), Colômbia (12%), Canadá (9%) e a África do Sul (5%).

A Tabela 3.2mostra o histórico da produção de coque por empresas no Brasil, onde em 2012 o país produziu cerca de 9,7 Mt (IAB, 2012). Essa produção corresponde a cerca de 80% da capacidade nominal das coquerias brasileiras. A produção nacional de coque vem se mantendo estável desde 2009, onde devido à crise econômica mundial houve uma queda considerável em relação ao ano anterior. Essa estabilidade, ou falta de crescimento dos últimos anos na produção de coque, reflete o momento econômico do país que afeta diretamente o setor siderúrgico nacional.

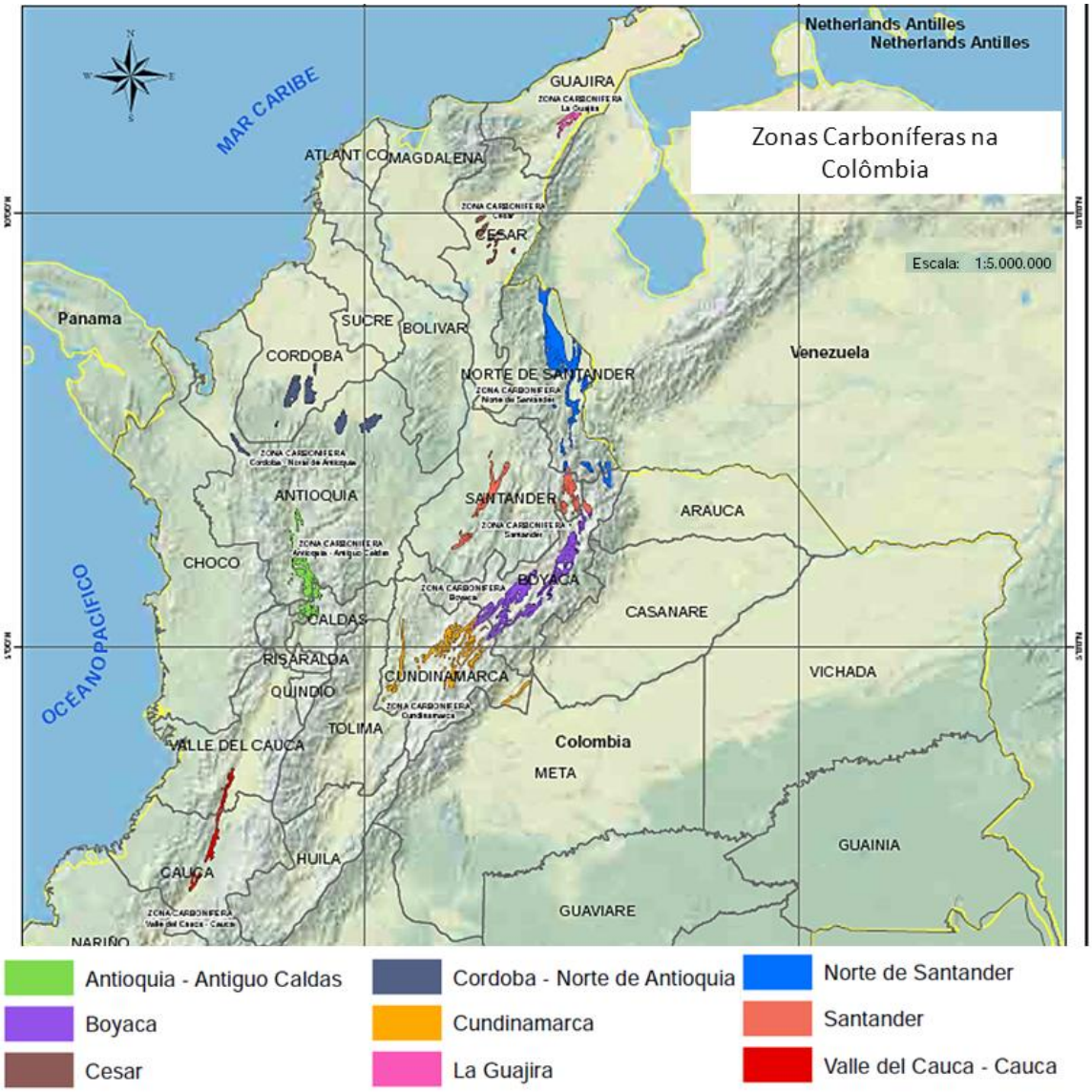
Tabela 3.2 - Histórico da produção de coque por empresa no Brasil.

Empresas	Unid.	2007	2008	2009	2010	2011	2012	Capacidade Nominal de Produção (10^3 t/ano)
ArcelorMittal Tubarão	10^3t	2.699	3.184	2.658	3.504	2.925	2.640	2.640
Gerdau Usina Ouro Branco	10^3t	1.169	1.391	1.114	1.555	1.475	1.582	1.582
Usiminas (Ipatinga + Cubatão)	10^3t	2.976	3.031	2.651	3.097	3.030	2.876	1.850 1.700
CSN	10^3t	1.671	1.637	1.517	1.604	1.535	1.361	1.361
CSA	10^3t	-	-	-	109	801	1.257	1.257
TOTAL		**8.515**	**9.243**	**7.940**	**9.869**	**9.766**	**9.716**	**12.290**

Fonte: IAB, 2012.

Conforme indicado na Tabela 3.1, a Colômbia (país de interesse devido aos objetivos do trabalho) possui uma reserva provada de 6.746 Mt de carvão mineral, a qual se distribui pelas cordilheiras oriental, central e ocidental do país, conforme mostra a Figura 3.1. Cerca de 90% das reservas medidas de carvão na Colômbia estão localizadas nos departamentos de La Guajira e Cesar (MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, 2012). No entanto, estudos do governo colombiano apontam que os melhores carvões betuminosos para uso térmico e metalúrgico localizam-se na cordilheira oriental.

Figura 3.1 - Zonas carboníferas na Colômbia.



Fonte: Adaptado de Ministerio de Minas y Energía, 2012

A produção de carvão na Colômbia tem tido um crescimento constante desde a década de 80, quando se iniciou sua exportação. Em 2012 sua produção atingiu 89,2 Mt, recorde histórico (Tabela 3.1), levando o país ao posto de nono maior produtor mundial de carvão. No entanto, segundo o informe da Agencia Nacional de Minería da Colômbia, em 2013 a produção de carvão sofreu um decréscimo de aproximadamente 4% (ANM).

A produção de carvão na Colômbia está segmentada da seguinte maneira: 94% são carvões térmicos, 4% de carvões metalúrgicos e 1% de antracito. O carvão metalúrgico, destinado à produção de coque é produzido principalmente na região que compreende os departamentos de Cundimarca e Boyaca, e no departamento de Norte Santander. Durante o ano de 2011 foram extraídos 4,42 Mt de carvão metalúrgico, dos quais 33% foram destinados a exportação direta, 58% se empregou na produção de coque para exportação e os 9% restantes destinaram-se ao consumo interno (MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, 2012).

O coque colombiano é produzido majoritariamente nos departamentos de Cundinamarca, Boyaca e Norte de Santander. A produção de coque em 2011 foi de 1,89 Mt, valor que representa um crescimento de 9,4% em relação a ano de 2010 (MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, 2012). O coque produzido na Colômbia é majoritariamente destinado à exportação. Em 2011 cerca de 80% foram destinados ao mercado exterior, enquanto os 20% restantes foram consumimos para a fabricação de aço e outros usos industriais dentro do país. O Brasil aparece como o principal mercado comprador do coque colombiano, com cerca de 30% do total de sua exportação, seguido por Bélgica (20%), Índia (20%) e Estados Unidos (9%).

3.2 PANORAMA ATUAL DA SIDERURGIA

A produção mundial de aço bruto em 2012 foi de 1,51 bilhão de toneladas, valor 1,35% maior que a do ano anterior (WSA, 2013), A China aprece como maior produtor mundial de aço bruto, com cerca de 710 Mt, quantidade que representou 46,9% da produção mundial em 2012. Para atingir esse nível de produção, estima-se que a indústria siderúrgica mundial utilizou cerca de 70% de sua capacidade instalada.

O parque siderúrgico brasileiro é composto por 29 usinas administradas por 11 grupos empresariais, dispondo de uma capacidade instalada de produção de 47,8 Mt toneladas de aço bruto/ano (DNPM, 2012). Em 2012 o país apareceu em nono lugar do ranque mundial de produtores, com 34,7 Mt (2,3% da produção mundial) de aço bruto produzido. Essa produção

representa 73% de sua capacidade instalada, e foi inferior aos 35,2 Mt produzidos em 2011, representando uma retração de 1,36%. A retração do setor é causada principalmente por fatores, como, a forte competição com produtos importados e à redução da demanda, oriunda da desaceleração econômica.

Entre os projetos de expansão do setor siderúrgico destaca-se o da implantação da Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP) no Complexo Portuário de Pecém. O projeto é uma associação entre as empresas Vale, e as coreanas Posco e Dongkuk e os investimentos totalizam US$ 4,8 bilhões. O projeto está em andamento e deverá ser concluído no segundo trimestre de 2015 e a produção inicial será de 3 Mt/ano de placas de aço.

3.3 VISÃO GERAL DOS ALTOS-FORNOS E O PAPEL DO COQUE

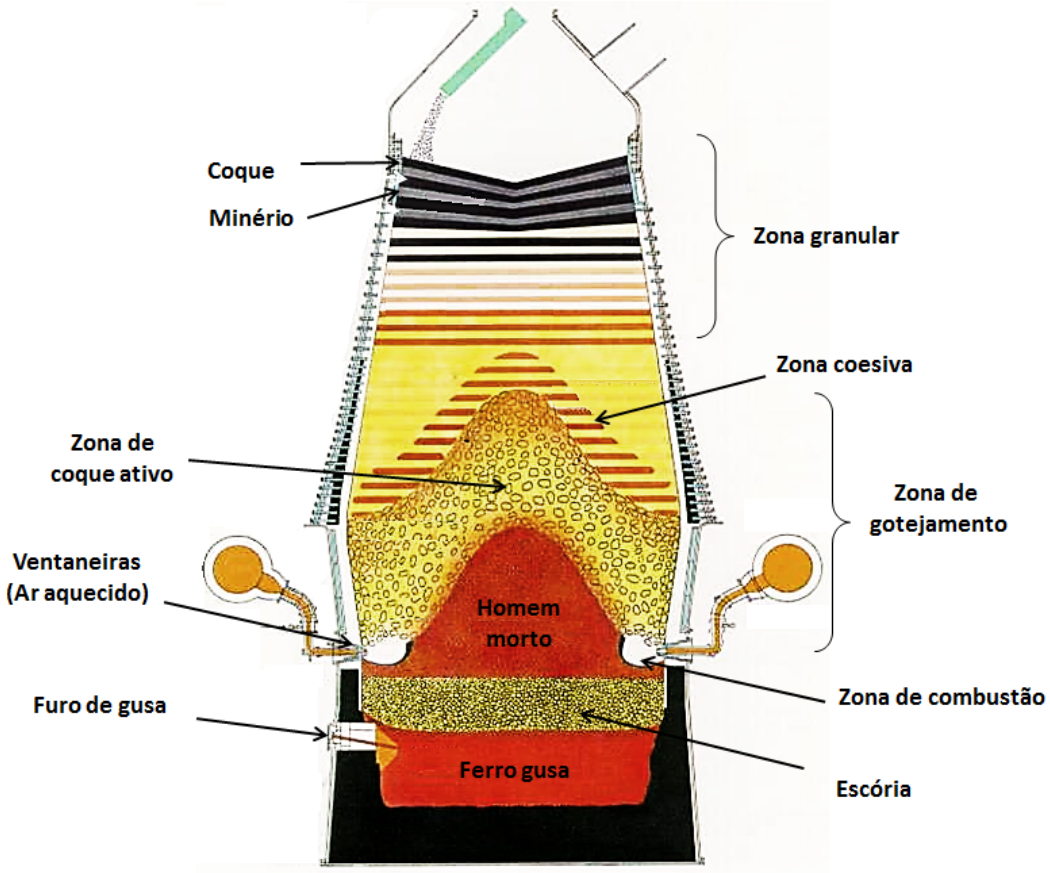
Altos-fornos podem basicamente ser descritos como reatores que operam em contra corrente, onde suas matérias-primas são carregadas pelo topo do reator e os produtos fundidos são vazados em sua parte inferior, enquanto gases que são injetados em sua parte inferior passam através de toda carga até sair pelo topo (Figura 3.2). O ferro-gusa, vazado líquido, é posteriormente transformado a aço através de processos de refino que são realizados na aciaria. Essa é a principal rota de fabricação de aço no Brasil e no mundo (IAB, 2012).

As matérias-primas dos altos-fornos são constituídas de mineiro de ferro sob várias formas (minério bitolado, sinter e pelotas), agentes fluxantes (calcário e dolomita) eo coque. Esses materiais são distribuídos ao longo do diâmetro interno do alto-forno em camadas distintas de 0,5 a 1 metro de altura. Ar pré-aquecido (1200°C), muitas vezes enriquecido em oxigênio, é injetado pelas ventaneiras na parte inferior do forno (Figura 3.2). Atualmente, é prática comum à injeção de algum tipo de combustível auxiliar pelas ventaneiras, geralmente carvão pulverizado, comumente denominado PCI (“Pulverized Coal Injection”). Os gases redutores, responsáveis pela redução dos óxidos de ferro e o calor necessário para o processo, são gerados na parte inferior do forno pelo consumo dos combustíveis (coque e combustíveis auxiliares). O ferro-gusa, principal produto do alto forno, é obtido em sua forma líquida, contendo de 4 a 5% de carbono, além de pequenos teores de outros elementos.

Durante o processo de produção do ferro-gusa são também gerados subprodutos, como a escória e gases. A escória é uma mistura complexa de diversos elementos químicos, formada por impurezas provenientes da carga de minério, cinzas do coque e dos agentes

fluxantes. Os gases gerados no processo e que saem pelo topo do alto-forno, são coletados por um sistema que faz sua limpeza, sendo posteriormente destinados para a produção de energia em diversas áreas da própria usina.

Figura 3.2 - Alto-forno com as distintas zonas internas formadas durante o processo de geração de ferro-gusa.



Fonte: adaptado de Costa (2012).

Grande parte do conhecimento que se tem do comportamento das matérias-primas durante sua trajetória do topo a base dos altos-fornos, é proveniente de estudos realizados na década de setenta no Japão. Esses estudos foram conduzidos por engenheiros e pesquisadores da Nippon Steel Corporation (NSC), os quais realizaram o resfriamento de três altos-fornos durante suas operações. Os principais resultados foram publicados por Nakamura et al. (1977), onde foi identificado a formação de cinco zonas distintas nos altos-fornos (Figura 3.2):

- *Zona Granular*: região superior do forno, onde as matérias-primas se mantêm em camadas, tais como foram carregadas. Nessa região a carga deve ter uma permeabilidade adequada para

garantir que os gases redutores, formados na região inferior do alto-forno, atravessem a carga e possam reduzir o minério de ferro que se mantém em estado sólido.

- *Zona Coesiva*: é constituída de camadas alternadas de coque e de uma massa viscosa semifundida de ferro, óxidos de ferro e escória, na qual os gases ascendentes são praticamente incapazes de atravessar. Assim, as camadas de coque, chamadas de janelas de coque, agem como distribuidores do fluxo gasoso e tem importância fundamental para o bom funcionamento do alto-forno.

- *Zona de Gotejamento*: o minério, em grande parte já reduzido a ferro-gusa, e a escória passam para o estado líquido e começam a gotejar, enquanto o coque se mantém sólido, servindo de suporte a carga. Essa zona pode ainda ser subdividida em duas, zona do coque ativo e homem morto. A zona de coque ativo fica posicionada logo acima das, ventaneiras onde as partículas de coque alimentam a zona de combustão. O homem morto é a coluna central de coque que não foi consumido na zona de combustão, servindo de leito poroso para a passagem dos gases ascendente e dos líquidos (ferro-gusa e escória) que descem em direção ao cadinho.

- *Zona de Combustão*: essa zona fica localizada a frente da região das ventaneiras, onde o ar aquecido é injetado juntamente com carvão pulverizado, provocando a combustão do coque e carvão, gerando calor para o processo.

- *Cadinho*: o ferro-gusa e a escória se depositam no cadinho, e são naturalmente separados devido à diferença de densidade. Além das fases líquidas, o cadinho é preenchido por partículas de coque, as quais podem estar ou não em contato com os tijolos refratários do forno. O contato direto entre ferro líquido e as partículas sólidas de coque promove a carburação do ferro-gusa.

Conforme percorre seu caminho do topo a base do reator o coque deve desempenhar algumas funções, as quais podem ser agrupas em três categorias:

- *Função Térmica*: o carbono contido no coque e nos carvões injetados nas ventaneiras dos altos-fornos fornece cerca de 80% do calor necessário para o processo (BERTLING, 1999). O restante do calor (20%) é fornecido pela injeção de ar aquecido pelas ventaneiras. Dentro do forno, o calor é utilizado para fazer as reações de secagem das matérias-primas, reações endotérmicas, decomposição dos carbonatos, redução dos óxidos de ferro e outros óxidos metálicos e a fusão da escória e do ferro-gusa (GUDENAU ET AL., 1998).

- *Função Física*: conforme ocorrem as mudanças das propriedades físicas (amolecimento e fusão) e químicas (redução) do minério de ferro, o coque permanece como o único material sólido abaixo da zona coesiva. Assim, ele deve suportar todo o peso sobrejacente da carga e ao mesmo tempo criar um leito poroso para que o metal e a escória, ambos em estado líquido, possam chegar até o cadinho. Além disso, o leito criado pelo coque deve permitir que os gases ascendentes possam atravessar a carga até chegar ao topo do alto-forno. A organização espacial do coque afeta de forma importante a distribuição dos gases dentro do alto-forno. Na zona coesiva são formadas camadas impermeáveis ao gás, devido à fusão da carga metálica, isso faz com que o fluxo gasoso seja distribuído exclusivamente através das camadas de coque.

- *Função Química*: o coque é a fonte de carbono utilizada para a produção de gases redutores dos óxidos de ferro e redução de óxidos dos elementos de liga do ferro-gusa. O coque desempenha também a função de carburar do ferro líquido. O aumento do teor de carbono no ferro líquido diminui a temperatura de fusão do metal, reduzindo o consumo de energia para fusão.

3.3.1 Reações de Gaseificação do Coque no Alto-Forno

Conforme o ar aquecido é injetado nas ventaneiras do alto-forno, o carbono presente no coque reage com o oxigênio, formando imediatamente dióxido de carbono, conforme a Reação (2.1). Essa reação é altamente exotérmica, liberando energia para o processo. O gás CO_2 formado é rapidamente convertido a CO, devido a sua instabilidade nas condições encontradas na região das ventaneiras (DARTNELL, 1977; GUDENAU ET AL., 1998). A Reação (2.2) é conhecida como reação de Boudouard, e tem caráter endotérmico.

Como resultado dessas duas reações e para efeitos termodinâmicos, o processo pode ser simplificado através da Reação (2.3) (QUITES, 2007).

$$C\,(s)\ O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) \qquad \Delta H°_{298} = -\,94{,}1\ \text{kcal/mol} \qquad (2.1)$$

$$CO_2\,(g) + C\,(s) \rightarrow 2CO\,(g) \qquad \Delta H°_{298} = +\,42{,}2\ \text{kcal/mol} \qquad (2.2)$$

$$2C\,(s)\ O_2\,(g) \rightarrow 2CO\,(g) \qquad \Delta H°_{298} = -\,51{,}9\ \text{kcal/mol} \qquad (2.3)$$

Além das reações com o oxigênio e com o dióxido de carbono, parte do coque pode ser gaseificada na zona das ventaneiras pela umidade presente no ar de sopro. Essa reação tem caráter endotérmico, fazendo com que a temperatura da chama possa ser afetada pelo teor de umidade do ar injetado (BABICH ET AL., 2008).

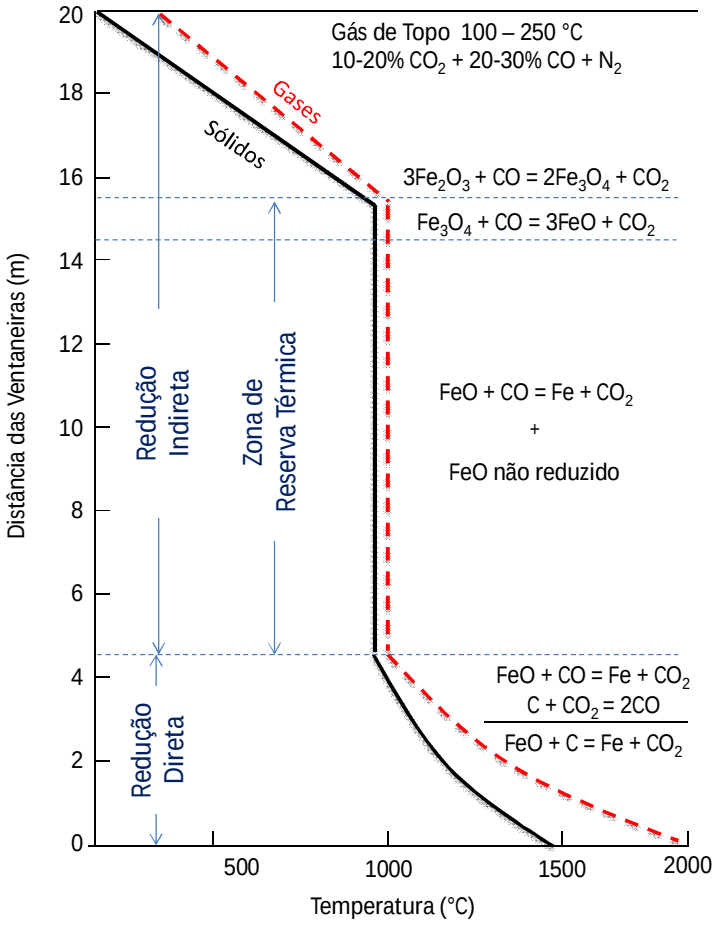
Os gases gerados na zona de combustão, basicamente dióxido de carbono, nitrogênio e pequenas quantidades de hidrogênio, atravessam a carga em direção ao topo. Durante a ascensão dos gases, o CO gerado pela reação de Boudouard é o responsável majoritário pela redução dos óxidos de ferro. Conforme mostra a Figura 3.3, a redução dos óxidos de fero dentro do alto-forno pode ser convenientemente dividida em redução direta e redução indireta, conforme o perfil térmico do forno. Na zona inferior do forno, em temperaturas acima de 1000ºC ocorre à redução direta dos óxidos de ferro, comumente representada pela reação (2.4), onde a wustita (FeO) é reduzida diretamente pelo carbono sólido. No entanto, para que essa reação ocorra é necessário que haja suficiente contato entre os óxidos líquidos e o coque sólido, fato que não ocorre (DARTNELL, 1977; ARAUJO, 1997). A redução direta na verdade é uma combinação entre a redução gasosa da wustita, via CO (2.5), e a reação de Boudouard (2.2).

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO\ (g) \qquad (2.4)$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2\ (g) \qquad (2.5)$$

Para temperaturas inferiores a 1000ºC, o monóxido de carbono formado é utilizado para a redução dos óxidos de ferro, magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) nas regiões mais altas do forno e wustita em zonas intermediárias. Em altos-fornos que utilizam a injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras, cerca de 70% dos óxidos são reduzidos na região onde predomina redução indireta, enquanto o restante é reduzido via redução direta (BARNABA, 1993). Devido à redução indireta,a concentração de CO diminui nos gases ascendentes, chegando ao topo do alto-forno com composição de aproximadamente 20-30% CO, sendo o restante composto por 10-20% de CO_2, e N_2.

Figura 3.3 - Diagrama esquemático do perfil térmico, distribuição de sólidos e gases e as reações que ocorrem ao longo do alto-forno.



Fonte: adaptado de Grigore (2007).

3.3.2 Degradação do Coque dentro dos Altos-Fornos

Devido ao progressivo aumento do tamanho dos altos-fornos e da substituição parcial do coque por carvão pulverizado, a função estrutural do coque tem ganho grande importância. Essas mudanças, ocorridas ao longo das últimas décadas, ajudaram a reduzir o consumo de coque, provocando mudanças significativas na distribuição da carga. A espessura das camadas de coque foi progressivamente sendo diminuída ao passo do aumento nas taxas de injeção. Além disso, com maiores das taxas de injeção o tempo de residência do coque dentro do alto-forno aumenta. Segundo Babich et al. (2008) taxas de injeção na ordem de 200 a 250 kg/t de gusa dobram o tempo de permanência do coque no alto-forno. Isso significa que o coque deve ficar sujeito a condições extremas de degradação por períodos mais longos de tempo,

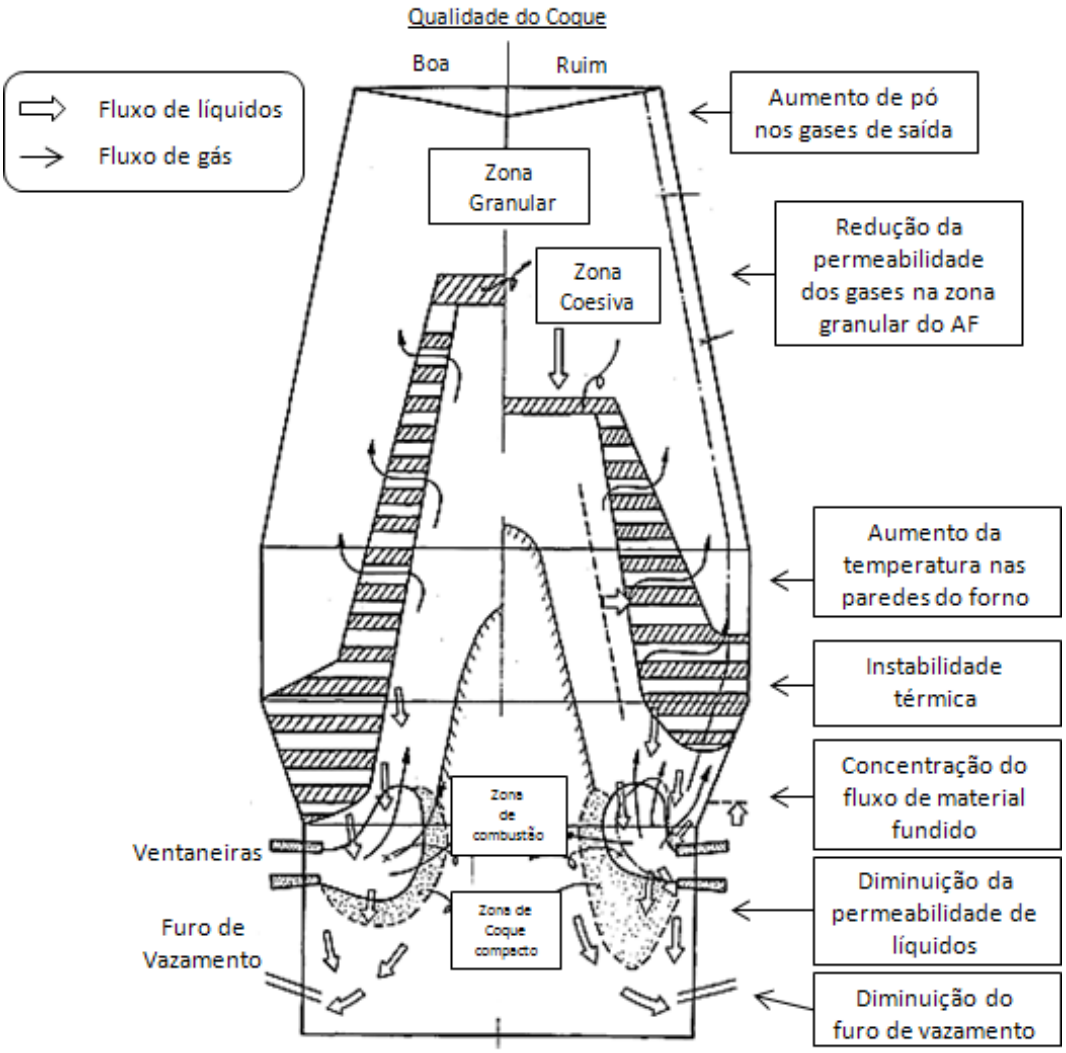
sem perder sua função estrutural. Visto que o coque deve desempenhar funções vitais para a boa operação dos altos-fornos, é necessário entender como sua degradação ocorre e de que forma sua qualidade afeta o processo.

Durante sua passagem pelo alto-forno o coque está sujeito à degradação devido à ação de diversos fatores. Dentre as principais fontes de degradação do coque, destacam-se a sobrecarga mecânica, o atrito entre as partículas, as reações de gaseificação, ataque químico por álcalis (K_2O e Na_2O) (HILDING ET AL., 2005), degradação térmica (OKUYAMA ET AL., 1985), e efeitos térmicos devido sua grafitização (GUPTA ET AL., 2013).

Essa degradação está intimamente relacionada à qualidade do coque, e afeta de forma importante a operação dos altos-fornos. A Figura 3.4, proposta por Nakamura et al. (1977), mostra de forma esquemática as mudanças que podem ocorrer em altos-fornos devido a boa ou má qualidade do coque. Essas mudanças podem ser sumarizadas da seguinte forma (GUDENAU ET AL., 1998):

- aumento na geração de pó no topo do alto-forno devido à maior geração de finos;
- redução da permeabilidade do alto-forno devido à redução do tamanho médio das partículas de coque e aumento da dispersão granulométrica do coque;
- mudanças na distribuição interna dos gases com consequente aumento da temperatura na parede do forno, causando maior desgaste dos refratários;
- tempos maiores de vazamento e interrupções das ventaneiras, devido a menor permeabilidade dos líquidos na zona inferior do forno;
- desequilíbrio térmico do forno e instabilidade operacional.

Figura 3.4 - Influência da qualidade do coque na operação de altos-fornos.



Fonte: adaptado de Nakamura et al. (1977).

3.4 CARVÕES APLICADOS NA FABRICAÇÃO DE COQUE

Conforme discutido no item anterior, a qualidade do coque tem grande impacto na operação dos altos-fornos. A fim de se garantir essa qualidade é necessário se ter pleno conhecimento das principais propriedades dos carvões que influência as características do coque. Esse item visa apresentar os aspectos mais relevantes a respeito do tema: carvão aplicado à fabricação de coque. Para isso, os tópicos abordam questões a respeito da definição

de carvões, sua origem e formação além de apresentar à caracterização típica utilizada para classificar carvões para uso em coquerias.

3.4.1 Carvão - Origem, Formação e Classificação

Segundo a Comissão Econômica Européia das Nações Unidas (UN-ECE, 1998) carvão pode ser definido como uma rocha sedimentar combustível, que contêm teor igual ou superior a 50% de matéria orgânica. Essencialmente são de natureza orgânica, compostos basicamente de carbono em associação com hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, podendo ainda conter significantes quantidades de matéria mineral.

A origem dos carvões data de milhões de anos, e envolve inicialmente a formação de turfa, que através de processos geológicos se transforma progressivamente em linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso, semi-antracito, antracito e meta-antracito. Essa transformação pode ser dividida em duas fases. A primeira ocorre ainda no estágio de turfa, chamada de carbonificação bioquímica. Essa etapa envolve a digestão da celulose da planta por bactérias e a transformações da lignina em ácidos húmicos e, posteriormente, gera compostos húmicos. A segunda fase ocorre com a sedimentação e soterramento do material, e recebe o nome de carbonificação geoquímica. Durante essa fase as mudanças progressivas que ocorrem nos carvões são o aumento do carbono e a diminuição de hidrogênio e oxigênio, resultando na diminuição do teor de matéria volátil. Descrições detalhadas da formação de carvões podem ser encontradas em Thomas (2013) e Bustin et al. (1983).

O “rank” ou grau de carbonização de um carvão é determinado pelo grau de diagênese e/ou catagênese que o carvão foi submetido durante os processos geológicos. Os principais parâmetros para a determinação do grau de carbonização do carvão são: teor de umidade, poder calorífico, carbono fixo, teor de hidrogênio e reflectância da vitrinita.

Devido à complexidade das propriedades químicas e físicas e a diversidade de usos encontrados para carvões, diversos sistemas já foram propostos para classificá-los. No presente trabalho, por exemplo, a classificação utilizada foi a norte americana (American Society for Testing and Materials - ASTM D 388), a qual utiliza como propriedades classificatórias a matéria volátil e o poder calorífico dos carvões. Existem ainda, as classificações baseadas em outras propriedades, como idade geológica, tipo (composição

petrográfica), teor de impurezas (“grade”), friabilidade, moabolidade, etc. (BUSTIN ET AL., 1983).

Atualmente uma das formas mais comuns de se expressar o “rank” de um carvão é através da medida de reflectância da vitrinita (RUIZ E CRELLING, 2008). A reflectância é a medida da quantidade de luz refletida pela vitrinita, quando uma amostra de carvão é submetida à análise em microscópio óptico de luz refletida, acoplado a um fotomultiplicador.A medida pode ser tomada com base na reflectância máxima (Rmax) ou reflectância randômica (Rr) da vitrinita. O procedimento completo para a realização da análise está padronizado de acordo com as normas ASTM 2798 e ISO 7404/5 (International Standardization Organization-ISO). De forma geral, os valores de reflectância aumentam com o “rank”do carvão. O método apresenta como vantagem a capacidade de prover um indicador independente de outros fatores, ao contrário de outros parâmetros como carbono total, matéria volátil e poder calorífico. No entanto, existem fatores que podem atrapalhar na determinação do “rank” de um carvão por reflectância, como oxidação da matéria orgânica, composição maceral, entre outros. Maiores detalhes a respeito da técnica podem ser encontrados em Ruiz e Crelling (2008).

3.4.2 Caracterização dos Carvões para uso em Coque

Os carvões utilizados para fabricação de coque são aqueles que quando aquecidos, na ausência de ar, passam por um estágio plástico, no qual parte do material funde e posteriormente resolidifica, formando o coque. Essa transformação será discutida em detalhes no próximo item, mas por hora é importante salientar que nem todos os carvões são coqueificáveis. Linhitos, sub-betuminosos, semi-antracitos, antracitos e meta-antracitos não apresentam fase plástica, e assim são considerados não coqueificáveis, apesar de poderem ser utilizados na fabricação de coque como aditivos carbonosos inertes. Os carvões empregados na coqueificação são os betuminosos, geralmente com reflectância máxima da vitrinita (Rmax) na faixa entre 0,6 e 1,6% (LOISON ET AL. 1989).

A seguir são apresentadas as principais propriedades dos carvões utilizados para a fabricação de coque, bem como as análises utilizadas para medi-las.

3.4.2.1 Caracterização Química

A caracterização química geralmente utilizada em usinas siderúrgicas para avaliar carvões coqueificáveis envolve a determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinza, carbono fixo, composição elementar (C, H, N, O, S) e a composição química da cinza do carvão.

Análise Imediata

A análise imediata de carvões determina a distribuição de produtos obtidos quando um carvão é aquecido sob condições específicas. A análise separa os produtos em quatro grupos:

Umidade: a umidade em carvões pode ser subdividida em diferentes categorias, como, inerente, superficial, decomposicional e água de hidratação da matéria mineral. Geralmente a análise empregada na determinação de umidade em usinas siderúrgicas leva em consideração apenas a umidade superficial e inerente do carvão, medidas através do aquecimento de amostras de carvão em temperaturas de 50°C e 105°C, respectivamente.Assim, a umidade é determinada através da perda de massa sofrida pela amostra durante seu aquecimento. A correta determinação da umidade tem grande importância devido à influência que ela tem na determinação de outras análises.

Matéria Volátil: a perda de massa (descontando-se a umidade) que ocorre quando uma amostra de carvão é aquecida sob condições específicas é denominada material volátil. Essa perda ocorre devido à formação de diversos compostos derivados da decomposição do carvão. A matéria volátil dos carvões é basicamente composta por hidrogênio, monóxido de carbono, metano,compostos de enxofre orgânico, gases incombustíveis (CO_2 e vapor d'água) e todos os outros compostos oriundos da decomposição da matéria orgânica do carvão. Além da matéria orgânica, certas reações da matéria inorgânica também contribuem para a formação da matéria volátil.

Geralmente, o teor de matéria volátil é determinado ao se introduzir uma amostra de carvão em um forno pré-aquecido a temperaturas próximas a 950ºC. O teor de matéria volátil é determinado com base na perda de massa da amostra. No entanto, é necessário um rigoroso controle da execução do teste, de modo a evitar perdas de massa devido à queima do carbono, as quais serão erroneamente interpretadas como matéria volátil.

Cinza: é o resíduo gerado após a combustão do carvão, realizada em condições controladas. O teor de cinza de um carvão pode ser maior, menor ou igual a sua quantidade de matéria mineral, dependendo da natureza da matéria mineral, e das mudanças químicas que ocorrem durante a combustão. A composição química da cinza de carvão pode variar muito de acordo com a matéria mineral a que lhe deu origem. De forma geral, óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, sódio e potássio são os principais constituintes encontrados em maior quantidade na cinza de carvões betuminosos (RILEY, 2007).

O procedimento para determinar o teor de cinza em um carvão consiste basicamente em aquecer uma amostra de sob um fluxo determinado de oxigênio até temperaturas da ordem de 750 a 850ºC, dependendo do tipo de matéria mineral presente na amostra e do tipo de padrão seguindo. O teor de cinza do carvão é determinado com base na relação entre as massas inicial e final do teste.

Carbono Fixo: é o valor obtido ao se subtrair o somatório das percentagens de umidade, matéria volátil e cinza de um total de 100. Esse valor é considerado o total de carbono após a decomposição térmica do carvão.

Maiores detalhes a respeito dos procedimentos para a determinação da análise imediata de carvões podem ser vistos na norma ASTM D3172.

Análise Elementar

A análise elementar de carvões refere-se à série de medidas para determinar a quantidade de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio presentes nos carvões. Alguns desses elementos são de grande importância com relação ao comportamento dos carvões coqueificáveis durante a carbonização e também na qualidade do coque resultante.

Riley (2007) descreve os diferentes métodos descritos pela ASTM para a determinação desses elementos.

O carbono determinado pela análise elementar inclui aquele presente na parte orgânica do carvão, bem como aquele originalmente presente na material mineral (carbonatos). O hidrogênio medido é proveniente dos compostos orgânico e de toda água associada ao carvão. Existem diferentes métodos para determinar os teores de carbono e hidrogênio em amostras de carvão, mas em essência todos são realizados a partir da queima de certa quantidade de

carvão. Durante a queima o carbono é convertido a CO_2 e o hidrogênio a H_2O, os quais são quantificados através de diferentes formas, dependendo do método empregado.

O nitrogênio é considerado parte constituinte da material orgânica no carvão. Os métodos para sua determinação são baseados em medidas quantitativas de algumas reações químicas e envolvem a conversão de nitrogênio para amônia ou sua oxidação para o estado elementar.

O enxofre ocorre basicamente em três formas nos carvões: como parte da material orgânica, sulfetos (principalmente pirita e marcassita) e sulfatos inorgânicos. No entanto, a análise elementar mede o valor correspondente ao enxofre total presente na amostra. Assim como os demais elementos presentes no carvão, o enxofre total pode ser determinado através de diferentes métodos. Um dos mais utilizados é o de combustão em alta temperatura, onde uma amostra de carvão é queimada em um forno tubular. O teste é realizado em temperatura mínima de 1350ºC, sob fluxo de oxigênio, de forma a garantir a total oxidação do enxofre. Nessas condições o enxofre é convertido a dióxido de enxofre o qual pode ser detectado através de diferentes métodos.

O oxigênio ocorre nas porções orgânica e inorgânica do carvão. Na parte orgânica, o oxigênio encontra-se presente nas formas de hidroxila, carboxila, metil e carboxila. Na parte inorgânica, o oxigênio está presente nas várias formas de umidade, bem como em silicatos, carbonatos, óxidos e sulfatos. Atualmente não existem formas diretas de se medir o oxigênio presente em amostras de carvão, assim sua quantificação é feita por diferença, tomando-se o somatório dos percentuais de C, H, N, S e cinza, e descontando-se de 100.

A medida da umidade, por definição não faz parte da análise elementar, embora deva ser determinada para que a medida analítica possa ser avaliada na correta base.

Composição Química da Cinza de Carvão

Quando uma amostra de carvão é submetida a queima os constituintes de sua matéria mineral formam um resíduo denominado cinza. A cinza é basicamente composta por elementos como silício, alumínio, ferro e cálcio, com menor quantidade de magnésio, titânio, sódio, e potássio. Embora esses elementos sejam representados em suas formas óxidas, eles ocorrem na cinza como misturas de silicatos, sulfatos e óxidos.

A composição química da matéria mineral e da cinza dos carvões é de grande interesse no contexto siderúrgico, uma vez que essa pode ter efeitos catalíticos sobre a reação do coque com o CO_2. Alguns trabalhos mostram que carvões ricos em óxidos básicos resultando em coques mais reativos e consequentemente menos resistentes (PRICE ET AL., 1994; GILL ET AL., 1985). Além disso, alguns elementos encontrados na cinza dos carvões são considerados contaminantes do ferro-gusa e ainda podem trazer dificuldades operacionais nos altos-fornos, conforme será discutido mais tarde.

Diversos métodos são aplicados no intuito de identificar e quantificar os elementos presentes na cinza de carvões. Tipicamente as técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-x, espectroscopia de absorção atômica e espectrometria de emissão atômica são aplicadas para determinar o teor de elementos maiores e menores.

3.4.2.2 Caracterização Petrográfica

A caracterização petrográfica de carvões pode ser expressa em termos dos macerais ou grupos de macerais, matéria mineral e reflectância da vitrinita, a qual é usualmente utilizada como indicador do “rank” dos carvões. No contexto siderúrgico, a petrografia é utilizada como uma das mais valiosas ferramentas na avaliação e seleção de carvões e misturas para uso em coque. Além disso, dados petrográficos têm sido amplamente utilizados para a previsão da qualidade do coque, como será visto mais tarde.

A matéria vegetal que dá origem ao carvão passa por diversas transformações ao longo do processo geológico de formação do carvão. Mesmo assim, é possível identificar diferentes unidades orgânicas através de análises microscópicas, as quais guardam de certa forma vestígios da matéria vegetal que deu origem ao carvão. Stopes (1935) foi o primeiro a definir essas unidades orgânicas como macerais. A partir daí diferentes macerais foram identificados, podendo ser classificados em três grupos:

Vitrinita (Figura 3.5a-b): são estruturas derivadas das paredes celulares de plantas, as quais são compostas quimicamente de polímeros e lignina. O grupo de macerais da vitrinita é o mais abundante nos carvões, principalmente em carvões do hemisfério norte, comumente variam entre 50 e 90% em volume (BUSTIN ET AL. 1983; WINANS E CRELLING, 1984). Possui um poder refletor intermediário quando comparado ao grupo da liptinita e inertinita no estágio do linhito a betuminoso, sendo reconhecida ao microscópio com coloração cinza.

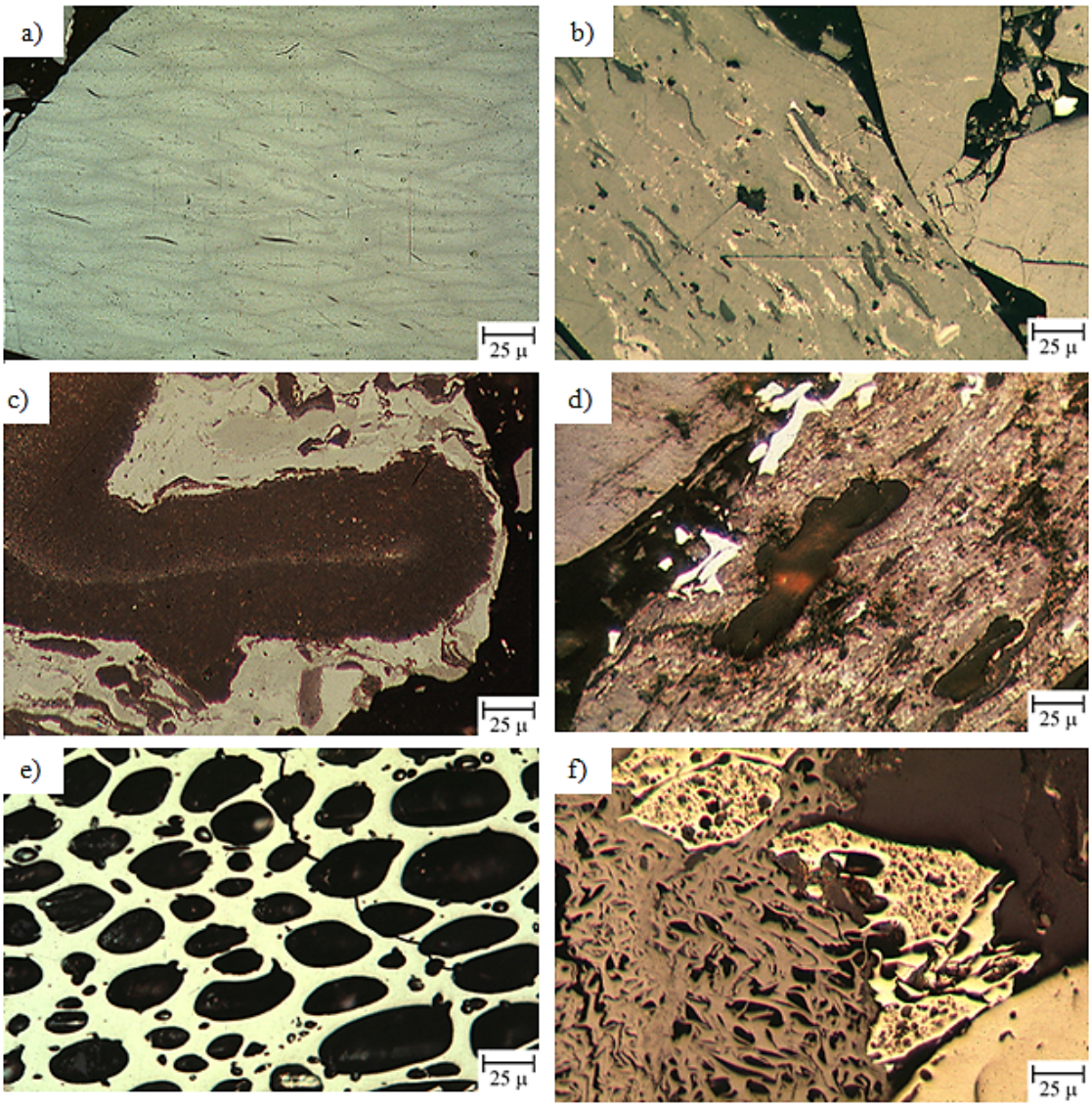
Liptinita (Figura 3.5c-d): também chamada de exinita, esse grupo de macerais é derivado principalmente das partes resinosas das plantas. Geralmente estão presentes nos carvões em proporções de até 15%. A identificação da liptinita ao microscópio pode ser feito em luz branca, no entanto, em determinados casos é necessário o uso de fluorescência para identificar alguns macerais. A liptinita possui o menor poder refletor entre todos os macerais, sendo reconhecida ao microscópio com coloração cinza escura ou completamente preto (Figura 3.5c-d). Em carvões com reflectância acima de 1,35% os macerais do grupo da liptinita passam a não serem mais distinguíveis ao microscópio (THOMAS, 2013).

Inertinita (Figura 3.5 e-f): macerais desse grupo são derivados de partes de vegetais que durante o estágio de turfa ou durante a formação do carvão foram intensamente alterados e degradados. Normalmente o conteúdo de inertinita em carvões varia entre 5 e 40%. No entanto, em alguns carvões esses valores podem ser consideravelmente maiores (RYAN, 1998; PEARSON, 1998). Alguns macerais do grupo da inertinita apresentam boa conservação da estrutura celular da planta de origem do carvão e são facilmente reconhecidos por sua morfologia (Figura 3.5 e-f). O poder refletor da inertinita é o mais alto entre os grupos macerais, se distinguindo ao microscópio como áreas de cor cinza claro, com reflectância maior que o da vitrinita.

Além das entidades orgânicas presente no carvão, a petrografia auxilia na identificação da matéria mineral presente no carvão. Os constituintes minerais tipicamente presentes em carvões são os silicatos, carbonatos, argilo-minerais, sulfetos, sulfatos e fosfatos (GRIGORE, 2007). A aparência destes constituintes ao microscópio é bastante variada, indo de áreas totalmente escuras (argilo-minerais) a áreas de intenso brilho (pirita).

A classificação dos diferentes macerais encontrados em carvões está publicada em uma série de trabalhos (ICCP, 1998, 2001; SYKOROVÁ ET AL.,2005), resultado de vários anos de trabalho do “International Committee for Coal Petrology - ICCP” (ICCP, 1963, 1971, 1975, 1993, 1998, 2001). Maiores detalhes a respeita da classificação e dos macerais podem ser encontrados em Bustin et al. (1983), Ruiz e Crelling (2008) e Thomas (2013).

Figura 3.5–Grupos macerais encontrados em carvões. a) e b) macerais do grupo da vitrinita; c) e d) macerais do grupo da liptinita (área escura); e) e f) macerais do grupo da inertinita.



Fonte: Crelling's petrography atlas of coals and carbons (www.coalandcarbonatlas.siu.edu).

A determinação do conteúdo de macerais presente em um carvão é feita através da análise de microscopia óptica, utilizando como amostras seções polidas de amostras de carvão embutido em resina. A análise é realizada em microscópios ópticos de luz refletida de acordo com normas específicas (ISO 7404/3 e ASTM D 2799). As proporções relativas de cada um dos macerais são determinadas em base volumétrica, através de contagem ponto a ponto.

Do ponto de vista da coqueificação, o comportamento de cada um dos macerais durante a carbonização é fundamental. Schapiro et al. (1961) e Schapiro e Gray (1964) separaram os macerais em dois grupos de acordo com seu comportamento durante a

carbonização. A distinção feita por eles a esses dois grupos foi entre macerais reativos e não reativos. Essa “reatividade” atribuída aos macerais está relacionada à sua capacidade de quando aquecido, fundir e formar uma matriz carbonosa. Para explicar esse comportamento dos macerais, os autores propuseram uma analogia entre a fabricação do coque e do concreto. No concreto, cimento, areia e brita são misturados a água para formar uma massa sólida resistente, na qual o cimento serve de material ligante entre as partículas de brita e areia. No coque, os macerais reativos ao sofrerem aquecimento amolecem, servindo de material aglomerante para as entidades inertes (macerais inertes e matéria mineral).

Diversos trabalhos foram publicados mostrando o comportamento durante a coqueificação dos grupos macerais, ou de um determinado maceral sozinho (SCHAPIRO ET AL., 1961; PEARSON, 1980; DIESSEL, 1983). De forma geral, os macerais do grupo da vitrinita são os que mais contribuem para a formação do coque, formando grande parte de sua matriz (SCHAPIRO ET AL., 1961; DIESSEL E PICKEL, 2013). Já os macerais do grupo da liptinita são caracterizados por uma alta razão H/C (VAN KREVELEN, 1981) e produzem uma alta quantidade de voláteis, sendo o grupo de macerais com menor rendimento em coque (BORREGO ET AL., 2000). No entanto, suas características químicas (capacidade de doação de hidrogênio) contribuem muito para as propriedades de fluidez e dilatação dos carvões, as quais são importantes na formação do coque (DIESSEL E PICKEL, 2013).

O grupo de macerais da inertinita tem comportamento variado durante a coqueificação (SCHAPIRO ET AL., 1961; PEARSON, 1980; DIESSEL, 1983;). De modo bem geral, pode-se dizer que macerais como a fusinita, e outros macerais com alta reflectância, não apresentam amolecimento ou fusão. Tal comportamento ocorre devido a macerais desse grupo possuírem pouco hidrogênio em sua rede molecular. Além disso, esses macerais foram formados em condições oxidantes, assim possuem uma alta razão O/C e uma estrutura muita mais aromatizada que macerais dos grupos da vitrinita e liptinita, o que dificulta o seu amolecimento(VAN KREVELEN, 1981).

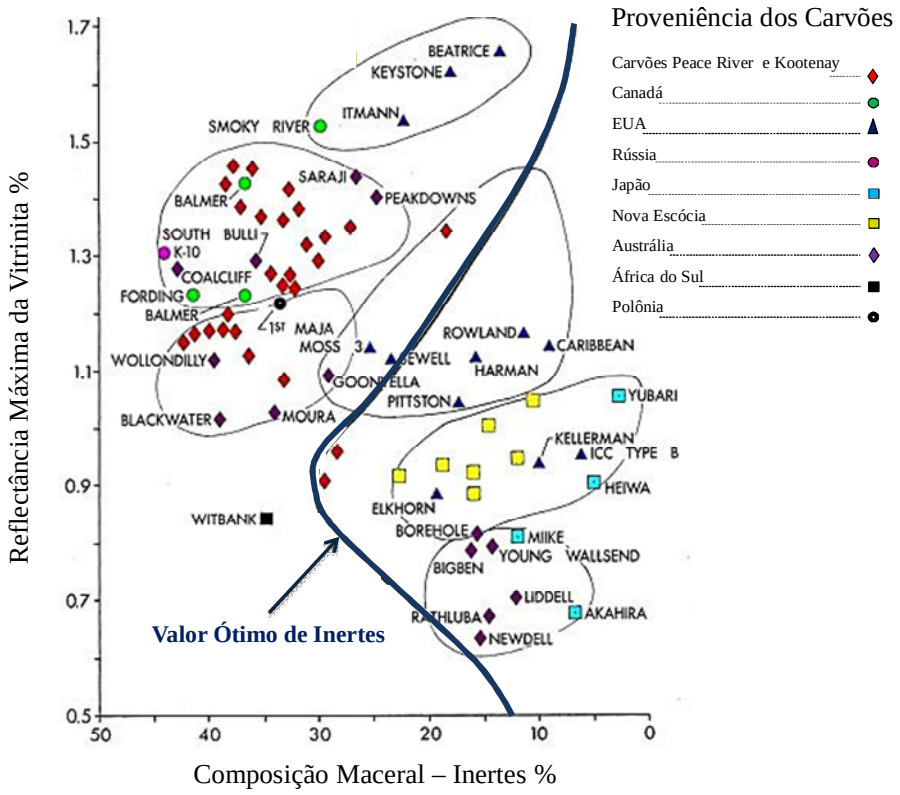
No entanto, esse comportamento não é válido para todos os macerais do grupo. Diversos trabalhos demonstraram que uma parte substancial da inertinita funde, de forma parcial ou completa (SCHAPIRO ET AL., 1961, 1964; PEARSON, 1980; GUERRERO ET AL., 2013; DIESSEL E PICKEL, 2013). Uma das proposições mais reconhecidas dentro do contexto siderúrgico para qual percentual de inertinita pode ser considerada fusível é a de Schapiro et al. (1961, 1964), os quais propuseram que 1/3 do maceral semifusinita é reativo,

enquanto os outros 2/3 e os outros macerais do grupo se comportam como inertes. Diessel e Pickel (2013) por outro lado, acreditam que valores tão rígidos de fusibilidade para macerais inertes não são válidos para todos os carvões. Diessel e Gammidge (1994), em um estudo com mais de 75 carvões de diferentes origens e idades geológicas, mostraram que quando o conteúdo de inertinita no carvão é baixo, a proporção de inertinita infusível é alta, enquanto o contrário resulta em um maior conteúdo de inertinita fusível. Pearson (1980) acredita que o conteúdo de vitrinita afete o comportamento de fusibilidade da inertinita, onde altos conteúdos de vitrinita podem inibir completamente a fusão dos macerais inertes. Segundo esses autores (DIESSEL E GAMMIDGE (1994); PERASON 1980) esse tipo de comportamento explica em parte o porquê de carvões ricos em semifusinita, tais como os de origem canadense, formam coques de excelente qualidade. Em trabalho recente, Guerrero et al. (2012) verificaram que quantidades substancias de macerais tradicionalmente considerados inertes, como a fusinita, sofrem mudanças significativas durante o processo de coqueificação.

Visto que os carvões são compostos por macerais reativos e inertes, Schapiro et al. (1961) desenvolveram um método para avaliar qual a relação ótima entre estes dois fatores que resulta em coque com melhor resistência mecânica. Como resultado, eles encontraram que para cada classe de vitrinita, ou seja, para cada “rank”, existe um teor de inertes ideal. A Figura 3.6 mostra a composição petrográfica (expressa em macerais inertes, mais matéria mineral) e o “rank” (expresso em Rmax) de alguns carvões tipicamente utilizados na produção de coque. A linha azul que aparece no digrama define a relação ótima entre o teor de inertes e o “rank” dos carvões, na qual se obtém a máxima resistência mecânica do coque. Para um determinado “rank” a deficiência de inertes diminui a resistência do coque devido à excessiva formação de poros, diminuindo a resistência das paredes da matriz do coque. Por outro lado, o excesso de inertes faz com que ocorra a falta de aglomeração entre as partículas, causada pela diminuição dos macerais reativos.

Uma excelente revisão sobre o comportamento dos macerais durante a carbonização dos carvões e seus efeitos sobre a qualidade do coque pode ser encontrada na revisão feita por Diessel e Pickel (2013).

Figura 3.6 - Composição petrográfica de diversos carvões coqueificáveis e a relação ótima entre o teor de inertes e o "rank" dos carvões.



Fonte: adaptado de www.coalpetrography.com.

3.4.2.3 Caracterização Reológica

O termo reologia aplicado ao contexto da avaliação de carvões coqueificáveis refere-se às propriedades de fluidez e deformação que estes apresentam ao passarem por aquecimento. Muitas das propriedades de qualidade do coque são fortemente influenciadas pelas características reológicas dos carvões. Assim, diferentes testes foram desenvolvidos com o objetivo de avaliar a capacidade de um determinado carvão gerar coque. Os testes buscam determinar a fluidez e a dilatação dos carvões quando submetidos a aquecimento. A seguir serão apresentados os principais testes aplicados na avaliação das propriedades coqueificantes .

Teste de Inchamento Livre (Free Swelling Index)

É o mais antigo e um dos mais difundidos testes para medir propriedades reológicas de carvão (RYAN, ET AL. 1998), pois é sem dúvida o mais simples dos testes utilizados para

avaliar propriedades aglutinantes, pois não requer uma instrumentação complexa. O teste consiste em aquecer de forma rápida (dois minutos e meio) 1g de carvão moído abaixo de 250 µm, entre as temperaturas de 800 e 820ºC. Durante o aquecimento o carvão amolece, libera sua matéria volátil e apresenta ou não a tendência de inchar. Após o teste o resíduo sólido obtido é visualmente comparado com uma série de padrões (botões de coque), os quais são numerados de 1 (sem inchamento) a 9 (máximo inchamento). Carvões que apresentam índices próximos aos extremos inferior (1-2) ou superior (8-9) não possuem individualmente boas propriedades para coqueificação, por apresentar pouca aglomeração ou produzir coques muito porosos. Geralmente, se atribui aos carvões com FSI entre 1 e 2 um fraco poder aglutinante, entre 2 e 4 médio poder aglutinante, e acima de 4 o poder aglutinante é considerado forte.

Teste de Dilatação

O teste de dilatação, que é realizado para medir o poder coqueificante de um carvão, é é realizado utilizando-se o dilatômetro Audibert-Arnu. No teste um corpo de prova no formado de um pequeno lápis, feito com carvão em pó, é inserido em um forno. Durante o ensaio essa amostra é aquecida e os movimentos de contração e dilatação, juntamente com a temperatura da amostra são observados. A dilatação sofrida por carvões durante seu estágio plástico é desejável para garantir adequada porosidade e permeabilidade do coque. No entanto, a dilatação excessiva é indesejável por causar aumento de pressão nas paredes de fornos industriais de coqueificação. Os valores ideais de dilatação para carvões coqueificáveis são da ordem de 50 a 140% (GRANSDEN ET AL., 1991).

Teste de Fluidez

A fluidez de um carvão é determinada utilizando o Plastômetro Gieseler, o qual permite avaliar as mudanças de fluidez do carvão enquanto ele é aquecido. O procedimento consiste basicamente em preparar uma pequena amostra de carvão compactada juntamente com um agitador em forma de hélice em seu interior. O agitador é submetido a um torque constante. Conforme se dá o aquecimento da amostra, o carvão passa por seu estágio plástico, permitindo que o agitador gire dentro da amostra. O movimento do agitador é registrado e o

resultado da análise é dado em divisões de “dial” por minuto (ddpm). Assim, é possível se obter as temperaturas de amolecimento, máxima fuidez e ressolidificação, além do valor de máxima fluidez dada em ddpm. Carvões ou misturas de carvões com fluidez entre 200 e 1000 ddpm de fluidez máxima, e com intervalo plástico de 70 °C, são considerados ideais para a fabricação de coque (MIYAZU ET AL., 1974; GRANSDEN ET AL. 1991).

Maiores detalhes a respeitos das três técnicas descritas acima podem ser encontradas em Riley (2007).

3.5 PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO

O processo coqueificação, no contexto siderúrgico, consiste basicamente em submeter carvões betuminosos a aquecimento em ausência de ar, até temperaturas elevadas. Durante esse aquecimento ocorre a liberação de gases, oriundos da matéria volátil dos carvões, formação de produtos líquidos (alcatrão) e por fim a formação de um sólido poroso e infusível, formado essencialmente de carbono denominado coque. Esse item tem como objetivo discutir o fenômeno de transformação carvão-coque que ocorre durante a pirólise de carvões betuminosos, além de apresentar como é realizada a coqueificação na prática industrial.

3.5.1 Fenômeno da Transformação Carvão-Coque

As transformações que ocorrem durante o aquecimento de carvões em ausência de ar são extremamente complexas, em parte devido ao caráter heterogêneo dos carvões. Diversas hipóteses já foram apresentadas para esclarecer o tema, conforme mostra a revisão feita por Gray (1989). Contudo, mesmo nos dias de hoje, não há um consenso único a respeito do tema.

Fitzgerald (1956)[1]e Chermin e van Krevelen (1957)[2](citados por VAN KREVELEN, 1981) introduziram a teoria do metaplasto, na qual a formação do coque é dividida em três reações:

[1]FITZGERALD, D. **trans. Faraday soc**., v. 52, p. 138, 1952.

[2]CHERMIN,H. A. G.; VAN KREVELEN, H. W.**Fuel**, v. 36, p. 17, 1957.

I Carvão Coqueificável → Metaplasto

II Metaplasto → Semicoque + Voláteis Primários

III Semicoque → Coque + Voláteis Secundários

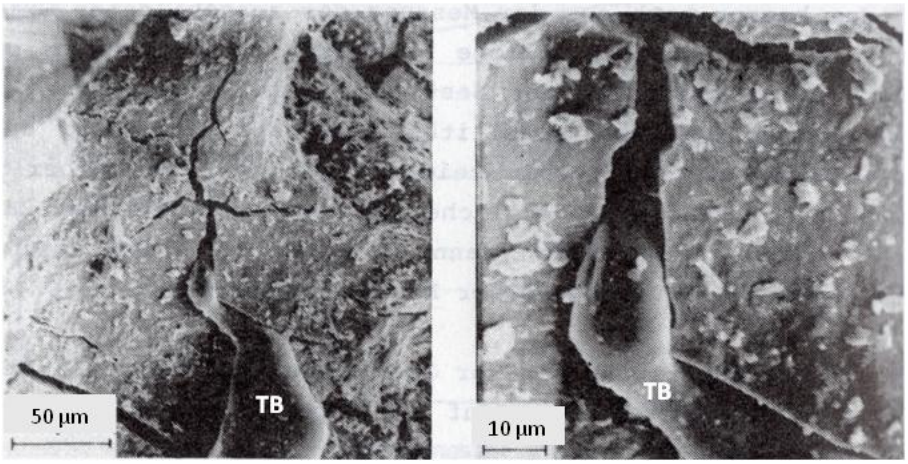
(I) reação de despolimerização, na qual ocorre a formação de uma fase intermediária instável (metaplasto), que é parcialmente responsável pela plasticidade do carvão;

(II) processo de craqueamento, onde o alcatrão é vaporizado e grupos não aromáticos são separados. Essa reação é acompanhada por aromatização e recondensação, resultando na formação do semicoque;

(III) reação de desgaseificação secundária, onde ocorre a densificação do semicoque devido a saída de gases e a formação do coque.

O metaplasto (termo betume) formado durante a primeira etapa da pirólise de carvões betuminosos é uma fase instável, formada por um processo de despolimerização, ou seja, pela quebra das grandes moléculas que constituem os carvões. A Figura 3.7 mostra justamente o momento onde essa fase se forma, permeando partículas sólidas de carvão. Quando a concentração de metaplasto é máxima, o carvão apresenta sua máxima fluidez, fenômeno que ocorre geralmente em temperaturas entre 350 e 500ºC (ROUZAUD ET AL., 1988). Maiores detalhes a respeito da formação e das propriedades do metaplasto podem ser encontradas na referência Vilela (1986).

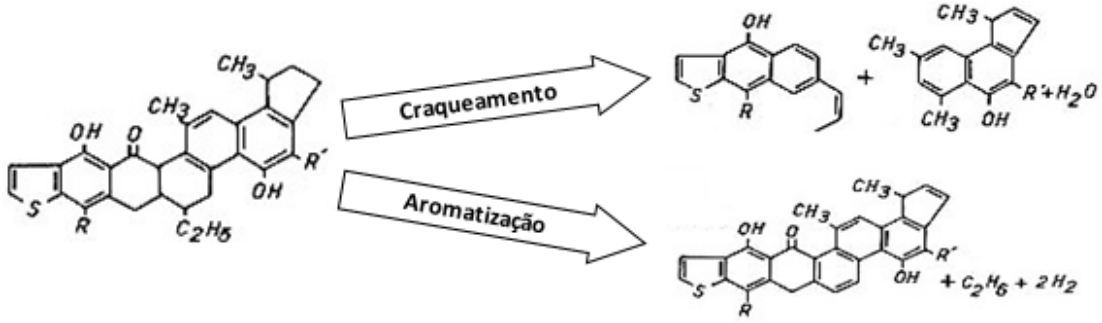
Figura 3.7 - Formação de metaplasto (TB) durante o aquecimento do carvão.



Fonte: Adaptado de Vilela (1986).

O processo seguinte é o craqueamento das estruturas moleculares presentes no carvão, onde ocorre à formação do alcatrão e grupos não aromáticos são separados. Os grupos aromáticos residuais produzem componentes menos polimerizados que aqueles encontrados no carvão, e grande parte deles passam ao estado líquido sob estas condições.Essas estruturas, ao se saturarem em hidrogênio, formam o metaplasto (LOISON ET AL., 1989), o qual torna-se mais fluido com o aumento do teor de hidrogênio. Concomitantemente as reações de craqueamento, ocorrem também reações de aromatização e condensação. A aromatização é resultado da desidrogenação dos anéis saturados (LOISON ET AL., 1989). A Figura 3.8 mostra de forma esquemática os processos de craqueamento e aromatização.Já a reação de condensação consiste na formação de moléculas ainda maiores, as quais se formam devido à recombinação dos grupos aromáticos.Carvões com teores mais elevados de oxigênio apresentam plasticidade inferior ou até mesmo nula, uma vez que esse elemento atua como agente de reticulação, isto é, induz a reação de condensação (ROUZAUD ET AL., 1988).

Figura 3.8 - Processos de craqueamento e aromatização dos componentes formados durante a carbonização de carvões.



Fonte: Adaptado de Loison et al. (1989).

Através dessa sucessão de processos e com o aumento da temperatura, ocorre a solidificação do metaplasto. Esse sólido formado em temperaturas de aproximadamente 500 ºC é denominado semicoque, o qual será transformado progressivamente a coque com o aumento da temperatura. A densidade do semicoque aumenta durante a terceira etapa do processo de carbonização devido à perda de gases como metano e, especialmente a altas temperaturas, hidrogênio. No fim do processo, o coque é obtido.

Conforme será discutido mais tarde, a formação da textura óptica do coque, ou também chamada microtextura, tem papel fundamental sobre suas propriedades tecnológicas. Uma das mais importantes hipóteses a respeito da transformação carvão-coque, no sentido de explicar a formação da textura óptica observada em matérias carbonosos como o coque, é a

teoria dos cristais líquidos. Brooks e Taylor (1965) foram os primeiros a relatar a formação de pequenas unidades esféricas na mesofase durante a carbonização de carvões. Marsh e seus colaboradores (1973, 1980, 1989) deram uma grande contribuição para um maior aprofundamento do tema. Esses trabalhos mostram que um carvão quando passa por seu estágio plástico, pode desenvolver pequenas zonas com certa organização espacial do carbono, ou seja, sólidos que surgem durante a fase líquida, chamados de cristais líquidos. Os cristais líquidos crescem durante a carbonização à custa da diminuição da fase líquida (metaplasto), até o momento que a massa carbonosa esteja totalmente ressolidificada. Estes cristais tem estrutura paralela de camadas aromáticas de carbono,que lhes permite coalescer facilmente (RUIZ E CRELLING, 2008), dando origem a domínios anisotrópicos, os quais são observadas mais tarde no coque.

Patrick et al. (1973, 1979) estudaram o surgimento e as mudanças na anisotropia de vitrinitas durante a carbonização. Foi observado que o desenvolvimento da textura óptica do coque se inicia em temperaturas similares as de amolecimento das vitrinitas, e que após a temperatura de ressolidificação, praticamente não ocorrem mais mudanças em sua forma ou tamanho.

Fortin e Rouzaud (1994) observaram dois diferentes mecanismos para a formação da microtextura do coque. O primeiro foi observado para carvões de baixo “rank” e alta fluidez. Durante a fase plástica do carvão o processo de desenvolvimento da anisotropia do coque ocorre por um processo de nucleação de pequenas unidades esféricas de carbono, que ao atingirem a temperatura de máxima fluidez iniciam seu crescimento. Após esse instante as esferas começam a coalescer, até a total ressolidificação da massa carbonosa. Em carvões betuminosos de baixo “rank” (Rr<0,8%) há pouco tempo para o crescimento e a coalescência dessas unidades aromáticas, assim os domínios formados são muito pequenos e uma vez que permaneçam abaixo do limite de resolução do microscópio, o coque resultante será visto como isotrópico. No entanto, com o aumento do “rank”, unidades aromáticas maiores são capazes de se formarem, e caso excedam o limite de resolução do microscópio são percebidas como domínios anisotrópicos.

O segundo mecanismo proposto por Fortin e Rouzaud (1994) é valido para carvões de alto “rank” e baixa fuidez. Neste caso, os domínios anisotrópicos são formados praticamente em estado sólido, através de uma melhora da pré-existente orientação planar das unidades poliaromáticas estruturais do carvão. Os autores sugerem ainda, que a transformação carvão-

coque para carvões de “rank” intermediário ocorra por um somatório desses dois mecanismos. Esse modelo de transformação foi relatado também por outros pesquisadores (PATRICK ET AL., 1973, 1979;MORELAND ET AL., 1988; PATRICK E WALKER, 1991).

Maiores detalhes a respeito da ciência da transformação dos carvões durante sua coqueificação podem ser encontrados em Loison et al. (1989).

3.5.2 Processo de Coqueificação de Carvões em Fornos Verticais

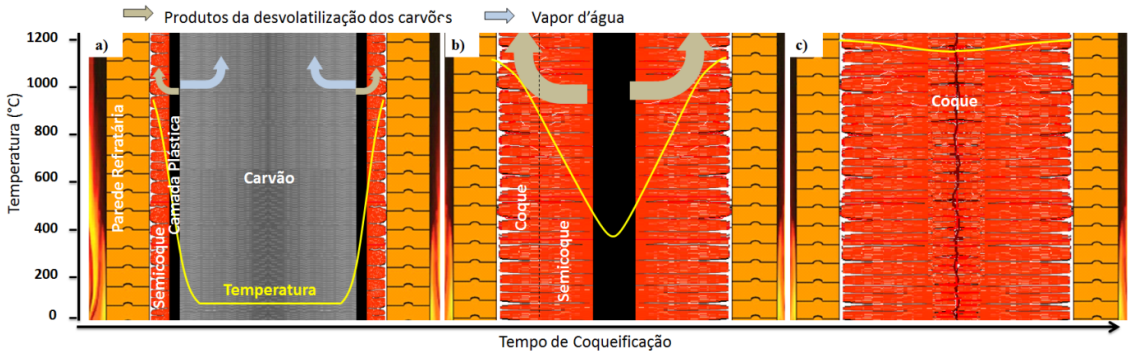
Fornos verticais de coqueificação, ou também chamados de convencionais, são os mais empregados na fabricação de coque em escala industrial no mundo. Esses fornos tem formato paralelepipédico, com dimensões que geralmente variam entre 12 a 18 m de comprimento, 4 a 8 m de altura e 40 a 60 cm de largura (LOISON ET AL. (1989). O procedimento de carregamento dos carvões nesses fornos se dá por gravidade, através de furos de carregamento localizados na parte superior do forno. O carregamento é realizado com as paredes internas da câmara de coqueificação aquecidas em temperaturas entre 1000 e 1200 ºC. Assim o processo de coqueificação é iniciado logo que os carvões são introduzidos no forno.

O mecanismo de coqueificação no interior do forno de coqueificação é ilustrado na Figura 3.9. O desenvolvimento da carbonização é controlado pela transferência de calor das paredes do forno em direção ao centro da carga. Dessa forma, o processo de coqueificação acontece através de duas frentes horizontais que avançam a partir das paredes em direção ao centro do forno.

Quando as partículas de carvão atingem temperatura próxima de 100°C, sua umidade é vaporizada e parte desse vapor é condensado no interior da carga devido a menor temperatura das partículas (Figura 3.9a). Isso faz com que a temperatura no inteiro da carga de carvões se mantenha estável até que a umidade da carga tenha sido completamente vaporizada. A temperatura da camada de carvão que perde sua umidade aumenta progressivamente e ao atingir aproximadamente 350°C, os carvões começam a apresentar comportamento plástico. Surge então uma fina camada delimitada pelas temperaturas de início de amolecimento e de ressolidificação dos carvões, a qual é denominada camada plástica. Durante este período há uma grande evolução de gases oriundos da matéria volátil dos carvões. A camada plástica oferece uma baixa permeabilidade à passagem dos gases, fazendo com que bolhas se formem

no interior da massa plástica, ocasionando o inchamento e expansão da camada. Após exceder a temperatura de ressolidificação (aproximadamente 550 °C) a massa plástica se converte irreversivelmente ao estado sólido, formando o semicoque. De acordo com essa dinâmica, ambas camadas plásticas avançam até se encontrarem no centro da carga (Figura 3.9b). Nesse instante a pressão causada pelo inchamento da massa plástica é máxima, sendo transmitida ao longo da carga e resultando em esforços contra as paredes dos fornos. Esses esforços devem ser controlados para evitar danos aos fornos. No decorrer do processo, e com o progressivo aumento da temperatura, ocorre à contração do semicoque, resultado da liberação de gases. A contração do semicoque introduz uma série de tensões, as quais levam ao surgimento de fissuras. No fim do processo, a temperatura em toda a carga se torna homogênea e o coque é formado (Figura 3.9c).

Figura 3.9 - Desenvolvimento da coqueificação no interior de fornos verticais.



Fonte: adaptado COSTA (2012).

Geralmente em processos industriais, o tempo de coqueificação varia entre 16 e 20 horas, dependendo das características dos fornos e das condições operacionais. No final do processo o coque é descarregado dos fornos com o auxílio de máquinas desenfornadoras. O coque segue então para resfriamento, onde na grande maioria dos casos é realizado por jatos de água. Após esse processo o coque está pronto para seguir para o alto-forno.

3.6 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO COQUE

Para garantir que o coque cumpra suas funções e garantir a boa operação dos altos-fornos é necessário assegurar um rígido controle de sua qualidade. Assim a seguir são apresentados os principais requisitos de qualidade do coque para uso em altos-fornos.

3.6.1 Propriedades Químicas

A Tabela 3.3 mostra a composição química típica requerida de coques para uso em altos-fornos (DÍEZ ET AL., 2002).

Tabela 3.3 - Propriedades químicas do coque para uso em altos-fornos.

Propriedades Químicas (% em massa)	**Faixa de Utilização no Brasil[1]**	**Faixa de Utilização na Europa[2]**
Umidade	1-3	1 - 6
Matéria Volátil (bs)	n.a	< 1
Cinza (bs)	8-11	8 - 12
Enxofre (bs)	0,6-0,7	0,5 – 0,9
Fósforo (bs)	0,02-0,03	0,02 – 0,06
Álcalis (bs)	n.a	< 0.3

bs = base seca

Fonte:[1] D' Abreu (2009); [2] adaptado de Leonard et al. (1996)[1] (citado por Díez et al., 2002).

A umidade encontrada no coque é consequência direta do processo de extinção (resfriamento com água) do coque. Teores elevados de umidade podem ocasionar problemas na operação do forno, uma vez que aumentam a formação de vapor na região do topo do reator. Isso faz com que seja necessário um aumento na temperatura do gás de saída, causando ineficiência térmica da operação(DARTNELL, 1977). Além disso, teores acima do normal de umidade podem causar dificuldades operacionais ligadas ao sistema de limpeza dos gases de saída (DÍEZ ET AL., 2002).

[1]LEONARD, D.C.; BONTE, L., DUFOUR, A.; FERSTL, A.; RAIPALA, K.; SCMOLE, P.; SCHOONE, P.; VERDURAS, J.L.; WILLMERS, R.R.Coke quality requirements of European blast furnace engineers (joint EBFC-Paper),**Proc. 3rd European Cokemaking Cong**, Belgium, pp. 1– 10, 1996.

O teor de material volátil remanescente no coque está associado ao processo de carbonização dos carvões nas coquerias, principalmente aos fatores temperatura e tempo de coqueificação. O teor de matéria volátil residual no coque é um bom indicador do processo coqueificação, uma vez que teores elevados de matéria volátil indicam alguma irregularidade durante a carbonização. Além disso, teores mais elevados de matéria volátil podem ocasionar aumento na temperatura dos gases de topo (JARDIM, 2008).

O conteúdo de cinza do coque é transformado em escória no alto-forno, assim maiores percentuais de cinza representam um maior volume de escória gerado. Como visto anteriormente, a escória necessita ser fundida e posteriormente vazada. Assim teores acima do normal de cinza no coque representam um aumento no consumo de energia devido à fusão da escória e uma menor produtividade do forno (BERTLIN, 1999). Experiências industriais mostram que o aumento de 1% no teor de cinza no coque pode reduzir a produção de ferro-gusa em 2 a 3% (DÍEZ ET AL., 2002).

Variações nos percentuais de enxofre no coque causam considerável mudança no balanço de massa desse elemento dentro dos altos-fornos, visto que cerca de 90% do enxofre carregado é proveniente do coque (GHOSH E CHATTERJEE, 2008). O enxofre pode ser parcialmente removido pela escória do próprio alto-forno, desde que este opere com escória básica. No entanto, mesmo nessa condição parte do enxofre é incorporado ao ferro-gusa, devendo ser removido em operações de dessulfuração fora do forno, as quais podem ser bastante onerosa. O coque tem uma contribuição menos importante em relação ao quantidade de fósforo carregada no alto-forno, quando comparado a carga ferrosa. No entanto, deve ser mantido em níveis baixos, pois em fornos que operam com escórias básicas, o fósforo carregado é inteiramente transferido ao ferro-gusa, necessitando ser removido posteriormente na aciaria.

Metais alcalinos, como sódio e potássio são reconhecidos como elementos recirculantes no alto-forno. Esses metais ao atingirem as zonas mais quentes dentro do alto-forno (cadinho e ventaneiras) são vaporizados e arrastados pelos gases para zonas superiores (zona coesiva) mais frias, onde são condensados. Dessa maneira, ocorre um acumulo desses elementos nessas zonas do forno. Os álcalis influenciam a taxa de gaseificação do carbono pelo CO, diminuem a temperatura de início dessa reação, levando a um aumento na degradação do coque (HILDING ET AL., 2005).Além disso, esses compostos propiciam a formação de cascões junto às paredes do forno, aumentando o desgaste dos refratários e

ocasionando redução da produção dos altos-fornos. Por essas razões a entrada de álcalis deve ser limitada.

3.6.2 Resistência Mecânica e Reatividade do Coque

À parte das características químicas apresentadas acima, a avaliação industrial da qualidade do coque é feita através de testes padronizados de resistência mecânica e reatividade ao CO_2. A seguir são apresentadas as principais características desses testes, além de suas relações com o desempenho dos altos-fornos.

Testes de Resistência Mecânica a Frio

A avaliação da resistência mecânica do coque em ambientes industriais é geralmente, realizada através de ensaios de queda (“shatter test”) ou tamboramento. Habitualmente, os índices de resistência extraídos desses testes são chamados de índices de resistência a frio, devido aos ensaios serem conduzidos em temperatura ambiente.

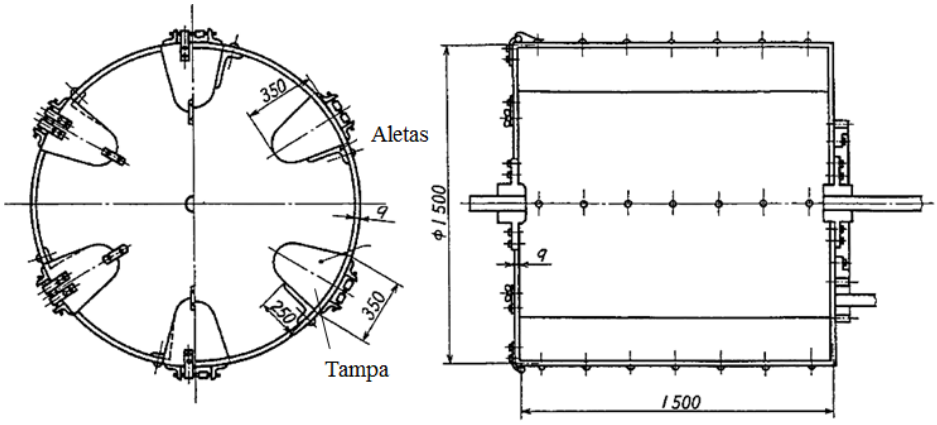
O teste de queda (“shatter test”) é atualmente utilizado pelas usinas siderúrgicas para estabilizar o coque antes de outros ensaios de resistência mecânica. No entanto, hoje em dia é pouco utilizado como teste de avaliação da degradação do coque. No teste, uma massa de coque de aproximadamente 25 kg de coque é elevadas a uma altura de 1,83 m, e então submetida a queda livre. A avaliação da resistência mecânica no teste de queda é realizada com base na degradação granulométrica das partículas de coque. Maiores detalhes a respeito do teste podem ser encontrados na norma ASTM D 3038.

Os testes de resistência mecânica em tambor, amplamente difundidos na indústria siderúrgica, são atualmente os principais testes de avaliação da resistência mecânica do coque. Essencialmente, partículas de tamanhos determinados de coque são submetidas a esforços mecânicos durante a rotação em tambor. A partir desses testes, índices de resistência são derivados com base na redução de tamanho sofrida pelas partículas do coque. Existem atualmente cinco diferentes destes com esse princípio, padronizados por diferentes organizações, são eles: ASTM “Tumbler” (ASTM D 3402), MICUM (meio MICUM e MICUM estendido), IRSID (ISO 556) e JIS (JIS K2151).

No Brasil, por exemplo, grande parte das empresas utiliza o método conhecido com “Drum Index” (DI), padronizado pela “Japanese Industrial Standard” (JIS). No teste, 10 kg de

coque, com granulometria entre 25 e 100 mm, são introduzidos em um tambor (Figura 3.10) e submetido a 150 revoluções, durante 30 minutos. Após o término do teste o coque é peneirado em peneira com abertura de 15 mm. O índice extraído do teste (DI) é obtido pela relação entre a massa retida na peneira e a massa inicial do teste. Assim, quanto maior o DI de um coque maior sua resistência mecânica a frio.

Figura 3.10 - Tambor JIS utilizado para a determinação do "Drum Index" (DI) do coque.



Fonte: adaptado da norma JIS K2151.

Testes de Reatividade e Resistência Mecânica após a Reação

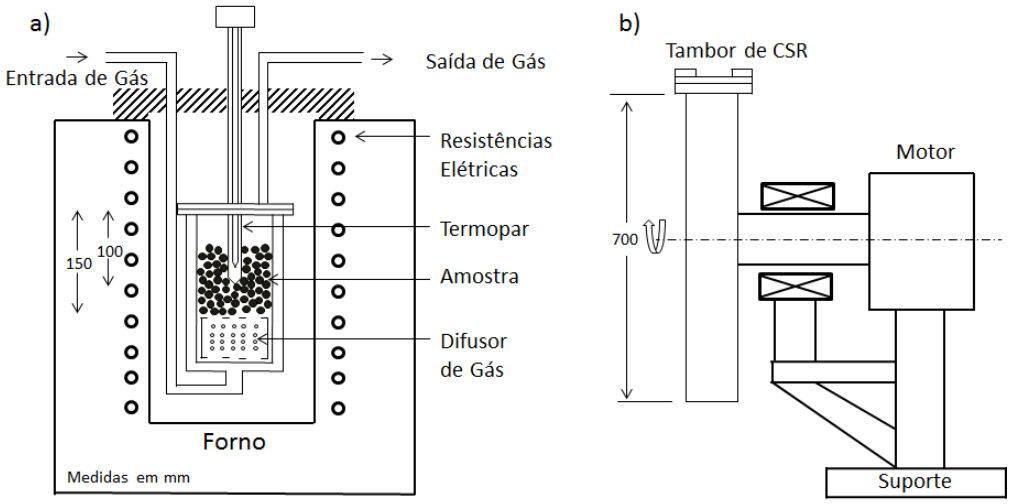
Embora os testes de resistência mecânica forneçam uma valiosa informação a respeito da qualidade do coque, uma vez que esses testes são realizados em temperatura ambiente, eles não permitem avaliar o coque sob as condições encontradas nos altos-fornos. Nessas condições o coque se encontra submetido a altas temperaturas, além de em determinadas regiões ficar exposto à gaseificação. A gaseificação é um dos fatores mais importantes na degradação do coque, pois o progressivo consumo de carbono, diminui a resistência estrutural das partículas, aumentando a formação de finos e a geração de fissuras (CEC, 1984, VOGT ET AL., 1998).

Tendo isso em mente, na década de 70 a Nippon Steel Corporation (NSC) introduziu dois testes com o objetivo de avaliar a perda de resistência do coque devido sua gaseificação. Assim os testes de reatividade (“Coke Reactivity Index”-CRI) e de resistência após reação (“Coke Strength after Reaction”-CSR), foram desenvolvidos no intuito de avaliar o coque em condições mais próximas às encontradas no interior dos altos-fornos. Atualmente, ambos os testes estão padronizados pela ASTM D 5341.

O ensaio de reatividade do coque é realizado com uma amostra de 200 g de coque, com granulometria entre 19 e 21 mm, a qual é posta em um reator metálico, conforme mostra o esquema da Figura 3.11a. A amostra aquecida em atmosfera inerte até a temperatura de 1100°C. Após essa primeira etapa a amostra, em temperatura de 1100 °C, é submetida durante 2 horas a um fluxo de 5 L/min de CO_2. O material é então resfriada sob fluxo de nitrogênio, obtendo-se ao final a perda de massa da amostra devido à reação de Boudouard ($C+CO_2 \rightarrow 2CO$). O índice CRI é determinado pela relação entre a perda de massa da amostra e sua massa inicial vezes cem.

Para determinar o CSR do coque a mesma amostra utilizada no teste de CRI é submetida a 600 revoluções, em um tambor tipo “I” (Figura 3.11b), durante em 30 minutos. Após o teste o coque é peneirado em malha de seção quadrada com dimensão de 10 mm. O índice CSR é obtido através da relação entre a massa retida na peneira e a massa inicial antes do teste.

Figura 3.11 - Aparato experimental utilizado para as análises de CRI e CSR. a) forno e retorta de CRI; b) tambor de CSR.



Fonte: adaptado de ASTM 5341.

Quanto mais alto é o CRI de um coque, mais susceptível ele é a perda de massa por gaseificação do carbono e consequentemente maior será sua degradação quando submetido a esforços. Dessa forma, os índices CRI e CSR são inversamente correlacionados, onde coques de alta reatividade irão produzir coques de baixa resistência após a reação (MENÉNDEZ ET AL., 1999).

Muitos trabalhos se dedicaram a buscar correlações entre os índices tecnológicos do coque (DI, CRI, CSR etc.) e o desempenho dos altos-fornos (DARTNELL, 1977; KURUNOV ET AL., 2007; LIN ET AL., 2000; BEPPLER, 1998;MIYAZU ET AL., 1978). A Tabela 3.4 apresenta as propriedades físicas do coque, requeridas pelas indústrias siderúrgicas em diferentes partes do mundo (DÍEZ ET AL., 2002).

O tamanho médio do coque é controlado por peneiramento e espera-se que as partículas sejam de tamanho grande e com estreita distribuição granulométrica. Dessa forma pode se garantir uma adequada permeabilidade dos gases no alto-forno (DÍEZ ET AL., 2002).

Em relação aos índices tecnológicos, espera-se o coque tenha alta resistência mecânica a frio possível (M40, I40, I20, DI150/15, ASTM Stability), valores baixos de reatividade (CRI) e alto índice de resistência após a reação (CSR).

Tabela 3.4 - Propriedades físicas do coque requeridas para utilização em altos-fornos.

	Brasil[1]	**Europa**[2]	**Austrália BHP**[2]	**EUA**[2]	**Japão**[2]
Tamanho Médio (mm)	47-56	47 - 70	50	50	45 - 60
M40 (+60 mm)	n.a	> 78 - > 88	85	n.a	n.a
M10 (+60 mm)	n.a	< 5 - < 8	6,5	n.a	n.a
I40	n.a	53 - 55	n.a	n.a	n.a
I10	n.a	> 77,5	n.a	n.a	n.a
DI150/15	83,5 - 86	n.a	84,4	n.a	83 - 85
ASTM “Stability”	n.a	n.a	63,6	60	n.a
CSR	65 - 69	> 60	74,1	61	50 - 65
CRI	20,5 - 25,5	20 - 30	17,7	23	n.a

Fonte: [1] D’ Abreu (2009); [2]adaptado de Diez et al, (2002).

As diferenças em termos de exigências das propriedades de qualidade do coque de um país ou região para outra, observadas na Tabela 3.4, são fortemente determinadas em função das características estruturais e operacionais dos altos-fornos (DÍEZ ET AL., 2002). Além disso, as exigências de qualidade do coque podem variar com as flutuações econômicas do setor siderúrgico. Por exemplo, em períodos de baixa demanda do mercado consumidor de aço, onde se deseje diminuir a produção dos altos-fornos, a exigência da qualidade do coque também pode ser menor, levando a uma redução de custos de produção.

3.6.3 Caracterização da Microtextura do Coque

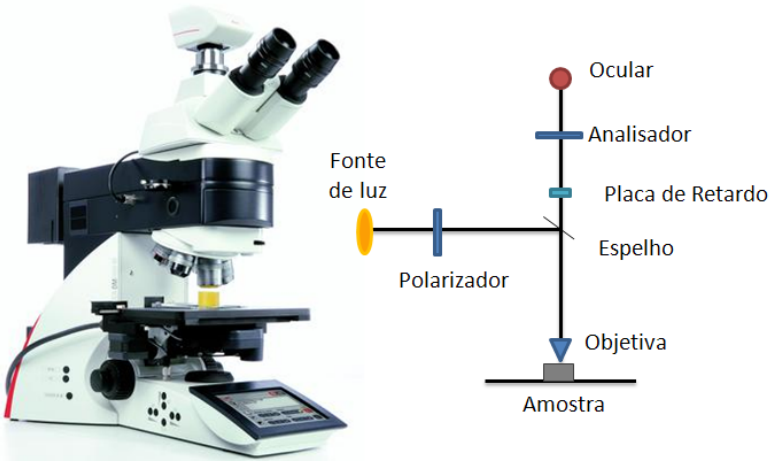
Além das propriedades químicas e dos índices tecnológicos, a avaliação da textura óptica coque é outro importante parâmetro de controle de sua qualidade. O termo textura óptica ou microtextura, refere-se à descrição dada à matéria orgânica do coque quando observada ao microscópio óptico. Coin (1983) definiu o termo como sendo uma referência à natureza do carbono no coque, sua organização cristalina, grau de anisotropia, etc. O reconhecimento de relações entre a textura óptica do coque suas propriedades químicas e físicas, tornaram a análise uma valiosa ferramenta na avaliação e seleção de carvões (DIESEL E PICKEL, 2013), apesar de serem ainda pouco utilizadas em ambientes industriais.

3.6.3.1 Uso da Microscopia Óptica para Identificação da Microtextura do Coque

A microscopia óptica é usada para estudar a textura óptica de materiais carbonosos como o coque. Pequenas partículas de coque são embutidas em resina e sua superfície polida é estudada utilizando um microscópio óptico de luz refletida com o uso de um polarizador e um analisador, conforme mostra o esquema da Figura 3.12.

Quando a análise é conduzida com a placa de retardo (λ/2) no caminho da luz (Figura 3.12), a qual fica localizada antes do analisador, então cores podem ser observadas. Essas cores são geradas devido à interferência da luz com as diferentes orientações das lamelas de carbono presentes na superfície da amostra, podendo variar entre amarelo, rosa e azul. Forrest e Marsh, (1977) realizaram uma revisão do tema mostrando as fundamentações do surgimento de corres na microscopia aplicada ao estudo de materiais carbonosos. Áreas isotrópicas presentes na amostra não apresentam variação de cor ao se rotacionar a platina giratória do microscópio. Isso ocorre devido à falta de organização estrutural do carbono. De forma oposta, áreas anisotrópicas são caracterizadas pelo surgimento de várias cores, as quais se alternam com a rotação da amostra. Isso ocorre, pois a estrutura do carbono presente na amostra apresenta um maior grau de orientação, fazendo com que a luz seja refletida em uma determinada direção (WALKER, 1988). Dessa maneira, a superfície polida apresenta uma série de pequenas áreas coloridas, as quais variam de forma e tamanho. A essa série de áreas isocromáticas encontradas na superfície de coque, se dá o nome de textura óptica.

Figura 3.12 - Microscópio de luz refletida utilizado para avaliação da microtextura de coques.



Fonte: adatpado de Leica website (www.leica-microsystems.com).

3.6.3.2 Classificação e Caracterização da Microtextura do Coque

O primeiro pesquisador a investigar a microtextura de coques foi Ramdohr[1] em 1928, e o primeiro a classificá-la por diferentes critérios foi Alpert[2] em 1956 (Citado por COIN, 1983). O interesse em se avaliar a microtextura de coques está diretamente relacionado ao fato de poder relacioná-la a propriedades como reatividade e resistência do coque. Além disso, a técnica contribui no entendimento da transformação carvão-coque e de possíveis problemas operacionais durante a coqueificação (GRAY E DEVANNEY, 1986).

Inicialmente para caracterizar a microtextura de qualquer coque é necessário se definir alguns critérios de classificação, tais como:

- Material fundido ou não fundido: ao se observar uma amostra de coque é possível identificar se a partícula passou por fusão ou não durante a coqueificação. Geralmente o material fundido é proveniente dos macerais do grupo da vitrinita e liptinita, enquanto o material não fundido é proveniente dos inertes orgânicos.

1 RAMDOHR, P. Arch. Eisenhiittenw., 1, 669, 1928.

2 ALPERN, B. Brennst Chemie, 31, 194, 1956.

- Matriz ou inclusão: esses dois termos estão também relacionados ao material estar fundido ou não. O material que passa por fusão e que de certa forma propicia grande parte da estrutura do coque é chamado de matriz. Já o material não fundido e chamado de inclusão, as quais podem ser de origem orgânica ou inorgânica (matéria mineral);

- Isotropia ou anisotropia óptica: materiais isotrópicos não apresentam mudança de cor ou reflectância ao serem rotacionados no microscópio óptico com luz polarizada. Materiais anisotrópicos apresentam mudanças tanto em cor como em reflectância. Geralmente, a anisotropia está ligada a matriz do coque, mas pode haver casos em que certos inertes desenvolvam anisotropia parcial ou total, dependendo do seu grau de fusão.

- Forma e Tamanho: em grande parte dos sistemas de classificação utilizados, a forma e o tamanho das texturas ópticas, são critérios complementares a análise. De modo geral, os domínios anisotrópicos são classificados quanto a seu tamanho e as proporções entre largura e comprimento.

Um dos mais reconhecidos sistemas de classificação para a microtextura do coque foi desenvolvido pela U.S. Steel no final da década de 1950, através dos estudos de Schapiro e Gray (1963). Os critérios de medida e descrição da textura do coque utilizados nesse sistema foram desenvolvidos a partir de observações microscópicas de semicoques e coques gerados a partir de carvões abrangendo uma larga faixa de “rank”.

Atualmente essa classificação é a única que se encontra padronizada, de acordo com os procedimentos da norma ASTM 5061. As Tabela 3.5 e Tabela 3.6 mostram como as diferentes formas de carbono encontradas no coque são agrupadas e classificadas. Inicialmente os componentes da textura são separados em duas categorias principais: matriz (“binder-phase” Figura 3.13a-k) e inclusões (“filler-phase” Figura 3.13a-e).Conforme dito anteriormente, a matriz é oriunda de macerais reativos, enquanto as inclusões são provenientes dos macerais não reativos e da material mineral.

As formas de carbono encontradas na matriz de um coque são fortemente influenciadas pelo “rank” dos carvões de origem do coque (PATRICK , 1973, 1979). O conceito de tipo de vitrinita (“V-Type”) desenvolvido por Schapiro et al., 1960 é utilizado na classificação ASTM para correlacionar os carvões de origem a textura óptica resultante do coque (Tabela 3.5).

Texturas do tipo isotrópicas (Figura 3.13a) que compõem a matriz do coque são oriundos de carvões fracamente coqueificantes de baixo “rank”, geralmente com vitrinitas de baixa reflectância (Rmax < 0,80%) (Tabela 3.5). Essas estruturas ao serem observadas sob luz polarizada são opticamente inativas, ou seja, ao serem rotacionadas não se observa mudanças de cor ou reflectância.

O surgimento de pequenos domínios anisotrópicos (Figura 3.13b) é denominado textura incipiente (Tabela 3.5). Esses domínios têm diâmetros de aproximadamente 0,5 µm, tamanho próximo ao limite de resolução dos microscópios habitualmente utilizados na análise (GRAY E DEVANNEY, 1986). Geralmente amostras de coque que apresentam esse tipo de anisotropia são produzidas por carvões com vitrinitas de 0,89 % de reflectância máxima.

Coques que apresentam domínios circulares (Figura 3.13c-e) são derivados de carvões com boas ou excelentes propriedades coqueificantes e com Rmax da vitrinita variando entre 0,90 e 1,19% (Tabela 3.5). Esses domínios são caracterizados por suas dimensões (comprimento e largura) serem praticamente iguais, podendo variar entre 0,5 a 2 µm. Essa categoria de domínios pode ser subdividida em três: domínio circular fino, médio e grosso. Os coques oriundos de carvões mais próximos ao limite superior de reflectância (Rmax = 1,19%) tendem a formar domínios mais alongados e com maior grau de organização, quando comparados aqueles oriundos de carvões próximos ao limite inferior (Rmax = 0,90%).(GRAY E DEVANNEY, 1986).

Os domínios lenticulares (Figura 3.13f-h) são formados por carvões de médio volátil, geralmente variando entre 1,20 a 1,49% de reflectância(Tabela 3.5). Esses domínios apresentam uma de suas dimensões maior que a outra, e assim como os domínios circulares também podem ser subdivididos em fino, médio ou grosso(GRAY E DEVANNEY, 1986).

Tabela 3.5– Classificação da microtextura do coque: matriz.

Matriz	**Descrição dos Domínios**		**Carvões de Origem**	
	Largura (mm)	Relação C-L*	V-Type	Carvão Betuminoso (MV)
Isotrópico	0	-	6 e 7	Alto
Incipiente	0,5	C=L	8	Alto
Circular Fino	0,5-1,0	C=L	9	Alto
Circular Médio	1,0-1,5	C=L	10	Alto
Circular Grosso	1,5-2,0	C<2L	11	Alto a Médio
Lenticular Fino	1,0-3,0	C≥2L, C<4L	12	Alto a Médio
Lenticular Médio	3,0-8,0	C>2L, C<4L	13	Médio
Lenticular Grosso	8,0-12,0	C>2L, C≤4L	14	Médio a Baixo
Banda Fina	2,0-12,0	C>4L	15	Médio a Baixo
Banda Média	12,0-25,0	C>4L	16	Baixo
Banda Grossa	>25,0	C>4L	17 e 18	Baixo

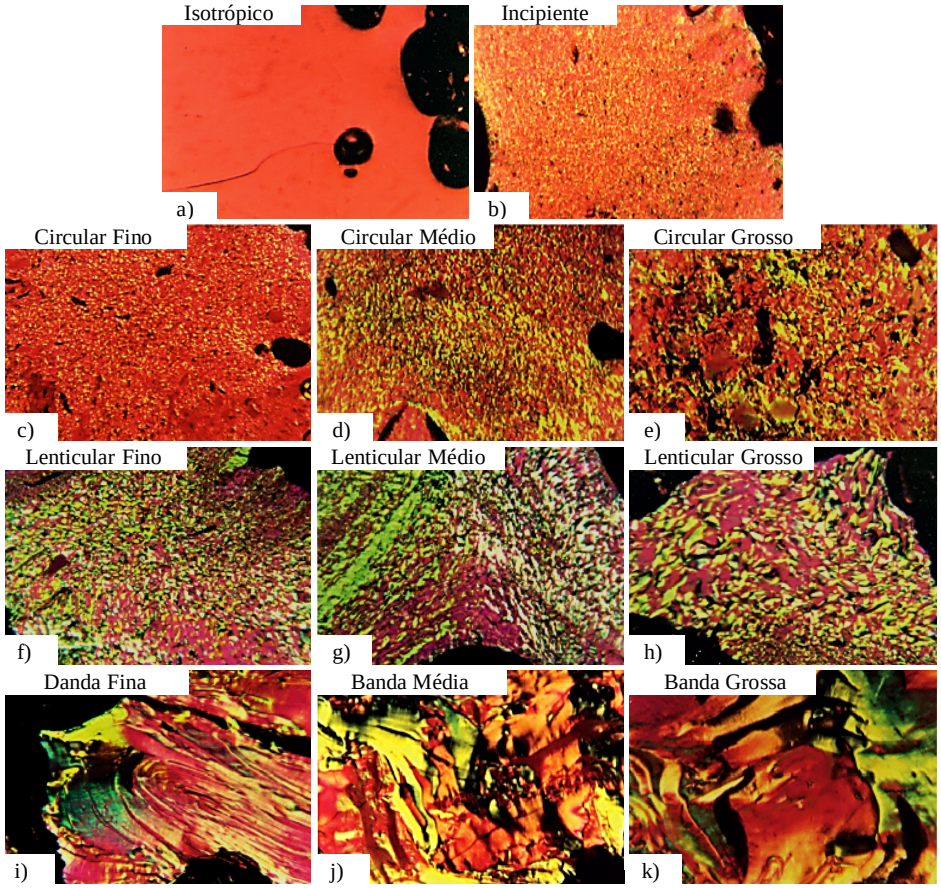
C = Comprimento dos domínios (dimensão mais longa); L = Largura dos domínios (dimensão mais curta).
Fonte: adaptado de Gray e Devanney (1986).

Tabela 3.6 - Classificação d a microtextura do coque: inclusões.

Inclusões	Tamanho (mm)	Material de Origem
Inertes Orgânicos		
Pequeno	< 50	Micrinita, macrinita, inetadetrinita, semifusinita, fusinita, macrinita
Grande	>50	
Inertes Inorgânicos		
Pequeno	< 50	Vários tipo de matéria mineral
Grande	>50	
Outros Inertes		Carvão oxidado, vitrinitas de alto ou baixo “rank”, finos de coque, etc

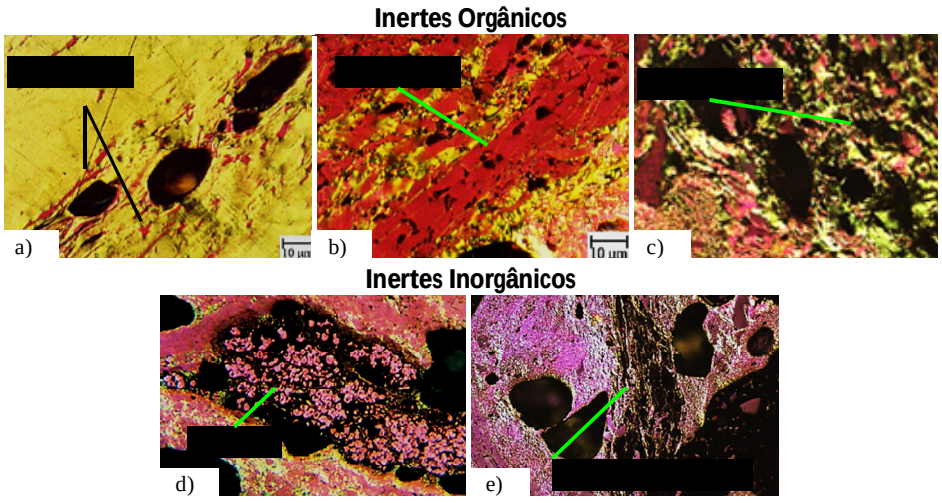
Fonte:adaptado de Gray e Devanney (1986).

Figura 3.13 - Microtextura característica formada a partir da matriz do coque. a)isotrópico; b) incipiente; c) circular fino; d) circular médio; e) circular grosso; f) lenticular fino; g) lenticular médio; h) lenticular grosso; i) banda fina; j) banda média; k) banda grossa. Largura das micrografias: 250 µm



Fonte: adaptado Ruiz e Crelling (2008), páginas 178-179.

Figura 3.14 - Microtextura característica formada a partir das inclusões do coque. Inertes orgânicos: a) pequeno; b) grande; c) parcialmente fundido; Inertes inorgânicos: d) pirita; e) minerais da argila.



Fonte: adaptado de Borrego (2013).

Os grandes domínios anisotrópicos encontrados no coque são denominados de bandas (Figura 3.13i-k). Esses domínios apresentam uma de suas dimensões quatro vezes maior que a outra, com tamanho acima de 2µm(Tabela 3.5). A textura em bandas é subclassificada em fina, média e grossa e se forma a partir da coqueificação de carvões com reflectância entre 1,50 e 1,89% (GRAY E DEVANNEY, 1986).

O coque apresenta não só as estruturas formadas por entidades reativas que dão origem a matriz, mas também componentes inertes orgânicos e inorgânicos. Assim como a matriz do coque está relacionada com os macerais do carvão que dão origem ao coque, os componentes inertes também apresentam relação com os macerais do grupo da inertinita e a matéria mineral encontrados nos carvões. Esses componentes ao passarem por aquecimento não fundem e são incorporados pelos macerais reativos, recebendo o nome de inclusões. A Tabela 3.6 mostra a classificação dada aos diferentes componentes considerados inclusões, identificando-os por aparência e tamanho (GRAY E DEVANNEY, 1986).

Os inertes orgânicos são formas de carbono isotrópicas, que geralmente mantêm grande parte da morfologia do maceral de origem (Figura 3.14a-b). Eles podem ser subdivididos por tamanho, em maior e menor que 50µm (Tabela 3.6).Segundo Gray e Devanney (1986) estruturas inertes de tamanho pequeno (<50µm) são facilmente incorporadas a matriz, sem prejuízo a resistência do coque, enquanto estruturas grandes (>50µm) comprometem a resistência mecânica do coque.

Como discutido anteriormente, alguns macerais inertes podem apresentar certo grau de fusão durante a coqueificação. Esses macerais dão origem a componentes como o mostrado na Figura 3.14c, os quais apresentam a morfologia de macerais inertes mas com algum grau de anisotropia. Na classificação esse tipo de componente é contado separadamente (Tabela 3.6).

Inertes inorgânicos (Figura 3.14d-e) estão incluídos dentro da categoria de inclusões e são derivados da matéria mineral dos carvões. Eles podem ser subdivididos por tipo (derivados de diferentes tipos de matéria minera, pirita, argila, etc) ou por tamanho com a mesma ideia feita a respeito do tamanho dos inertes orgânicos (Tabela 3.6).

Em muitas usinas siderúrgicas é pratica comum adicionar aditivos carbonosos as misturas de carvões, como por exemplo, coque de petróleo, antracito, etc. Durante a análise

petrográfica do coque esses constituintes podem ser identificados e classificados em um grupo a parte (Tabela 3.6).

Gray e Devanney (1986) fizeram uma detalhada revisão sobre essa classificação, além de mostrarem os usos industriais do método de petrografia de coque.

Além da descrição da microtextura, feita conforme discutido acima, é comum se determinar um índice de anisotropia para o coque (PATRICK ET AL. 1979; GRINT E MARSH, 1981; COIN E GILL, 1983; SHIRAISHI ET AL., 1985; COIN E HALL, 1986; BUØ ET AL., 2000). Geralmente, isso é feito associando-se um número para cada um dos domínios anisotrópicos distinguíveis na matriz do coque. Para se chegar a esse número é necessário se atribuir pesos (fatores numéricos) para cada um dos domínios e multiplicá-los pelas proporções de cada uma das texturas encontradas em uma amostra de coque. Dessa maneira é possível expressar a anisotropia do coque (ou a falta dela) através de um único valor numérico.

Os diversos sistemas de classificação elaborados para avaliar a microtextura do coque foram desenvolvidos visando relacionar suas características a ambos: propriedades dos carvões e desempenho do coque no alto-forno. Patrick et al. (1973, 1979); Benedict e Thompson, (1980); Chiu, (1982); Grint e Marsh, (1981); Pusz et al., (2009) mostram em seus estudos como o “rank” do carvão afeta diretamente a microtextura do coque, onde carvões de baixo “rank” (Rmax <0,8%) produzem predominantemente coques isotrópicos, enquanto o progressivo aumento do “rank” resulta na formação de coques com domínios anisotrópicos maiores. Carvões com reflectância ligeiramente acima de 0,8% formam coques com textura do tipo mosaico. Para carvões de médio e alto “rank”, os domínios circulares ficam maiores e tendem a se formar domínios fluidos (lenticular e bandas). Esse aumento da anisotropia do coque pode ser interpretado como um progressivo aumento do ordenamento e tamanho molecular, conforme observado por Patrick e Walker (1991).

A reatividade do coque ao CO_2 é fortemente influenciada pelas características de sua microtextura. Diferentes estudos verificaram que domínios isotrópicos, são consideravelmente mais reativos que domínios anisotrópicos (BENEDICT E THOMPSON, 1980;VOGT E DEPOUX, 1990; FORREST E MARSH 1981; CHOUDHURY ET AL., 2008; PUSZ E BUSZKO, 2012). As diferentes formas de carbono (inerte, incipiente, circular, lenticular e banda) têm influência na reatividade do coque, onde domínios fluídos (banda e lenticular) apresentam reatividade menor que texturas de menor tamanho, tais como os tipos circular e

incipiente(KOBA E SHIRO, 1980; CHIU, 1982; MITCHELL E BENEDICT, 1983; FUJITA ET AL. (1983); DUVAL ET AL., 1988). Fujita et al. (1983) propôs a seguinte ordem de reatividade para os diferentes domínios anisotrópicos: Inertes (3) > Isotrópico (2,8) > Mosaico (1,8) > domínios fluídos (1).

As relações entre a reatividade do coque e sua microtextura podem ser explicadas devido a domínios isotrópicos apresentarem menor organização cristalina do que domínios anisotrópicos. Estruturas cristalinas pouco ordenadas apresentam um maior número de imperfeições, as quais são mais susceptíveis a serem atacadas por gases oxidantes do que estruturas de maior tamanho e ordem estrutural (BORREGO, 2013). Desse modo, as estruturas cristalinas menos organizadas, como os domínios isotrópicos, apresentam um maior número de sítios ativos, os quais são preferencialmente atacados por gases reativos (WALKER ET AL., 1959). Assim, essas estruturas são significativamente mais reativas, conforme relatado por diversos autores (CHIU, 1982; FUJITA ET AL., 1983; SHARMA ET AL., 2005).

As relações entre os componentes ópticos e a resistência mecânica a frio do coque são mais complexas, uma vez que fatores ligados a sua microestrutura (tamanho, forma e volume dos poros, espessura de parede, etc.) são dominantes sobre a resistência final do coque (PATRICK E WALKER, 1995). No entanto, há evidencias que a composição das paredes do coque, descritas pela microtextura, também possam atuar sobre as propriedades mecânicas do coque. Marsh e Clarke (1986) verificaram que domínios circulares ou mosaicos são as estruturas mais resistentes à fratura, uma vez que as interfaces entre grãos são muito bem interligadas, evitando assim a propagação de fissuras intergranulares. De forma oposta, estruturas fluídas como os domínios em bandas apresentam planos preferenciais de escorregamento entre os grãos, os quais reduzem a resistência mecânica do coque. Contudo, esses mesmos pesquisadores em uma revisão do tema mostram que ainda não há um consenso único a esse respeito(MARSH E CLARKE, 1989). Eles apontam a existência de estudos mostrando que as fronteiras entre os componentes ópticos da textura do coque podem contribuir tanto para o aumento da resistência do coque como para sua diminuição. Há estudos que sugerem que as interfaces entre grãos atuem como concentradores de tensão diminuindo a resistência do coque, enquanto outros estudos mostram que as fronteiras podem atuar como pontos de alívio das tensões internas, evitando a propagação de trincas.

3.7 MÉTODOS PARA A PREVISÃO DA QUALIDADE DO COQUE

Na prática industrial das coquerias o objetivo é produzir um coque que tenha o menor custo possível e ao mesmo tempo que atenda os requisitos de qualidade exigidos pelo alto-forno. Para alcançar esse objetivo, atualmente é prática comum em todas as empresas, compor misturas de carvões para produção de coque, devido ao alto custo e a baixa disponibilidade de carvões considerados ideais para a coqueificação. É consenso comum entre especialistas da área que a correta composição de misturas de carvões, seja o fator mais importante no controle da qualidade do coque(NAKAMURA ET AL., 1977).

Atualmente, grande parte das empresas utiliza quatro ou mais carvões para compor suas misturas (DÍEZ ET AL., 2002). Além de utilizar um grande número de carvões, as misturas apresentam um elevado grau de complexidade, pois os carvões que a compõem são muitas vezes oriundos de diferentes partes do mundo, variando em composição maceral, "rank", propriedades reológicas, propriedades químicas, etc.. Assim, ao longo do tempo, fez se necessário o desenvolvimento de modelos matemáticos para auxiliar na seleção e otimização das misturas para a fabricação de coque. Esses modelos, em sua grande maioria, utilizam como dados de entrada as propriedades químicas, petrográficas e reológicas dos carvões. Como resposta, os modelos buscam prever a qualidade do coque, descrita através de seus índices tecnológicos. Excelentes revisões sobre o tema foram apresentadas por diversos autores (PEARSON, 1982; GOSCINSKI ET AL., 1985; GRANSDEN ET AL. 1991; EDWARDS, 1991; THOMPSON, 2000; DÍEZ ET AL., 2001).

Díez et al. (2001) separaram os diferentes modelos matemáticos existentes em duas gerações:

- primeira geração: modelos dedicados à previsão da resistência a frio do coque (ASTM "stability", MICUM, DI);

- segunda geração: modelos dedicados à previsão da reatividade (CRI) e resistência mecânica após a reação (CSR).

Os modelos da primeira geração são baseados principalmente nos dados petrográficos dos carvões. Esse é o caso do modelo proposto por Schapiro et al. (1961), amplamente conhecido e aplicado ainda hoje em diversas usinas siderúrgicas. O modelo requer dados das

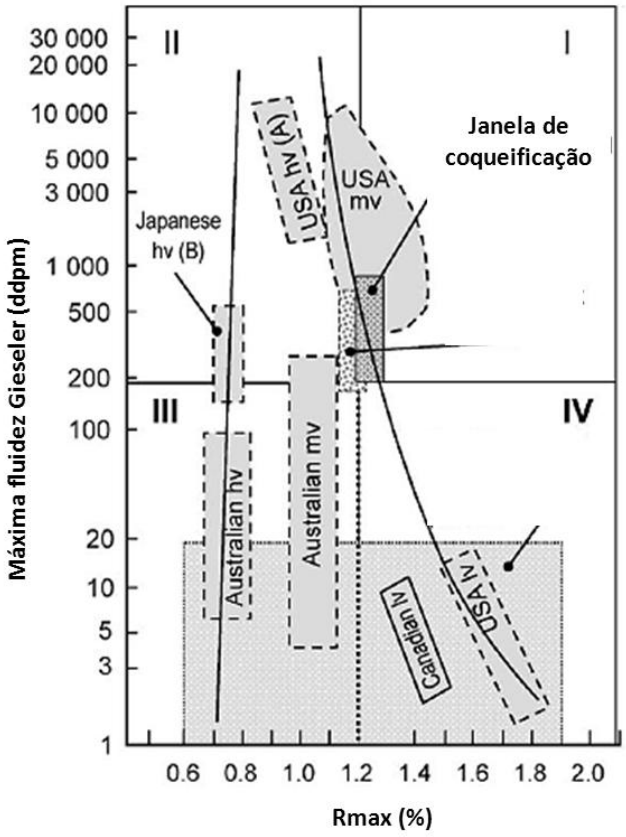
análises de macerais e reflectância dos carvões. A partir desses dados petrográficos e dos valores da resistência dos coques obtidos, diferentes curvas podem ser traçadas: (a) proporção ideal entre macerais reativos e inertes para cada intervalo de reflectância de 0,1% (V-"Types"), (b) a variação da resistência do coque com um índice chamado de "Coal Balance Index" (CBI) e (c) a variação do índice de resistência do coque ("Strength Index"-SI) com a quantidade de inertes. Para cada intervalo de reflectância, existe uma razão ótima de macerais reativos e inertes (R/I) para maximizar a resistência do coque (vide Figura 3.6). O CBI é a relação entre o teor de inertes presentes em uma determinada amostra de carvão, e a proporção ideal de inertes previsto pela razão ótima R/I. Assim quando um determinado carvão apresenta CBI igual a 1, o melhor coque é obtido. O SI pode ser utilizado para determinar a resistência relativa do coque obtido a partir carvões de diferentes "rank"s. Assim, é possível prever os índices de resistência a frio do coque (ASTM "stability", DI, etc) com base no CBI e SI dos carvões. Esse modelo foi desenvolvido a partir de experimentos de coqueificação realizados essencialmente com carvões de origem norte americana, oriundos da bacia dos Appalaches. No entanto, trabalhos realizados com carvões de outras origens, como carvões australianos e canadenses (ricos em inertinita) mostraram a necessidade de alterações no modelo, devido às diferenças de fusibilidade dos macerais do grupo da inertinita (BROWN ET AL. (1964); PEARSON e PRICE, 1985).

Outro conceito de modelo para previsão da resistência a frio do coque é baseado não só nas propriedades petrográficas, mas também utiliza as propriedades reológicas dos carvões. Esse é o caso do modelo desenvolvido por Miyazu-Okuyama-Fukuyama (MIYAZU, 1974), o qual se baseia na relação entre a reflectância máxima e a máxima fluidez dos carvões conhecido como diagrama MOF (Figura 3.15). A partir da análise do diagrama, a proporção ideal entre os carvões que compõem uma mistura pode ser determinada de tal forma que a média do somatório das propriedades (Rmax e máxima fluidez) desses carvões caia dentro de uma faixa ótima, chamada de "janela de coqueificação". Essa faixa ótima é delimitada pelos valores de 1,2 a 1,3% de reflectância máxima e 200 a 1000 ddpm de máxima fluidez.

Após a introdução dos testes de CRI e CSR pela NSC, outros parâmetros além da petrografia e das propriedades reológicas foram introduzidas nos modelos de previsão de qualidade. Nesses modelos a composição química das cinzas dos carvões, é uma parâmetro com forte influencia sobre a reatividade do coque (CRI), bem como de sua resistência após a reação (CSR). GRANSDEN ET AL. 1991 e DÍEZ ET AL., 2001 apresentam uma extensa

revisão do tema, evidenciando que atualmente é pratica comum cada usina ter o seu próprio modelo para otimização e previsão de qualidade do coque.

Figura 3.15 - Diagrama MOF.



Fonte: Díez et al., 2002.

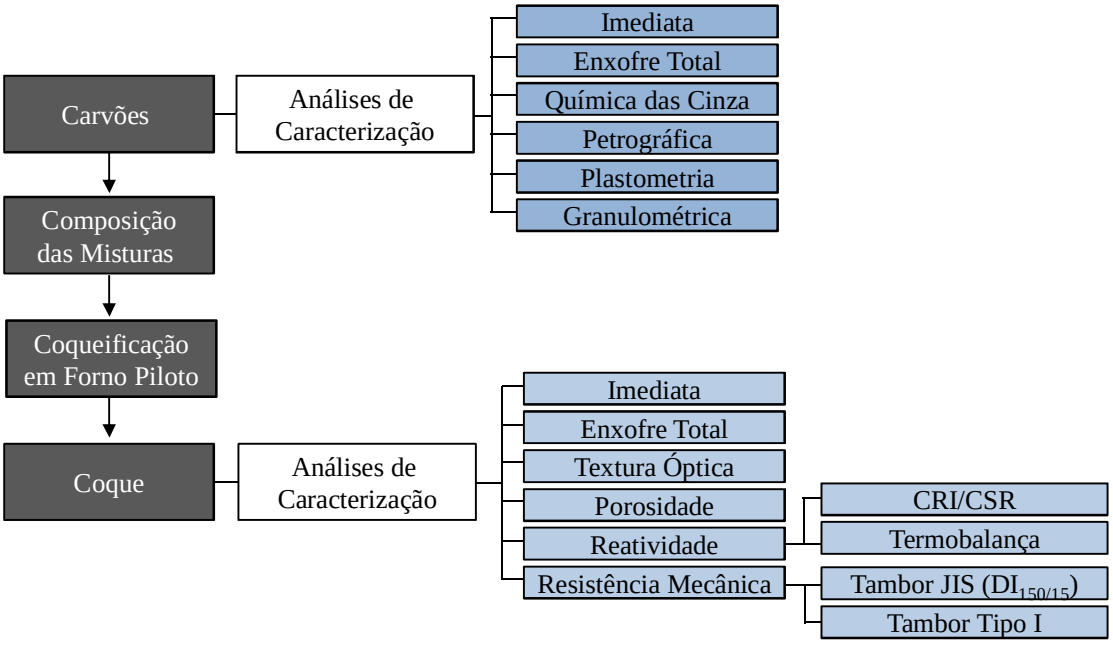
Os modelos descritos anteriormente são baseados exclusivamente nas propriedades dos carvões que os dão origem. No entanto, existem outros modelos de previsão da resistência mecânica e reatividade do coque, os quais são baseados nas propriedades estruturais do coque, como sua microestrutura (PATRICK E WALKER, 1995) e microtextura (SHIRAISHI ET AL., 1985; COIN E HALL, 1986; BUØ ET AL., 2000).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente Seção visa descrever as matérias-primas e os métodos empregados para avaliar o uso de um carvão colombiano de alta heterogeneidade, bem como carvões de baixo e alto volátil na qualidade do coque.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma das etapas experimentais seguidas ao longo trabalho, onde inicialmente buscou-se amostrar e caracterizar os carvões selecionados. Os carvões e misturas elaboradas a partir deles, foram submetidos à coqueificação em forno piloto. O coque obtido a partir desses enfornamentos foi caracterizado através de uma série de análises, as quais objetivaram avaliar sua qualidade. A seguir serão apresentadas as diferentes etapas do estudo em detalhes.

Figura 4.1 - Fluxograma das etapas experimentais do estudo.



4.1 CARVÕES

Cinco carvões cedidos por uma usina siderúrgica brasileira foram selecionados para a fabricação dos ensaios de coqueificação em forno piloto.A Tabela 4.1apresenta as nomenclaturas dos cinco carvões utilizados, bem como suas origens.

A nomenclatura utilizada como A (alto), M (médio) e B (baixo), refere-se as suas classificações conforme o teor de matéria volátil de cada um dos carvões, como será mostrado na sequência do trabalho. De forma geral, os carvões A, M2, M3 e B foram selecionados por representarem carvões tipicamente empregados na fabricação de coque. Já o carvão M1 de origem colombiana é na verdade uma mistura de carvões, o qual foi adquirido por uma empresa siderúrgica brasileira junto a pequenos produtores independentes. As zonas carboníferas de origem dessa mistura de carvões são os distritos de Cundinamarca (52%) e Norte de Boyacá (48%) na Colômbia. Dessa forma sua utilização em misturas para coque se torna algo especial, uma vez que suas propriedades são resultado da soma de diferentes carvões. No entanto, de forma didática essa mistura será tratada ao longo do trabalho como carvão colombiano M1.

Tabela 4.1 - Nome comercial, origem e nomenclatura dos carvões utilizados para a fabricação do coque.

Nomenclatura	**Origem**
A	Estados Unidos (West Virginia)
M1	Colômbia (Cundinamarca e Boyacá)
M2	Canadá (British Columbia)
M3	Estados Unidos (Alabama)
B	Estados Unidos (Virginia)

A amostragem inicial de todos os carvões foi realizada em correia, localizada após os sistemas de britagem e estocagem dentro da usina. Coletou-se aproximadamente uma tonelada de cada carvão, os quais foram posteriormente estocados em pilhas em local coberto.

A coleta de amostras para os ensaios de caracterização e coqueificação foi realizada nas pilhas, respeitando-se os procedimentos de amostragem descritos em Goés et al., (2004). Os ensaios de coqueificação desses carvões e suas misturas foram todos realizados em um curto período de tempo (aproximadamente 50 dias) após suas amostragens iniciais, minimizando-se possíveis riscos com a oxidação dos carvões e consecutiva perda de suas propriedades coqueificantes.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

Os carvões foram caracterizados de acordo com as exigências usualmente utilizadas em usinas siderúrgicas para a avaliação de carvões empregados na produção de coque. Essa caracterização busca avaliar as propriedades químicas, físicas, petrográficas e plásticas dos carvões. De posse de tais informações é possível julgar o carvão quanto a sua aplicabilidade na produção de coque metalúrgico, visto que suas propriedades estão intimamente ligadas à qualidade do coque como discutido na Seção 3. Uma breve descrição de cada uma das técnicas utilizadas para a caracterização dos carvões de estudo é apresentada a seguir.

Análise Imediata

A análise imediata das amostras de carvões foi realizada com o uso de um analisador termogravimétrico (Leco TGA 701) de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D 5142. Esta técnica permite a determinação dos teores de umidade (U), matéria volátil (MV) e cinza (Cz) presentes nos carvões, além do percentual de carbono fixo (C_{fix}), calculado por diferença. A análise foi realizada pelo laboratório de matérias-primas da Gerdau Usina Ouro Branco.

Análise de Enxofre Total

Conforme discutido na Seção 3, o teor de enxofre no carvão e consequentemente no coque gerado a partir dele, tem influência na operação dos altos-fornos e na qualidade do ferro-gusa gerado. O teor de enxofre total (S) nos carvões foi determinado utilizando o procedimento descrito na norma ASTM D 4239, via LECO SC132. A análise foi realizada pelo Laboratório de Matérias-Primas da Gerdau Usina Ouro Branco.

Análise Química das Cinzas dos Carvões

Essa técnica analítica tem por objetivo avaliar a composição química das cinzas dos carvões, a qual pode ter efeitos importantes na qualidade do coque. Os procedimentos para preparação das cinzas dos carvões e posterior análise de seus componentes via fluorescência

de raios-x foi realizada de acordo a com a norma ASTM D 4326. A análise foi realizada pelo Instituto Nacional del Cárbon (INCAR) da Espanha.

Análise Petrográfica

A análise petrográfica dos carvões foi realizada com o objetivo de avaliar o "rank" e a composição maceral dos carvões. O grau de evolução ("rank") do carvão foi determinado pelo índice de refletância da vitrinita (250 medidas), de acordo com os procedimentos descritos na norma ISO 7405/5. A média e o desvio padrão foram calculados. Essa análise foi realizada pelo INCAR da Espanha.

O conteúdo em grupos de macerais, macerais individuais e da matéria mineral, foi determinado de acordo com classificação estabelecido pelo ICCP (1963, 1998, 2000). A análise foi baseada em 500 pontos de acordo com a norma ISO 7403-3 e os resultados expressos em percentuais volumétricos. A análise foi realizada pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Plastometria Gieseler

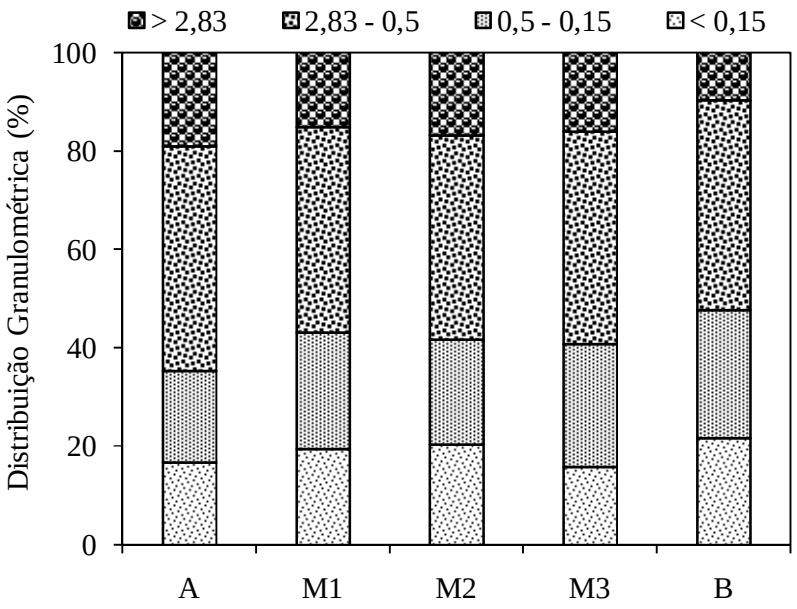
A plastometria Gieseler foi utilizada para avaliar a fluidez dos carvões, suas temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e ressolidificação, além de determinar o intervalo plástico das amostras. As análises foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM 2639. A análise da fluidez dos carvões foi realizada pelo Laboratório de Matérias-Primas da Gerdau Usina Ouro Branco.

Análise Granulométrica

A distribuição do tamanho das partículas dos carvões foi analisada através de ensaios granulométricos. Os testes foram realizados utilizando-se 500 g de carvão e peneiras com aberturas pré-definidas de 2,83, 0,5 e 0,15 mm. O peneiramento foi realizado a seco com o auxilio de um vibrador de peneiras, por um tempo de 30 minutos para cada amostra. A análise granulométrica dos carvões foi realizada no Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LASID). A Figura 4.2 apresenta a distribuição granulométrica

dos carvões, os quais foram amostrados com aproximadamente 80% das partículas menores que 2,83 mm, valor adequado para a produção de coque (LOISON ET AL., 1989).

Figura 4.2 - Distribuição granulométrica dos carvões.



4.3 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS PARA COQUEIFICAÇÃO

Foram produzidos coques a partir dos 5 carvões individuais (C-A até C-B) e 3 diferentes séries de misturas, conforme mostra a Tabela 4.2.

Os enfornamentos realizados com carvões individuais (Tabela 4.2) visaram avaliar como as propriedades dos carvões contribuem para a formação do coque, bem como para verificar a possibilidade de prever a qualidade de coques produzidos a partir de misturas.

A primeira série de misturas foi elaborada com o objetivo de avaliar o impacto da substituição de carvões considerados “prime” (M2 e M3) pelo carvão colombiano (M1) (Tabela 4.2). Para isso, manteve-se a mesma proporção entre carvões de alto (A), médio (M1, M2 e M3) e baixo (B) volátil (20%, 70% e 10%, respectivamente), mas com progressiva substituição dos carvões M2 e M3 por carvão colombiano (coques nomeados C-M1-0 a C-M1-70).

Tabela 4.2 - Composição das misturas de carvões submetidas à coqueificação.

		Carvões Presentes nas Misturas (% em massa)				
	Coques	A	M1	M2	M3	B
Enfomamentos Individuais	C-A	100				
	C-M1		100			
	C-M2			100		
	C-M3				100	
	C-B					100
Enfomamentos de Misturas	C-M1- 0	20	0	35	35	10
	C-M1-10	20	10	30	30	10
	C-M1-30	20	30	20	20	10
	C-M1-40	20	40	15	15	10
	C-M1-70	20	70	0	0	10
	C-B- 0	20	27	27	27	0
	C-B-10*	20	23	23	23	10
	C-B-20	20	20	20	20	20
	C-A-20*	20	23	23	23	10
	C-A-30	30	20	20	20	10
	C-A-40	40	17	17	17	10

* Enfornamentos com mesma composição.

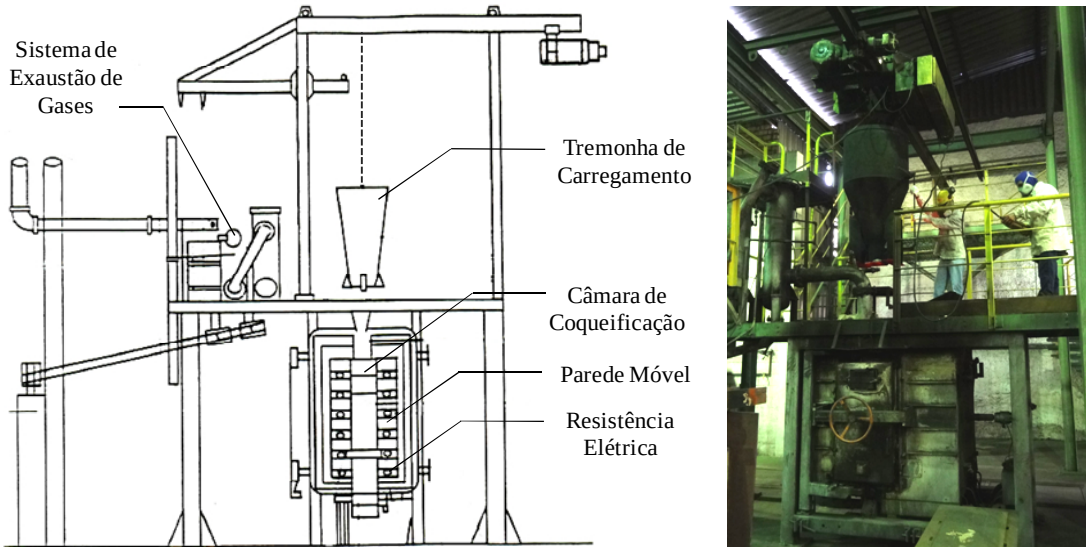
A segunda e terceira série de experimentos, o objetivo foi avaliar o impacto na qualidade do coque da substituição dos carvões de médio volátil por carvões de baixo e alto volátil (Tabela 4.2). Assim, realizou-se enfornamentos com a substituição parcial dos carvões médio voláteis por carvões de baixo (coques nomeados B-0 a B-20) e alto voláteis (coques nomeados C-A-20 a C-A-40), respectivamente. Os enfornamentos dos coques C-B-10 e C-A-20 possuem a mesma composição e, portanto se realizou apenas um ensaio de coqueificação para se fazer a avaliação de ambas amostras, embora apareçam didaticamente ao longo do trabalho de forma separada.

4.4 ENSAIOS DE COQUEIFICAÇÃO EM FORNO PILOTO

A carbonização dos carvões individuais e das misturas foi inteiramente realizada em forno piloto de parede móvel (Figura 4.3), o qual está localizado na planta piloto de coqueificação da Gerdau Usina Ouro Branco. O forno (marca Carbolite) possui capacidade máxima de carga de 250 kg de carvão em base seca, e sua câmara de coqueificação possui dimensões de 930 mm de comprimento, 450,5 mm de largura e 830 mm de altura. O aquecimento das paredes do forno é feito por uma série de resistências elétricas distribuídas

ao longo de seis zonas distintas, sendo a temperatura em cada uma delas controlada por termopares individuais. O carregamento do carvão é feito por gravidade, através de uma tremonha suspensa, localizada na parte superior do forno no momento do carregamento.

Figura 4.3–Esquema e fotografia do forno piloto de coqueificação da Gerdau Usina Ouro Branco.



Os enfornamentos foram realizados utilizando-se uma carga de 240 kg de carvão/mistura. Previamente ao carregamento dos carvões/misturas, técnicas de quarteamento e homogeneização da carga foram empregadas para garantir um processo de mistura adequado.

Para o controle da umidade da carga foram realizadas amostragens após a homogeneização dos carvões. A umidade de cada carregamento foi determinada pelo aquecimento das alíquotas amostradas até a temperatura de 105˚C, por um período de 2 horas. Geralmente na prática industrial misturas de carvões são carregadas nos fornos de coqueificação com umidade entre 8 e 16 (LOISON ET AL., 1989). Em média os carvões amostrados na área de estocagem apresentavam umidade entre 3 e 5 %, devido sua estocagem em local coberto. Assim, visando uma aproximação da prática industrial e o controle da umidade da carga, estipulou-se como umidade ideal para os enfornamentos o valor de 8 % em massa. Para isso adições de água foram feitas a carga de carvões, conforme mostra a (Figura 4.4a).

Figura 4.4 - Procedimentos para coqueificação carvões e misturas em forno piloto: a) adequação da umidade da carga, b) operação de carregamento do forno, c) desenfornamento, d) extinção do coque.

Os carvões/misturas foram enfornados com distribuição granulométrica conforme amostrados (vide Figura 4.2), ou seja, com aproximadamente 80% das partículas menor do que 2,83 mm. Devido as condições experimentais, a densidade de carga dos enfornamentos não pode ser determinada. No entanto, com os controles da umidade e granulometria da carga, acredita-se que a densidade de carga de todos enfornamentos foi aproximadamente à mesma.

O carregamento dos carvões/misturas (Figura 4.4b) foi realizado com o forno pré-aquecido a uma temperatura de 1100 ºC, visando uma aproximação da prática industrial. O tempo de coqueificação foi estipulado em 20 horas para todos os ensaios. Após a coqueificação realizou-se o desenfornamento do coque (Figura 4.4c), seguido por seu resfriamento em água (Figura 4.4d). O tempo de extinção (resfriamento em água) do coque foi padronizado para todos enfornamentos em 45 segundos.

4.5 AMOSTRAGEM, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COQUE

Após o desenfornamento e extinção do coque, o mesmo permanecia em local coberto para resfriamento e secagem durante 24 horas. Após esse período se iniciava os procedimentos para a caracterização do coque. Inicialmente se fez a amostragem de aproximadamente 100 kg de coque, que era então levado a um peneirador para análise granulométrica. A análise foi realizada em peneiras de abertura quadrada com dimensões de 100, 75, 63, 50, 37,5, 25, 19 e 13,2 mm.

A obtenção de amostras representativas de coque para os testes de caracterização foi feita a partir da média ponderada das massas retidas nas peneiras de 100 a 25 mm, sendo o restante da massa descartada. O procedimento de composição de amostras foi realizado de acordo com padrões internos da Usina Gerdau Ouro Branco. Desta forma, obtiveram-se amostras de 10 kg de coque para as análises químicas, 12 kg para ensaios de "Drum Index-DI" e 10 kg para os demais testes realizados.

Análise Química do Coque

A caracterização química das amostras de coque foi realizada através das análises imediata e de enxofre. Os procedimentos seguidos para essas análises foram idênticos aos seguidos para os carvões (vide subitem 3.1.2), de acordo com as normas ASTM D 5142 e ASTM D 4239, respectivamente. A análise química do coque foi realizada pelo Laboratório de Matérias-Primas da Gerdau Usina Ouro Branco.

Análise da Textura Óptica do Coque

A análise petrográfica do coque foi realizada com o objetivo avaliar as mudanças na microtextura das amostras causadas pelas variações na composição das misturas de carvões, além de servir como método complementar para a avaliação da qualidade do coque.

A análise foi realizada com partículas de coque com tamanho entre 1 e 0,2 mm, as quais foram embutidos com resina epóxi e polidas conforme a norma ASTM D 3997. As superfícies polidas das amostras foram examinadas utilizando um microscópio óptico de luz refletida (marca Leica), com o uso de um polarizador e objetivas de 50x, com imersão em

óleo. A análise da textura do coque foi realizada com base em 500 contagens. A classificação dada na norma ASTM D5061 foi utilizando como referência, conforme mostrado nas Tabela 3.5 e Tabela 3.6, da Seção 3 (vide pág. 58). A subdivisão das diferentes categorias de texturas ópticas encontrados nas amostras de coque foi realizada da seguinte maneira: isotrópica, incipiente, circular,lenticular, banda, para a matriz; e inerte orgânico, inerte orgânico semifundido e matéria mineral como inclusões. Além disso, diferentes materiais carbonosos, tais como, coque de petróleo, antracito, carbono deposiscional, etc., foram incluídos em um grupo distinto e contados de forma separada. As análises da textura óptica do coque foram realizadas no INCAR da Espanha.

Com base nos dados da textura óptica do coque o Índice de Anisotropia (IA) do coque foi calculado de acordo com a equação 4.1:

$$\text{Índice de Anisotropia} = \sum F_i.C_i \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4.1)$$

onde, F_i é a fração de cada uma das diferentes formas de carbono obtidas por contagem embase livre de inertes (orgânicos e inorgânicos),e C_i é uma constante atribuída de forma arbitrada para cada componente de textura de acordo como seu tamanho. A constante (C_i) atribuída a cada textura óptica aumenta em uma unidade, com o aumento da classe estrutural,variando de 1 para domínios isotrópicos a 5 para banda, conforme mostra a Tabela 4.3. Critérios semelhantes foram seguidos por Patrick et al. (1979) com fatores que variam de 1a 6. Assim o índice de anisotropia proposto nesse trabalho é uma maneira numérica de se avaliar a anisotropia do coque, onde o valor pode variar entre 100 e 500.

Tabela 4.3 - Constantes anisotrópicas atribuídas a cada uma das diferentes formas de carbono encontradas no coque.

Formas de Carbono	Símbolo	Constante de Anisotropia
Isotrópico	Is	1
Incipiente	In	2
Circular	C	3
Lenticular	L	4
Banda	R	5

Porosidade

O estudo da porosimetria do coque foi realizado com o intuito de conhecer a porosidade dos coques estudados, uma vez essa pode estar relacionada de forma importante com a qualidade do coque (PATRICK E WALKER, 1995).

Inicialmente foram realizadas análises em porosímetro de mercúrio (Micromeritics, modelo AutoPore IV 9500). O equipamento usado, acoplado a um microcomputador com software específico para a operação e obtenção dos dados, identifica a total porosidade aberta da amostra (P_{Hg}) e a distribuição do tamanho dos poros e, por conseguinte, o valor calculado de densidade real do coque. De acordo com as limitações do equipamento utilizado, os tamanhos de poros avaliados foram da ordem de 360 a 0,006 µm. As amostras de coque utilizadas em no experimento foram escolhidas aleatoriamente. Cada amostra era constituída de uma única partícula de coque, com aproximadamente 0,5 g e 10 mm de diâmetro.

Devido a existência de poros no coque com tamanho fora da faixa medida pela porosimetria de mercúrio, principalmente aqueles de tamanho grande (>360 µm), a porosidade total (P_t) das amostras teve de ser determinada a partir da relação entre as densidades aparente (ρ_{Ap}) e real (ρ_{Hg}), conforme mostra a equação 4.2.

$$\text{Porosidade Total (\%)} = 100 \text{ x } \left(1 - \frac{\rho Ap}{\rho Hg}\right) \quad \text{(4.2)}$$

onde densidade real dos coques foi obtida através da análise de porosimetria de mercúrio e a densidade aparente foi determinada através da medição e pesagem de pequenos cubos de coque. Cubos com 15 mm de aresta foram cuidadosamente preparados através do lixamento de partículas grosseiras de coque. A densidade aparente foi obtida a partir da relação massa/volume dos cubos. Logo, o percentual de porosidade não medido pela análise de porosimetria de mercúrio foi determinado pela Equação 4.2

$$\text{Porosidade (>360 µm) (\%)} = P_t - P_{Hg} \quad \text{(4.3)}$$

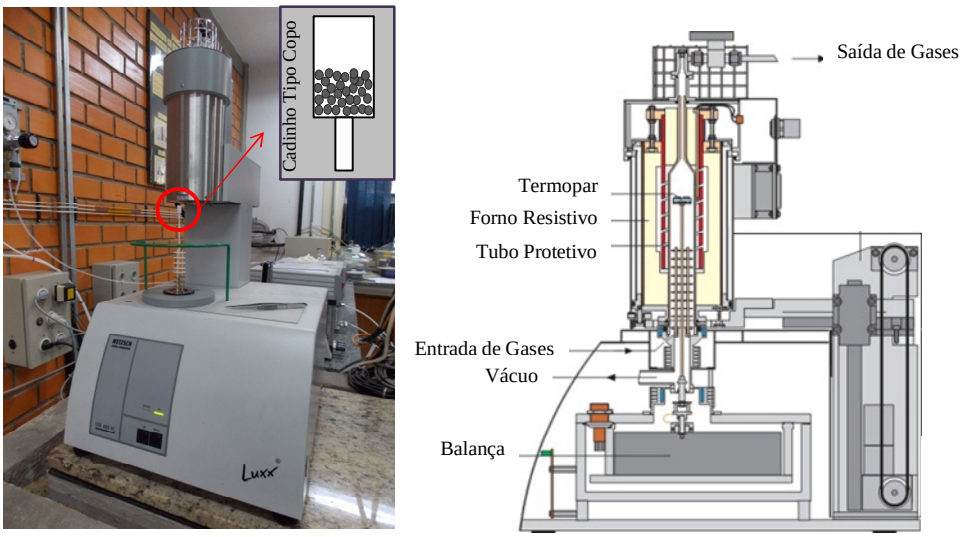
Os testes para determinação da porosidade do coque foram realizados em uma única via. As análises de porosimetria de mercúrio foram conduzidas no Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) da École Centrale Paris da França, enquanto as medidas de densidade aparente foram realizadas no LaSid da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Avaliação da Reatividade do Coque em Termobalança

As análises de reatividade do coque ao CO_2, realizadas em termobalança, tiveram o objetivo de complementar as análises de CRI. A termobalança permite avaliar a perda de massa do coque, devido à reação de Boudouard, durante todo o intervalo do experimento, além de possibilitar a variação da temperatura de teste.

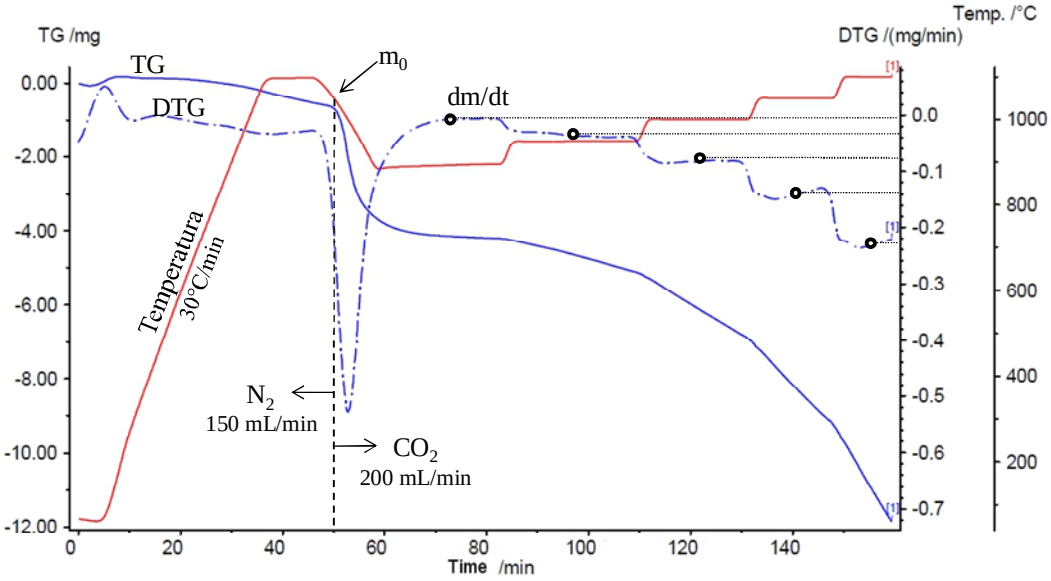
As análises termogravimétricas (TGA) do coque foram realizadas utilizando-se uma termobalança da marca NETZSCH, modelo STA 409 PC Luxx (Figura 4.5). Este equipamento consiste basicamente de um conjunto entre um forno resistivo e uma microbalança de alta sensibilidade, onde ambos são controlados e monitorados por um sistema eletrônico que, conectado a um microcomputador, permite a análise de dados. Conforme pode ser visto na figura esquemática do forno, a balança sustenta um conjunto formado por anéis protetivos e uma haste de alumina. Essa haste por sua vez sustenta o cadinho que porta a amostra. O controle da temperatura é feito por termopares localizados no forno e na ponta da haste que sustenta o cadinho, tendo-se assim o acompanhamento da temperatura em local próximo a amostra. A atmosfera presente no forno pode ser controlada durante todo o tempo do ensaio através da injeção de gases na base do forno e saída no topo. Através desse sistema é possível se obter dados de perda ou ganho de massa pela amostra em função do tempo e da temperatura em que ocorrem os eventos.

Figura 4.5 - Temobalança utilizada para os ensaios termogravimétricos do coque.



Para a investigação da reatividade do coque, 50 mg de amostra, com granulometria entre 1 e 0,2 mm, foram distribuídas em um cadinho de alumina tipo copo. A Figura 4.6 mostra o gráfico típico obtido com a análise termogravimétrica do coque, onde inicialmente as amostras foram aquecidas em atmosfera inerte a uma taxa de 30°C/min, sob vazão de 150 mL/min de N_2, até a temperatura de 1100°C. A temperatura de 1100°C foi mantida por mais 10 minutos, visando garantir a total desvolatilização do coque. A partir desse ponto, o forno foi resfriado até a temperatura de 900°C e o gás inerte substituído para CO_2, com vazão de 200 mL/min. Após a entrada do gás reativo a temperatura de teste foi elevada em patamares (900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C), permitindo-se assim avaliar a perda de massa em cada uma das temperaturas.

Figura 4.6 - Gráfico típico obtido na análise termogravimétrica do coque.



A partir dessa metodologia, obteve-se a curva de perda de massa (TG) das amostras e determinou-se a curva derivada da perda de massa (DTG) (Figura 4.6). Todas as amostras de coque estudadas tiveram comportamento semelhante, onde a taxa de perda de massa (dm/dt), para cada isoterma, foi aproximadamente constante. Dessa forma, calculou-se a taxa aparente de reação do coque, conforme a equação 4.4:

$$r_x = \frac{1}{m0} \cdot \frac{dm}{dt} \qquad \text{(4.4)}$$

onde r_x ($mg.mg^{-1}s^{-1}$) é a taxa aparente de reação para as diferentes isotermas testadas, m_0 é a massa de coque desvolatilizado e dm/dt é a taxa de perda de massa. Para o cálculo a amostra

foi considerada isenta de cinza. A energia de ativação foi calculada de acordo com a equação de Arrhenius em sua forma logarítmica (equação 4.3):

$$\ln r_x = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4.5)$$

onde Ea (kJ mol^{-1}) é a energia de ativação do coque, A (gg^{-1} s^{-1}) é o fator pré-exponencial, R (J $K^{-1}mol^{-1}$) é a constante universal dos gases e T (K) a temperatura da amostra em Kelvins.

Os procedimentos propostos nesse trabalho para avaliação da reatividade em termobalança e obtenção da energia de ativação das amostras de coque são baseados na metodologia apresentada por Oliveira (2010).

As análises termogravimétricas foram conduzidas no LGPM da École Centrale Paris da França.

Avaliação da Reatividade e Resistência após Reação – (CRI/CSR)

Conforme descrito anteriormente (vide subitem 3.6.2), os testes de CRI e CSR são utilizados para avaliar a reatividade do coque ao CO_2,e sua resistência mecânica após a reação. Ambos os testes foram realizados seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM 5341. Os testes de CRI/CSR foram realizados pelo Laboratório de Matérias-Primas da Gerdau Usina Ouro Branco.

Avaliação da Resistência Mecânica do Coque – Teste de Tambor JIS ($DI_{150/15}$)

O teste de tambor JIS foi aplicado visando avaliar a resistência mecânica dos diferentes coques produzidos. O teste fornece importantes informações a respeito da variação de qualidade do coque devido às variações na composição das misturas de carvões. Os ensaios foram realizados seguindo os procedimentos da norma japonesa JIS K 2151 para determinar o índice $DI_{150/15}$, conforme detalhado no subitem 3.6.2. No entanto, o procedimento de estabilização do coque previamente aos ensaios de tamboramento não foi realizada antes dos testes devido a dificuldades experimentais. O teste foi realizado no Laboratório de Matérias-Primas da Gerdau Usina Ouro Branco.

Avaliação da Resistência Mecânica do Coque – Teste de Tambor tipo “I” (CSBR)

O objetivo do teste de resistência mecânica a frio em tambor tipo I foi analisar partículas iguais a aquelas que são submetidas aos testes de CSR, no entanto, sem passar por reação previa. Sakurovs e Burke (2011) descreveram esse mesmo teste, mostrando que ele permite fazer um balanço entre a resistência antes e após o coque ser gaseificado, e assim avaliar o quanto a resistência mecânica de uma amostra é afetada pela reação de consumo de carbono.

Para realização do teste utilizou-se um tambor tipo “I” (vide Figura 3.11b) com as mesmas características do tambor utilizado para a realização do teste de CSR, bem como o mesmo procedimento experimental (número de revoluções e tempo). No entanto, a amostra inicial utilizada, 150 g de coque com granulometria entre 19 e 21 mm, não passou por gaseificação previa. Após passar pelo teste no tambor, o coque foi peneirado em malha de seção quadrada, com dimensão de 10 mm. O índice, denominado nesse trabalho como CSBR, foi determinado a partir da relação entre a massa retida na peneira de 10 mm e a massa inicial antes do teste de tambor vezes cem. Os testes de resistência mecânica em tambor tipo “I” foram realizadas no LGPM da École Centrale Paris da França.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente nessa Seção serão expostos os resultados da caracterização dos carvões, seguido pela análise da qualidade dos coques individuais e coques produzidos a partir das misturas. Por fim, serão apresentados os modelos propostos para a estimativa da qualidade do coque. Assim espera-se atingir os objetivos propostos na Seção 2.

5.1 CARACTERÍSTICA DOS CARVÕES DE ESTUDO

5.1.1 Composição Química dos Carvões

A Tabela 5.1 mostra a caracterização química dos carvões de estudo, onde os teores de matéria volátil para as 5 amostras de carvões variaram entre 21,6 a 37,3 % (base seca isenta de cinza). A partir desse resultado e de acordo com a classificação ASTM D388, os carvões foram classificados como: (A) betuminoso alto volátil, (M1, M2 e M3) betuminosos médio volátil e (B) betuminoso baixo volátil.

O conteúdo de cinzas desses carvões variou entre 5,9 a 10,2 % (Tabela 5.1), enquanto o teor de enxofre variou entre 0,433 a 0,968%. Esses valores são considerados dentro das faixas normais para a fabricação de coque para alto-forno (vide Tabela 3.3). No entanto, o desejável para o processo de produção de ferro-gusa em altos-fornos é manter os teores de cinzas e enxofre o mais baixo possível. Pode-se observar que o carvão colombiano é o carvão com maior teor enxofre entre as 5 amostras, e com o maior teor de cinzas entre os carvões de médio volátil. Essas desvantagens devem ser cuidadosamente pesadas e avaliadas durante a etapa de otimização das misturas.

Como esperado (GRIGORE, 2007), a composição química da cinza de todos os carvões mostrou ser dominada por óxidos de silício, alumínio e ferro (Tabela 5.1), os quais representam cerca de 80% do total.

Diferentemente das demais amostras, observa-se que o teor de óxidos de ferro (14,02 %) e cálcio (15,26 %) na cinza do carvão B foi consideravelmente mais alto do que nos outros carvões, os quais apresentaram cerca 2 e 7% desses óxidos, respectivamente. Geralmente carvões coqueificáveis de mesma origem que o carvão B (Estados Unidos Bacia dos

Appalaches) apresentam teores mais elevados de ferro e cálcio na composição da matéria mineral.

A partir da composição química dos carvões o índice de basicidade da cinza foi calculado pela relação entre óxidos básicos e ácidos (IB = (Fe_2O_3 +CaO + K_2O + Na_2O + MgO)/ (SiO_2 +Al_2O_3)) presentes nas cinzas dos carvões. Os valores encontrados variaram entre 0,09 (M2) e 0,61 (B) (Tabela 5.1).

Grande parte dos modelos para a previsão da qualidade de coque em termos de CRI e CSR, apresentados nas revisões de Díez et al.,(2002) e Gransden et al.,(1991),levam em consideração os efeitos da composição química das cinzas dos carvões. Em todos eles, a presença mais elevada de óxidos básicos (Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O e K_2O) contribui para aumentar a reatividade do coque. Isso ocorre, pois esses elementos, dependendo da forma que se encontram no coque, podem catalisar a reação de Boudouard (GRIGORE, 2007). Com base nessas considerações, aumentos de reatividade do coque podem ser esperados em coques com maior participação do carvão B.

Tabela 5.1 - Caracterização química dos carvões de estudo.

		Unid.	**A**	**M1**	**M2**	**M3**	**B**
Análise Imediata	Matéria Volátil	(% bsic)	37,3	29,2	24,7	23,1	21,6
			34,8	26,2	22,3	21,0	20,3
	Carbono Fixo	(% bs)	58,6	63,6	68,1	69,8	73,8
	Cinza		6,6	10,2	9,6	9,2	5,9
Enxofre	S	(% bsic)	0,958	0,968	0,433	0,714	0,733
Química da Cinza	SiO_2	(%)	53,87	58,53	57,66	50,07	33,67
	Al_2O_3		28,96	23,95	28,01	31,27	20,43
	Fe_2O_3		7,48	7,09	5,48	7,29	14,02
	CaO		1,54	1,64	1,93	2,47	15,26
	K_2O		2,03	1,2	0,41	2,71	1,62
	Na_2O		0,57	0,57	0,11	0,57	0,46
	TiO_2		1,59	1,61	1,63	1,7	1,04
	MgO		0,87	0,56	-	0,94	1,64
	MnO		0,03	0,02	0,03	-	-
	P_2O_5		0,06	1,01	1,25	1,04	0,22
	ZnO		0,01	-	0,16	-	-
	SO_3		-	-		1,75	9,52
	Índice de basicidade		0,15	0,13	0,09	0,17	0,61

Unid.= unidade; bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinza.

A presença de álcalis, elementos recirculantes nos altos-fornos e considerados deletérios a produção de gusa, variou entre 0,52 (M2) a 3,28 % (M3) nas cinzas dos carvões.

5.1.2 Composição Petrográfica dos Carvões

A composição maceral indicada na Tabela 5.2 mostra que a matéria orgânica dos carvões é dominada por macerais do grupo da vitrinita, com variação entre 51,5 (M2) e 81,5 vol. % (M3) em volume (base isenta de matéria mineral - imm). Macerais do grupo da liptinita praticamente não foram observados nos carvões, com exceção do carvão de alto volátil (A), que apresentou 11,6 vol. %, com predominância do maceral esporinita. Macerais do grupo da inertinita perfizeram de 17,8 (M1) até 48,5 vol. % (M2), sendo comum a presença de macerais como a fusinita, semifusinita e inertodetrinita. As amostras apresentaram teores de 4,0 a 9,4 vol. % de matéria mineral, consistindo na sua maioria de argilas.

O cálculo do teor de macerais reativos (Tabela 5.2) foi feito a partir da soma dos grupos da vitrinita, liptinita, mais 1/3 da semifusita, conforme descrito por Schapiro et al., (1961). Devido ao maior conteúdo de inertinita no carvão M2, esse apresenta o menor percentual de macerais reativos (59,9 vol. %), enquanto M1 o maior (85,4 vol. %), sendo que a razão reativos/inertes nos carvões variou entre 1,5 e 6.

De forma geral, todos os carvões de estudo apresentam composição petrográfica tipicamente observada em carvões aplicados na fabricação de coques metalúrgicos. Contudo, chamou a atenção o alto conteúdo de inertes encontrado no carvão M2, pois embora carvões canadenses de mesma origem (“British Columbia”) geralmente sejam ricos em inertinita, o conteúdo é mais alto do que o esperado (MASTALERZ E BUSTIN, 1997). Carvões com teores elevados de inertinita podem gerar coques de baixa resistência mecânica, uma vez que esses macerais apresentam pouca ou nenhuma propriedade plástica durante a coqueificação, causando assim um piora da aglutinação das partículas de carvão.

Tabela 5.2 - Composição maceral dos carvões de estudo.

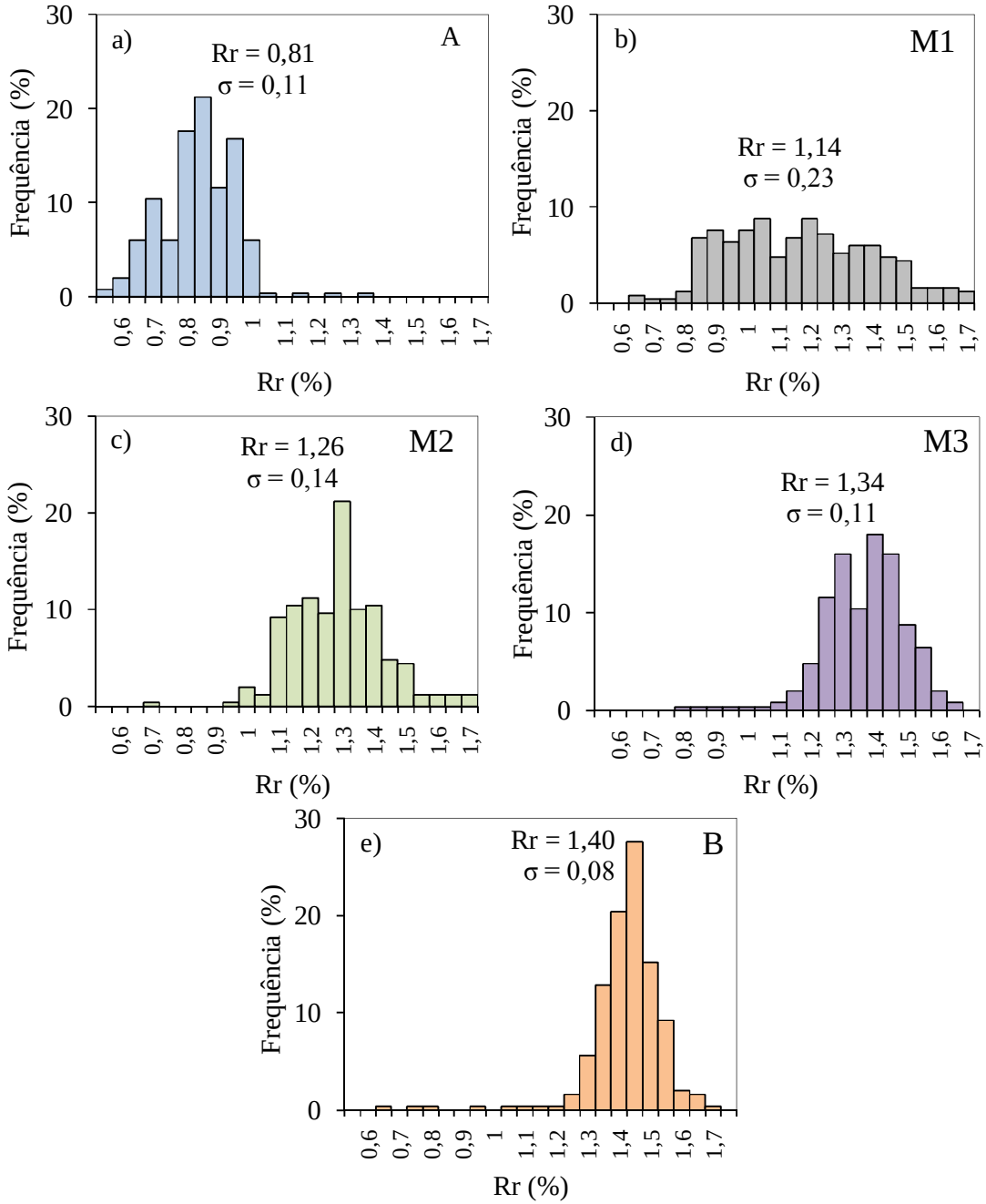
Macerais	Unid.	A	M1	M2	M3	B
Telovitrinita	(Vol. % imm)	30,3	25,9	27,1	64,5	56,0
Detrovitrinita		37,1	54,6	24,4	16,8	15,6
Gelovitrinita		0,9	0,4	0,0	0,2	1,3
Vitrinita Total		*68,2*	*80,9*	*51,5*	*81,5*	*72,9*
Cutinita	(Vol. % imm)	3,4	0,2	0,0	0,0	0,0
Esporinita		7,1	1,0	0,0	0,0	0,0
Alginita		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Lipdetrinita		1,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Liptinita Total		*11,6*	*1,2*	*0,0*	*0,0*	*0,0*
Fusinita	(Vol. % imm)	6,2	6,0	10,4	3,3	8,5
Semifusinita		3,4	10,6	25,2	7,9	9,8
Inertodetrinita		5,4	0,4	12,7	6,8	5,3
Micrinita		5,2	0,8	0,2	0,4	3,4
Inertinita Total		*20,2*	*17,8*	*48,5*	*18,5*	*27,1*
Matéria Mineral						
Carbonato	(Vol. %)	0	0	0,6	0	0
Argila		5,4	2,4	3	8,4	5,6
Pirita		0,4	0,2	0	0,2	0,2
Quartzo		1	1	0,4	0,8	0,6
Matéria Mineral Total		*6,8*	*3,6*	*4*	*9,4*	*6,4*
Macerais Reativos	(%)	81,0	85,7	59,9	84,1	76,1
Macerais Inertes		19,0	14,3	40,1	15,9	23,9
Relação Reativos/Inertes		4,3	6,0	1,5	5,3	3,2

Unid.= unidade; imm = base isenta de matéria mineral; vol. = volume.

As Figura 5.1a-e mostram os histogramas de reflectância da vitrinita para todos os carvões estudados, juntamente com os valores médios (Rr) de cada distribuição e os desvios padrões (σ). Os histogramas sugerem que os carvões A (Figura 5.1a) e M3 (Figura 5.1d) consistem de dois carvões próximos em "rank", com populações de vitrinitas com valores modais de 0,7 e 0,85% (carvão A), e 1,3 e 1,4% (carvão M3). Já dispersão de leituras de reflectâncias para o carvão M2 foi maior (Figura 5.1c), com vitrinitas variando entre 1,0 e 1,70% de reflectância, com valor médio (Rr)de 1,26%. Isso indica que o carvão M2 é uma mistura de pelo menos dois carvões distintos, e não um carvão individual como esperado inicialmente. Já a distribuição de classes de vitrinita encontradas no carvão colombiano M1 (Figura 5.1b) é ainda mais complexa, uma vez que este apresentou distribuição contínua entre 0,85 e 1,50%, todas as classes com frequência inferior a 10 %. Essa larga distribuição de classes de vitrinitas era esperada (vide item 4.1), uma vez que o carvão colombiano é na verdade uma mistura. No entanto, deve-se ressaltar que com base no histograma é possível

afirmar que esta amostra é uma mistura complexa, contém carvões betuminosos que vão de alto volátil a baixo volátil. O único carvão individual do conjunto de amostras foi o de maior "rank" (B) (Figura 5.1e), que apresentam reflectância média em 1,40%, e o menor desvio-padrão entre as amostras (σ = 0,08).

Figura 5.1 - Histograma de reflectância da vitrinita dos carvões de estudo. a) A; b) M1; c) M2; d) M3; e) B.



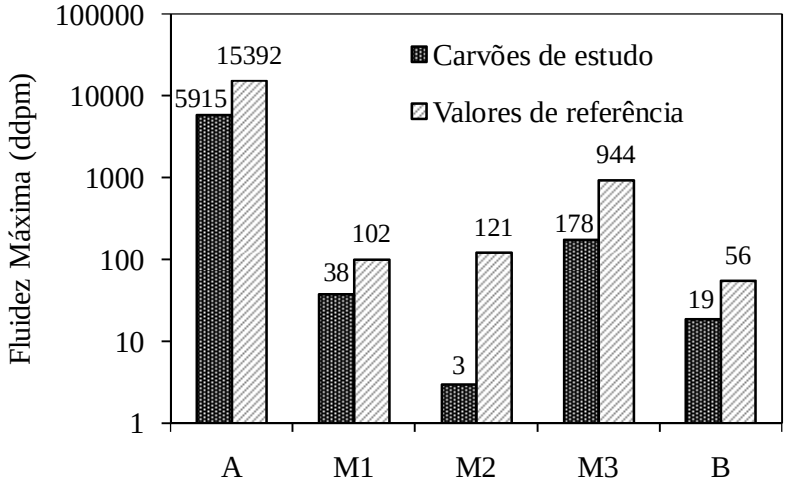
5.1.3 Fluidez dos Carvões

A Figura 5.2 apresenta a máxima fluidez dos carvões, determinada através da análise de plastometria. Os valores determinados nas análises realizadas com os carvões amostrados para esse estudo (barras pretas) são comparados a valores de referência (barras cinza) para esses mesmos carvões. Os valores de referência apresentados foram cedidos pela usina siderúrgica fornecedora dos carvões, e são valores médios das análises de fluidez realizadas periodicamente para o acompanhamento da qualidade dos carvões dentro da usina.

Observa-se que a fluidez de todas as amostras de estudo é significativamente menor do que aquela dada como referência (Figura 5.2), indicando a possível perda de fluidez das amostras analisadas. Devido a dificuldades experimentais, as amostras que foram utilizadas para a análise de fluidez tiveram que ser estocadas por aproximadamente 90 dias antes da execução da análise de plastometria. Logo a perda de fluidez sofrida por essas amostras é possivelmente resultado de sua oxidação, durante o período prévio a análise. Desta forma, a fluidez real dos carvões de estudo não pode ser determinada, uma vez que para a repetição da análise seria necessário uma nova amostragem, que possivelmente não representaria os carvões de estudo. Assim, os valores cedidos pela usina siderúrgica serão utilizados como referência ao longo do trabalho.

Segundo os valores de referência (Figura 5.2), o carvão alto volátil A apresenta o maior valores de fluidez (15392 ddpm) entre todas as amostras. Entre os carvões de médio volátil, M3 apresenta o maior valor de fluidez máxima (944 ddpm), seguido por M2(121 ddpm) e M1 (102 ddpm). Já o carvão baixo volátil (B) é a amostra com menor fluidez.De acordo com os estudos de Miyazu (1974), a faixa ideal de fluidez para uma mistura de carvões, está entre 200 e 1000 ddpm. Nota-se que apenas o carvão M3 se encaixa nessa condição, enquanto os demais carvões necessitariam ser misturados a outros carvões para se encaixar nessa condição.

Figura 5.2 – Comparação entre os valores de fluidez dos carvões de estudo e valores utilizados como referência.



5.2 ESTIMATIVAS DA QUALIDADE DAS MISTURAS DE CARVÕES

A partir dos resultados da caracterização química, petrográfica e reológica dos cinco carvões de estudo foi realizado a estimativa de qualidade das misturas de carvões. O cálculo utilizado para fazer essa estimativa, considerou as proporções mássicas de cada um dos carvões nas misturas (Tabela 4.2), bem como os resultados de caracterização apresentados no item 5.1. Assim, considerou-se que as propriedades estimadas tem comportamento aditivo. A estimativa das propriedades químicas, petrográficas e reológicas para a série de misturas com aumento de carvão colombiano, e para as séries com aumento dos carvões de baixo e alto volátil, é apresentada na Tabela 5.3 e Tabela 5.4, respectivamente.

A partir da substituição dos carvões M2 e M3 por carvão colombiano (M1) (Tabela 5.3), observa-se que existe uma tendência de aumento dos teores de matéria volátil, cinza e enxofre nas misturas. Em práticas industriais no Brasil, o teor de material volátil das misturas de carvões geralmente varia entre 21 e 24% (D'ABREU, 2009), sendo que valores acima disso, como os observados, podem afetar de forma negativa a qualidade do coque. Ainda do ponto de vista da produção de coque, o aumento dos teores de cinzas e enxofre nas misturas é negativo, pois ambos devem ser mantidos o mais baixo possível. A introdução do carvão colombiano mostra ter pouca influência sobre o índice de basicidade da cinza das misturas. Os valores estimados de fluidez foram calculados com base nos valores de referência, apresentados na Figura 5.2. Nota-se que existe uma tendência de diminuição da fluidez da

mistura com o aumento do carvão colombiano, sendo que esta variação está dentro da faixa ótima para a fabricação de coque (vide item 3.7, Figura 3.15). Em relação à petrografia das misturas, o aumento de carvão colombiano tende a diminuir o valor médio de reflectância da vitrinita, aumentar os teores de vitrinita e liptinita, e diminuir o teor de inertinita nas misturas. Essas variações petrográficas mostram um leve afastamento da condição ideal da relação reativos/inertes para essa faixa de reflectâncias (vide subitem 3.4.2.3, Figura 3.6).

Tabela 5.3 - Estimativa de qualidade da série de misturas com aumento de carvão colombiano.

	Unid.	M1-0	M1-10	M1-30	M1-40	M1-70
Matéria Volátil	(% bs)	24,1	24,6	25,5	26,0	27,3
Cinza		8,5	8,6	8,7	8,8	9,1
Enxofre	(% bsic)	0,666	0,706	0,785	0,824	0,943
Índice de basicidade		0,18	0,18	0,18	0,18	0,19
Fluidez	(log ddpm)	2,78	2,73	2,63	2,57	2,42
Rr (%)	(%)	1,21	1,20	1,16	1,15	1,10
Vitrinita Total		67,5	68,9	71,8	73,2	77,6
Liptinita Total	(vol. % imm)	2,3	2,4	2,7	2,8	3,2
Inertinita Total		30,2	28,6	25,4	23,8	19,0

Unid.= unidade; bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinza; imm = base isenta de matéria mineral; vol. = volume.

Tabela 5.4 - Estimativa de qualidade das séries de misturas com aumento de carvão baixo (verde) e alto volátil (laranja).

	Unid.	B-0	B-10	B-20	A-20	A-30	A-40
Matéria Volátil	(% bs)	25,5	25,2	24,9	25,2	26,4	27,6
Cinza		9,1	8,7	8,3	8,7	8,4	8,1
Enxofre	(% bsic)	0,756	0,758	0,761	0,758	0,784	0,810
Índice de Basicidade		0,14	0,18	0,23	0,18	0,19	0,19
Fluidez	(log ddpm)	2,72	2,66	2,60	2,66	2,84	3,03
Rr (%)	(%)	1,16	1,17	1,19	1,17	1,13	1,09
Vitrinita Total		70,8	70,8	71,0	70,8	70,5	70,3
Liptinita Total	(vol. % imm)	2,6	2,6	2,6	2,6	3,7	4,8
Inertinita Total		26,6	26,4	26,4	26,4	25,7	24,9

Unid.= unidade; bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinza; imm = base isenta de matéria mineral; vol. = volume.

A estimativa da qualidade da série de misturas, onde se fez o aumento de carvão de baixo volátil em substituição aos carvões de médio volátil (Tabela 5.4), mostra que são esperadas variações pequenas em termos de matéria volátil, enxofre, fluidez, reflectância média da vitrinita e composição maceral nas misturas. O aumento desse carvão nas misturas apresenta como beneficio uma redução no teor de cinzas das misturas. Devido ao carvão B

possuir teores mais elevados de ferro e cálcio na composição de sua cinza (Tabela 5.1), a estimativa do índice de basicidade dessa série de misturas mostra um aumento importante, passando de 0,14 para 0,19. Como mencionado anteriormente (vide subitem 5.1.1), o aumento do índice de basicidade de um carvão/mistura, tende a estar correlacionado com aumento de reatividade do coque.

Por fim, a estimativa da qualidade da série de misturas com aumento de carvão alto volátil (A) em detrimento da diminuição dos carvões de médio volátil (Tabela 5.4), mostra a tendência de aumento da matéria volátil, diminuição dos teores de enxofre e cinzas e diminuição da reflectância média da vitrinita das misturas. Além disso, estima-se um aumento importante de fluidez das misturas, uma vez que o carvão de alto volátil é o de maior fluidez entre todos os carvões testados (Figura 5.2). As demais mudanças na qualidade das misturas, índice de basicidade e composição maceral, são menores e provavelmente pouco importantes.

5.3 AVALIAÇÃO DOS COQUES INDIVIDUAIS

5.3.1 Composição Química

Os coques produzidos a partir dos carvões individuais foram caracterizados quimicamente através das análises imediata e de enxofre, conforme mostra a Tabela 5.5. Observa-se que após a carbonização dos carvões todos os coques apresentaram teores próximos de matéria volátil, variando entre 1,4 e 2,2%. Esses valores são comparáveis aos obtidos em coques produzidos em fornos industriais e o baixo teor encontrado em todas as amostras indica uma operação estável de coqueificação em forno piloto (LOISON ET AL., 1989).

Tabela 5.5 - Análise imediata e de enxofre dos coques individuais.

	Unid.	**C-A**	**C-M1**	**C-M2**	**C-M3**	**C-B**
Matéria Volátil	(% bs)	1,9	1,4	1,5	1,9	2,2
Cinza	(% bs)	9,6	11,7	12,2	10,9	7,3
Carbono Fixo	(% bs)	88,5	86,9	86,3	87,2	90,5
Enxofre	(% bsic)	0,638	0,660	0,346	0,590	0,665

Unid.= unidade; bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinza.

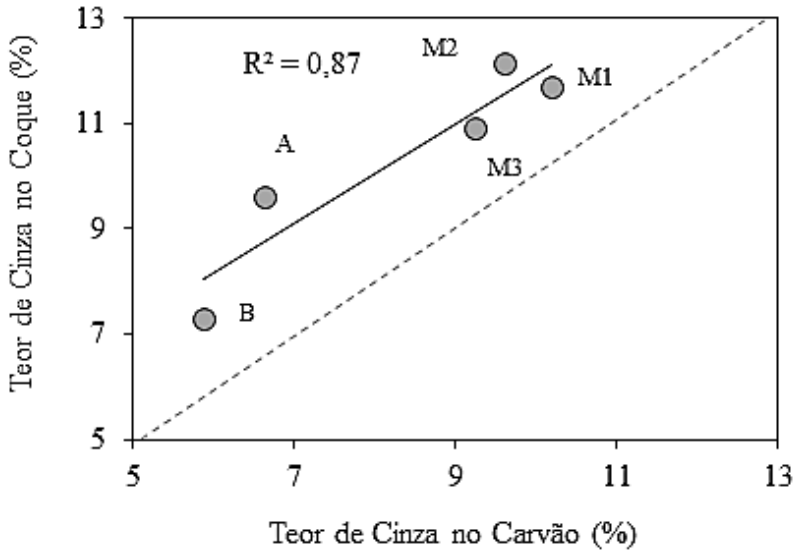
O conteúdo de cinza dos coques individuais variou entre 7,3 (C-B) e 12,2 (C-M2) % (Tabela 5.5), valores aceitáveis na indústria siderúrgica. A Figura 5.3 mostra a boa correlação

(R^2 = 0,87) encontrada através de regressão linear simples entre os teores de cinzas dos carvões e dos coques individuais. Conforme esperado, os coques apresentam maior teor de cinza em relação a seus carvões, fato que se deve a perda de voláteis durante a coqueificação. Logo a variação encontrada para o teor cinza dos coques apresentada na Tabela 5.5, se deu de forma esperada de acordo com o balanço de massa da transformação carvão/coque, ou seja, carvões de maior teor de cinzas geraram coques também com maiores teores de cinzas. Através da correlação entre o teor de cinza dos carvões e coques é possível estimar o teor de cinza de coques produzidos com estes carvões, conforme mostra a equação 5.1.

$$\text{Teor de Cinza do Coque} = 0{,}95 \times (Cz_{Carvão}) + 2{,}47 \quad \text{.....(5.1)}$$

Dessa forma fica claro que ao se adicionar carvões de maior teor de cinzas em misturas coqueificantes o coque gerado terá consequentemente maior teor de cinza. Nesse caso, os carvões M1 e M2 devem atuar no sentido de aumentar o teor de cinza das misturas, enquanto os carvões A e B atuam no sentido contrário.

Figura 5.3 – Correlação entre o teor de cinza dos carvões e dos coques individuais.



O conteúdo de enxofre nos coques individuais variou entre 0,346 (C-M2) e 0,665 (C-B) % (Tabela 5.5), valores considerados aceitáveis para a fabricação de coque de alto-forno (vide Tabela 3.3). As variações no teor de enxofre dos coques individuais está intimamente relacionado ao teor de enxofre dos carvões de origem, conforme mostra a Figura 5.4. Lowry[1](Citado por LOINSON ET AL., 1989) propôs a equação 5.2 para correlacionar o teor

de enxofre de carvões aos coques que obteve. No presente estudo essa equação apresenta outros coeficientes, conforme a equação 5.3, mas mostra certa similaridade.

(LOWRY, 1945)[1] S coque = 0,084 + 0,759 x ($S_{carvão}$) .....(5.2)

S coque = 0,176 + 0,530 x ($S_{carvão}$) .....(5.3)

De forma geral, o teor de enxofre encontrado nos coques é mais baixo que nos carvões, pois durante a carbonização o enxofre é redistribuído nos produtos da coqueificação (gás, coque e alcatrão) (GRYGLEWICZE JASIENKO, 1988; CZAPLICKI E SMOŁKA, 1998),sendo dependente de propriedades ligadas aos carvões e ao processo de carbonização(BARUAH E KHARE, 2007). A influência do teor de matéria volátil dos carvões sobre o percentual de enxofre retido nos coques individuais (($S_{coque}/S_{carvão}$) x 100) pode ser observada na Figura 5.5. Isso mostra que carvões com maior teor de matéria volátil, tal como o carvão A, perdem proporcionalmente mais enxofre durante a coqueificação que aqueles com quantidade menor, como o carvão B. O teor de enxofre retido nos coques foi da ordem de65 a 90% do total presente nos carvões, valores semelhantes ao encontrado por Gryglewicz e Jasienko (1988).

Figura 5.4 - Correlação entre os teores de enxofre dos carvões e coques individuais.

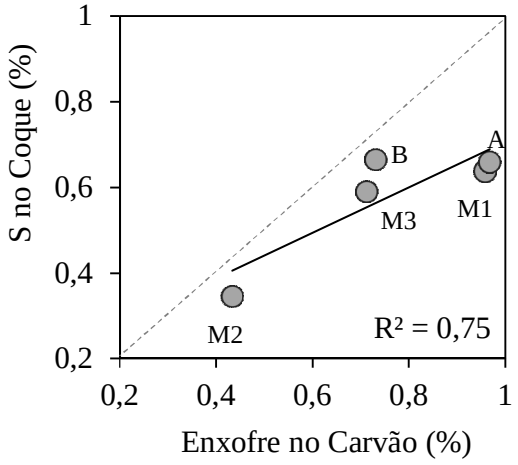
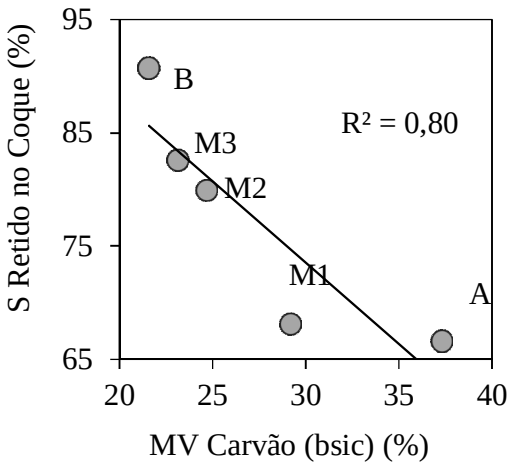


Figura 5.5 - Correlação entre o teor de matéria volátil dos carvões e o percentual de enxofre retido nos coques individuais.



A partir do cenário discutido acima, o teor de enxofre total encontrado no coque tem dependência com os teores de enxofre e matéria volátil do carvão de origem. Dessa forma, buscou-se propor uma equação para prever o teor de enxofre no coque com base nesses dois

LOWRY,H. H. Chemistry of coal Utilization, **Wilev**, New York, v.1, p. 444-449, 1945.

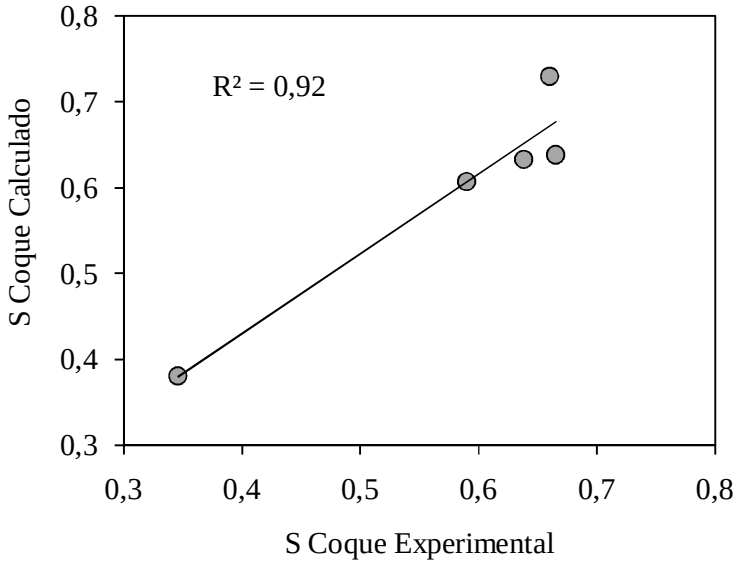
fatores. Para isso realizou-se a uma regressão multivariada, incluindo ambos os fatores, enxofre e matéria volátil dos carvões. Como resultado obteve-se a equação 5.4:

$$S\ coque\ calculado = 0{,}744 \times (S_{Carvão}) - 0{,}011 \times (MV_{Carvão}) + 0{,}33 \quad (5.4)$$

A Figura 5.6 mostra a boa correlação encontrada entre o teor de enxofre determinado experimentalmente e o obtido através da equação proposta.

É importante se ter em mente, que apesar da boa correlação encontrada entre os valores experimentais e calculados para os teores de cinzas e enxofre no coque, apenas cinco amostras foram utilizadas como base de dados, podendo assim o método apresentar desvios consideráveis quando extrapolado para outros carvões e ou condições de coqueificação.

Figura 5.6 - Correlação entre o teor de enxofre total experimental e calculado.



5.3.2 Microtextura e Porosidade

Microtextura

Os diferentes componentes ópticos observados na matriz dos coques são apresentados na Figura 5.7a-h. A Tabela 5.6 mostra a composição da textura dos coques individuais, determinada por contagem e o índice de anisotropia, calculado conforme descrito na Seção 4.

Figura 5.7 - Principais componentes ópticos encontrados na matriz do coque. a) isotrópico; b) incipiente; c) circular fino; d) circular grosso; e) lenticular fino; f) lenticular grosso; g) banda fina; h) banda grossa.

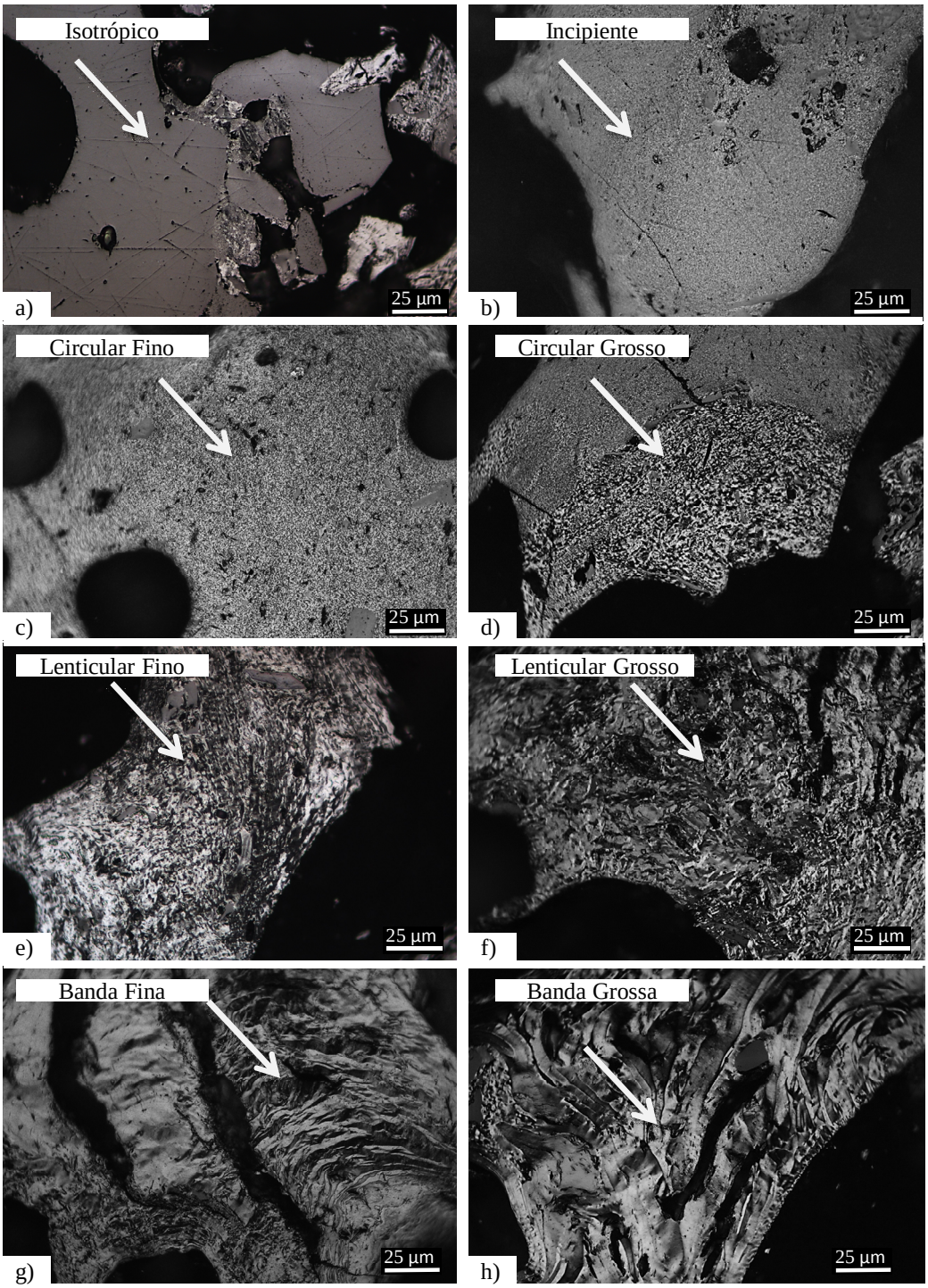


Tabela 5.6 - Composição da microtextura dos coques individuais e índice de anisotropia.

	C-A	C-M1	C-M2	C-M3	C-B
Matriz (vol. %)					
Isotrópico Total	1,0	0,0	0,4	0,0	0,0
Incipiente Total	15,0	1,4	3,2	1,0	0,0
Circular Fino	55,6	0,7	3,4	0,2	0,2
Circular Médio	4,5	2,7	2,2	0,2	0,0
Circular Grosso	1,4	4,1	3,4	0,6	0,2
Circular Total	*61,5*	*7,5*	*9,1*	*1,0*	*0,4*
Lenticular Fino	0,0	20,6	38,4	7,5	1,0
Lenticular Médio	0,0	23,6	5,0	40,6	2,7
Lenticular Grosso	0,0	9,7	0,0	22,9	7,1
Lenticular Total	*0,0*	*53,9*	*43,5*	*71,0*	*10,8*
Banda Fina	0,0	2,2	0,0	4,1	6,1
Banda Média	0,0	5,1	0,0	3,7	25,7
Banda Grossa	0,0	2,9	0,0	2,4	33,7
Banda Total	*0,0*	*10,2*	*0,0*	*10,3*	*65,5*
Total	**77,5**	**73,0**	**56,1**	**83,2**	**76,7**
Inclusões (vol. %)					
Inerte	14,8	15,3	26,4	9,3	10,6
Inerte Semifundido	4,9	4,8	14,9	2,4	8,0
Matéria Mineral	1,2	5,5	0,4	4,3	1,8
Total	**20,9**	**25,6**	**41,7**	**16,0**	**20,4**
Outros Componentes (vol. %)					
Total	**1,6**	**1,4**	**2,3**	**0,9**	**2,9**
Índice de Anisotropia					
	278	**400**	**370**	**409**	**485**

Vol. = volume

O coque individual produzido a partir do carvão de mais baixo "rank" A (C-A) apresentou o maior conteúdo de componentes de tamanho pequeno entre todos os coques (Tabela 5.6), caracterizado principalmente pela presença de texturas do tipo incipiente ((Figura 5.7b)e circular fino (Figura 5.7c), resultando no menor índice de anisotropia (IA) entre todas as amostras de estudo.

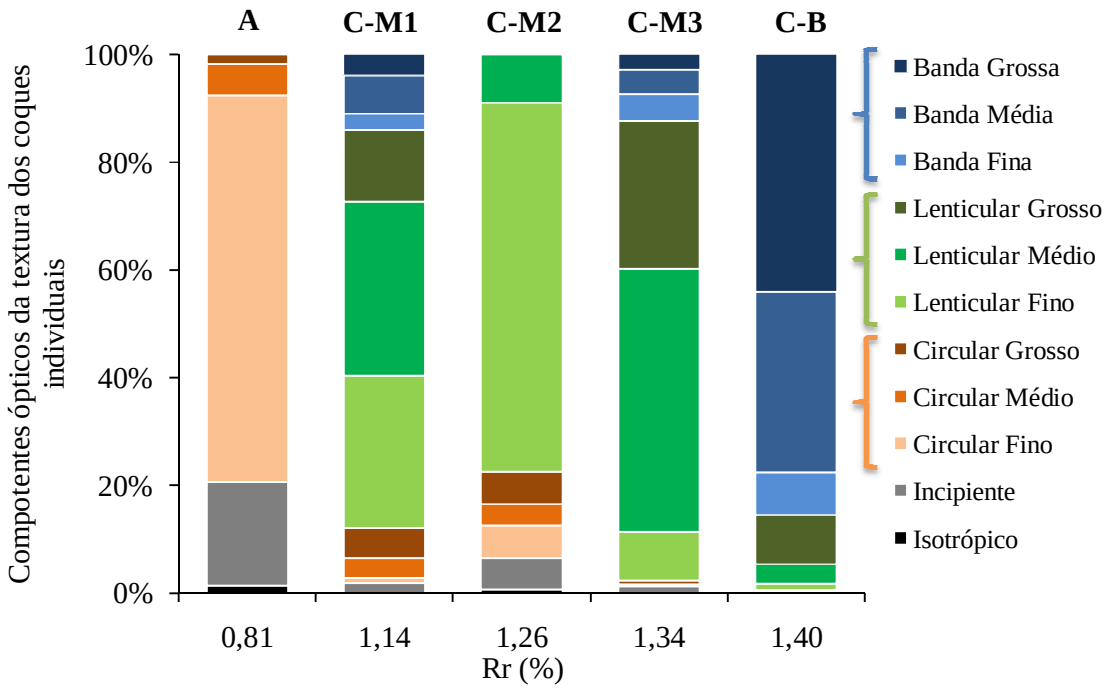
Os coques produzidos a partir dos carvões de médio volátil (C-M1, C-M2 e C-M3) apresentaram uma larga distribuição de texturas (Tabela 5.6), majoritariamente compostas por domínios circulares e lenticulares, tais com aqueles mostrados nas Figura 5.7c-f. No entanto, importantes diferenças nos tamanhos desses domínios foram observadas. O coque produzido a partir do carvão colombiano (C-M1), carvão que apresentou larga distribuição de classes de vitrinitas (vide Figura 5.1), teve sua matriz dominada por domínios lenticulares finos e

médios. O coque C-M2, produzido a partir do carvão canadense, teve sua matriz composta basicamente por domínios lenticulares finos. Assim como os demais coques produzidos a partir de carvões de médio volátil, C-M3 mostrou ser composto essencialmente de componentes lenticulares, sendo esses domínios médios e grossos.

Observou-se que o coque produzido a partir do carvão de mais alto "rank"B (C-B), é composto principalmente de domínios anisotrópicos de tamanho grande, principalmente componentes em bandas médias e grossas (Tabela 5.6),conforme aqueles mostrados nas Figura 5.7g-h.

A variação dos componentes ópticos presentes na matriz dos coques individuais (base isenta de inclusões e outros componentes) em função do "rank" dos carvões de origem é apresentada na Figura 5.8. Observa-se claramente que, conforme esperado (PATRICK, 1979), o aumento no "rank" dos carvões de origem leva a um progressivo aumento no tamanho dos componentes ópticos presentes na matriz do coque.O aumento da anisotropia do coque pode ser percebido também através da análise do índice de anisotropia, que variou de 278 para o carvão de mais baixo "rank" (A) até 485 para o de maior (B) (Tabela 5.6).

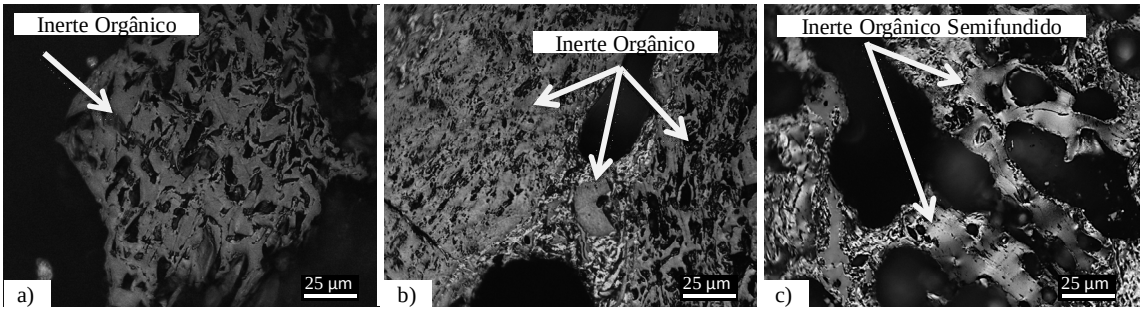
Figura 5.8 - Variação dos componentes ópticos da textura dos coque individuais com o "rank" dos carvões de origem.



Além das texturas ópticas que compõem a matriz do coque, foram também determinados os percentuais de componentes classificados como inclusões (inertes orgânicos e inorgânicos) (Tabela 5.6). As Figura 5.9a-b apresentam o aspecto típico dos inertes orgânicos observados nas amostras de coque. Essas estruturas são isotrópicas, com morfologia muito semelhante aos macerais inertes presentes nos carvões. Os coques individuais apresentaram quantidade entre 9 e 26% desse tipo estruturas. Quantidades menores (2 a 15%) de inertes orgânicos parcialmente fundidos foram também observados nas amostras. Essas estruturas apresentam morfologia idêntica aos demais inertes orgânicos, no entanto, é possível observar que durante a etapa de carbonização dos carvões, essas estruturas não se mantiveram totalmente inertes, sofrendo um amolecimento incipiente. Dessa forma é possível observar certo grau de anisotropia nesses componentes, conforme mostra a Figura 5.9c. De acordo com Diessel e Pickel (2013), estruturas como essas são majoritariamente oriundas da semifusinita.

O conteúdo de inertes nos coques foi inferior ao teor de inertinita presente nos carvões de origem (vide Tabela 5.2), com exceção do coque C-M1. De forma geral, as amostras individuais apresentaram inertes (inerte + inerte semifundido) em quantidades entre 12-21% (Tabela 5.6). No entanto, se observou cerca de 40% de inertes orgânicos no coque oriundo do carvão mais rico em inertinita (M2), dos quais cerca de 35% apresentavam algum grau de anisotropia.

Figura 5.9 - Inertes orgânicos presentes no coque. a) inerte orgânico; b) inerte orgânico associado à matriz; c) inerte orgânico semifundido.



Os coques individuais apresentaram entre 0,4 e 5,5% de matéria mineral (Tabela 5.6). Além disso, foram observadas nas amostras pequenas quantidades (0,9 a 2,9%) de materiais carbonosos variados, em sua grande maioria partículas de coque de petróleo, provenientes de possíveis contaminações na amostragem dos carvões.

Porosidade

Além da composição da matéria carbonosa que compõem os coques (microtextura), a microestrutura das amostram também foi estudada. A Tabela 5.7 apresenta a porosidade total (P_t) dos coques, obtida a partir da Equação 4.2. Conforme pode se observar, os coques individuais apresentaram uma estreita faixa de variação de porosidade total (P_t), com valores variando entre 50,4 e 58,5%. Esses valores são coerentes com dados reportados na literatura para a porosidade de coques metalúrgicos (TURKDOGAN, 1970; PATRICK E STACEY, 1975).

A partir da análise de porosimetria de mercúrio, o percentual de porosidade oriundo de poros com tamanho entre 360 e 0,006 μm (P_{Hg}) foi determinado (Tabela 5.7). Nota-se que os valores obtidos são todos ligeiramente inferiores à porosidade total medida, indicando que parte da porosidade do coque é formada por poros fora da faixa de medição da análise. A Tabela 5.7 apresenta ainda a densidade aparente (ρ_{Ap}) e real (ρ_{Hg}) dos coques individuais. Os valores de densidade aparente variaram entre 0,79 e 0,93 g/cm^3. Essa variação ocorreu de acordo com a porosidade total das amostras. Já densidade real dos coques medida através da análise de porosimetria de mercúrio, variou entre 1,82 e 1,97 g/cm^3. Os valores observados de densidade aparente e real para todas as amostras estão na faixa reportada por Patrick e Stacey (1975).

Tabela 5.7 - Avaliação da porosidade dos coques individuais.

	Símb.	**Unid.**	**C-A**	**C-M1**	**C-M2**	**C-M3**	**C-B**
Porosidade Total	P_t	(%)	54,1	55,2	50,4	58,5	53,8
Porosidade (360 e 0,006 μm)*	P_{Hg}	(%)	43,6	52,8	50,0	48,8	50,9
Porosidade (> 360 μm)	$P_{>360}$	(%)	10,5	2,4	0,4	9,7	2,9
Densidade Aparente	ρ_{Ap}	(g/cm^3)	0,83	0,88	0,93	0,79	0,88
Densidade Real (Hg)	ρ_{Hg}	(g/cm^3)	1,82	1,97	1,88	1,90	1,91

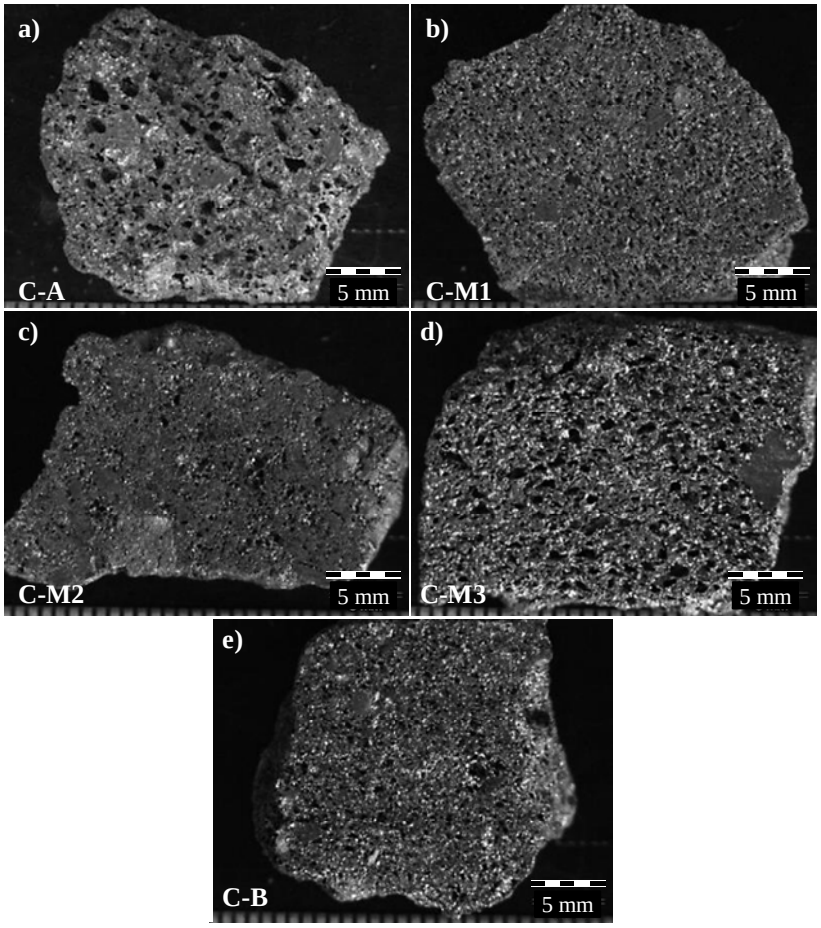
Símb. = Símbolo; Unid.= unidade;* Porosidade obtida com poros de diâmetros entre 400 μm e 6 nm.

Mesmo ao se analisar os coques individuais em lupa com baixa magnificação (6X) é possível observar que os coques individuais apresentam estruturas porosas muito distintas, conforme mostram as Figura 5.10a-e. O coque produzido a partir do carvão de alto volátil A apresenta estrutura composta por poros de tamanho grande, alguns deles com diâmetros superiores a 1 mm, e com forma irregular, conforme pode ser visto na Figura 5.10a. O coque C-M3 mostra uma grande quantidade de poros com diâmetros ligeiramente inferiores a 1 mm

(Figura 5.10d). Já os coques C-M1, C-M2 e C-B mostram estruturas porosas semelhantes, não distinguíveis a partir da análise em lupa(Figura 5.10b, c, e).

A partir dessa observação, é possível afirmar que a diferença entre a porosidade total e a porosidade medida de pela análise de porosimetria de mercúrio ($P_{>360} = P_t - P_{Hg}$), é majoritariamente oriunda de poros com diâmetro acima de 360 μm ($P_{>360}$). As amostras C-A e C-M3 apresentaram os maiores percentuais de porosidade nessa faixa de tamanho de poros ($P_{>360}$), com valores de 10,5 e 9,7%, respectivamente (Tabela 5.7). Esses resultados estão de acordo com a estrutura porosa observada a partir das análises visuais. Já os coques C-M1, C-M2 e C-B, que apresentam aspecto similar (Figura 5.10b, c,e), tem percentuais menores de porosidade oriunda de poros nessa faixa.

Figura 5.10 - Macrografia dos coques individuais. a) C-A; b) C-M1; c) C-M2; d) C-M3; e) C-B.

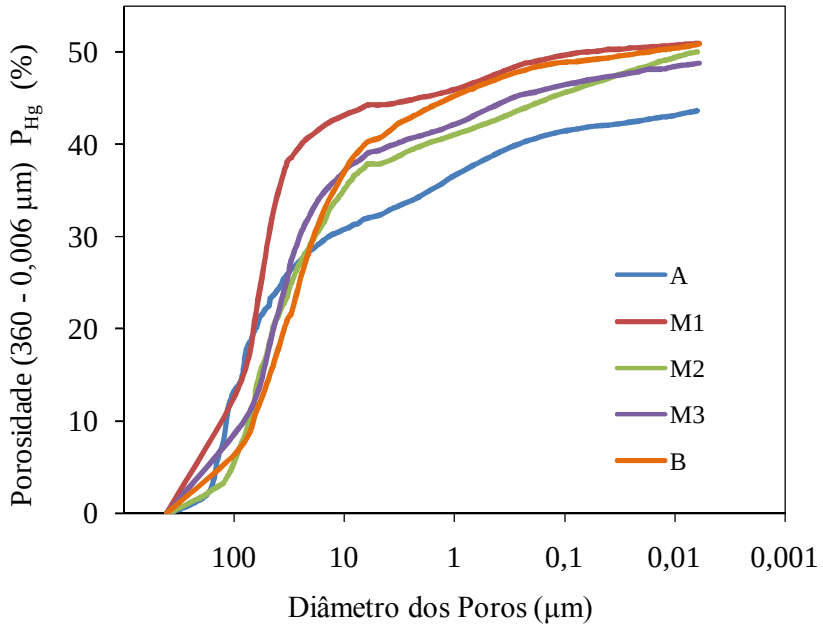


A distribuição dos tamanhos de poros, medida entre 360 e 0,006 μm, é plotada em função do aumento cumulativo da porosidade (P_{Hg}), conforme mostra a Figura 5.11. Dentro da faixa de variação da análise os coques apresentaram cerca de 5 a 10% de poros com

diâmetros entre 360 e 100 µm, poros de tamanho entre 100 e 10 µm perfizeram cerca de 15 a 30% e 10 a 15% de poros tiveram diâmetros inferiores a 10 µm.

De acordo com Koba et al. (1981), a formação da porosidade no coque pode ser subdividida em três estágios. O primeiro se dá quando o carvão passa por seu estágio máximo de fluidez, onde a matéria volátil formada é rapidamente aprisionada pela massa fluida. No entanto, devido à alta fluidez o gás escapa e poucos poros são formados. O segundo estágio ocorre com o aumento da viscosidade da massa fluida, onde o aprisionamento dos gases criam bolhas que tem condições de crescer, dando origem a poros de tamanho grande. Por fim, o terceiro estágio ocorre quando a viscosidade é tal, que as pequenas bolhas formadas não apresentam capacidade de crescer, dando origem aos poros de menor tamanho. Dessa forma, possivelmente a porosidade observada nos coques individuais está intimamente ligada à fluidez do carvão de origem. Os coques com maior percentual de porosidade oriunda de poros de tamanho grande (>360 µm) C-A e C-M3, são aqueles gerados a partir dos carvões de maior fluidez (vide Figura 5.2).

Figura 5.11–Relação entre a porosidade e a distribuição do tamanho de poros dos coques individuais avaliada através da análise de porosimetria de mercúrio.



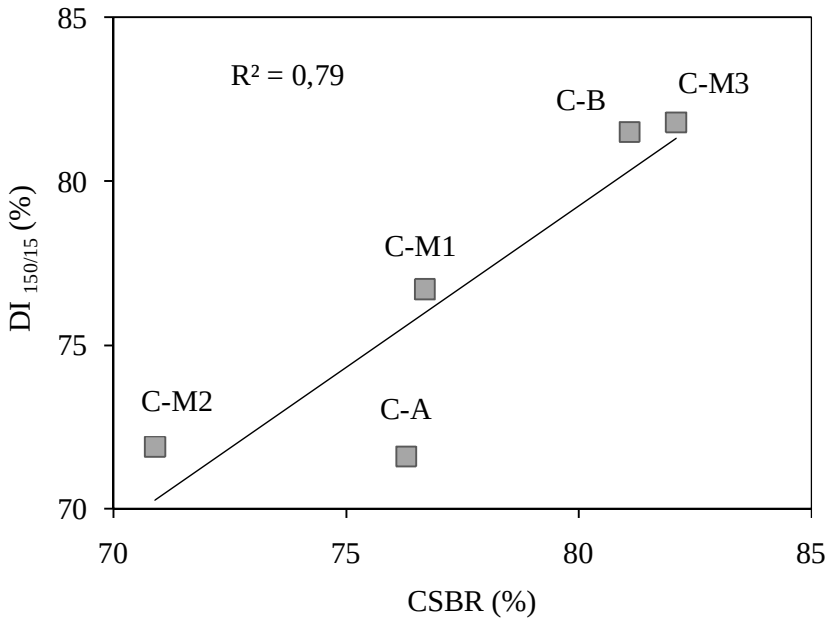
É importante salientar que a avaliação da porosidade dos coques foi realizada com base na seleção e análise de apenas uma única partícula. Devido a grande heterogeneidade da estrutura porosa geralmente observada em amostras de coque, a escolha de apenas uma partícula para análise (vide item 4.5), introduz um alto nível de incerteza aos resultados. No

entanto, não é de conhecimento do autor trabalhos que descrevam o número de testes estatisticamente ideal para determinar a porosidade de amostras de coque via porosimetria de mercúrio.

5.3.3 Resistência Mecânica a Frio

A resistência mecânica a frio dos coques individuais foi avaliada através dos testes de DI e CSBR e os resultados de ambos os testes foram plotados no gráfico da Figura 5.12. Observa-se no gráfico que as amostras apresentaram uma larga faixa de variação de resistência, onde os valores obtidos de DI variaram entre 71,6 e 81,5%, enquanto o índice CSBR variou entre 70,9 e 82,1%. O gráfico apresenta ainda a boa correlação encontrada entre os dois índices.

Figura 5.12 - Correlação entre os índices de resistência mecânica a frio (DI vs. CSBR) dos coques individuais.



Os coques produzidos a partir do carvão de alto volátil A (C-A) e do carvão de médio volátil M2 (C-M2) apresentaram valores similares de DI (aproximadamente 71%), sendo as amostras de menor resistência mecânica dentre todos os coques de estudo (Figura 5.12). No entanto, foi possível diferenciar essas amostras através do índice CSBR, onde C-A apresentou valor significativamente mais alto de resistência que C-M2.

O coque C-A é formado por uma grande quantidade de poros grandes (Figura 5.10a), os quais atuam como concentradores de tensão, diminuindo sua resistência a fratura (PATRICK E WALKER, 1989). Assim a baixa resistência mecânica a frio verificada para oesta amostra (Figura 5.12) está muito provavelmente relacionada à sua microestrutura.

Já a baixa resistência mecânica observada para o coque C-M2 (Figura 5.12) surpreende, uma vez que o carvão M2 foi inicialmente considerado ideal para coqueificação e apresenta uma estrutura porosa formada por poros de tamanho pequeno. Por outro lado, o carvão M2 é altamente rico em macerais inertes (vide Tabela 5.2), os quais também foram verificados na microtextura da amostra de coque C-M2 (Tabela 5.6). Pearson (1980) relata estudos com carvões canadenses, tais como M2, onde estes ao serem coqueificados de forma individual produzem coques com baixa resistência mecânica, devido à baixa relação entre macerais reativos e macerais inertes. A falta de macerais reativos empobrece a aglutinação entre as partículas de carvão deixando a estrutura menos resistente. No entanto, é importante salientar que o autor aponta que carvões como M2, quando submetidos à coqueificação juntamente com outros carvões de mais alto conteúdo de macerais reativos, podem contribuir para o aumento da resistência mecânica do coque.

Os coques C-B (DI = 81,5% e CSBR = 81,1) e C-M3 (DI = 81,8% e CSBR = 82,1%) apresentaram os valores mais altos de resistência mecânica a frio (Figura 5.12), enquanto o coque individual produzido a partir do carvão colombiano (C-M1) apresentou valores intermediários (DI = 76,7% e CSBR = 76,6%).

5.3.4 Reatividade (Termobalança e CRI) e Resistência após a Reação (CSR)

Avaliação da Reatividade do coque ao CO_2 em Termobalança

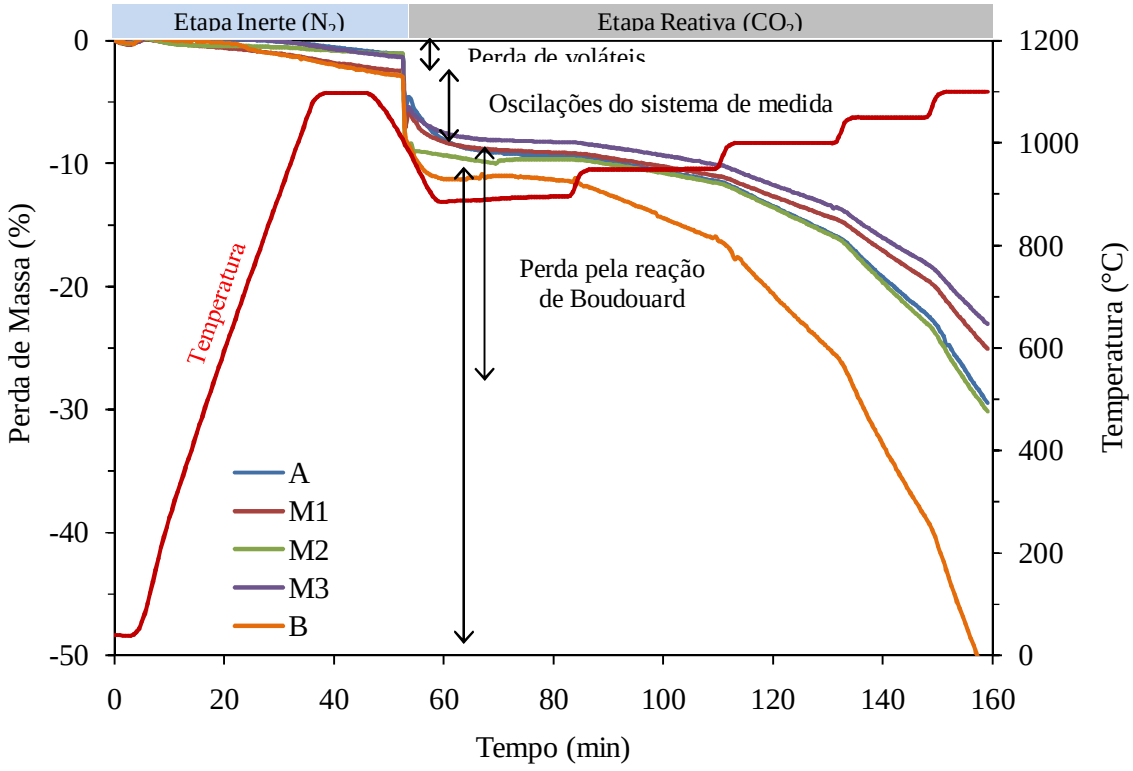
A Figura 5.13 mostra o gráfico do percentual de perda massa com o tempo, juntamente com o perfil térmico (linha pontilhada) dos ensaios de gaseificação dos coques individuais. Conforme discutido na Seção 4, os experimentos foram divididos em duas etapas. A primeira trata-se do aquecimento das amostras em atmosfera inerte, e a segunda foi realizada com fluxo de CO_2, de forma que o coque é consumido pela reação de Boudouard.

Durante a etapa inerte observa-se que as amostras de coque perderam entre 1 e 3% de sua massa inicial, sendo o coque C-B o com maior perda (Figura 5.13). Essa variação de massa inicial ocorre devido à perda de umidade e da matéria volátil do coque, de forma que esses valores são comparáveis com os resultados de matéria volátil do coque obtidos através da análise imediata (vide Tabela 5.1).

Após a troca do gás inerte (N_2) por CO_2 é possível verificar no gráfico da Figura 5.13 uma perda abrupta de massa para todas as amostras. A perda registrada pela balança nesse instante na verdade não corresponde a variações na massa das amostras de coque. Essa perda é originada por oscilações causadas pela troca do gás N_2 por CO_2.

Na etapa reativa do ensaio a perda de massa do coque ocorre devido ao progressivo consumo de carbono pela reação de Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$). Os coque C-M1 e C-M3 apresentaram as menores perdas de massa, com cerca de 22 e 24% de perda ao final do teste, respectivamente (Figura 5.13). Os coques C-A e C-M2 tiveram percentuais de perda de massa muito similares, com valores na ordem de 30%. Dentre todos os coques estudados, C-B apresentou a maior perda de massa, atingindo cerca de 50% ao término do tempo de ensaio, valor muito acima das demais amostras.

Figura 5.13 - Perda de massa dos coques individuais durante os ensaios termobalança.



Durante a gasificação das amostras, a inclinação da curva de perda de massa diminui com o aumento da temperatura, mas mantém-se constante durante os períodos isotérmicos (Figura 5.13). A partir dessas inclinações se calculou as taxas aparentes de gaseificação (r_x) em diferentes temperaturas de acordo com a Equação (4.4), apresentada na Seção 4. A Tabela 5.8 apresenta as taxas obtidas para cada uma das isotermas. De maneira simplificada essas taxas correspondem à velocidade com que ocorre o consumo de carbono do coque pela reação de Boudouard.

Conforme esperado, o aumento da temperatura eleva a taxa aparente de gaseificação de todas as amostras. Em baixa temperatura (900°C) a gaseificação do coque ocorre de forma lenta para todas as amostras, sendo que não houve diferenças apreciáveis entre as taxas de reação obtidas para os diferentes coques (Tabela 5.8). O aumento de 50°C na temperatura de teste eleva em até 10 vezes as taxas de reação, no entanto, as diferenças entre as amostras mantiveram se pequenas, com exceção da amostra C-B. A partir de 1000°C, as diferenças entre as taxas de reação dos coques passaram a ser mais importantes, podendo-se assim diferenciar os coques quanto a sua reatividade. As diferenças foram maiores para a maior temperatura de teste (1100°C). Dessa forma a taxa de gaseificação dos coques obtida em 1100°C ($r_{1100°C}$) foi escolhida como parâmetro de comparação da reatividade das amostras. Assim os coques individuais apresentaram a seguinte ordem crescente de reatividade: C-M3<C-M1<C-A<C-M2<<C-B.

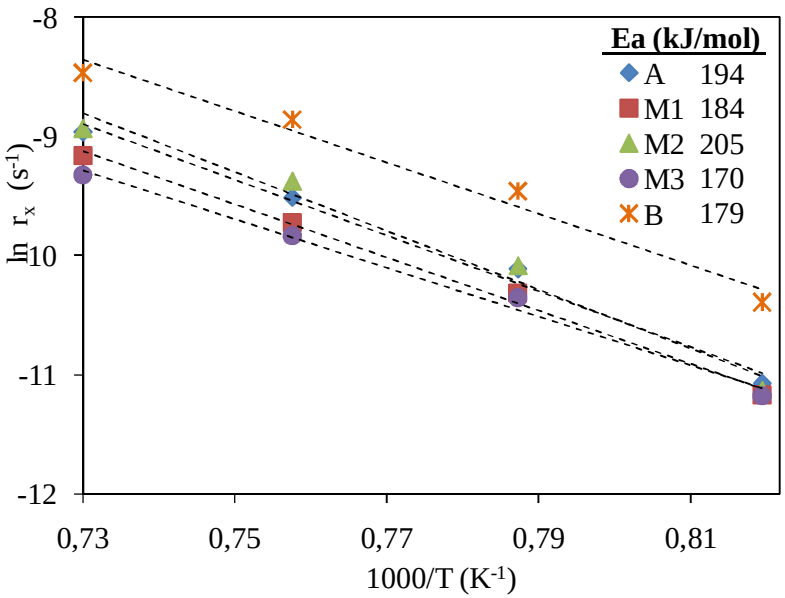
Tabela 5.8 - Taxas aparentes de reação obtidas nos ensaios termogravimétricos do coques individuais.

	r_x*10^6 (mg $mg^{-1}s^{-1}$)				
Temperatura (°C)	**C-A**	**C-M1**	**C-M2**	**C-M3**	**C-B**
900	5	5	2	3	3
950	16	14	15	14	33
1000	41	33	42	32	84
1050	74	60	85	54	153
1100	128	105	132	89	228

Os valores de r_x obtidos foram plotados conforme sugere o diagrama de Arrhenius (Figura 5.14), para a obtenção da energia de ativação. O coeficiente angular das retas obtidas nesse tipo de gráfico corresponde ao valor de -Ea/R (energia de ativação sobre a constante dos gases) que, por conseguinte, permite o cálculo da energia de ativação. Os valores de $r_{900°C}$ foram excluídos do diagrama para o cálculo da energia de ativação dos coque devido aos seus valores introduzirem desvios no comportamento linear dos demais pontos. As energias de

ativação obtidas para os coques individuais variaram entre 170 e205kJ/mol (Figura 5.14) , valores consistentes com dados disponíveis na literatura para coques metalúrgicos (TURKDOGAN E VINTERS, 1970; OLIVEIRA ETAL., 2009).

Figura 5.14 - Diagrama de Arrhenius para as taxas de reação dos coques individuais.



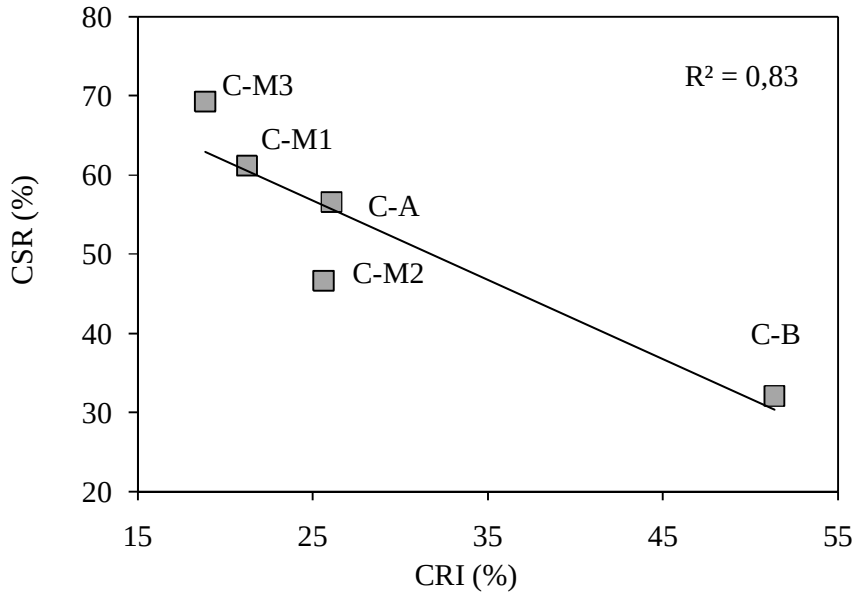
Avaliação da Reatividade e Resistência Mecânica após Reação –CRI/CSR

Os coques produzidos a partir dos carvões individuais foram avaliados quanto a sua reatividade (CRI) e resistência mecânica após a reação do coque ao CO_2 (CSR). Esses índices foram determinados, conforme discutido na Seção 4 e são apresentados na Figura 5.15.Os coques individuais apresentaram uma ampla faixa de variação de CRI, desde 18,9 (C-M3) até 51,4% (C-B) (Figura 5.15). Os valores obtidos para as amostras C-M3, C-M1, C-M2 e C-A apresentaram variação tipicamente encontrada em coques aplicados a utilização em altos-fornos. No entanto, a amostra C-B mostra reatividade muito acima das demais amostras de estudo e do praticado em ambientes industriais.

Comparando-se as reatividades dos coques individuais obtidas em termobalança (avaliada através do $r_{1100^{\circ}C}$) (Tabela 5.8) e no teste de CRI (Figura 5.15), observa-se que ambos os testes apresentaram tendência semelhantes. Contudo, no teste de termobalança C-A é ligeiramente menos reativo que C-M2, enquanto no teste de CRI essa tendência se inverte.

A elevada reatividade do coque C-B Figura 5.15, verificada em ambos os testes de reatividade, CRI e termobalança, pode estar correlacionada ao alto conteúdo de óxidos básicos encontrado na análise química da cinza do carvão de origem desse coque (Tabela 5.1). Diversos autores (PRICE ET AL., 1994; GILL ET AL., 1985; GRIGORE, 2007) apontam que a presença em maiores quantidades de alguns elementos, como ferro, cálcio, sódio e potássio na composição da matéria mineral do carvão, pode catalisar a reação de Boudouard, tornando o coque mais reativo. No entanto, com base nos experimentos e análises realizados no presente estudo não é possível apresentar uma discussão mais abrangente do tema.

Figura 5.15 - Correlação entre o CRI e CSR dos coques individuais.



A resistência mecânica após a reação (CSR) dos coques individuais variou entre 32,1 (C-B) e 69,3% (C-M3). Observa-se que o carvão de mais baixo “rank”B gerou um coque com resistência após a reação muito inferior aos demais coques individuais. O resultado parece à primeira vista um tanto surpreendente, uma vez que esse carvão é comumente utilizado em misturas para coque. No entanto, os resultados encontrados são condizentes com outros estudos relatados por Pearson (1982).

Como poderia se esperar (MENÉNDEZ ETAL., 1999), o CSR dos coques individuais(B<<M2<A <M1 <M3) teve uma dependência negativa com a reatividade, onde carvões de mais alta reatividade geraram coques menos resistentes. No entanto, um desvio dessa tendência foi observado para o coque produzido a partir do carvão canadense M2, que mostrou CSR menor do que poderia ser esperado. Pusz e Buszko (2012)relataram que carvões

contendo valores acima de 30% de inertinita, tal como M2 (vide Tabela 5.2), podem produzir coques de baixa qualidade, principalmente em termos de CSR.

5.4 INFLUÊNCIA DOCARVÃO COLOMBIANO E DOS CARVÕES DE ALTO E BAIXO VOLÁTIL NA QUALIDADE DE COQUE

5.4.1 Composição Química

Os coques produzidos a partir das três diferentes séries de misturas de carvões propostas de acordo com a Tabela 4.2 foram caracterizados através da análise imediata e de enxofre e os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 5.9. Assim como nos enfornamentos individuais o teor de matéria volátil dos coques apresentou uma estreita faixa de variação para todos os coques, com valores entre 1,4 e 2,3%, indicando uma operação estável de coqueificação em forno piloto. Os coques mostram ainda variações no teor de cinza entre 10,6 e 11,0% e enxofre entre 0,503 e 0,660%.

Tabela 5.9 - Análise imediata e de enxofre dos coque produzidos a partir de misturas.

	Coques	**Matéria Volátil (bs %)**	**Cinza (bs %)**	**Enxofre (bsic %)**
Misturas com Aumento de Carvão Colombiano	M1-0	1,5	10,6	0,503
	M1-10	1,7	10,7	0,538
	M1-30	2,3	10,9	0,554
	M1-40	1,7	11,0	0,612
	M1-70	1,4	10,6	0,660
Misturas com Aumento de Carvão Baixo Volátil	B-0	1,4	11,2	0,542
	B-10*	1,6	10,7	0,570
	B-20	1,9	10,4	0,588
Misturas com Aumento de Carvão Alto Volátil	A-20*	1,6	10,7	0,570
	A-30	1,9	10,4	0,587
	A-40	2,0	10,2	0,593

bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinza. * Enfornamentos com mesma composição.

O aumento do carvão colombiano (série M1-0 a M1-70) apresentou tendência de elevar o teor de cinza (com exceção da amostra M-70) e enxofre no coque, conforme apresentado na Tabela 5.9. O aumento percentual do teor de cinza foi de 3,8% ao passar de 0 a 40% de participação de carvão colombiano na mistura. Já a total substituição dos carvões M2 e M3 por M1 elevou em 31,2% o teor de enxofre no coque. Esses resultados indicam

uma piora em termos da composição química do coque ao se substituir os carvões M2 e M3 por carvão colombiano (M1). No entanto, nas condições testadas, os coques produzidos podem ser considerados aceitáveis para uso em altos-fornos (vide Tabela 3.3).

As séries de coque B-0 a B-20 e A-20 a A-40 mostram que a substituição dos carvões de médio volátil (M1, M2 e M3) pelos carvões de baixo (B) e alto volátil (A) nas misturas levou a obtenção de coques com menores teores de cinzas e maiores teores de enxofre. A redução no teor de cinza na série B-0 a B-20 foi de 7,1%, enquanto na série A-20 a A-40 foi de 5,2%. O aumento no teor de enxofre nessas duas séries foi de 8,5 e 4,0%, respectivamente.

As tendências verificadas para o comportamento do teor de cinzas e enxofre nos coques produzidos a partir das três séries de misturas estão de acordo com o que se poderia esperar levando-se em consideração os teores de cinza e enxofre das misturas, estimados e discutidos no item 5.2.

5.4.2 Microtextura e Porosidade

Microtextura

A Tabela 5.10 apresenta a composição da microtextura dos coques produzidos a partir das três diferentes séries de misturas de carvões. De forma geral, os resultados mostraram que os coques produzidos a partir de misturas apresentam uma grande heterogeneidade de texturas ópticas, com predominância de domínios lenticulares (cerca de 50%). Diferentemente dos coques individuais, as variações observadas entre as diferentes amostras de coques produzidos com misturas, são pequenas.

A série de coques M1-0 a M1-70 mostra que o aumento de carvão colombiano nas misturas promoveu um ligeiro aumento no conteúdo de textura do tipo circular e incipiente à custa da diminuição de domínios lenticulares, ficando mais evidente quando o carvão colombiano ultrapassa os 30% (Tabela 5.10).

Pequenas diferenças na textura dos coques foram observadas com a substituição dos carvões de médio volátil por carvão B (B-0 a B-20) (Tabela 5.10). Os grandes domínios, facilmente distinguíveis na análise do coque individual C-B, não foram facilmente observados nos coques produzidos a partir das misturas, nem mesmo para o coque B-20.

Tabela 5.10 - Composição da microtextura e índice de anisotropia dos coques produzidos a partir de misturas.

	Colombiano					Baixo Volátil			Alto Volátil		
	M1-0	**M1-10**	**M1-30**	**M1-40**	**M1-70**	**B-0**	**B-10***	**B-20**	**A-20***	**B-30**	**B-40**
						Matriz (vol. %)					
Isotrópico Total	0,8	1,0	0,2	0,8	1,0	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	2,0
Incipiente Total	2,6	2,1	3,9	3,7	3,7	2,5	2,2	3,5	2,2	6,3	7,3
Circular Fino	4,5	5,3	5,3	4,3	7,0	5,1	4,5	4,3	4,5	6,8	14,1
Circular Médio	2,8	4,7	6,3	4,9	3,9	2,4	3,9	2,7	3,9	6,1	8,0
Circular Grosso	4,5	6,0	6,9	6,9	6,3	5,5	3,3	3,7	3,3	3,9	3,7
Circular Total	*11,8*	*16,0*	*18,4*	*16,1*	*17,2*	*12,9*	*11,8*	*10,8*	*11,8*	*16,8*	*25,9*
Lenticular Fino	26,7	29,2	31,6	28,9	27,9	21,2	20,0	20,2	20,0	28,2	20,2
Lenticular Médio	18,5	17,0	15,9	14,7	15,6	21,2	21,0	22,5	21,0	12,9	12,4
Lenticular Grosso	6,7	5,3	6,3	6,3	4,3	7,6	11,6	10,0	11,6	4,3	6,1
Lenticular Total	*51,9*	*51,5*	*53,7*	*49,9*	*47,9*	*50,0*	*52,5*	*52,6*	*52,5*	*45,4*	*38,6*
Banda Fina	2,6	2,5	2,0	2,6	1,6	2,7	3,7	1,6	3,7	1,8	0,4
Banda Média	3,1	2,3	2,2	3,9	2,5	6,5	6,3	4,7	6,3	5,1	2,7
Banda Grossa	2,6	3,5	2,2	3,7	1,6	2,5	3,7	6,7	3,7	3,9	2,5
Banda Total	*8,3*	*8,4*	*6,3*	*10,2*	*5,7*	*11,8*	*13,7*	*12,9*	*13,7*	*10,8*	*5,7*
Total	**75,2**	**78,9**	**82,5**	**80,7**	**75,4**	**77,8**	**80,6**	**80,2**	**80,6**	**79,6**	**79,4**
						Inclusões (vol. %)					
Inerte	19,1	15,2	12,5	16,3	19,5	14,5	14,1	11,0	14,1	15,3	14,3
Inerte Semifundido	1,4	2,5	3,1	1,0	1,4	4,7	3,1	4,3	3,1	3,3	2,9
Matéria Mineral	2,8	3,3	1,2	2,0	3,3	1,8	1,4	3,7	1,4	1,6	2,7
Total	**23,2**	**21,1**	**16,9**	**19,3**	**24,2**	**21,0**	**18,6**	**19,0**	**18,6**	**20,2**	**20,0**
						Outros Componentes (vol. %)					
Total	**1,6**	**0,0**	**0,6**	**0,0**	**0,4**	**1,2**	**0,8**	**0,8**	**0,8**	**0,2**	**0,6**
						Índice de Anisotropia					
	385	381	375	381	371	390	396	392	396	375	349

Para ambas as séries de coques descritas anteriormente, a integração entre os diferentes carvões durante a coqueificação parecem ser bastante complexas em relação à formação de sua microtextura, uma vez que apenas diferenças subtis foram observadas com a alteração da composição das misturas. Assim, sugere-se estudos futuros com uma maior profundidade no tema para se ter uma ideia mais precisa das alterações na microtextura dos coques provocadas por mudanças como essas.

Já o aumento de 20 para 40% do carvão alto volátil (A) em detrimento da redução dos carvões de médio volátil nas misturas, resultou em uma consistente diminuição do tamanho das texturas ópticas do coque (Tabela 5.10). Essa redução pode ser observada na Tabela 5.10, onde ao passo que o carvão de alto volátil aumenta, os domínios incipientes e circulares também aumentam à custa da redução de texturas dos tipos lenticulares e bandas.

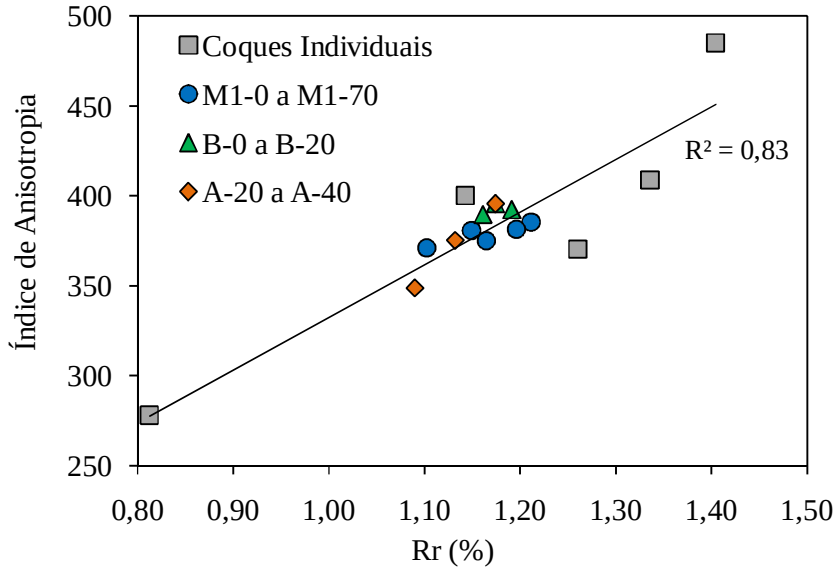
A larga faixa de variação observada nos índices de anisotropia (IA) dos coques individuais (278 a 485,Tabela 5.6), não foi observada para os coques produzidos com misturas. Isso se deve as pequenas diferenças na textura óptica desses coques, como descrito acima. Pode se observar na Tabela 5.10 que apenas o aumento do carvão A provocou uma consistente mudança no IA (396-349) dos coques, enquanto os aumentos dos carvões M1 e B não causaram variações significativas.

A grande variação de inertes orgânicos encontrada nos coques individuais (entre 12 e 42%) (Tabela 5.6) foi consideravelmente reduzida em coques produzidos com mistura de carvões (15,3 a 20,9%). Mesmo nas misturas em que uma redução no teor de inertes poderia ser esperada, esses teores não seguiram uma tendência clara. Esse é o caso, por exemplo, da série de coques com aumento de carvão colombiano. O coque produzido a partir do carvão M1, quando preparado individualmente rendeu um coque (C-M1) com cerca de 20% de inertes orgânicos, enquanto os coque feitos a partir de M2 e M3 (carvões que foram substituídos por M1) renderam coques com 41 e 12%, respectivamente. Assim em uma mistura de carvões onde M2 e M3 são substituídos em proporções iguais por M1, poderia se esperar uma redução no teor de inertes, a qual não ocorreu.

A Figura 5.16 mostra a relação entre o índice anisotropia de todos os coques estudados (individuais e misturas) e a reflectância da vitrinita dos carvões/misturas. Como apenas os carvões individuais foram analisados petrograficamente, os valores de reflectância da vitrinita para as misturas foram estimados a partir das características individuais dos carvões (Figura 5.1) e da proporção de cada um deles na mistura (Tabela 4.2). Assim como anteriormente

relatado para os coques individuais, a anisotropia do coque está fortemente relacionada ao "rank" dos carvões que compõem a mistura, onde o aumento do "rank" da mistura eleva o índice de anisotropia do coque. Os resultados encontrados são coerentes com estudos relatados na literatura (PATRICK ET AL., 1979; GRINT E MARSH, 1981; BUO ET AL., 2000).

Figura 5.16 - Correlação entre o índice de anisotropia dos coques e a reflectância da vitrinita dos carvões (experimental) e misturas (calculado).



Porosidade

A Tabela 5.11 mostra a variação da porosidade dos coques produzidos a partir das três séries de misturas avaliadas.

Observa-se que o aumento de carvão colombiano (M1-10 a M1-70) elevou a porosidade total dos coques (Tabela 5.11). Esse aumento foi inicialmente (M1-10 a M1-30) causado por uma expressiva elevação de poros com tamanho fora da faixa detecção da análise de porosimetria de mercúrio ($P_{>360}$). Já ao se aumentar de 30% para 70% de participação de carvão colombiano (M1-30 a M1-70) o aumento da porosidade total foi causado pela elevação de poros com diâmetro na faixa de 360 a 0,006 μm.

A substituição dos carvões médio volátil pelo carvão B provocou uma elevação da porosidade total das amostras (Tabela 5.11). Essa elevação foi causada pelo aumento de poros com tamanho fora da faixa detecção da análise de porosimetria de mercúrio. Já a porosidade

oriunda de poros entre 360 a 0,006 µm mostrou tendência de redução ao se elevar de 0 a 20% a participação do carvão B.

Tabela 5.11 - Variação da porosidade dos coques produzidos a partir de misturas.

	Porosidade Total (%)	Porosidade (360µm e 0,006) (%)	Porosidade (>360 µm) (%)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Densidade Real (Hg) (g/cm^3)
M1-10	57,0	52,6	4,4	0,82	1,92
M1-30	60,2	48,5	11,7	0,72	1,81
M1-70	62,3	54,8	7,4	0,74	1,97
B-0	50,3	49,4	0,9	0,95	1,84
B-10	53,9	49,3	4,6	0,84	1,83
B-20	55,3	46,9	8,4	0,84	1,88
A-20	53,9	49,3	4,6	0,84	1,83
A-30	54,5	49,5	4,9	0,87	1,91
A-40	57,9	47,5	10,3	0,78	1,85

A elevação da porosidade provocada pelo aumento de carvão colombiano é muito possivelmente resultado do aumento de matéria volátil estimado para essas misturas (Tabela 5.3), resultando em um maior aprisionamento de bolhas de gás durante a fase plástica da coqueificação.

Já no caso do aumento de carvão baixo volátil nas misturas, a elevação da porosidade não é condizente com o esperado, uma vez que as mudanças na composição dessas misturas tendem a reduzir os valores médios de fluidez e matéria volátil (Tabela 5.4), características importantes para a formação de poros. Uma possível explicação para o aumento de porosidade observado nesse caso, é o fenômeno ter sido provocado pela elevação de pequenos espaços não preenchidos no coque. Esses espaços, diferentemente da porosidade, não são formados pelo aprisionamento de gases durante o estágio plástico, mas sim por uma falta de preenchimento da massa carbonosa. No entanto, a partir da metodologia de caracterização da porosidade do coque utilizada nesse estudo não é possível verificar esta hipótese.

A elevação do carvão de alto volátil na mistura (A-20 a A-40) resultou no aumento da porosidade total do coque (Tabela 5.11). Assim como para os demais coques produzidos a partir de misturas a elevação da porosidade ocorreu devido ao aumento de poros com tamanho fora da faixa detecção da análise de porosimetria de mercúrio. Essa variação é condizente com

que se poderia esperar, uma vez que o carvão A foi o que produziu o coque individual com maior quantidade de poros grandes (Tabela 5.11 e Figura 5.10).

A distribuição dos tamanhos de poros, medida entre 360 e 0,006 μm, plotada em função do o aumento cumulativo da porosidade, para as três séries de misturas pode ser observada na Figura A.1 do apêndice A. A densidade aparente dos coques produzidos a partir das misturas variou entre 0,72 e 0,95 g/cm^3, enquanto a densidade real foi de 1,81 a 1,97 g/cm^3 (Tabela 5.11).

As variações de porosidade causadas pelas mudanças na composição das misturas são complexas e os resultados encontrados nesse trabalho apontam algumas tendências, contudo são por hora insuficientes para esclarecer de forma clara o tema.

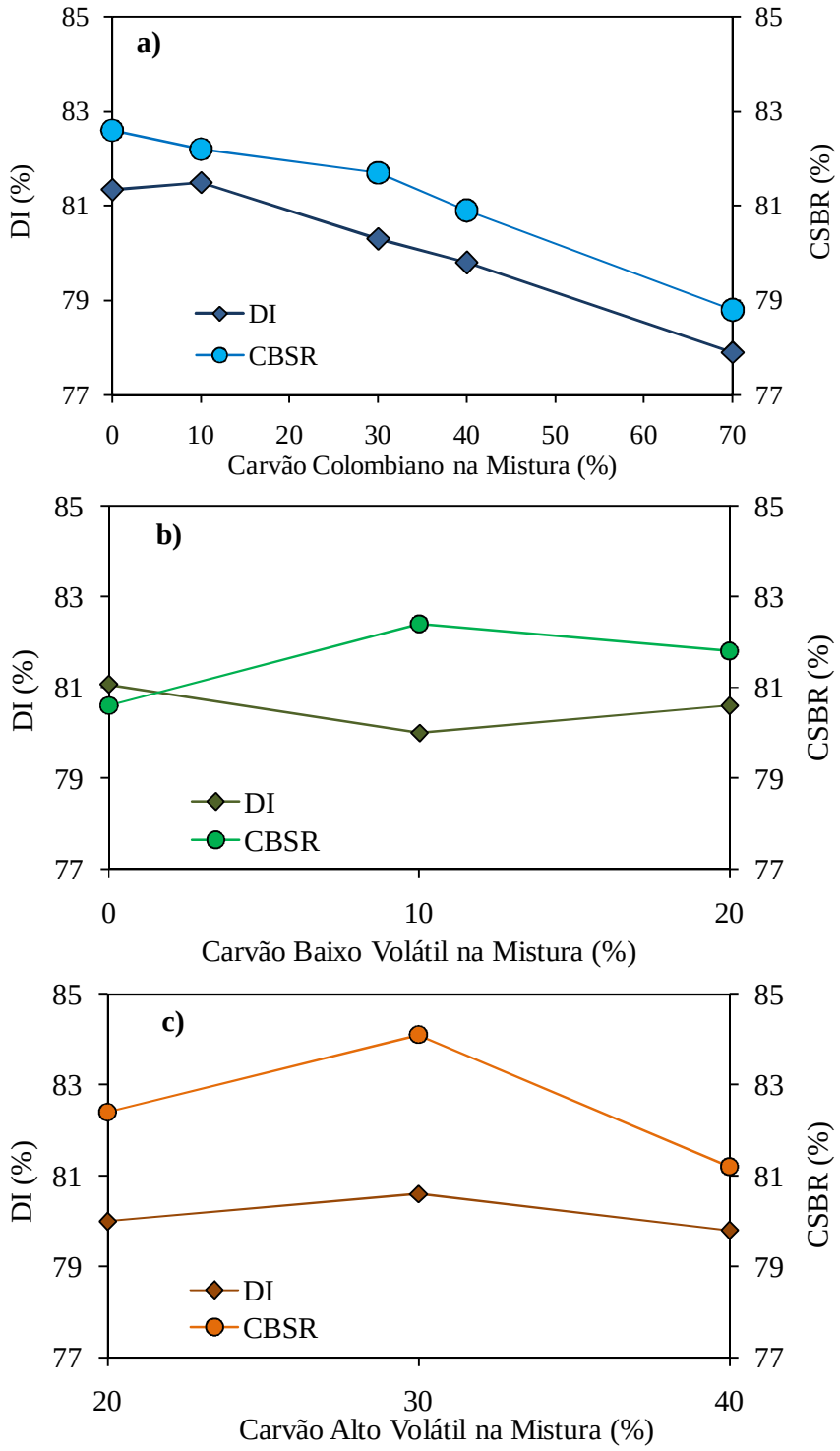
5.4.3 Resistência Mecânica a Frio

A avaliação da resistência mecânica dos coques produzidos a partir de misturas foi realizada através dos ensaios de DI e CSBR. As Figura 5.17a-c apresentam a avaliação da resistência mecânica a frio dos coques através da correlação entre os dois testes.

Na série de misturas onde se fez a substituição dos carvões M2 e M3 pelo carvão colombiano M1 observou-se que o aumento do carvão colombiano de 0 a 70% nas misturas causou uma redução importante dos índices DI (81,3 a 77,9%)e CSBR (82,6 a 78,8%). A perda da resistência mecânica parece menos importante para valores baixos de substituição (M1-10), uma vez que as variações observadas para DI e CSBR são muito pequenas e provavelmente pouco significantes. Já para teores acima de 30% (M1-30) as diferenças foram superiores a 1%, mostrando que o uso de carvão colombiano nas condições testadas reduza resistência mecânica a frio do coque. É importante salientar que nos experimentos realizados com essa série de misturas, o carvão colombiano substituiu os carvões M2 e M3 de forma conjunta. Quando analisados de forma individual, observou-se que o carvão M3 gera um coque de alta resistência mecânica (Figura 5.12), enquanto M2 gera um coque de resistência inferior. Logo, a perda de resistência mecânica do coque com o aumento de carvão colombiano nas misturas, deve estar fortemente atrelada à diminuição do carvão M3. Caso o carvão colombiano substitui-se apenas o carvão canadense M2, as perdas de resistência mecânica seriam menores, ou até mesmo poderia haver melhoras nesse sentido. Testes em

planta piloto com essa configuração de misturas podem ser realizados futuramente para comprovar essa hipótese.

Figura 5.17 - Correlação entre os índices de resistência mecânica a frio (DI vs. CSBR) dos coques produzidos a partir de misturas de carvões.



A série de coques gerados com aumento do percentual de carvão de baixo volátil (B-0 a B-20) mostrou que para níveis de até 10% (B-10), os índices de resistência do coque, DI e CSBR seguiram tendências oposta (Figura 5.17b), onde o primeiro teve uma pequena redução, enquanto o segundo mostrou aumento um pouco mais pronunciado. Para valores maiores de substituição (B-20), não houve mudanças significativas na resistência mecânica medida por ambos os índices. Assim, a substituição dos carvões de médio volátil (M1, M2 e M3) por carvão B entre 0 e 20% não resultou em variações importantes na resistência mecânica a frio do coque.

Na série de misturas com aumento do carvão de alto volátil (A-20 a A-40) não foram percebidas alterações consideráveis na resistência a frio do coque, medida através do índice DI (Figura 5.17c). Já o índice de resistência derivado da análise em tambor tipo “I” (CSBR), mostrou que o aumento de 20 (A-20) para 30% (A-30) de participação do carvão A na mistura resultou em elevação da resistência mecânica do coque. Aumentos adicionais no teor desse carvão (A-40) levaram a redução do índice CSBR, evidenciando assim, a existência de um valor ótimo (30%) para a obtenção da máxima resistência mecânica a frio do coque.

O comportamento da resistência mecânica dos coques, observadas com as mudanças na composição das três séries de misturas (Figura 5.17a, b c), pode em parte ser atribuída as mudança de fluidez e “rank” das misturas resultantes. Isso fica claro a partir da análise do diagrama MOF apresentado na Figura 5.18. Nesse diagrama Miyazu, 1974, relacionou a máxima fluidez e reflectância máxima de diferentes carvões que compõem uma mistura com a resistência mecânica do coque obtido. Dessa forma o autor verificou a existência de uma faixa ótima dessas duas propriedades para a obtenção de coque de alta resistência mecânica a frio. Essa faixa ótima (linha pontilhada na Figura 5.18) é delimitada pelos valores de 200 a 1000 ddpm para a máxima fluidez (2,3 a 3 na escala logarítmica) e de 1,2 a 1,3% para a reflectância máxima. No entanto, para verificar essa possibilidade,as propriedades atribuídas às três séries de misturas, mostradas na Figura 5.18, foram calculadas a partir das características individuais dos carvões (Figura 5.1 e Figura 5.2) e de suas proporções na mistura (Tabela 4.2), uma vez que sua caracterização experimental não foi realizada. Os cálculos de fluidez das misturas foram realizados com base nos valores de referência, apresentados na Figura 5.2, logo podem ter variações consideráveis para a situação real. O cálculo de Rmax foi realizado de acordo com a equação proposta por Ting (1978) (citado por BUSTIN ET AL., 1989), onde Rmax = 1,066Rr.

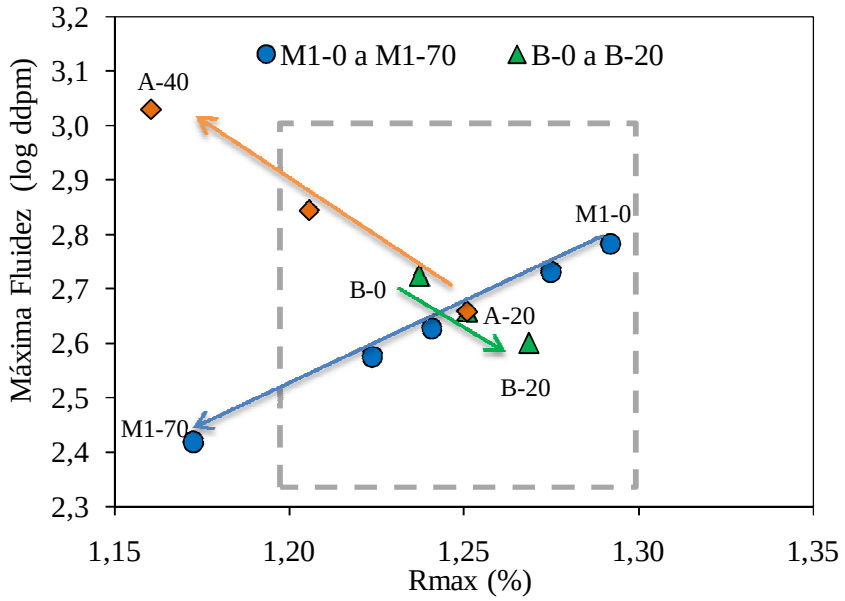
TING, F. T. C. Petrographic techiniques in coal analisys, em Karr, C., Jr. Ed, Analytical methods for coal and coal products, Academic Press, v., p. 3-26, 1978.

A partir da análise do diagrama MOF (Figura 5.18) pode-se observar que o aumento do carvão colombiano nas misturas (M1-0 a M1-70) tende a diminuir de forma importante a fluidez das misturas, bem como a média da reflectância máxima. Essa diminuição de fluidez da mistura pode ocasionar uma redução na aglomeração das partículas de carvão durante a etapa de carbonização, tornando o coque mais susceptível ao surgimento de defeitos, ocasionando a redução de resistência mecânica observada na Figura 5.17a.

De modo contrário a este comportamento, a introdução de maiores quantidades de carvão alto volátil A resulta em um importante aumento de fluidez das misturas (Figura 5.18). Dessa forma, o aumento da resistência mecânica dos coques devido ao aumento de 20 (A-20) para 30% (A-30) de participação do carvão A na mistura (Figura 5.17c), é possivelmente resultado do aumento de fluidez provocado por essa mudança, o qual contribui pra uma adequada aglomeração das partículas de carvão. No entanto, o excesso de fluidez em misturas para coque pode resultar na excessiva formação de poros durante a coqueificação, fato que explicaria a redução de resistência mecânica observada ao passar de 30 para 40% de carvão A na mistura.

Já as mudanças de fluidez e “rank” das misturas B-0 a B-2 parecem ser menos importantes,justificando a pouca variação na resistência mecânica a frio do coque observada para essa série de experimentos.

Figura 5.18 - Relação entre a fluidez Gieseler e a reflectância máxima calculadas para as três série de misturas estudadas (Diagrama MOF).



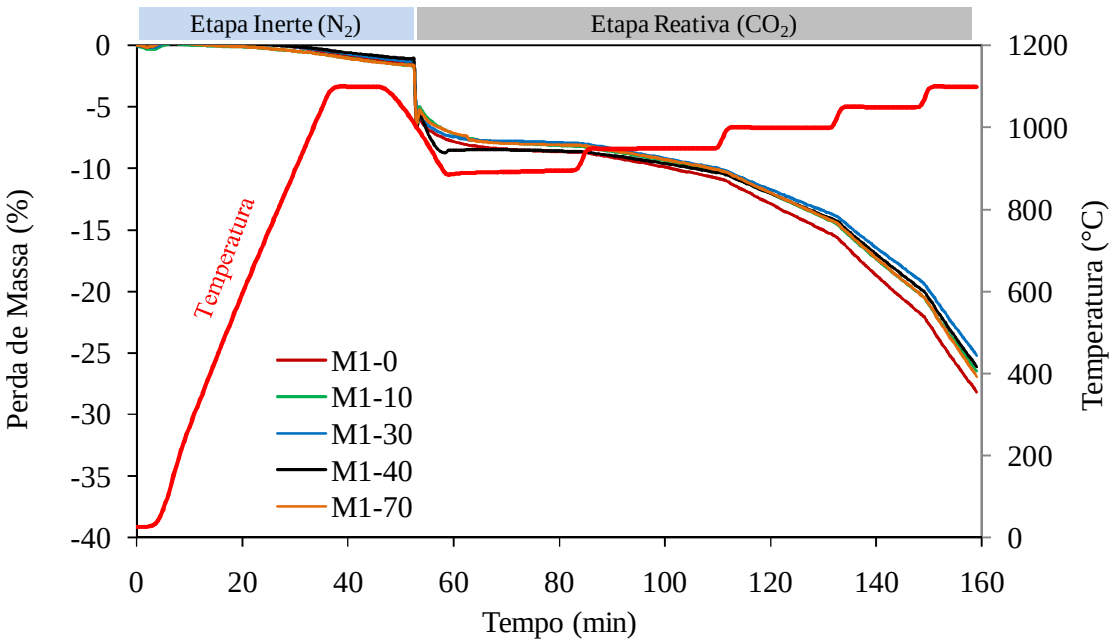
TING, F. T. C. Petrographic techiniques in coal analisys, em Karr, C., Jr. Ed. Analytical methods for coal and

5.4.4 Reatividade(Termobalança e CRI) e Resistência após a Reação (CSR)

Avaliação da Reatividade do coque ao CO_2 em Termobalança

A Figura 5.19 apresenta as curvas de perda de massa durante os ensaios de termobalança da série de coques produzidos com aumento de carvão colombiano (M1-0 a M1-70). Na etapa inerte do ensaio, as curvas de perda de massa de todas as amostras apresentaram comportamento muito semelhante, onde a máxima perda foi de aproximadamente 1,5% da massa inicial dos coques. Durante a etapa reativa do ensaio, os valores de perda de massa das amostras foram similares, principalmente em temperaturas inferiores a 950 °C. A perda total obtida ao término do ensaio variou entre 25,2 (M1-30) e 28,1% (M1-0). De modo geral, as diferenças observadas para a perda de massa dos coques produzidos com o aumento de carvão colombiano não seguiram uma tendência clara e provavelmente às diferenças observadas não são significativas.

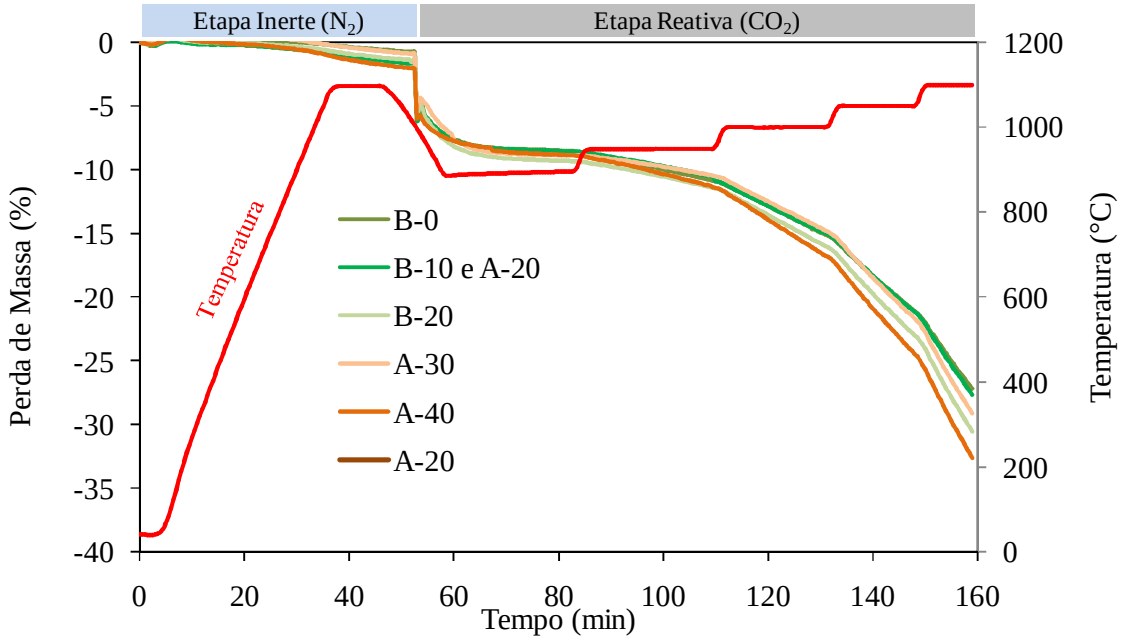
Figura 5.19 - Perda de massa da série de coques produzidos com aumento de carvão colombiano durante os ensaios termobalança.



A Figura 5.20 mostra as curvas de perda de massa durante os ensaios de termobalança das séries de coques produzidos com aumento de carvão baixo (curvas em verde) e alto (curvas em laranja) volátil. A perda de massa relativa à perda de voláteis dessas amostras de coque durante a etapa inerte do ensaio termogravimétrico, variou entre valores de 0,8 e 2,1%. Já as perdas de massa devido às reações de gaseificação do carbono, observadas ao término

etapa reativa, variaram entre 27,1 (B-0) a 30,5% (B-20) para os coques produzidos com aumento do carvão baixo volátil B e de 27,6 a 32,6% para os coques A-20 a A-40, respectivamente. Assim os resultados apontados indicam que a substituição dos carvões de médio volátil pelo carvão de baixo (B) e alto (A) volátil aumentaram a perda de massa sofrida pelos coques devido à reação de Boudouard.

Figura 5.20 - Perda de massa da série de coques produzidos com aumento de carvão baixo e alto volátil durante os ensaios termobalança.



A Tabela 5.12 apresenta as taxas aparentes de gaseificação (r_x) obtidas pela inclinação das curvas de perda de massa das Figura 5.20 e Figura 5.19, das três diferentes séries de coques, onde assim como observado para os coques individuais, o aumento de temperatura eleva a taxa aparente de gaseificação de todas as amostras. Além disso, a Tabela 5.12 mostra a energia de ativação dos coques, a qual variou entre 174 e 222 kJ/mol.

O aumento da participação de carvão colombiano nas misturas não resultou em variações apreciáveis da reatividade do coque (Tabela 5.12), uma vez que os valores calculados para as taxas de reação foram similares para todas as amostras. No entanto, um ligeiro aumento na reatividade do coque M-70 em relação às demais amostras foi observado na temperatura de1100 °C.

Nos coques com aumento de carvão de baixo (B-0 a B-20) e alto (A-20 a A-40) volátil, não foi possível verificar variações importantes nas taxas de reação obtidas em

temperaturas inferiores a 1050°C (Tabela 5.12). No entanto, as taxas obtidas em 1050 e 1100°C, mostram diferenças maiores de reatividade das amostras. O aumento no teor dos carvões B e A, em detrimento da diminuição de carvões de médio volátil (M1, M2 e M3), resultou, para ambas as séries de testes, no aumento da reatividade do coque.

Tabela 5.12 - Taxas aparentes de reação obtidas nos ensaios termogravimétricos dos coques produzidos com misturas.

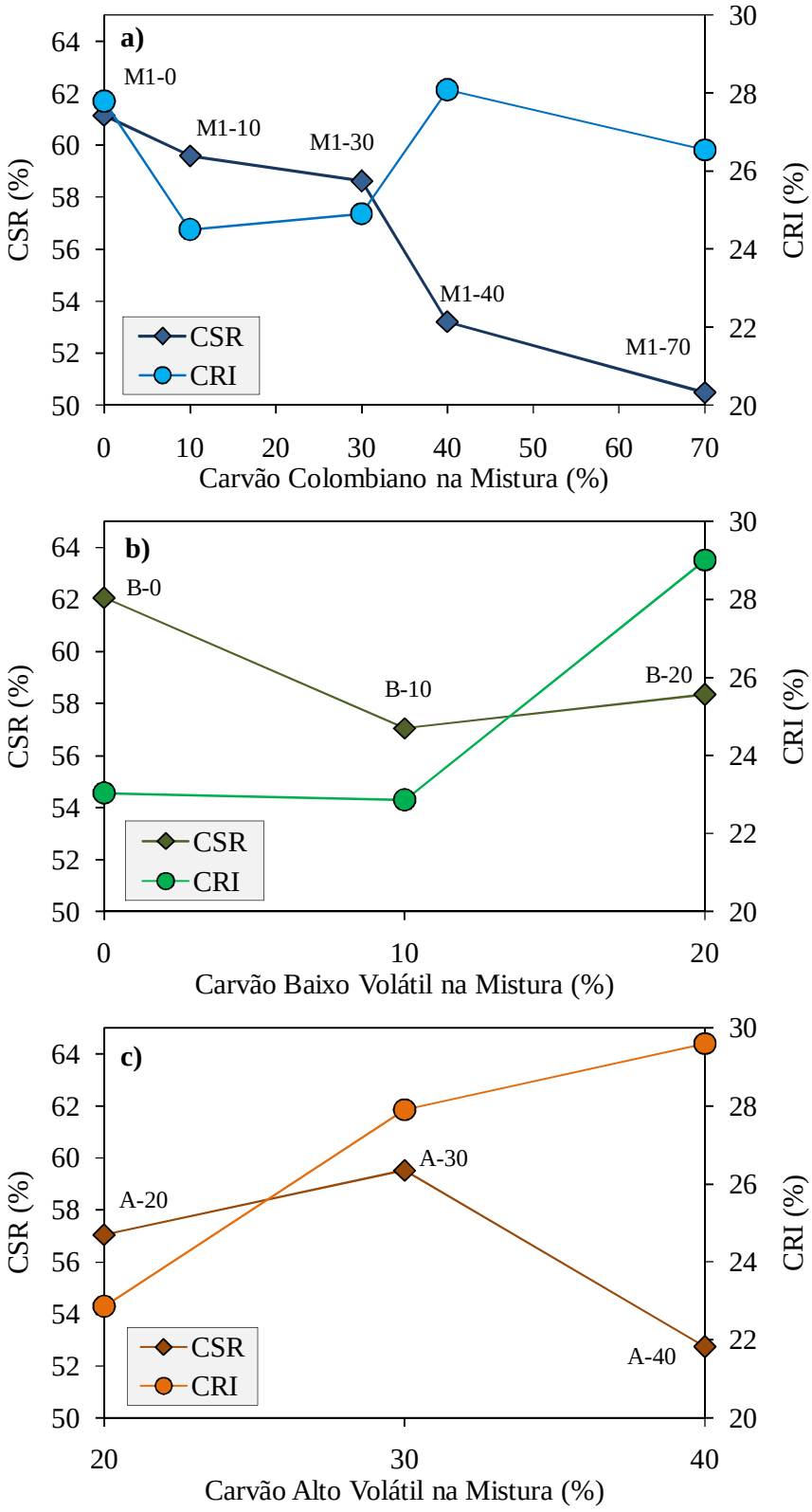
		Temperatura (°C)					Ea
		900	950	1000	1050	1100	kJ/mol
M1-0	r_x*10^6 (mg $mg^{-1}s^{-1}$)	4	16	41	73	117	182
M1-10		4	15	37	69	115	191
M1-30		2	16	34	63	115	185
M1-40		1	13	34	66	118	205
M1-70		2	14	37	70	125	199
B-0	r_x*10^6 (mg $mg^{-1}s^{-1}$)	1	17	38	68	110	174
B-10		2	16	38	70	118	187
B-20		3	15	43	81	136	202
A-20	r_x*10^6 (mg $mg^{-1}s^{-1}$)	2	16	38	70	118	187
A-30		2	12	39	79	135	222
A-40		3	19	49	88	146	190

Avaliação da Reatividade e Resistência Mecânica após Reação – CRI/CSR

A partir da série de misturas onde se fez a substituição dos carvões M2 e M3 pelo carvão colombiano M1 (M1-0 a M1-70), observou-se que a reatividade dos coques obtidos não mostrou uma clara tendência com as mudanças de composição das misturas (Figura 5.21a). Os valores obtidos variaram entre 24,5 e 28,1%, onde M1-10 foi o coque de menor reatividade e M1-40 o de maior. O gráfico da

Figura 5.21Figura 5.21a mostra também que a entrada de carvão do carvão M1 em maiores percentuais causou uma gradativa redução no índice de resistência mecânica após a reação dos coques (CSR). A variação de 0 a 70% no teor de M1, os coques produzidos apresentam uma redução de 10,6 pontos percentuais no índice CSR. Embora essa perda tenha ocorrido de forma progressiva com o aumento de M1, à qualidade do coque parece não ter sido comprometida de forma importante para valores de até 30% de substituição. Teores adicionais desse carvão provocaram uma brusca perda da resistência mecânica após a reação do coque.

Figura 5.21 - Variação dos índices de reatividade (CRI) e resistência após a reação (CSR) dos coques produzidos a partir de misturas. a) coques M1-0 a M1-70; b) coques B-0 a B-20; c) coques A-20 a A-40.



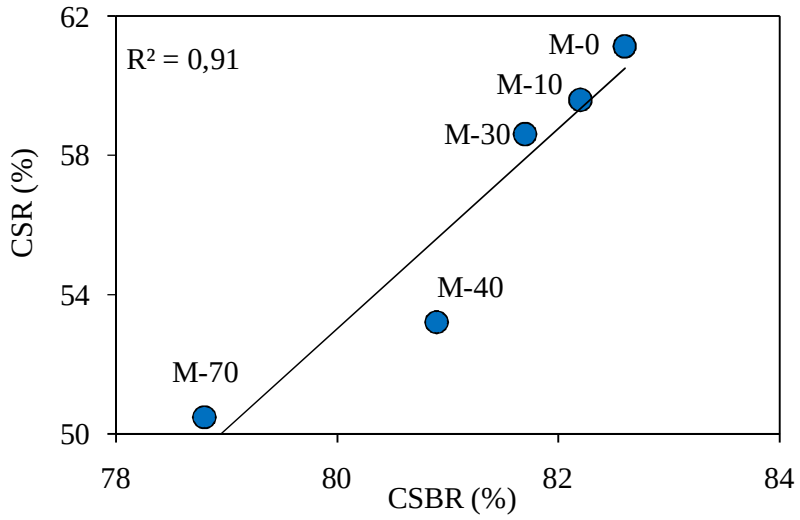
A série de coques gerados com aumento do percentual de carvão de baixo volátil (B-0 a B-20) mostrou que para níveis de até 10% (B-10) não houve variação importantes na reatividade do coque (Figura 5.21b), apesar de ter ocorrido uma perda de resistência (CSR). O aumento de 10 para 20% de carvão B produziu um aumento acentuado na reatividade do coque, sem ocorrer variações consideráveis de sua resistência.

Observa-se no gráfico da Figura 5.21c que ao se variar de 20 a 40% a participação do carvão A na mistura, a reatividade do coque sofre aumento substancial, passando de 22,9 para 29,6%. Apesar de esse aumento ter ocorrido de forma praticamente linear com o teor de A, perdas de CSR só se pronunciaram para valores de 40% de adição, onde o índice diminuiu cerca de 5 pontos percentuais em relação aos teores de 20 e 30% de substituição.

Conforme demonstrado por Sakurovs e Burke (2011), a resistência mecânica após a reação de um coque pode ser descrito como uma função de sua reatividade e da resistência mecânica antes da reação (CSBR). Observa-se que perda de CSR provocada pelo aumento do teor de carvão M1 (Figura 5.21a) claramente não tem correlação com as variações de reatividade das amostras, conforme poderia ser esperado (MENÉNDEZ ET AL., 1999). No entanto, a perda de CSR causada pela introdução do carvão colombiano apresenta forte correlação com sua resistência mecânica a frio (CSBR). Essa correlação pode ser observada ao se plotar os valores obtidos de resistência mecânica antes (CSBR) e após a reação (CSR), conforme mostra o gráfico da Figura 5.22. A boa correlação obtida entre os dois índices indica que parte da redução de CSR percebida ao se aumentar o teor de M1 nas misturas, se deve aos mesmos fatores discutidos para justificar a perda de resistência mecânica a frio dos coques dessa série de experimentos (vide item 5.3.3). Portanto, novamente as perdas de qualidade, agora no caso do CSR, podem ser minimizadas caso o carvão colombiano substituía apenas o carvão M2, conforme discutido anteriormente (vide subitem 5.3.4).

Já o aumento de reatividade verificado para os coques B-0 a B-20 (Figura 5.21b) poderia ser esperado, considerando que o carvão B, quando coqueificado de forma individual, produziu o coque de maior reatividade (vide Tabela 5.8). Conforme discutido anteriormente no item 5.2.4, o carvão B possui quantidades mais elevadas de elementos como ferro e cálcio na composição de sua matéria mineral, os quais possivelmente atuem como catalizadores da reação de Boudouard, elevando sua reatividade.

Figura 5.22 - Correlação entre os valores de resistência mecânica do coque antes (CSBR) e após a reação do coque (CSR)

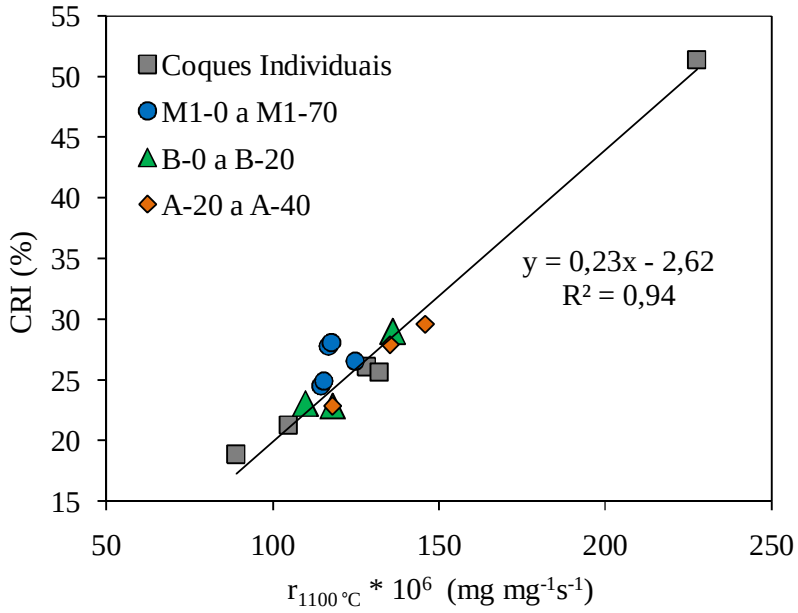


Por fim, o aumento de reatividade do coque observado no gráfico da

Figura 5.21c (A-20 a A-40) pode ser atribuído em parte à redução da anisotropia do coque observada com o aumento do carvão A nas misturas (Tabela 5.10). Segundo Fujita et al. (1983), domínios incipientes e circulares podem ser consideravelmente mais reativos que domínios fluidos. Com base nessa perspectiva, observa-se que a substituição dos carvões de médio volátil (M1, M2 e M3) pelo carvão A, causou um substancial aumento de domínios incipientes e circulares em detrimento da redução de domínios fluídos (lenticular e banda), levando a diminuição do índice de anisotropia do coque.

De forma geral, a reatividade dos coques, avaliada a partir dos testes em termobalança pela taxa aparente de reação na temperatura de 1100°C ($r_{1100\ °C}$), teve comportamento semelhante ao verificado através dos testes de CRI. A Figura 5.23 mostra a boa relação obtida entre esses dois índices (r^2 = 0,94). Correlação semelhante foi reportada por Oliveira (2010). Assim é possível afirmar que a análise da reatividade do coque em termobalança é uma boa alternativa para a avaliação da reatividade do coque, podendo ser correlacionada a testes industriais, tal como o CRI.

Figura 5.23 - Correlação entre o CRI e a taxa de reação obtida a 1100 °C ($r_{1100°C}$).



5.4.5 Sumário da Influência do Carvão Colombiano e dos Carvões de Alto e Baixo Volátil na Qualidade de Coque

Influência do Carvão Colombiano (M1) na Qualidade do coque

- Composição Química: o aumento do teor de carvão colombiano nas misturas teve influência sobre a composição química do coque, onde o aumento de sua participação levou a obtenção de coques com maior teor de cinza e enxofre.

- Microtextura e Porosidade: o aumento de carvão colombiano nas misturas provocou uma ligeira diminuição nos tamanhos dos componentes da textura óptica do coque e um aumento de sua porosidade total;

- Resistência Mecânica: o aumento do carvão colombiano nas misturas teve um forte efeito negativo sobre a resistência mecânica a frio (DI e CSBR) do coque;

- Reatividade e Resistência após a Reação: a introdução de carvão colombiano parece não afetar de forma importante a reatividade do coque, uma vez que não foi observada uma tendência clara entre a reatividade (termobalança e CRI) e o aumento do carvão nas misturas. O aumento de carvão colombiano provocou a perda de resistência mecânica após a reação (CSR) do coque, principalmente para teores acima de 30%. A perda de resistência mecânica a

frio (CSBR) foi apontada como a causa principal da perda de resistência mecânica após a reação (CSR).

Influência dos Carvões de Baixo (B) e Alto (A) Volátil na Qualidade do coque

- Composição Química: o aumento do teor dos carvões B e A nas misturas levou a obtenção de coques com menores teores de cinzas, no entanto, mais ricos em enxofre;

- Microtextura e Porosidade: uma importante redução nos tamanhos dos componentes da textura óptica do coque foi observada com o aumento de carvão de alto volátil (A) nas misturas, enquanto o aumento do carvão B parece não afetar a microtextura do coque. O aumento de ambos os carvões levou a obtenção de coques mais porosos;

- Resistência Mecânica: o aumento do carvão alto volátil (A) até percentuais de 30% teve um ligeiro efeito positivo sobre a resistência mecânica do coque, indicado pelo índice CSBR. Já na série de coques com a introdução de carvão de baixo volátil (B) não foram observadas mudanças importantes na resistência mecânica a frio do coque.

- Reatividade e Resistência após a Reação: o aumento do teor de carvão alto volátil (A) elevou significativamente a reatividade (termobalança e CRI) do coque produzido. Já a introdução de carvão baixo volátil (B) não alterou a reatividade do coque até teores de 10%, enquanto teores adicionais (20%) causaram aumento na reatividade do coque. A avaliação da resistência após a reação (CSR) dos coques produzidos com o aumento do carvão alto volátil, mostra que a presença desse carvão até percentuais de 30% tem efeito ligeiramente positivo sobre o CSR. No entanto, teores adicionais desse carvão (40%) causaram uma diminuição importante na resistência após a reação do coque. O aumento de carvão baixo volátil, mesmo para teores baixos (10%), provocou diminuição do CSR do coque.

De acordo com os resultados apresentados acima, indica-se a utilização de carvão colombiano nas misturas até percentuais de 30%. O limite de utilização dos carvões de baixo e alto volátil é de 30 e 10%, respectivamente. É importante salientar que os limites obtidos no presente estudo são exclusivamente aplicáveis às condições experimentais avaliadas (composição das misturas, tipo de forno, etc.). No entanto, mesmo em condições ligeiramente diferentes é possível se ter uma ideia da influência de cada um desses carvões sobre a qualidade do coque.

5.5 ESTIMATIVA DA QUALIDADE DO COQUE

5.5.1 Estimativa da Reatividade do Coque através do Índice de anisotropia

De forma geral a reatividade dos coques produzidos a partir de carvões individuais e misturas, diminuiu com o aumentou da anisotropia do coque, conforme pode ser observado pela correlação encontrada entre os índices de reatividade (CRI e $r_{1100°C}$) e o índice de anisotropia para todas as amostras de coque (Figura 5.24 e Figura 5.25). Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores (GRINTT E MARSH, 1981; DEPOUX E VOGT, 1990; GRAY E DEVANNEY, 1986) e reforçam a importância da técnica petrográfica na caracterização do coque. No entanto, largos desvios dessa tendência foram observados para os coques C-B e C-A. Dessa forma as equações 5.5 e 5.6, propostas para estimar a reatividade do coque com bases no índice de anisotropia (IA), foram obtidas através da regressão linear dos pontos, excluindo-se a participação dos coques C-A e C-B.

$$CRI\ (\%) = -0{,}15x(IA) + 83{,}5 \quad (5.5)$$

$$r_{1100°C}\ (\%) = -0{,}81x(IA) + 481{,}1 \quad (5.6)$$

Figura 5.24 - Correlação entre o índice de anisotropia e a reatividade (CRI) dos coques.

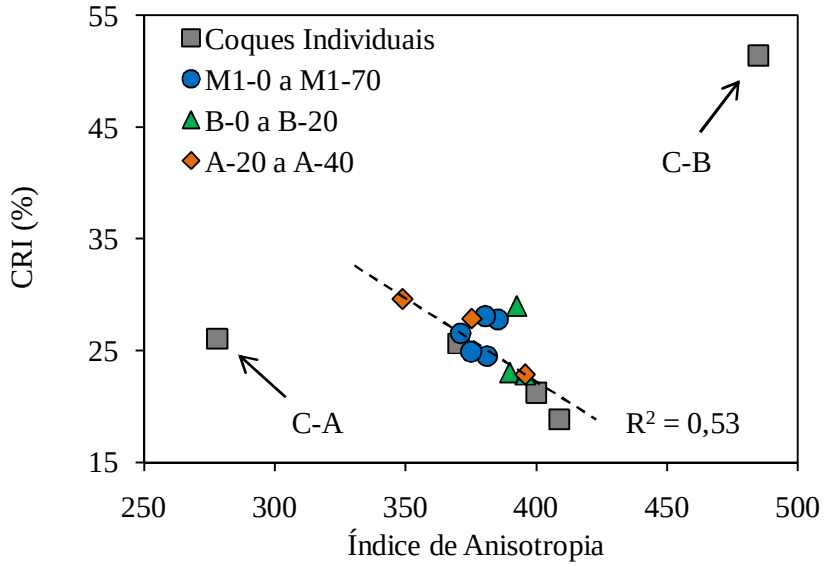
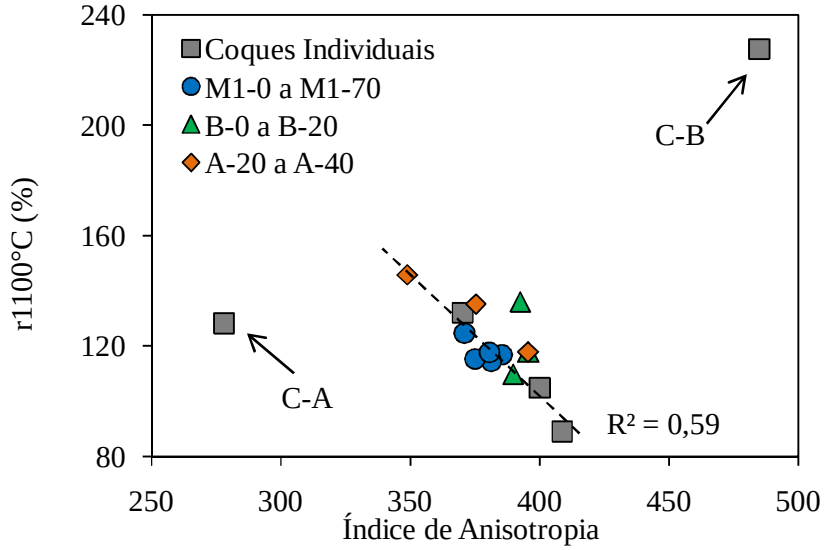


Figura 5.25 -Correlação entre o índice de anisotropia e a reatividade ($r_{1100°C}$) dos coques.



Observa-se nas Figura 5.24 e Figura 5.25, que os dois modelos lineares proposto apresentam coeficientes de determinação (R^2 = 0,53 e R^2 = 0,59) relativamente baixos. No entanto, para um modelo baseado apenas em um único parâmetro, os resultados são considerados satisfatórios. Para melhorar a eficiência de ambos os modelos, se sugere um estudo mais aprofundado sob a influência de outras propriedades que possam afetar a reatividade do coque. Por exemplo, o coque individual C-B, o qual apresentou a mais alta reatividade entre todas as amostras, foi também aquele que mostrou o maior índice de anisotropia (Figura 5.24 e Figura 5.25). Esse comportamento possivelmente se deve à composição química da matéria mineral presente no coque C-B, a qual acredita-se que tenha catalisado a reação de gaseificação do coque, aumentando sua reatividade, conforme discutido anteriormente. Assim a composição da matéria mineral presente no coque,atuou de forma preponderante à microtextura na reatividade dessa amostra.

Já o valor obtido de CRI para a amostra C-A, o qual é mais baixo do que se poderia esperar a partir da análise de sua microtextura, é possivelmente resultado da superestimava introduzida ao se diferenciar em uma unidade os domínios incipiente e circular no cálculo do índice de anisotropia (Figura 5.24 e Figura 5.25). Possivelmente, para esta amostra os domínios incipientes e circulares (principalmente os finos) tenham reatividades muito similares. Portanto, o coque C-A que foi a única amostra a apresentar mais alto conteúdo de estruturas incipientes (Tabela 5.6), apresentou um baixo índice de anisotropia, mas mantém um valor de reatividade intermediário. Assim, estudos da reatividade de cada uma das

texturas ópticas encontradas no coque podem trazer informações importantes para a elaboração de modelos matemáticos mais precisos para a previsão da reatividade do coque.

5.5.2 Aditividade dos Parâmetros de Qualidade do Coque

Textura Óptica

A avaliação da textura óptica do coque é sem dúvida uma excelente maneira de se obter informações a respeito da qualidade do coque, conforme mostrado ao longo desse trabalho. Portanto, é de interesse daqueles que trabalham na otimização de misturas de carvões, buscar informação a respeito da possível textura óptica do coque que será formada por uma determinada mistura de carvões, sem a necessidade de se realizar testes experimentais de coqueificação.

Visto essa necessidade, a possibilidade de se prever a textura óptica da matriz dos coques produzidos a partir de misturas (M1-0 a M1-70, B-0 a B-20 e A-20 a A-40) foi avaliada. Para isso o modelo proposto utiliza com dados de entrada as proporções de cada um dos carvões nas misturas (Tabela 4.2) e os dados petrográficos dos coques individuais (Tabela 5.6), ou seja, considera que a textura óptica é uma propriedade aditiva. No entanto, alguns ajustes tiveram de ser inicialmente considerados. A composição das misturas (Tabela 4.2) e os dados petrográficos dos coques individuais (Tabela 5.6) são avaliados em diferentes bases (%massa e %volume). Logo, é necessário transformar a composição das misturas, inicialmente dada em percentual mássico para percentual volumétrico. Por isso, foi necessário calcular o teor de matéria mineral nos carvões, aplicando a fórmula de Parr (LOISON ET AL. 1989), e em seguida tornar as misturas de carvões isentas de matéria mineral. Em segundo lugar, foi necessário converter os carvões em coque, a partir dos rendimentos de cada um dos diferentes carvões presentes nas misturas. Os rendimentos foram calculados de acordo com os métodos descritos por Borrego et al . (2000), os quais tomam como referência o “rank” e a composição maceral dos carvões. Por fim, os percentuais mássicos encontrados para cada um dos coques produzidos a partir dos diferentes carvões, foram assumidos serem iguais em volume, uma vez que a densidade de matéria orgânica no coque é semelhante. Portanto, a textura óptica dos coques produzidos a partir das misturas de carvão foi estimada de acordo com a equação 5.7:

$$\text{Componentes da Textura Óptica do Coque} = \sum V_j.T_j \text{..... (5.7)}$$

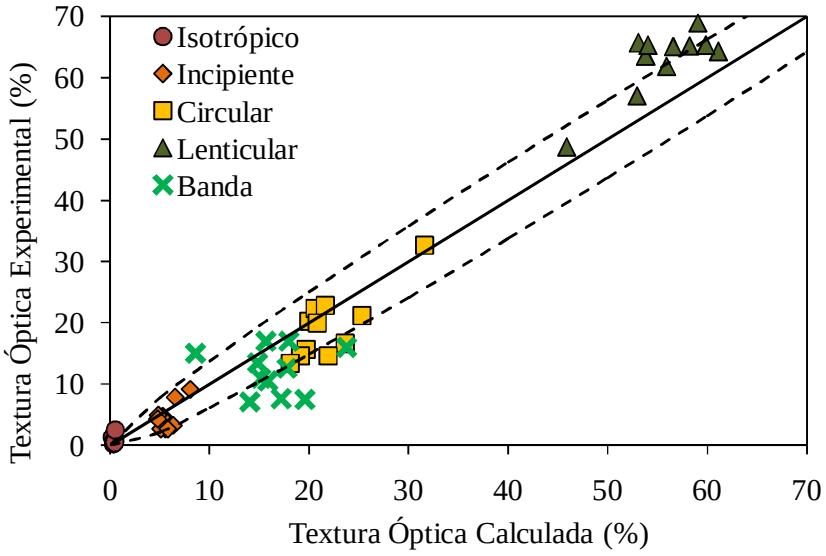
onde V_j é a fração volumétrica de coque produzido a partir de cada um diferentes carvões que compõem a mistura e T_jé a fração volumétrica dos diferentes grupos de texturas ópticas (base isenta de matéria mineral e inertes) retirada da análise petrográfica dos coques individuais (Tabela 5.6). Dessa forma a equação 5.7 assume que a textura óptica de coques pode ser calculada por simples aditividade.

A Figura 5.26 apresenta a comparação entre os valores experimentais e calculados para os grupos de componentes ópticos formadores da matriz dos coques M1-0 a M1-70, B-0 a B-20 e A-20 a A-40. Além dos teores de cada um dos grupos, o gráfico apresenta a linha de aditividade (linha central sólida) e os limites de repetibilidade da análise petrográfica do coque para um nível de confiança de 95 %, representado pelas linhas tracejadas. Os limites de repetibilidade foram estimados de acordo com o procedimento padrão para análise por contagem de macerais em carvões (ISO 7404/3), uma vez que não há referências específicas para determinar a repetibilidade do procedimento de determinação da textura óptica de coques. Pode-se observar que há uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados, mostrando um alto grau de aditividade da textura óptica presente na matriz dos coques, sendo que a maioria dos pontos está situada na área demarcada pelos limites de repetibilidade da análise petrográfica.

No entanto, desvios acima dos limites de repetibilidade foram observados, majoritariamente para os domínios lenticulares e bandas. Em geral, os percentuais de domínios lenticulares encontrados nos coques através da análise petrográfica foram maiores que os estimados pela equação 5.6. De forma oposta, os percentuais de texturas ópticas do tipo bandas observados na análise foram inferiores aos estimados. Este comportamento sugere que os coques produzidos a partir de misturas, apresentaram certo grau de interação durante a carbonização, levando a uma formação de domínios anisotrópicos de menor tamanho do poderia ser observado se os carvões fossem carbonizados individualmente.

A partir das considerações feitas acima, é possível afirmar que o método baseado na lei da aditividade para estimar a textura óptica do coque pode ser usado como uma ferramenta no processo de composição de misturas. Dessa forma ensaios de coqueificação de carvões individuais, os quais só podem ser executados em fornos piloto ou laboratoriais, são fundamentais.

Figura 5.26 - Correlação entre a textura óptica experimental e calculadas dos coques produzidos a partir de misturas.



Índices Tecnológicos

A possibilidade da estimativa dos principais indicadores da qualidade dos coques (DI, CRI, CSR e $r_{1100°C}$),produzidos a partir de misturas de carvões, foi verificada através do uso de modelos aditivos simples. Os modelos avaliados são baseados na qualidade dos coques individuais, bem como nas proporções de cada um dos carvões nas misturas, conforme mostra a Equação 5.7.

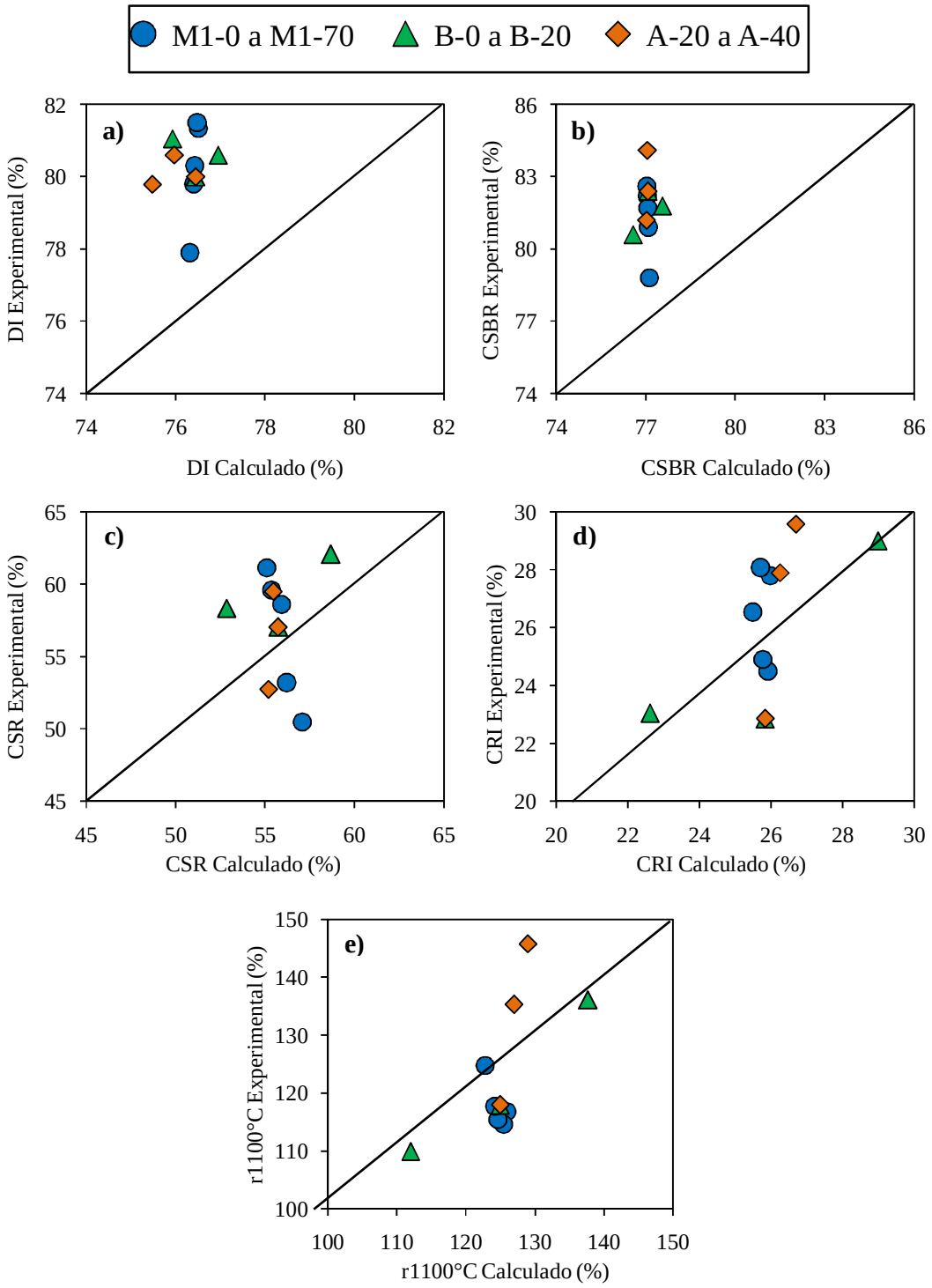
$$\text{Qualidade do Coque (DI, CRI, CSR e } r_{1100°C}) = \sum X_j.Y_j.P_j \text{.....} \quad (5.7)$$

onde X_j representa os percentuais mássicos de cada carvão nas misturas, Y_j os rendimentos dos carvões, calculados de acordo com Borrego et al. (2000) e P_j são os valores dos índices de qualidade (DI, CSBR, CRI e $r_{1100°C}$)dos coques individuais.

A Figura 5.27a-f mostra as correlações encontradas entre os dados experimentais e calculadas para os parâmetros de qualidade de coque (DI, CSBR, CSR, CRI e $r_{1100°C}$).De forma geral, é possível observar que os modelos aditivos avaliados não representam de forma satisfatória os dados experimentais. Para ambos os índices de resistência mecânica em tambor, DI e CSBR (Figura 5.27a-b), os desvios entre os dados experimentais e calculados foram semelhantes, onde valores calculados foram inferiores aos dados experimentais. Os valores estimados para o índice de resistência mecânica após a reação dos coques (CSR) (Figura 5.27c-d), apresentam desvios positivos e negativos em relação à linha de aditividade.

A reatividade do coque, medida pelos índices CRI e $r_{1100°C}$ (Figura 5.27e-f),foi o único parâmetro que mostrou algum grau de correlação entre os dados experimentais e calculados, mesmo que ainda muito fraca.

Figura 5.27 - Correlação entre os parâmetros de qualidade experimentais e calculados dos coques produzidos a partir de misturas. a) DI; b) CSBR; c) CSR; d) CRI; e) $r_{1100°C}$.



Na literatura não há um consenso claro quanto a alguns desses fatores (DI, CSR e CRI) serem ou não aditivos (CHIU, 1982; ÁLVAREZETAL., 2007; ABE ET AL., 1983). Chiu (1982) relata a falta de aditividade para índices de resistência mecânica em tambor, mas classifica a reatividade como fator aditivo. Já Álvarez et al. (2007) acreditam que além da reatividade (CRI) e da resistência mecânica após a reação (CSR), os índices de resistência mecânica a frio do coque também podem ser estimados por modelos aditivos, mas com dispersões muito maiores. No entanto, a falta de correlação encontrada entre os dados experimentais e calculados pelos modelos aditivos,indica que a interação entre os carvões, durante a fase de carbonização foi fundamental para o desenvolvimento da qualidade do coque, de forma que misturas de tal complexidade como as estudadas, não puderam ser prevista por regras aditivas.

6 CONCLUSÕES

O presente estudo buscou avaliar através de testes em forno piloto a influência da introdução de um carvão colombiano de alta heterogeneidade e de carvões de alto e baixo volátil na qualidade do coque. A partir da caracterização da qualidade dos coques gerados no estudo, chegou-se às seguintes conclusões:

- O aumento do carvão colombiano (M1) nas misturas não comprometeu de forma importante a qualidade do coque para teores de até 30%;
- A substituição dos carvões de médio volátil pelo carvão baixo volátil (B) não provocou perdas importantes na qualidade do coque para valores de até 10% de substituição. No entanto, teores mais elevados de substituição (20%) causaram um aumento pronunciado na reatividade do coque;
- A substituição dos carvões de médio volátil pelo carvão alto volátil (A) elevou a reatividade do coque, no entanto, as perdas de CSR só se pronunciaram para valores acima 30% de substituição;
- Os limites máximos sugeridos para a utilização do carvão colombiano (M1), carvão baixo (B) e alto (A) volátil em misturas para coque foram de 30, 30 e 10%, respectivamente;

Além das conclusões a respeito da influência dos diferentes carvões sobre a qualidade do coque, o estudo permitiu também demonstrar:

- A coqueificação dos carvões individuais em forno piloto provou ser uma excelente maneira de se obter um melhor entendimento entre as propriedades dos carvões e qualidade do coque e uma interessante ferramenta para otimização de misturas de carvões;
- A partir da análise petrográficas do coque foi possível caracterizar e diferenciar a textura óptica dos coques. Verificou-se que o índice de anisotropia do coque aumentou com o "rank" dos carvões. Além disso, verificou-se que a reatividade é em parte controlada pela textura óptica do coque, onde a reatividade aumentou com a diminuição da anisotropia do coque. A partir dessas relações duas equações, baseadas no índice de anisotropia do coque, foram propostas para a estimar os índices de reatividade CRI e $r_{1100^{\circ}C.}$
- Os testes termogravimétricos do coque em termobalança mostraram que a técnica utilizada é uma alternativa interessante para avaliar a reatividade de coques metalúrgicos. A taxa aparente de reação, obtida na temperatura de 1100˚C ($r_{1100\ ^{\circ}C}$), foi considerado o melhor parâmetro para comparar as reatividades dos coques. A reatividade dos coques avaliada através do $r_{1100\ ^{\circ}C}$ mostrou uma boa correlação ($R^2 = 0,94$) com o teste padronizado CRI;

- O modelo aditivo para a previsão da textura óptica do coque, baseado nos dados dos coques individuais, mostrou uma boa correlação entre os dados experimentais e os calculados e pode ser utilizado como uma ferramenta auxiliar na composição de misturas de carvões para coque;
- Não foi possível estimar a qualidade (DI, CSBR, CRI, CSR e $r_{1100°C}$) do coque através dos modelos aditivos propostos. A falta de correlação encontrada entre os dados experimentais e calculados pelos modelos aditivos,indica que a interação entre os carvões, durante a fase de carbonização foi fundamental para o desenvolvimento da qualidade do coque, de forma que misturas de tal complexidade como as estudadas, não puderam ser prevista por regras aditivas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da experiência adquirida ao longo do estudo, e com base nos resultados e discussão apresentados, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros relacionados ao tema:

- Avaliar quais são as possíveis formas de se maximizar o uso de carvão colombiano em misturas de carvões, substituindo carvões específicos nas misturas, de forma a se obter um coque de boa qualidade;
- Avaliar a introdução de outros carvões de baixo e alto volátil em misturas similares as testadas, a fim de verificar se o impacto na qualidade do coque é semelhante;
- Estudar quais as possíveis causas de o carvão B apresentar um coque de alta reatividade, dando ênfase aos possíveis efeitos catalíticos de sua matéria mineral;
- Investigar a reatividade individual dos diferentes componentes da textura óptica do coque, de modo a possibilitar a obtenção de um modelo para a estimativa da reatividade do coque;
- Caracterizar um maior número de coques individuais e misturas, de forma a dar maior confiabilidade ao modelo de previsão da textura óptica apresentado nesse estudo;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCM – Associação Brasileira de Carvão Mineral. Dados estatísticos, 2012. Disponível em: www.satc.edu.br/abcm/conteudo.asp?d1=38&d2=&d3=8

AGM – Agencia Nacional de Minería. Disponível em: www.anm.gov.co

ARAUJO, L. A. Alto-Forno, Manual de Siderurgia: Produção, **Arte e Ciência**, São Paulo,v. 1, Cap. 8, p. 195-256, 1997.

BABICH, A.; SENK, D.; GUDENAU, H. W.; MAVROMMATIS, K. Th. **Iron Making: Textbook**. Ed. Aachen: RWTH Aachen University, Department of Ferrous Metallurgy, 2008.

BARNABA, P. A new way for evaluating the high temperature properties of coke.**Coke making international**, v.5, n.2, p.47-54, 1993.

BARUAH B. P.; KHARE P. Pyrolysis of High Sulfur Indian Coals, **American Chemical Society**, 2007.

BENEDICT, L. G.; THOMPSON, R. R. Coke/carbon reactions in the study of factors affecting coke quality.**International Journal of Coal Geology**, v. 1, p. 19–34, 1980.

BEPPLER, E.; GROβPIETSCH, K.-H.; LOIUS, G.; NELLES, L. Impact of the coke quality on the operating performance of the blast furnace.**Cokemaking International**, p. 32-39, 1998.

BERTLING, H. Coal and coke for blast furnace.**ISIJ International,** v. 39, n. 7, p. 617– 624, 1999.

BORREGO A.G. Petrografía del coque metalúrgico, Palestra ministrada junto ao PPGE3M-UFRGS, Porto Alegre, 2013.

BORREGO, A. G.; MARBÁN, G., ALONSO, M. J. G.; ÁLVAREZ D.; A; MENÉNDEZ R. Maceral Effects in the Determination of Proximate Volatiles in Coals.**Energy & Fuels**, v. 14, p. 117-126, 2000.

BP - BRITISH PETROLEUM. Statistical review of world energy, 2012. Disponível em: www.bp.com.

BP - BRITISH PETROLEUM. Statistical review of world energy, 2013. Disponível em: www.bp.com.

BROOKS, J. D.; TAYLOR, G. H.The formation of graphitizing carbons from carbons from the liquid phase. **Carbon**, v. 3, n. 2, p. 185–193, 1965.

BROWN, H.R.; TAYLOR, G.H.; COOK, A.C. Prediction of coke strength from the “rank” and petrographic composition of Australian coals. **Fuel**, v. 43, p. 43–54, 1964.

BUØ, T.V.; GRAY, R.J.; PATALSKY, R.M. Reactivity and petrography of cokes for ferrosilicon and silicon production. **International Journal of Coal Geology**, v. 4, n. 1-4, p. 243-256, 2000.

BUSTIN, R.M.; CAMERON, A.R.; GRIEVE, D.A.; KALKREUTH W.D. Coal Petrology: Its Principles, Methods and Applications. 2nd ed. reprinted. Geological Association of Canada, Victoria, 1989.

CHIU, Y.F. Study of coke petrography and factors affecting coke reactivity. **Ironmaking Steelmaking**, , v. 5, p. 196-199, 1982.

CHOUDHURY, N.; MOHANTY, D.*; BORAL, P.; KUMAR, S.; HAZRA, S. K. Microscopic evaluation of coal and coke for metallurgical usage. **Current Science**, v. 94, n. 1, p. 74-81, 2008.

COELHO R. J.; , SILVA O. J.; ALVES M. T.; , ANDRADE L. A.; , ASSIS P. S. Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação. **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 57, n. 1, p. 27-32, 2004.

COIN, C.D.A.; GILL W.W. Microtextural analysis in metallurgical coke studies. **The Joint Symposium of the Iron and Steel Institute of Japan and the Australasian Institute of Mining and Metallurgy**, 1983.

COIN, C. D. A. Coke microtextural description: comparison of nomenclature, classification, and methods, **Fuel**, v. 66, p. 703–705, 1987.

COIN, C. D. A.; HALL, K. N. Coke microtextures as a more objective means of assessing coking coals. **BHP CRL Report**, 1983.

CEC - Commission of the European Communities. Bulk reactivity of coke, Technical Coal Research, Luxembourg, 1984.

COSTA, L. C. Curso de Carvão e Coque Aplicado à Siderurgia da Associação Brasileira de Metalurgia (ABM), Modulo Processo de Fabricação do Coque, Belo Horizonte, 2012.

CZAPLICKI, A.; SMOŁKA, W. Sulfur distribution within coal pyrolysis products, **Fuel Processing Technology,** v. 55, p. 1–11, 1998.

DARTNELL, J. Coke in the Blast Furnace. **Coal, Coke and the Blast Furnace**, Middlesbrough, England, p. 48-54, 1977.

D'ABREU, J. C. Estudo Setorial da Siderurgia. "Indicadores da siderurgia brasileira contextualização internacional". ABM/ PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1ª Edição, p. 49, 2009.

DIESSEL, C. F. K. Carbonization reactions of inertinite macerals in Australian coals. **Fuel**, v.52, n. 8, p. 883-892, 1983.

DIESSEL, C. F. K.; GAMMIDGE, L.C. A Comparison of Fusible Inertinite in Carboniferous and Permian Coals. **6th New Zealand Coal Conference**, v. 16–18, Proc. 1, p. 23–32, 1995

DIESSEL, C. F. K.; PICKEL, W. Organic petrology course notes, **ICCP**, v. 2 2013.

DÍEZ M.A.; ALVAREZ R.; BARRIOCANAL C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. **International Journal of Coal Geology**, V. 50P. 389–412, 2002.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONLA DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral, 2012. Disponível em: www.dnpm.gov.br

DUVAL, B.; GUET, J. M.; RICHARD, J. R.; ROUZAND, J. N. Coke properties and their microtexture. Part III: First results about relationship between microtexture and reactivity of some cokes, **Fuel Processing Technology**, v. 20, p. 163-175, 1988.

EDWARDS, D.G. (Ed.). The strength of coke after partial gasification. BCRA Quarterly, Chesterfield, n. 30, p. 37–59; 53– 76, 1991.

FORREST, M.; MARSH H. Composition of pore-wall material in metallurgical coke: considerations of strength, gasification and thermal stress. **Fuel**, v. 60, p. 418-422, 1981.

FORREST, R. A.; MARSH, H. Reflection interference colours in optical microscopy of carbon. **Carbon**, v. 15, n. 5, p. 348-349, 1977.

FORTIN, F.; ROUZAUD, J. N. Different mechanisms of coke microtexture formation during coking coal carbonization. **Fuel**, v. 73, n. 6, p. 795-809, 1994.

FUJITA, H.; HIJIRIYAMA M.; NISHIDA S. Gasification reactivities of optical textures of metallurgical cokes. **Fuel**, v. 62, p. 875-879, 1983.

GHOSH, A.; CHATTERJEE A. Iron making and steelmaking: Theory and Practice. Ed. New Delhi: PHI Learning , 2008.

GILL, W. W.; BROWN, N. A.; COIN, C. D.A; MAHONEY, M. R.The influence of ash on the weakening of coke. **Ironmaking Conference Proceedings**,v.44, p.233-238, 1985.

GOÉS, M.; LUZ, A.; POSSA, M. Amostragem. In: LUZ, A.; SAMPAIO, J.; ALMEIDA, S. *Tratamento de Minérios* (4ª Edição ed., pp. 19-42). Rio de Janeiro: CETEM, 2004.

GOMES C. J. B.; SCHERER S. W. G. Energy strategies for ironmaking and mining – future vision. Painel 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, 01 a 04 de setembro – Belo Horizonte – MG – Brasil, 2013.

GOSCINSKI, J.S.; GRAY, R.J.; ROBINSON, J.W.A review of American coal quality and its effect on coke reactivity and after reaction strength of cokes, **Journal of Coal Quality**, v. 4, n. 2, p. 21– 29, 1985.

GRANSDEN, J.F.; JORGENSEN, J.G.; MANERY, N.; PRINCE, J.T.; RAMEY, N.J.Applications of microscopy to cokemaking. **International Journal of Coal Geology**, v. 19, p. 77- 107, 1991.

GRYGLEWICZ, G.; JASIENKO, S. Sulfur Groups in the Cokes Obtained from Coals of Different ranks, **Fuel Processing Technology**, v. 19, p.51-59, 1988.

GRAY R.J.; DEVANNEY K.F. Coke carbon forms: microscopic classification and industrial applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 6, n. 3, p. 277-297, 1986.

GRAY, R.J. Coal to Coke Conversion. em: MARSH, H. Introduction to carbon science, **Butterworths**, cap. 9, p. 285–321, 1989.

GRIGORE, M. Factors influencing coke gasification with carbon dioxide. Tese de Doutorado - School of Materials Science and Engineering Faculty of Science The University of New South Wales, Sydney, 2006.

GRINT, A.; MARSH, H. Carbonization of Coal Blends Mesophase Formation and Coke Properties. **Fuel**, v. 60, n. 12, p. 1115-1120, 1981.

GUDENAU, H. W.; MEIER, L.; SCHEMMANN, V. Coke quality requirements for modern blast furnace operation. **Ironmaking Conference Proceedings**, p. 1067- 1072, 1998.

GUERRERO, A.; DÍEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Effect of volatile matter release on optical properties of macerals from different rank coals.**Fuel**, v. 114, p. 21-30, 2013.

GUPTA, S.; YE Z.; KANNIALA, R.; KERKKONEN, O.; SAHAJWALLA, V. Coke graphitization and degradation across the tuyere regions in a blast furnace. **Fuel**, v.113, p.77-85, 2013.

HILDING, T.; GUPTA S.; SAHAJWALLA, V.; BJÖRKMAN, Bo.; WIKSTRÖM, J. Degradation Behaviour of a High CSR Coke in an Experimental Blast Furnace: Effect of Carbon Structure and Alkali Reactions. **ISIJ International**, v. 45, n.7, p.1041–1050, 2005

ICCP, International Committee for Coal and Organic Petrology. The new vitrinite classification (ICCP System 1994).**Fuel**, v.77, p. 349–358, 1998

ICCP, International Committee for Coal and Organic Petrology. The new vitrinite classification (ICCP System 1994).**Fuel**, v. 80, p. 459–471, 2001.

ICCP, International Committee for Coal Petrology. 2nd Ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1975.

ICCP, International Committee for Coal Petrology. 2nd Ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1971.

ICCP, International Committee for Coal Petrology. 2nd Ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1963.

ICCP, International Committee for Coal Petrology. 2nd Ed., University of Newcastle, Tyne 1993.

IEA - U.S. International Energy Agency. Coal information, 2011.

IAB - INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário Estatístico, 2013.

JARDIM, J. C. Temas de Carvão e Coque. **Fundação Gorceix**, 2008.

KOBA, K.; IDA, S. Gasification reactivities of metallurgical cokes with carbon dioxide, steam and their mixtures, **Fuel**, v. 59, p. 59-63, 1980.

KOBA, K.; SAKATA K.; IDA S. Gasification studies of cokes from coals. The effects of carbonization pressure on optical texture and porosity. Fuel, v. 60, 1981.

KURUNOV, I. F.; EMEL'YANOV, V. L.; TITOV, V. N.; KAKUNIN, V. V.Effect of coke quality on blast-furnace performance indices. **Metallurgist**, v. 51, p. 11–12, 2007.

LIN, R.; KILLICH, H.; HARTIG, W.; HOCHHAUS, J. Investigation of influence of cokes with different quality on the blast furnace operation. **Proceedings of the 4lh European Coke and Ironmaking Congress**, Paris, vol. l, p. 237-245, 2000.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. Coke: Quality and Production. **Butterworths**, Paris, 1989.

MARSH, H.; MENÉNDEZ, R. Mechanisms of formation of isotropic and anisotropic carbons, em: MARSH, H. Introduction to carbon science, **Butterworths**, p. 37–73, 1989.

MARSH, H.The significance of the mesophase during carbonization of coking coals.**Fuel**, v. 52, n. 3, p. 205–212, 1973.

MARSH, H.; CLARKE, D.E. Em: MARSH, H. Introduction to carbon science, **Butterworths**, 1989.

MARSH, H., CLARKE, D. E. Mechanisms of formation of structure within metallurgical coke and its effects on coke properties.**Erdö l KohleErdgas Petrochem**, v. 39, p. 113–122, 1986.

MARSH, H.; NEAVEL, R. C. A common stage in mechanisms of coal liquefaction and carbonization of coal blends for coke making. **Fuel**, v. 59, n. 7, p. 511–513, 1980.

MASTALERZ, M.; BUSTIN, R. M. Variation in the chemistry of macerals in coals of the mist mountain formation, elk valley coalfield, British Columbia, Canada. **International Journal of Coal Geology**, v.33 p. 43-59, 1997.

MENÉNDEZ, J. A.; ALVAREZ, R.; PIS, J.J. Determination of metallurgical coke reactivity at INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests, **Ironmaking Steelmaking**, v. 26, n. 2, p. 117-212, 1999.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA DO BRASIL. Balanço energético nacional, 2013. Disponível em: www.mme.gov.br/mme

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Unidad de Planeación Minero Energética (República da Colômbia), Cadena del carbón, 2012. Disponível em: www1.upme.gov.co.

MITCHELL, G.D.; BENEDICT, L.G.; The use of coke petrography as a measure of the behavior and quality of coke.**Proc. AIME Ironmaking conference**, v. 42, p. 347-356, 1983.

MIYAZU, T.; OKUYAMA, Y.; FUKUSHIMA, T;, YANAGIUCHI, M.; IZAWA, T. Behavoiur of coke in the blast furnace. Coal, coke and the blast furnace.**The Metals Society**, London, p. 66-73, 1978.

MIYAZU, T.; OKUYAMA, Y.; FUKUYAMA, T.; SUZUKI, N.The evaluations and design of blends using many kinds of coal for coke making.**International Iron and Steel Congress**, Dusseldorf, 1974.

MORELAND, A., PATRICK, J. W.; WALKER, A. Optical anisotropy in cokes from high-rank coals.**Fuel**, v. 67, n. 5, p. 730-732, 1988.

NAKAMURA, N.; TOGINO, Y.; TATEOKA, M. Behaviour of coke in large blast furnace.Coal, Coke and Blast Furnace.**The Metals Society, London**, p.1–18, 1977.

OKUYAMA, Y.; LSOO, T.; and MATSUBARA, K. Thermal degradation of metallurgical coke.**Fuel**, v. 64, p.475-480, 1985.

PATRICK, J. W.; REYNOLDS, M. J.; SHAW, F. H. Development of optical anisotropy in vitrains during carbonization.**Fuel**, v. 52, p. 198–204, 1973.

PATRICK, J. W.; REYNOLDS, M.; SHAW, F. H. Optical anisotropy of carbonized coking and caking coal vitrains.**Fuel**, v. 58, p. 501-509, 1979.

PATRICK, J. W.; STACEY, A. E. The strength of industrial cokes. 6. Further studies of the influence of coke breeze in a coal charge on tensile strength of coke, **Fuel**, , v. 54, p. 256-264 1975.

PATRICK, J. W.; WALKER, A.The relation between vitrain properties and the development of optical anisotropy during carbonization. **Fuel**, v. 70, n. 3, p. 465-470, 1991.

PATRICK, J. W.; WALKER, A. Macroporosity in cokes: its significance, measurement, and control, Carbon, v. 27, p. 117-123, 1989.

PATRICK, J.W.; WALKER, A. Porosity and strength of carbon materials. In: Patrick, J.W. (Ed.), **Porosity in Carbons: Characterization and Applications**, Chap. 7. Edward Arnold, UK, pp. 195– 208, 1995.

PEARSON, D. E. Quality of western Canadian Coking Coal.**CIMM Bull**, v. 73, p. 70-84, 1980.

PEARSON, D. Fusible inertinites in coking coals.**Ironmaking Conference Proceedings**, v.57, p.753-755, 1998.

PEARSON, D.E. Influence of geology on CSR (coke strength after reaction with CO2), Victoria, British Columbia, 1982. Disponível em www.coalpetrography.com

PEARSON, D.E.; PRICE, J.T. Reactivity of inertinite (coal-typing) of Western Canadian coking coal. **Proc. International Conference on Coal Science**, Sydney, p. 907– 908, 1985.

PRICE, J. T.; ILIFFE, M. J.; KHAN, M. A.; GRANSDEN J. F. Minerals in coal and high temperature properties of coke. **Ironmaking Conference Proceedings**, v.53, p.79-87, 1994.

PUSZ, S.; BUSZKO, R. Reflectance parameters of cokes in relation to their reactivity index (CRI) and the strength after reaction (CSR), from coals of the Upper Silesian Coal Basin, Poland, **International Journal of Coal Geology**, v. 90-91, p. 43–49, 2012.

PUSZ, S.; KWIECIŃSKA, B.; KOSZOREK, A.; KRZESIŃSKA, M.; PILAWA, B. Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes. **International Journal of Coal Geology**, v. 77, n. 3-4, p. 356-362, 2009.

QUITES E. E. C. Redução de Minério de Ferro em Altos-Fornos, “Introdução à Siderurgia” (Mourão, M. B, coord.). ABM, São Paulo, volume, Cap. 3, p. 55-101, 2007.

RILEY, J.T. Routine coal and coke analysis: collection, interpretation, and use of analytical data. **Manual 57 in ASTM International’s manual series**, 2007.

ROUZAUD, J. N.; VOGT, D.; OBERLIN, A. Coke properties and their microtexture; Part I: Microtextural analysis: a guide for cokemaking. **Fuel Precessing Technology**, v. 20, p. 143-154, 1988.

RYAN, B.; GRANSDEN J. F.; PRICE J. T. Fluidity of western canadian coals and its relationship to other coal and coke properties. **British Columbia Geological Survey Branch Geological Fieldwork**, p. 27-1 - 27-17, 1998.

SAKUROVS, R.; BURKE, L. Influence of gas composition on the reactivity of cokes, **FuelProcessing Technology,** v. 92, p. 1220–1224, 2011.

SCHAPIRO, N.; GRAY, R. J.The use of coal petrography in cokemaking. **Journal of the Institute of Fuel**, v. 37, p. 234–242, 1964.

SCHAPIRO, N.; GRAY, R. J.; EUNSER, G. R.Recent developments in coal petrography.**Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Proceedings**, New York, v. 20, p. 89–112, 1961.

SCHAPIRO, N.; GRAY, R.J.; Relation of coke structure to reactivity. **Blast Furnace and Steel Plant, United States Steel Corporation Applied Research Laboratory**, p. 273-280, 1963.

SHARMA, R.; DASH, P.S.; BANERJEE P.K..; KUMAR D. Effect of coke micro-texture and coal petrographic properties on coke strength characteristics. **ISIJ International**, v. 45, nº do p. 1820-1827, 2005.

SHIRAISHI, M.; KAMIMURA, N.; KITAHARA, A.; NISHIDA, S. Discussion of CSR of Canadian Coal.**Coke Circ**. v. 34, p. 98-101, 1985.

STOPES, M. C. On the petrology of banded bituminous coals. **Fuel**, v.14, p.4-13, 1935.

SUAREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J. Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization. 1st ed. Amsterdam: Academic Press (Elsevier), 2008.

SÝKOROVÁ, I.; PICKEL, W.; CHRISTIANIS, K.; WOLF, M.; TAYLOR, G.H.; FLORES, D. Classification of huminite – ICCP System 1994. **International Journal of Coal Geology**, v. 62, p. 85-106, 2005.

THOMAS, L. Coal Geology. 2nd ed. Ed. John Wiley & Sons, Chichester, 2013.

THOMPSON, R.R. History of applied coal petrology in the United States: III. Contributions to applied coal and coke petrology at the Bethlehem Steel Corporation, **International Journal of Coal Geology**, v. 42, p. 115-128, 2000.

TURKDOGAN, E.; OLSSON, R. G.; VINTERS, J. V. Pore characteristics of carbons, **Carbon**, v. 8, p. 545-564, 1970.

TURKDOGAN, E. T.; VINTERS, J. V. Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. **Carbon**, v. 8, p. 39-53, 1970.

UN-ECE – United Nations - Economic Commission for Europe. International Classification of in-Seam Coals. Committee on Sustainable Energy, (Document ENERGY/1998/19), Geneva, p. 41, 1998.

VAN KREVELEN, Coal: Series. 2nd ed. Amsterdam: **Elsevier**, 1981.

VILELA, A. C. F. Das blah und backvermogem von kohlen hinsichtlisch der direktreduktion im drehrohrofen. Tese de Doutorado, RWTHA Aachen University, RWTHA, Alemanha, 1986.

VOGT, D. DEPOUX, M. Coke reactivity prediction by texture analysis. **Fuel Processing Technology**, v. 24, p. 99-105, 1990.

VOGT, D.; NEGRO, P.; ISLER, D. Coke degradation in the blast furnace.Improvement of coke quality, **Ironmaking Conference Proceedings**, v. 57, p. 741-746, 1998.

WALKER, A. The carbon texture of metallurgical coke and its bearing on coke quality prediction, Tese Doutoral, Loughborough University of Technology, Loughborough, 1888.

WALKER, P. L.; RUSINKO F.; AUSTIN L. G. Gas reactions of carbon. **Advances in catalysis**, v. 11, p. 133-221, 1959.

WINANS, R.E.; CRELLING, J.C. Chemistry and Characterization of Coal Macerals.ACS symposium series, Washington, D.C., v.252, p.1-20, 1984.

WSA - WORLD STEEL ASSOCIATION.Steel Statistical Yearbook, 2013. Disponível em: www.worldsteel.org

NORMAS REFERÊNCIADAS

ASTM D 2639, 1998, Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque GieselerPlastometer.

ASTM D 2798, 1999, Standard Test Method for Microscopical Determination of the Reflectance of Vitrinite in a Polished Specimen of Coal.

ASTM D 2799, 1999, Standard Test Method for Microscopical Determination of Volume Percent of Physical Components of Coal

ASTM D 3038, 1993, Standard Test Method for Drop Shatter Test for Coke

ASTM D 3172, 1989, Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.

ASTM D 388, 2002,Standard Classification of Coals by rank

ASTM D 3997, 1997, Standard Practice for Preparing Coke Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light.

ASTM D 4239, 2004, Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion.

ASTM D 4326, 2001, Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence.

ASTM D 5142, 2002, Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke.

ASTM D 5341, 1999, Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR)

ASTM D 720, 1999, Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal.

ISO 11760, 2005.Classification of coals. International Organization for Standardization.1st edition, Geneva, Switzerland.9 pp.

ISO 501, 2012, Hard coal - Determination of the crucible swelling number.

ISO 556, 1980, Coke (greater than 20 mm in size) - Determination of Mechanical strength.

ISO 7404/3, 1994, Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite, Part 3: Method of Determining Maceral Group Composition.

ISO 7404/5, 2009, Methods for the petrographic analysis of coals - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.

JIS K 2151, 2004, Coke – Testing Methods: Methods for determination of drum indices, 21-26.

TRABALHOS PUBLICADOS

FLORES, B. D.; BORREGO A. G.; Díez M. A.: ; ZYMLA V.; VILELA A.C.F.; OSÓRIO E. Estimation of Optical Texture and Quality of Cokes from Coal Blends Using the Characteristics of the Individual Blend-Forming Cokes. **International Conference on Coal Science & Technology**, Pennsylvania, 2013.

FLORES, B. D.; SILVA, G. L. R.; BORREGO A. G.; ZYMLA V.; VILELA A.C.F.; OSÓRIO E. Otimização experimental de misturas de carvões para coqueificação. **43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas**, Belo Horizonte, 2013.

FLORES, B. D.; SILVA, G. L. R.; BORREGO A. G.; ZYMLA V.; FLORES I. V.; VILELA A.C.F.; OSÓRIO E. Estimation of Optical Texture and Quality of Cokes from Coal Blends Using the Characteristics of the Individual Blend-Forming Cokes. **IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, Gramado, 2013.

APÊNDICE A

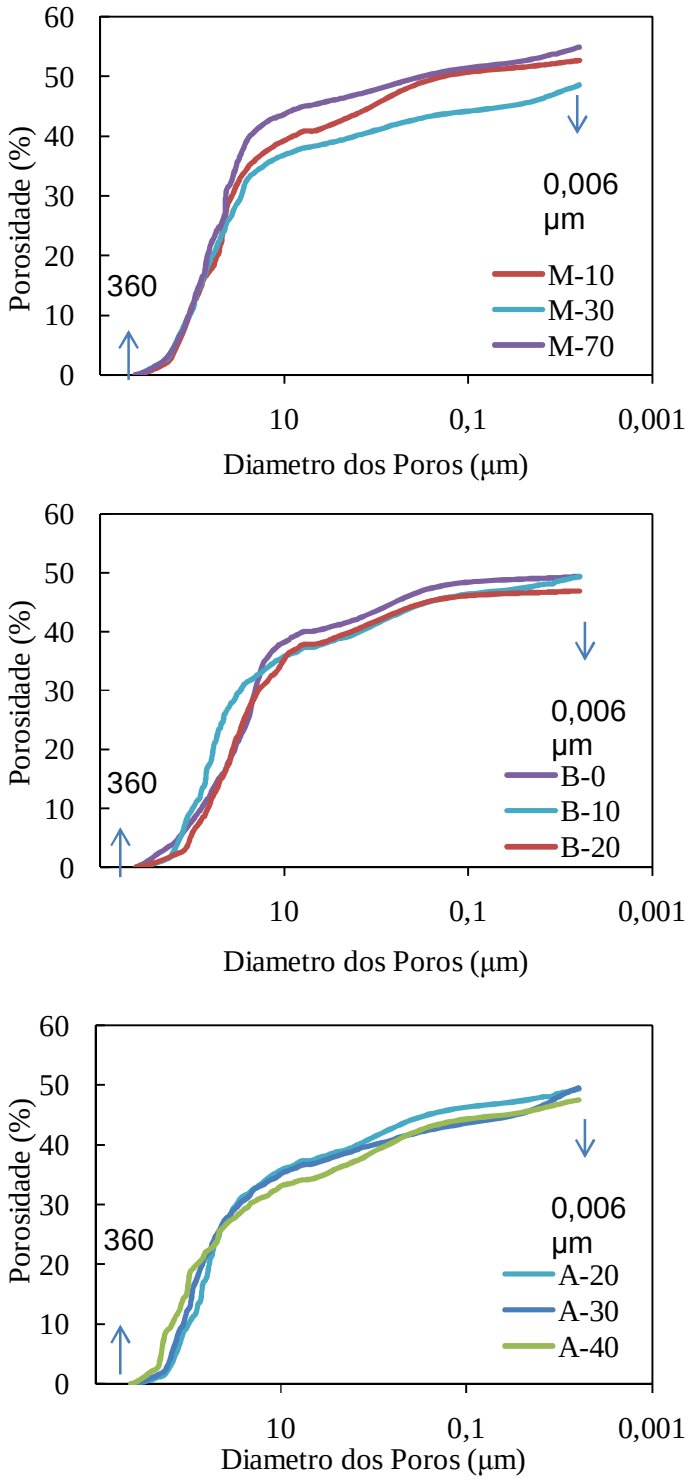



Figura A.1 - Relação entre a porosidade e a distribuição do tamanho de poros dos coques individuais avaliada através da análise de porosimetria de mercúrio.