MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas,
Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

UTILIZAÇÃO DE CARVÕES DA JAZIDA DE CHICO-LOMÃ PARA A PRODUÇÃO DE COQUE

Eduardo Osório

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
1997

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas,
Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

UTILIZAÇÃO DE CARVÕES DA JAZIDA DE CHICO-LOMÃ PARA A PRODUÇÃO DE COQUE

Eduardo Osório
Doutor em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia 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 Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
1997

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Carlos D'Abreu - PUC-RJ
Prof. Dr. José Deodoro T. Capocchi - USP
Prof. Dr. Nestor Cezar Heck- PPGEM-UFRGS

Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho à Rô e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Antônio C. F. Vilela pela orientação recebida.

À COSIPA pela execução dos ensaios, em especial ao Eng. Luis Renato B. Lia pelo apoio recebido.

Aos órgãos CNPq, RHAE, PADCT, FAPERGS pelo suporte financeiro ao projeto.

À CPRM pela cedência das amostras e informações concedidas.

Ao Prof. John W. Patrick do Carbon Research Group - Loughborough University, Inglaterra, pela oportunidade de realização dos testes de caracterização dos coques.

À CIENTEC pelas análises petrográficas dos coques.

À Profª Ruth Kiminami da UFSCAR pelas análises em porosímetro de mercúrio.

Ao Laboratório de Cerâmica do PPGEM, coordenado pelo Prof. Carlos Bergmann, pelas análises em picnômetro de He.

Aos colegas do LASID, aos bolsistas e ex-bolsistas de Iniciação Científica, em especial à mestranda Morgana de Avila Ribas pelo auxílio recebido.

A Luiza e Norberto Ghiggi pelo apoio recebido durante a minha permanência em Santos.

A todos que, de alguma forma, colaboraram na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS VIII
LISTA DE TABELAS XI
LISTA DE SÍMBOLOS XIII
RESUMO XIV
ABSTRACT XV

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1 CARVÃO 3
2.1.1 Gênese e carbonificação 3
2.1.2 Caracterização de carvões para a coqueificação 5
2.1.3 Classificações de carvões 7
2.1.4 Carvões do estado do Rio Grande do Sul: Jazida de Chico-Lomã 9
2.2 COQUEIFICAÇÃO 14
2.2.1 Mistura de carvões 14
2.2.2 Processo industrial de coqueificação 18
2.3 COQUE 21
2.3.1 Funções e Comportamento do coque no alto-forno 21
2.3.2 Comportamento do coque no alto-forno 23
2.3.3 Aspectos da estrutura do coque 29
3 MATERIAIS E MÉTODOS 35
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS 35
3.2 METODOLOGIA 35
3.2.1 Caracterização de carvões 37
3.2.2 Composição das misturas de carvões 38
3.2.3 Caracterização das misturas 41
3.2.4 Coqueificação 41
3.2.5 Avaliação das propriedades dos coques 44
3.2.6 Avaliação da estrutura dos coques 51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 58
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES CL_2 E CL_6 58
4.2 ENSAIOS DE SUBSTITUIÇÃO 64
4.2.1 Caracterização das misturas de carvões 64
4.2.2 Avaliação dos coques produzidos 69
4.3 ENSAIOS DE ADIÇÃO 78
4.3.1 Caracterização das misturas de carvões 78

4.3.2 Avaliação dos coques produzidos 81
4.3.3 Propriedades dos coques 92
4.3.4 Considerações finais 108
5 CONCLUSÕES 112
SUGESTÕES PARA ESTUDOS COMPLEMENTARES 114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 115
ANEXO 123

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Normas internacionais de classificação de carvões e parâmetros indicadores de"rank"[8] 8

FIGURA 2 - Localização das jazidas de carvões do estado do Rio Grande do Sul[3] 10

FIGURA 3 - Curvas de lavabilidade de amostras de carvões da 2ª, 4ª e 6ª camadas da Jazida de Chico-Lomã[5] 12

FIGURA 4 - Causas da deterioração do coque no alto-forno[28] 25

FIGURA 5 - Resumo das principais atividades realizadas 36

FIGURA 6 - Desenho esquemático do plastômetro Gieseler 39

FIGURA 7 - Fotos do forno-piloto de coqueificação; vista da porta de trabalho(a) e vista da rampa e do vagão de descarga do coque (b) 42

FIGURA 8 - Perfil de aquecimento do centro da carga no forno-piloto 43

FIGURA 9 - Desenho esquemático do tambor do ensaio DI_{15}^{150} 47

FIGURA 10 - Desenho esquemático do teste de reatividade -CRI 48

FIGURA 11 - Desenho esquemático do tambor tipo I do ensaio CSR 49

FIGURA 12: Representação esquemática das condições de carregamento durante o teste de resistência à tração por compressão diametral 49

FIGURA 13 - Micrografias de texturas anisotrópicas de coques vistas em Microscópio Ótico de Luz Polarizada (500X); tipo mosaicos (a) e fibras (b) 54

FIGURA 14 - Micrografias de texturas de coques vistas em Microscópio Ótico de Luz Polarizada (500X); tipo isotrópica(a) e inerte (b) 55

FIGURA 15 - Micrografias da estrutura de coques vistas em Microscópio Ótico (200X); poros regulares (a) e interfaces com inertes (b, c) 56

FIGURA 16 - Fluxograma dos fatores de influência da matéria-prima nas propriedades do coque 57

FIGURA 17 - Tamanho médio bruto e estabilizado dos coques dos ensaios de substituição 70

FIGURA 18 - Resistência em tambor (DI_{15}^{150}) dos coques dos ensaios de substituição 72

FIGURA 19 - Resistência antes da reação (RAN) dos coques dos ensaios de substituição 73

FIGURA 20 - Reatividade (CRI) dos coques dos ensaios de substituição 74
FIGURA 21 - Resistência após a reação (CSR) dos coques dos ensaios de substituição 76
FIGURA 22 - Teor de inertes e poder refletor (Rm%) em função do log da fluidez dos ensaios de adição 81
FIGURA 23 - Densidade aparente, porosidade total e cavidade dos coques dos ensaios de adição 85
FIGURA 24 - Micrografias da estrutura de coques vistas em microscópio ótico (200X); textura inerte com microtrincas (a), interface nítida com inerte (b) e partículas de inertes absorvidas pela matriz (c) 88
FIGURA 25 - Micrografias de partículas inertes incorporadas à matriz anisotrópica vistas em microscópio ótico de luz polarizada (500X); inerte inserido na matriz (a) e inerte preenchendo uma cavidade (b) 89
FIGURA 26 - Micrografias de coques vistas em microscópio eletrônico de varredura; interface com componente trincado (a), interface difusa entre componentes granulares (b) e interface nítida entre diferentes componentes (c) 90
FIGURA 27 - Fotografias de pedaços de coques contendo macrofissuras 91
FIGURA 28 - Tamanho bruto e estabilizado dos coques dos ensaios de adição 92
FIGURA 29 - Resistência DI_{15}^{150} dos coques dos ensaios de adição 94
FIGURA 30 - Resistência antes da reação (RAN) dos coques dos ensaios de adição 97
FIGURA 31 - Reatividade (CRI) dos coques dos ensaios de adição 98
FIGURA 32 - Somatório das texturas isotrópica e inerte em função do CRI dos coques dos ensaios de adição 100
FIGURA 33 - Resistência após reação CSR dos coque dos ensaios de adição 101
FIGURA 34 - Curvas dos ensaios termogravimétricos de gaseificação de coques com CO_2; a)coque padrão e b) coque $15CL_2$ 102
FIGURA 35 - Micrografias da estrutura lamelar vistas pelo MEV; não reagida (a) e parcialmente reagidas (b) e (c) 105
FIGURA 36 - Micrografias da estrutura granular vistas pelo MEV; não reagida (a) e parcialmente reagidas (b) e (c) 106
FIGURA 37 - Micrografias da estrutura inerte vistas pelo MEV; não reagida (a) e parcialmente reagidas (b) e (c) 107

FIGURA 38 - CRI e DI_{15}^{150} em função do log da fluidez (MF) dos ensaios de adição 109

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Análises petrográficas e químicas de amostras de carvões da jazida de Chico-Lomã 11

TABELA 2 - Análise das cinzas e enxofre dos carvões de Chico-Lomã ROM e beneficiados[5] 13

TABELA 3 - Classificação utilizada no Brasil para microtexturas óticas de coques[41] 30

TABELA 4 - Composição das misturas dos ensaios de substituição 40

TABELA 5 - Composição das misturas dos ensaios de adição 41

TABELA 6 - Valores do desvio-padrão (s) e da repetibilidade (r) dos ensaios rotineiros de avaliação das propriedades dos coques produzidos no forno-piloto[69] 50

TABELA 7 - Distribuição granulométrica dos carvões CL_2 e CL_6 antes da moagem 58

TABELA 8 - Distribuição granulométrica dos carvões CL2 e CL6 utilizada nas misturas 59

TABELA 9 - Análise imediata (Czbs, MVbs, U) e de enxofre (S) dos carvões CL2 e CL6 59

TABELA 10 - Análise elementar (C, H, N e O) dos carvões CL2 e CL6 60

TABELA 11 - Análise química das cinzas dos carvões CL2 e CL6 60

TABELA 12 - Análise do grupo de macerais e poder refletor da vitrinita (Rm) dos carvões CL2 e CL6 61

TABELA 13 - Principais análises das propriedades dos carvões Withbank "soft" e Santa Catarina 64

TABELA 14 - Análise imediata e de enxofre total das misturas de carvões dos ensaios de substituição 65

TABELA 15 - Poder refletor (R_m) e componentes reativos e inertes das misturas dos ensaios de substituição 65

TABELA 16 - Análise das propriedades plásticas das misturas de carvões do ensaio de substituição 66

TABELA 17 - Análises das cinzas, matéria volátil e enxofre dos coques dos ensaios de substituição 69

TABELA 18 - Análise imediata e de enxofre das misturas com adição de CL_2 e CL_6 78
TABELA 19 - Poder Refletor médio (R_m) e componentes reativos das misturas com adição de CL_2 e CL_6 79
TABELA 20 - Análise das propriedades plásticas das mistura com adição de CL_2 e CL_6 80
TABELA 21 - Análise imediata (Cz, MV, U) e de enxofre dos coques dos ensaios de adição 82
TABELA 22 - Componentes da textura ótica (contados em MOLP) dos coques dos ensaios de adição 83
TABELA 23 - Resistência à tração dos coques com adição de CL 96

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

FSI - Free Swelling Index

MF - Máxima Fluidez

ddpm - divisão de dial por minuto

R_m - Poder Refletor médio

V - Vitrinita

E - Exinita

I - Inertinita

M - Minerais

Cz - Cinzas

MV - Matéria Volátil

U - Umidade

S_T - Enxofre total

Índice $_{bs}$ - Base seca

Índice $_{bsic}$ - Base seca isenta de cinzas

DI - Drum Index

CRI - Coke Reactivity Index

RAN - Resistência Antes da Reação

CSR - Coke Strength after Reaction

s - Desvio-padrão

r - Repetibilidade

X - Média da amostra

CV - Coeficiente de Variação

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a viabilidade técnica da utilização de carvões provenientes da Jazida de Chico-Lomã para a produção de coque de alto-forno.

Numa primeira etapa foi realizada uma ampla caracterização, sob o ponto de vista do processo de coqueificação, de amostras de carvões retiradas da 2ª e 6ª camadas dessa jazida (denominados CL_2 e CL_6). Foi verificado que esses carvões apresentavam fracas propriedades aglutinantes devido a seu baixo grau de carbonificação e alto teor de componentes inertes para a coqueificação.

Portanto, o aproveitamento dos carvões CL_2 e CL_6 para a produção de coque foi efetivado através da sua participação em mistura de carvões coqueificantes. Isso foi conduzido de duas formas, através de ensaios denominados de substituição e de adição. No primeiro caso foram substituídos determinados carvões da mistura-base de coqueificação enquanto no segundo, foram adicionadas quantidades crescentes dos carvões CL_2 e CL_6.

A fim de avaliar a influência desses carvões sobre a estrutura e as propriedades dos coques produzidos em um forno-piloto de carbonização, foram utilizados ensaios rotineiros da indústria siderúrgica e técnicas de caracterização da estrutura de materiais carbonosos.

A substituição de um carvão importado de propriedades similares, num teor de 10%, pelo CL_2, proporcionou uma significativa melhoria em todas as propriedades do coque.

Dos ensaios de resistência mecânica empregados, somente o ensaio de resistência em tambor detectou uma queda considerada significativa a partir de 10% de adição.

Foi verificado que a adição dos carvões de Chico-Lomã agiu no sentido de um aumento pronunciado da reatividade dos coques produzidos e, por conseqüência da diminuição da resistência após a reação do coque, a partir de 5% de adição. Isto foi atribuído ao ataque preferencial do CO_2 aos componentes isotrópicos e inertes do coque.

Um melhor aproveitamento do carvão de Chico-Lomã na composição do coque seria possível através da otimização da sua interação com a mistura-base.

ABSTRACT

The present work has as general target to evaluate the technical viability of the use of coals from Chico-Lomã Coalfield for the blast-furnace coke production.

In a first stage a wide characterisation of samples from two seams at the Chico-Lomã Coalfield (named CL_2 and CL_6) was carried out, under the point of view of the cokemaking process. It was verified that those coals presented weak caking properties due to its low rank degree and high inert components.

Therefore, the use of the CL_2 and CL_6 coals for the coke production was done through to its participation in blends of coking coals, in experiments named substitution and addition. In the first case certain coals of the blend was substituted for the CL coals, while in the second, increasing amounts of the CL coals were added in the original blend.

In this sense, a complete characterisation of the blends that included them was done. Afterwards, the cokes produced in a pilot-scale oven were evaluated and their properties were correlated to their structures.

The substitution of an imported coal of similar properties, in a content of 10%, for the CL_2, provided a significant improvement in all the properties of the coke.

The chemical composition of cokes with CL_2 and CL_6 addition wasn't substantially altered. From all tests of mechanical strength, only the DI_{15}^{150} presented a light fall, proportional to the amount of CL added to the coal blend. The addition of CL coals acted mainly in the sense of causing an accentuated increase in reactivity (CRI) and, as a consequence, a depletion in coke strength after reaction (CSR), due to changes in the coke texture.

It's possible to use significant amounts of the Chico-Lomã coals in coke production, since the coal blend is optimised in function of these coals.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A siderurgia brasileira consome, anualmente, mais de 10 milhões de toneladas de carvão metalúrgico para a produção de coque, perfazendo um custo de importação de aproximadamente US$ 600 milhões[1]. Com a desobrigatoriedade de utilização do carvão nacional de Santa Catarina, o coque no Brasil tem sido produzido apenas com carvões importados.

O emprego do alto-forno como principal equipamento da redução do minério de ferro, para a produção de aço, ainda está garantido por mais algumas décadas. Por outro lado, a disponibilidade no mercado internacional, de carvões considerados de primeira linha para a produção de coque, está diminuindo gradativamente, pois, atualmente, só 5% das reservas mundiais pertencem a esse tipo de carvão. Ao contrário, 85% das reservas de carvões não são apropriadas para a coqueificação, sendo os 10% restantes de carvões alto-voláteis de fracas propriedades coqueificantes[2]. Em vista disso, há uma tendência mundial de utilização dos carvões considerados menos nobres, nas misturas para a coqueificação, o que, entretanto, confere alterações nas propriedades químicas e físicas do coques produzidos. Para que a qualidade dos coques seja mantida nos níveis requeridos para o alto-forno, são necessários, portanto, estudos, tanto na otimização do processo de coqueificação, quanto das relações entre estrutura e propriedades dos coques.

Na região Nordeste do estado do Rio Grande do Sul, na década de 80, foram descobertas jazidas de carvões com reservas totais identificadas de quase 8 bilhões de toneladas, representando 25% das reservas totais do Brasil[3].Através de amostragem por testemunhos de sondagem, em vários pontos dessas jazidas, foi verificado que esses carvões apresentavam um grau de carbonificação superior ao das demais jazidas do estado[4].

A fim de obter mais subsídios para a utilização desses carvões na siderurgia, a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM - abriu um poço numa dessas jazidas; a de Chico-Lomã, e enviou amostras para uma caracterização preliminar e beneficiamento gravimétrico em centros de pesquisa[5]. Uma certa quantidade desse carvão foi acondicionada e reservada para posterior utilização.

Apesar de ainda não haver perspectivas concretas de exploração dessa jazida, é necessário que se conheça previamente o potencial técnico de utilização desses carvões na siderurgia brasileira. Com esse intuito, as referidas amostras foram cedidas para este estudo

realizado no Laboratório de Siderurgia do PPGEM/UFRGS com o apoio da Companhia Siderúrgica Paulista - COSIPA.

O carvão é uma rocha extremamente heterogênea, devido à grande variedade das associações possíveis de seus constituintes orgânicos, numa larga faixa de grau de carbonificação, além das diferentes composições da sua matéria mineral. Com relação aos carvões de baixo grau de carbonificação, como é o caso dos carvões brasileiros, essa variedade é ainda maior, fazendo com que ele possa ser considerado praticamente como um material único com propriedades bem particulares[6]. Portanto, é nesse sentido que se destaca a relevância deste estudo, na medida em que a presença do carvão de Chico-Lomã em misturas deve proporcionar modificações específicas na estrutura dos coques produzidos, que por sua vez, influenciará, de uma forma mais ou até menos acentuada suas propriedades.

Este estudo tem por objetivo geral avaliar a viabilidade técnica da utilização de carvões provenientes da jazida de Chico-Lomã, em misturas de carvões coqueificantes, para produção de coque metalúrgico.

Como objetivos específicos, podem ser citados os seguintes itens:

- Realizar uma ampla caracterização, sob o ponto de vista do processo de coqueificação, de carvões da jazida de Chico-Lomã;

- Avaliar a influência na qualidade dos coques, causada pela introdução de carvões de Chico-Lomã nas misturas de carvões normalmente utilizadas na siderurgia brasileira, através de ensaios rotineiros empregados na indústria siderúrgica brasileira;

- Verificar em quais aspectos da estrutura do coque, a introdução de carvões da jazida de Chico-Lomã vai preponderantemente se manifestar, e como isso irá se refletir nas propriedades dos coques produzidos;

- Estabelecer os limites e as melhores condições de emprego de carvões de Chico-Lomã em misturas coqueificantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão da literatura foi dividida em três tópicos principais. Inicialmente, foram citadas algumas características importantes dos carvões para a coqueificação. Em seguida, alguns aspectos relevantes do processo e da transformação das misturas de carvões em coque. Finalmente, foram abordadas as características e propriedades necessárias para um bom desempenho do coque no alto-forno e os principais ensaios utilizados para essa avaliação. Cabe salientar que esta revisão não tem por objetivo esgotar os assuntos abordados, mas, sim, situar o leitor no contexto deste trabalho.

2.1 CARVÃO

O carvão é uma rocha sedimentar combustível que pode ser encontrada em diferentes estados de conservação. Foi formado a partir de vegetais superiores, que, tendo sido soterrados e compactados originalmente em bacias pouco profundas, sofreram transformações físico-químicas devido à ação de microorganismos e agentes geológicos[7].

2.1.1 Gênese e carbonificação

Os processos que convertem a matéria orgânica em combustíveis, através de distintos e consecutivos estágios, são chamados carbonificação. O primeiro processo de transformação físico-química do material húmico em turfa é chamado de carbonificação bioquímica. Carbonificação geoquímica é um subseqüente estágio onde as modificações físico-químicas da turfa acontecem coordenadas pelos processos geológicos, tais como temperatura (gradiente geotérmico), tempo de soterramento e pressão regional[8]. Normalmente, substâncias inorgânicas, depositadas em algum estágio da carbonificação, também estão associadas à matéria orgânica do carvão, entretanto, não participam das citadas transformações.

À medida em que a turfa vai sendo soterrada, sua constituição físico-química vai mudando. O teor de carbono vai progressivamente aumentando, enquanto os voláteis (H_2O, CO, H_2, CH_4 ,...) vão diminuindo. Desta maneira, a matéria orgânica vai passando pelos distintos estágios de carbonificação ou "rank". A série evolutiva da matéria orgânica pode ser dividida em quatro partes: turfa, linhito, hulha e antracito. A turfa e o linhito são considerados

sedimentos, enquanto a hulha e o antracito são considerados rochas. Porém, somente a hulha é chamada de carvão. Quanto mais próximo do antracito estiver o carvão, maior será o seu "rank".

O carvão não é uma substância homogênea, pois é formado de vários constituintes chamados macerais, os quais variam muito na sua composição química e propriedades físicas. Além da matéria orgânica, o carvão também é constituído por matéria mineral, que pode estar associada de diferentes maneiras e em vários teores à matéria carbonosa. A estrutura heterogênea do carvão é perceptível a olho nu, mas somente o microscópio revela os detalhes dos constituintes do carvão, descritos tanto pela sua forma quanto pela origem.

Os macerais são classificados em três grupos: vitrinita, exinita (ou liptinita) e inertinita. Cada grupo inclui uma série de macerais que podem ser agrupados devido à origem similar (exinita) ou pelo modo de conservação (vitrinita e inertinita). Os macerais do grupo da exinita são originados principalmente de algas, resinas e esporos de plantas e, por isso, são quimicamente ricos em hidrogênio. Ela desaparece no aquecimento como matéria volátil, deixando pouco resíduo. Tanto a vitrinita quanto a inertinita provêm do tecido lenhoso das plantas. Entretanto, os macerais do grupo da inertinita, que possuem alto teor de carbono fixo, são originados de material oxidado e por isso não se modificam oticamente após a carbonização. A vitrinita apresenta composição química intermediária entre os demais macerais. Constituído de tecido lenhoso preservado de oxidação, é o maceral mais abundante nos carvões. Dentro de uma determinada faixa de grau de carbonificação, as vitrinitas amolecem sob aquecimento, formando uma estrutura carbonosa oticamente anisotrópica[9].

Nos macerais dos carvões há um ilimitado número de constituintes orgânicos que diferem no carvão e entre os carvões, pois são originados de diferentes matérias vegetais. A variedade da composição maceral é bem maior em carvões de baixo grau de carbonificação do que nos de alto "rank".

Com o aumento do "rank", os macerais variam sua composição química, física e propriedades plásticas. O "rank", ou grau de carbonificação, está relacionado e pode ser avaliado através de parâmetros químicos (carbono, hidrogênio, umidade, matéria volátil, poder calorífico) e físicos (poder refletor da vitrinita). À medida que as propriedades químicas e físicas variam diferentemente para cada estágio individual de carbonificação, certos indicadores de "rank" são mais apropriados que outros. Portanto a indicação do "rank" é muito importante para a avaliação das possibilidades de utilização de carvão num determinado processo tecnológico[10].

2.1.2 Caracterização de carvões para a coqueificação

Para o processo de coqueificação, como será visto mais adiante, é necessário que o carvão possua propriedades coqueificantes, isto é, quando aquecido em ausência de ar ele deve amolecer, inchar, aglomerar e, finalmente, ressolidificar num sólido poroso e rico em carbono chamado coque. Os carvões que formam coque são denominados carvões coqueificantes. Carvões que passam por esses estágios, mas não formam um produto sólido resistente são classificados como aglutinantes. Portanto, pode-se afirmar que todos os carvões coqueificantes são aglutinantes, mas nem todos os carvões aglutinantes são coqueificantes.

O coque, para sua utilização na redução de minério de ferro via alto-forno, deve ter determinadas características físicas e químicas que são provenientes do carvão de origem. Em vista disso, a avaliação de um carvão coqueificante é constituída de ensaios analíticos de caracterização física, química e de testes de laboratório que tentam simular condições da prática industrial, baseados no processo de fabricação do coque ou nas características exigidas para seu emprego no alto-forno[11].

Caracterização química do carvão

A qualidade química do coque tem relação direta com a qualidade dos carvões utilizados. As principais análises para definir a composição química do carvão são análise imediata, análise elementar, análise do enxofre e suas formas e análise dos componentes das cinzas.

A análise imediata é um método simples e rápido para a determinação da distribuição dos produtos obtidos em aquecimento de uma amostra de carvão, em termos de teor de matéria volátil (MV), cinzas (Cz), umidade (U) e carbono fixo (C_{fix}) por diferença[10]. A análise elementar indica a composição química do carvão em termos de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), numa base isenta de umidade e cinzas. Há uma correlação direta entre o conteúdo de oxigênio e a qualidade do coque produzido. Carvões com alto teor de oxigênio produzem coques relativamente fracos.

Praticamente todo o enxofre contido no ferro-gusa e no aço é proveniente do carvão. Dependendo da forma em que o enxofre estiver presente no carvão, ele é transferido ao coque. Este elemento é muito prejudicial à operação do alto-forno, devido ao aumento do volume de escória necessário para a dessulfuração do ferro-gusa, do consumo de coque, dos custos operacionais, além da queda de produtividade.

Os componentes das cinzas do carvão são geralmente analisados sob a forma de óxidos. Os álcalis (Na_2O e K_2O) podem ocasionar muitos prejuízos ao alto-forno e ao coke-rate do processo; portanto, seus teores devem ser minimizados. Além disso, alguns elementos das cinzas (Fe_2O_3, CaO e MgO) podem agir como catalisadores da reação de gaseificação do coque com o CO_2.

Caracterização petrográfica

Para que um carvão apresente propriedades coqueificantes, ele deve possuir uma adequada composição de macerais e situar-se numa determinada faixa de grau de carbonificação. O parâmetro mais utilizado para esse último, é o poder refletor da vitrinita, pois apresenta uma variação quase linear em função do "rank" do principal maceral do carvão. A composição dos macerais é feita por contagem em constituintes, chamados microlitotipos, que compõem os grupos de macerais. A caracterização petrográfica é realizada em microscópio ótico de luz branca refletida específico para carvões[8].

Todos os componentes liberam matéria volátil durante o aquecimento, mas somente os macerais como a exinita (E), as vitrinitas (V) com poder refletor ($\%R_m$) entre, aproximadamente, 0,7-1,7% e parte das semi-fusinitas (SF), também amolecem durante o aquecimento. Esses são classificados como componentes reativos. Componentes que não amolecem, como vitrinita fora da faixa mencionada, algumas semi-fusinitas e toda a inertinita (I) são classificadas como inertes. A relação reativos/inertes de um carvão é um importante parâmetro na coqueificação, pois os componentes reativos agem como material ligante para aglutinar as partículas inertes.

Com os dados obtidos da caracterização petrográfica, isto é, medição do poder refletor da vitrinita e contagem dos grupos de macerais, é possível fazer uma previsão grosseira das propriedades do coque obtido com o carvão. O poder refletor é também muito utilizado em sistemas de classificação de carvões.

Propriedades plásticas

Para que um carvão seja coqueificável é necessário que, quando aquecido em ausência de ar, num intervalo entre 300 e 500°C, ele passe por um transiente estado plástico. A fim de prever o comportamento plástico dos carvões e obter parâmetros que permitam sua classificação, vários testes em escala de laboratório foram desenvolvidos. Os ensaios mais utilizados atualmente na área industrial e de pesquisa são os seguintes[10, 11]:

- Índice de inchamento (FSI): avalia-se o poder aglutinante do carvão através do seu inchamento livre.

- Teste do dilatômetro Audibert-Arnu: avalia-se o poder coqueificante do carvão através da porcentagem de contração e dilatação na forma compactada.

- Teste do plastômetro de Gieseler: mede-se a fluidez do carvão dada em divisão do dial por minuto (ddpm).

2.1.3 Classificações de carvões

A grande variedade de carvões conhecidos no mundo faz com que, para propósitos geológicos e de utilização industrial, eles devam ser identificados de acordo com alguma escala sistemática ou "rank". Muitos países produtores de carvão têm sua própria classificação, embora em nível internacional exista a classificação da ISO. A maioria delas é baseada em análises indicadoras de "rank" e propriedades aglutinantes dos carvões. Os carvões oriundos de um determinado país, em geral, se adaptam com maior precisão à classificação local. Existem, entretanto, carvões com características geológicas particulares, cuja classificação não se adapta às classificações existentes, como é o caso dos carvões brasileiros. Comercialmente, a classificação americana da ASTM tem grande penetração internacional. A Figura 1 apresenta de forma esquemática, a classificação alemã (norma DIN) e a americana (norma ASTM). Nesse esquema também estão apresentados os estágios de carbonificação da matéria vegetal e a faixa de aplicabilidade dos parâmetros químicos e petrográficos indicadores de "rank"[8].

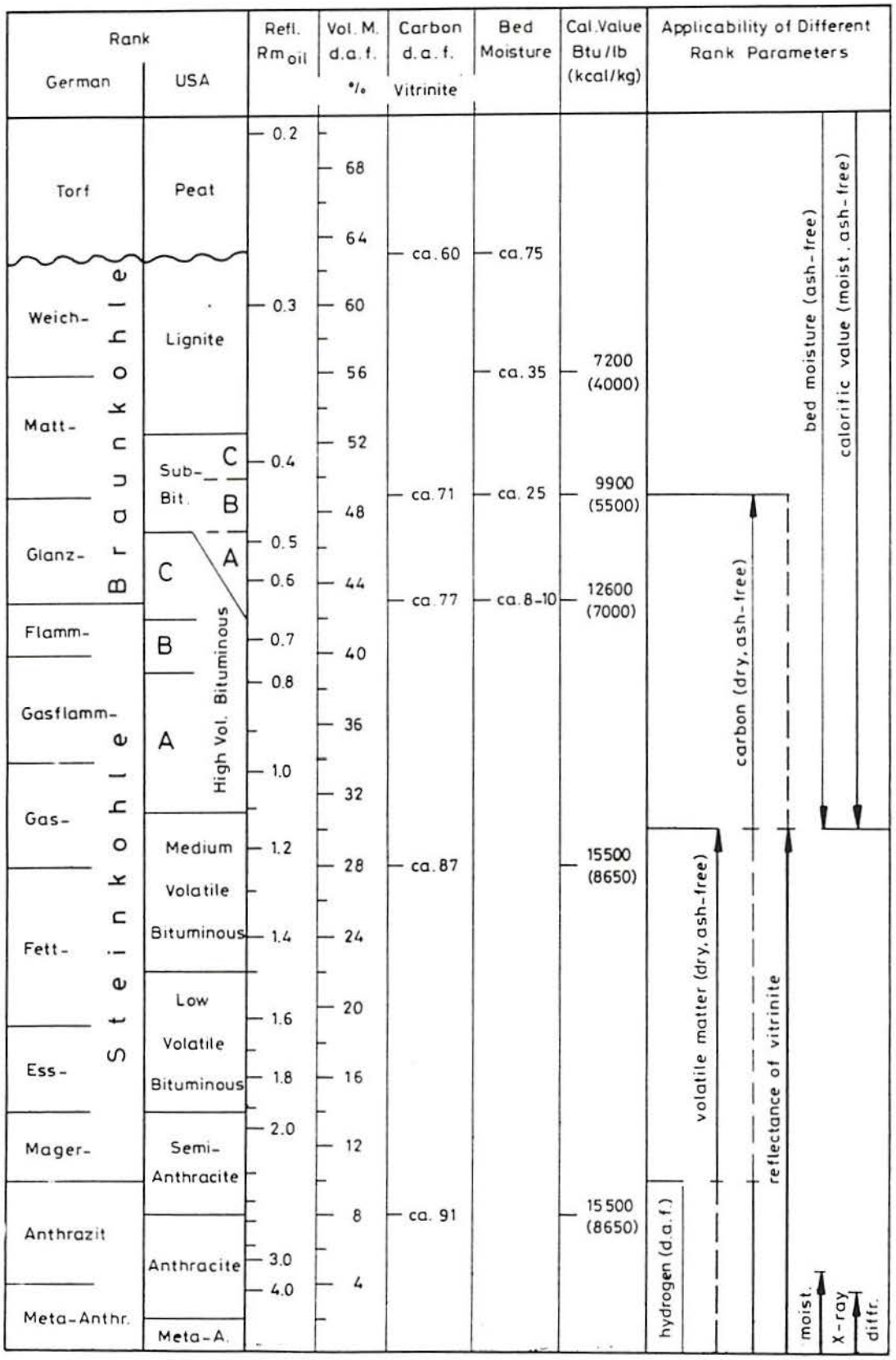


FIGURA 1 - Normas internacionais de classificação de carvões e parâmetros indicadores de rank[8]

2.1.4 Carvões do estado do Rio Grande do Sul: Jazida de Chico-Lomã

As jazidas de carvões do estado do Rio Grande do Sul possuem reservas de mais de 28 bilhões de toneladas de carvão "in situ", correspondendo a aproximadamente 87% das reservas brasileiras de carvão mineral. A Figura 2 mostra a localização das principais jazidas num contexto continental e regional[3].

As jazidas localizadas próximas ao litoral, Santa Terezinha e Morungava/Chico-Lomã, foram as últimas a serem descobertas (década de 80). Com uma reserva total de mais de 7 bilhões de toneladas representam, juntas, mais de um quarto das reservas totais do estado. Considerando a totalidade de recursos identificados de 3.084 x 10^6 t da jazida de Chico-Lomã, 187 x 10^6 t estão computadas como reservas medidas, 359 x 10^6 t como reservas indicadas e 935 x 10^6 como reservas inferidas. O restante de 1602 x 10^6t é classificado como recursos potenciais, que são aqueles recursos quantificados com base em presunções sobre o comportamento do jazimento.

De uma maneira geral (ver Figura 2), pode-se afirmar que, ao longo das jazidas, há um aumento da evolução da matéria carbonosa dos carvões ("rank") na direção Oeste para Leste[4]. O carvão de Candiota possui um poder refletor de 0,40%, enquanto o de Santa Terezinha apresenta camadas com R_m= 0,88%. Essa mesma tendência ocorre com o aumento da profundidade das jazidas, pois em Candiota a mineração é a céu-aberto e o carvão de Santa Terezinha está a quase 600 m de profundidade. No caso de Chico-Lomã, essas variações ocorrem também ao longo da própria jazida. A parte mais a Oeste e menos profunda, chamada de Morungava, apresenta poder refletor variando entre 0,52 e 0,62%, enquanto a parte mais a Leste possui 0,10 pontos percentuais maior e profundidades de cerca de 300 m.

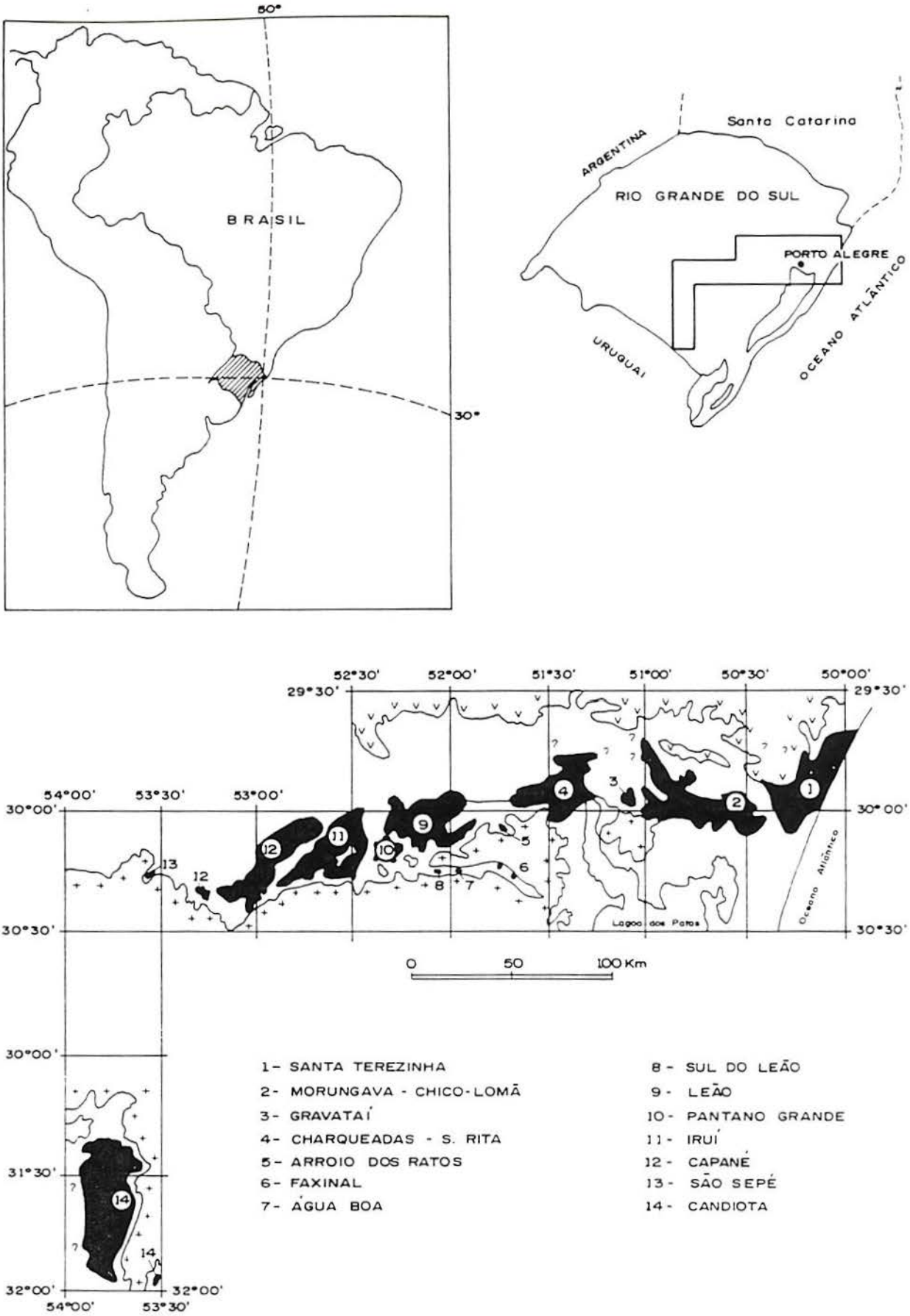


FIGURA 2 - Localização das jazidas de carvões do estado do Rio Grande do Sul[3]

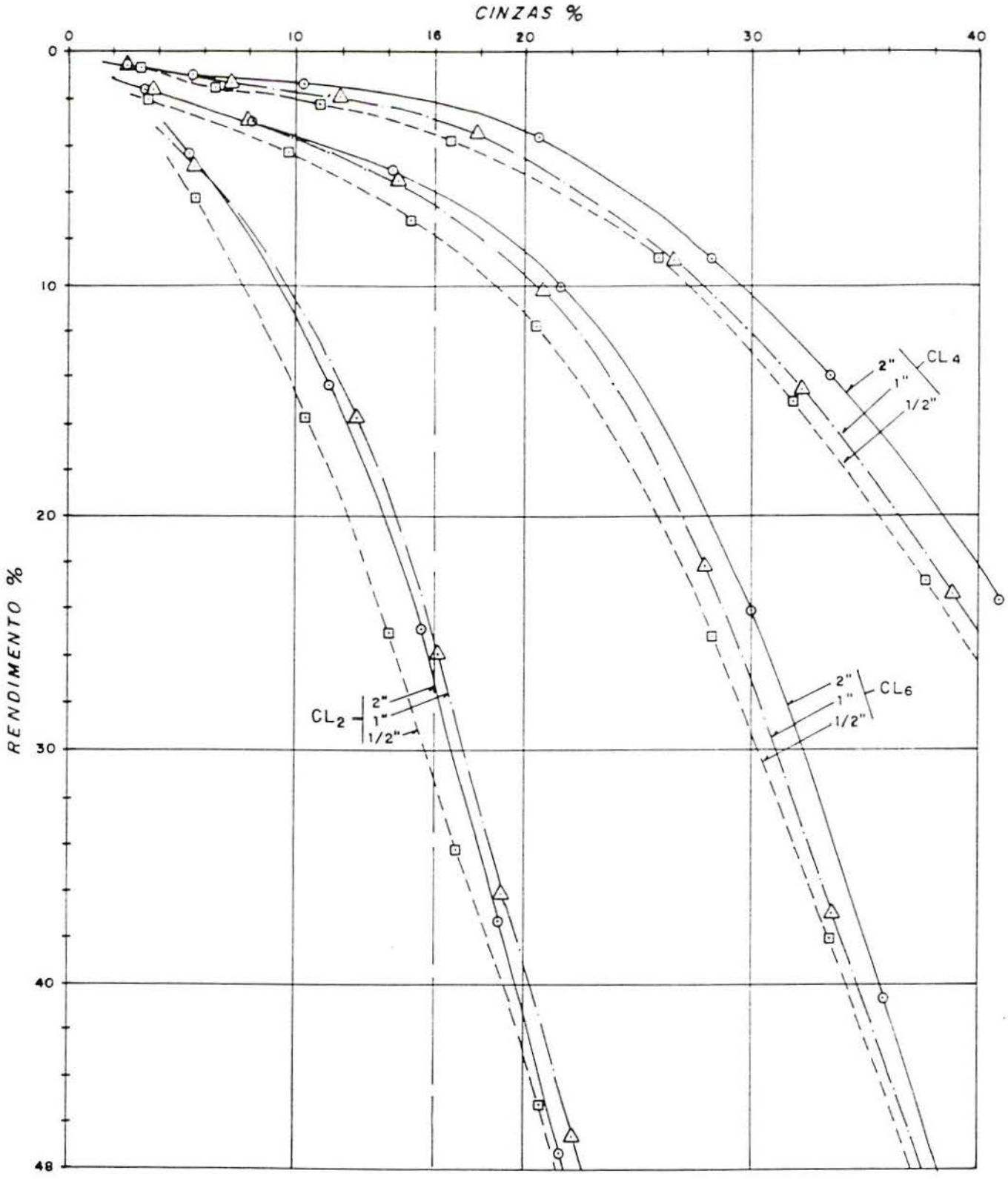
A Tabela 1 mostra algumas análises petrográficas de amostras obtidas por furos de sondagem.

TABELA 1- Análises petrográficas e químicas de amostras de carvões da jazida de Chico-Lomã

Carvão	R_m %	V (%)	E (%)	I (%)	M %)	C_Z (%)	MV(%)	U (%)
CL_4 [5]	0,70	48,5	17,7	25,2	8,6	14,2	34,7	
CL_6	0,68	50,6	18,2	23,2	8,0	13,5	34,3	
CL_2 [12]	0,61	43	12	20	25	4,9	42,5	1,8
CL_4	0,69	27	10	26	37	7,5	37,5	1,7
CL_6	0,67	36	3	18	43	21,5	45,3	1,5
M_1 [13]	0,62	34	12	22	32			
M_2	0,62	42	13	23	22			
M_6	0,52	33	3	43	21			
CL_2 [5]	0,63	38	10	14	28			
CL_4	0,62	35	14	24	27			
CL_6	0,66	39	13	26	26			

Observa-se nessa tabela a grande diferença de poder refletor entre os diferentes pontos de sondagem e também entre as camadas de carvões. Diferenças tão acentuadas não são comuns e segundo Carreta da Silva[12], podem ser devidas às impregnações das vitrinitas com material lipídico. A composição dos macerais também variara em função das camadas. Essas diferenças, segundo Nahuys[13], podem ser interpretadas como variações das fácies que alteram a composição maceral. Em particular, as variações da exinita e inertinita dos carvões beneficiados estariam associadas ao próprio processo de beneficiamento, que eliminaria os microlitotipos, como algas e inertodetrinita, mais ligados à matéria mineral.

Amostras das camadas 2, 4 e 6, retiradas de um poço aberto pela CPRM, consideradas com espessuras economicamente viáveis para exploração, foram submetidas a um estudo de lavabilidade na Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC. As curvas de rendimento dessas amostras de carvões se encontram na Figura 3[5].



Faixa granulométrica nominal	Símbolo	
2" X 28mesh	—○—	50,8 X 0,59 mm
1" X 28mesh	—·△—·	25,4 X 0,59 mm
1/2" X 28mesh	– –□– –	12,7 X 0,59 mm

FIGURA 3- Curvas de lavabilidade de amostras de carvões da 2ª, 4ª e 6ª camadas da Jazida de Chico-Lomã[5]

Pode-se observar que o carvão da camada 2 (CL_2) apresentou a melhor lavabilidade. Para um teor de 12% de cinzas, por exemplo, este carvão obteve um rendimento de 18%, enquanto o CL_6 obteve somente 5%. O carvão CL_4, devido a problemas geológicos no local do poço, apresentou um rendimento muito baixo. Para fins de comparação, ensaios de lavabilidade do carvão de Santa Catarina, em escala de laboratório, mostraram um rendimento de 9% para obtenção de 13% de cinzas[14].

Por apresentarem elevados teores de matéria mineral e enxofre para uso na coqueificação, as amostras ROM (run of mine) sofreram um beneficiamento gravimétrico tipo afunda-flutua em meio líquido de densidade de 1,40 g/cm3 a fim de baixar os teores desses elementos. A tabela 2 mostra esses valores das cinzas em base seca (Cz_{bs}) e enxofre total (S_T) antes e após o beneficiamento. O enxofre dos carvões ROM foi analisado no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM.

TABELA 2 - Análise das cinzas e enxofre dos carvões de Chico-Lomã ROM e beneficiados[5]

	Cz_{bs}	S_T
CL_2 ROM	51,9	2,52
CL_2 benefic.	12,7	0,59
CL_6 ROM	57,6	1,82
CL_6 benefic.	11,0	1,12

Os carvões sul-brasileiros, em geral, se caracterizam por apresentarem um elevado teor de matéria-mineral (entre 40 - 60%), condicionado pelo ambiente de deposição da matéria orgânica. Além disso, a matéria mineral está intimamente ligada à matéria carbonosa, o que dificulta o beneficiamento desses carvões.

O alto teor de matéria mineral dos carvões sul-brasileiros torna difícil a classificação desses carvões por parâmetros químicos convencionais, sendo preferível a utilização do poder refletor da vitrinita. Correia da Silva[12] observou em amostras do carvão de Chico-Lomã, vitrinitas impregnadas com material lipídico, o que rebaixa o seu poder refletor. Por isso, estes carvões seriam classificados como sub-betuminoso A, pelo poder refletor, ou como

Betuminoso alto volátil C, pela matéria volátil ou finalmente como Betuminoso alto-volátil A, pela umidade.

2.2 COQUEIFICAÇÃO

Basicamente, o processo de coqueificação consiste num aquecimento até, aproximadamente, 1100°C, em ausência de ar, de carvões coqueificantes. Essa decomposição térmica origina produtos voláteis e um resíduo sólido carbonoso chamado coque[15].

2.2.1 Mistura de carvões

São denominados carvões coqueificáveis aqueles que produzem um coque com características de qualidade, exigidas no alto-forno. Para tal, devem ter determinadas propriedades físicas, químicas e plásticas. Devido à escassez de um só tipo de carvão que atenda a essas exigências de qualidade crescente, é usual utilizar, na maior parte do mundo, inclusive no Brasil, uma mistura de vários tipos de carvões cujo somatório de suas propriedades possibilita produzir um coque adequado[16].

A crescente escassez de bons carvões coqueificáveis, conjugada com a atratividade econômica de carvões com pouca ou nenhuma características plásticas, além da conveniência estratégica da utilização de várias fontes, obrigou os produtores de coque a uma maior diversificação das misturas.

A siderurgia brasileira costuma utilizar em suas misturas de sete a dez carvões diferentes. Podem ser empregados numa mistura carvões chamados baixo, médio e alto voláteis, além de carvões denominados "softs" e aditivos de coqueificação[17].

A seguir, serão apresentadas as principais características dos elementos participantes das misturas:

-Carvão baixo volátil (BV): apresenta matéria volátil em base seca isenta de cinzas (MV_{bsic}) entre 14 e 22%. Esses carvões são os principais responsáveis pelo aumento de pressão dentro das câmaras de coqueificação, podendo causar danos aos refratários. Por outro lado, esses carvões proporcionam um aumento da resistência mecânica do coque. Por isso, são utilizados até 24% deste carvão na mistura.

-Carvão médio volátil (MV): MV_{bsic} = 22-31%. São os carvões mais requisitados na mistura, pois apresentam geralmente as melhores propriedades plásticas para a coqueificação. Eles possuem uma ampla faixa plástica, o que proporciona boa sobreposição de intervalos de temperatura durante a fluidez dos componentes da mistura.

-Carvão alto volátil (AV): MV_{bsic} = 31-40%. São os carvões de baixo "rank", muito comuns no hemisfério Sul; dependendo do teor de voláteis, podem ter menor custo.

-Carvão "soft": Devido à elevação dos custos dos carvões coqueificáveis, estão sendo utilizados carvões cujas características não são as ideais para a coqueificação. O termo "soft" é empregado para carvões de menor custo que apresentam pelo menos uma propriedade fora das especificações normais para o processo, tais como o teor de cinza, ou enxofre, ou fracas propriedades coqueificantes.

-Aditivos inertes: São materiais carbonosos de baixo teor de voláteis, que agem como elementos antifissurantes, isto é, diminuem a contração média do semi-coque e conseqüentemente, a formação de fissuras no coque. Essa diminuição das fissuras proporciona um aumento do tamanho e na resistência do coque. Para isso, as partículas inertes devem apresentar uma granulometria muito fina(<0,5 mm), a fim de não causar problemas de trincas e de aglutinação das partículas no coque. Pode-se citar como exemplos antracitos, coque de petróleo e moinha de coque. Em geral, são utilizados em teores inferiores a 10%[15].

-Aditivos reativos: São substâncias carbonosas que agem nas propriedades plásticas da mistura, aumentando sua fluidez. Por isso são utilizados em misturas que apresentam uma baixa fluidez, proporcionando ao coque uma aglomeração melhor das partículas. Em geral são empregados para isso piches e alcatrões, provenientes do petróleo e do próprio carvão.

Para ser mantida a qualidade de coque constante, principalmente quando diversos tipos de carvões são utilizados, é importante que a mistura esteja homogeneizada, numa determinada granulometria e umidade[18]. Tanto a granulometria quanto a umidade exercem grande influência sobre a densidade da mistura. No processo de coqueificação, de uma maneira geral, as propriedades do coque melhoram com o aumento da densidade da mistura de carvões. Além disso, a granulometria possui uma grande influência sobre as propriedades plásticas do carvão[11].

Todos os carvões que compõem a mistura devem ser britados separadamente, com menor ou maior intensidade, de acordo com a sua dureza[16]. No Brasil, as siderúrgicas costumam empregar uma granulometria na qual 80% da mistura seja menor do que 3 mm. A

quantidade de finos, menor do que 0,5 mm, não deve ultrapassar 30%. A umidade total da mistura é mantida em cerca de 7%. Após a britagem, os carvões são ensilados individualmente, dosados e homogeneizados a fim de comporem a mistura[17].

Métodos de formulação de mistura e de previsão da qualidade do coque

A necessidade de garantir uma boa qualidade do coque, independente da variação dos carvões empregados, tornou imprescindível a utilização de modelos para a otimização de misturas. Esses métodos têm por meta prever a qualidade do coque para o alto-forno, a partir de misturas de carvões, sem a necessidade da realização de ensaios de coqueificação em fornos testes de menor escala, proporcionando assim, que informações do comportamento de misturas coqueificantes sejam processadas mais rapidamente e a um menor custo[10,11,19].

Em vários países, onde a coqueificação é praticada, existem muitas maneiras para auxiliar na formulação de misturas. Em muitos casos, o procedimento é essencialmente tentar identificar misturas de carvões com propriedades similares àquelas de um ótimo carvão coqueificável. Tais carvões têm limitadas combinações de conteúdo de matéria volátil e propriedades coqueificantes (fluidez, dilatação) e muitas dessas combinações têm sido usadas como diretrizes para formulação das misturas. Bons carvões também parecem possuir uma ótima relação de componentes inertes não coqueificantes e reativos de adequada fluidez que agem como ligantes para os inertes. Esses métodos foram progressivamente substituídos por expressões matemáticas usadas em modelos de previsão da qualidade do coque [20].

Coque de alta qualidade tem alta resistência, cinza e enxofre baixos. Estes últimos valores podem ser precisamente previstos a partir das análises dos carvões. Por isso, a maior atenção tem sido dada na predição da resistência do coque[21]. Em geral, os modelos são baseados na análise petrográfica e em alguma propriedade plástica, que são correlacionadas com a resistência do coque, medida através de ensaios de tambor. Entretanto, verificou-se que não há um modelo que tenha abrangência geral de previsão da qualidade do coque. Existem, sim alguns que melhor se adaptam a determinadas condições, quanto a matéria-prima e controle de processo. Isso se deve à extrema complexidade do carvão como um composto químico e da coqueificação como um processo.

Alguns pesquisadores[22] acham que, em alguns casos, a petrografia não é válida para estabelecer relações de carvões para a coqueificação, pois existem carvões que petrograficamente são totalmente diferentes, mas quando coqueificados produzem coques similares e vice-versa. Alguns métodos não se adaptam bem para carvões com vitrinitas

oxidadas, pseudovitrinitas com altos teores de inertinita, como é o caso dos carvões do hemisfério Sul. Outra razão para a limitada abrangência de modelos é a premissa de que as propriedades dos carvões sejam linearmente aditivas. Está comprovado que as propriedades plásticas em vários casos apresentam grandes desvios na aditividade. Segundo Coin[22], os carvões coqueificantes devem ser rotineiramente caracterizados pela microtextura dos seus produtos a fim de que se possa, no futuro, obter um melhor meio de previsão das propriedades do coque metalúrgico.

Na siderurgia brasileira, de uma maneira geral, são utilizadas as seguintes restrições impostas pelos modelos às misturas de carvões [16,17]:

-Poder refletor (%R_m): 1,10 -1,15%.

-Máxima fluidez (MF): 2,7 < log ddpm < 3,2 (501 - 1585 ddpm).

-Matéria volátil (MV): 26-27% (29%bsic).

-Cinzas (Cz): 7-8%

-Umidade (U): 7%.

-Dilatação: 70-120%.

-FSI: 7,0

-Carvão baixo volátil: < 24%

-Granulometria: 80% < 3mm.

A partir dessas restrições, com os carvões disponíveis e seus custos, obtem-se a percentagem de cada carvão na mistura.

Com o que foi exposto, pode-se concluir que a utilização de modelos de previsão da qualidade do coque reduz, mas não elimina os testes de coqueificação em escala-piloto. Os modelos são muito úteis para a manutenção da qualidade do coque na rotina industrial. Eles conseguem prever razoavelmente quedas do índice de resistência em tambor do coque. Entretanto, coques com os mesmos índices de resistência podem apresentar diferentes reatividades e resistência após a reação, como poderá ser constatado nos resultados deste trabalho.

2.2.2 Processo industrial de coqueificação

Uma bateria de coque, como é chamada, é composta de vários fornos verticais (30-50) intercalados por paredes de aquecimento e câmaras de combustão. Cada parede, composta de tijolos de sílica com 1 m de espessura, aquece indiretamente dois fornos de coqueificação. O aquecimento pode ser feito tanto por gases provenientes da própria coqueria (gás rico), como por gases de alto-forno (gás pobre) ou também pela combinação dos dois[18].

Devido à pequena largura do forno (0,45 m) em comparação com a altura (3-5 m) e ao comprimento (13-15 m), pode-se considerar o fluxo térmico como perpendicular às paredes de aquecimento.

Após o carregamento do forno, inicia-se o aquecimento da carga. Devido ao fluxo de calor perpendicular às paredes, há o surgimento de duas zonas plásticas finas paralelas que se deslocam para o centro da carga. Portanto, num determinado instante do processo, dentro da câmara de coqueificação, estão presentes três regiões distintas. A primeira zona mais próxima à parede é a região de coque ou semi-coque. A segunda é formada pela camada plástica, com espessura aproximada de 20 mm. E a última, localizada na região central do forno, é formada pelo carvão que ainda não sofreu as transformações plásticas[15].

Nos primeiros instantes do processo, ocorre a evaporação da água e o início da decomposição da matéria carbonosa. A aproximadamente 350°C, o carvão passa por um estado plástico que se mantém até cerca de 500°C, quando começa a ressolidificar. Durante esse estágio, os gases provenientes das reações de pirólise do carvão causam um inchamento na massa plástica, que ocasiona um aumento de volume na carga. A partir do ponto de ressolidificação, a estrutura carbonosa e porosa do semi-coque já está definida. Com o prosseguimento do aquecimento, ocorrem reações de pirólise, que tornam o esqueleto carbonoso mais rico em formas estruturais termicamente estáveis. Devido à contração do semi-coque, que possibilita o desenfornamento, há formação extensiva de fissuras e trincas na estrutura[23]. Após a carga ter atingido sua temperatura final (cerca de 1100°C), o coque é mantido enfornado por mais 1 hora. É o chamado tempo de supercoqueificação, que confere melhorias à resistência do coque. Para uma temperatura de 1100°C, o tempo de coqueificação fica em torno de 19 horas.

O coque, após o desenfornamento, é imediatamente apagado através de "sprays" de água (1- 2,5 m^3/t de coque). Nas mais modernas siderúrgicas do mundo, o coque é apagado

com nitrogênio (extinção a seco). Este processo tem as vantagens de aumentar seu rendimento térmico e melhorar as propriedades do coque.

A seguir serão descritos separadamente as principais etapas do processo de carbonização de carvões coqueificáveis [9, 15, 23].

Desgaseificação

A desgaseificação possui um papel fundamental no processo de coqueificação, atuando em todas as fases da formação do coque. O processo de desvolatilização pode ser dividido em duas partes. A primeira, chamada desvolatilização primária, considera a evolução dos gases do início da decomposição térmica do carvão até o final do estágio plástico, enquanto a desvolatilização secundária ocorre a partir da massa plástica (semi-coque) até o final do processo de coqueificação. Esta última será abordada mais adiante.

A partir de 100°C, até aproximadamente 300°C há uma dessorção de gases oclusos, especialmente metano. Porém, é efetivamente depois de 300°C, quando se dá início à decomposição térmica do carvão, que gases, principalmente hidrocarbonetos formadores de alcatrão, são liberados em maior quantidade. A composição gasosa está relacionada com a distribuição dos grupos funcionais do carvão original. Até cerca de 350°C são produzidos gases de baixo peso molecular. A partir dessa temperatura até 500°C são liberados outros hidrocarbonetos, CO_2, CO e H_2 derivados dos diversos grupos que compõem o material carbonoso.

Amolecimento

Quando a temperatura de amolecimento, por volta de 350°C, é excedida, o carvão começa a amolecer. Este é um fenômeno puramente físico, similar à fusão de material termoplástico, que confere um caráter reversível ao processo neste instante. Imediatamente inicia-se a formação de poros na massa plástica. Com o prosseguimento do processo de amolecimento, devido ao aumento de temperatura, a estrutura se torna bastante homogênea, confundindo os poros causados pela fusão com os produzidos pela desgaseificação do carvão. Apesar das partículas não amolecerem juntas completamente, as fronteiras entre elas desaparece.

Inchamento

Inicialmente, devido ao amolecimento do carvão, ocorre uma quebra de sua estrutura com um conseqüente decréscimo de densidade que ocasiona uma contração. Posteriormente, a

evolução dos gases produzidos pela pirólise ocasiona um inchamento do carvão na zona plástica. As bolhas de gás com alta pressão, não podendo escapar suficientemente rápido, devido à baixa permeabilidade da massa plástica, induzem a um aumento de volume na massa plástica. No decorrer do processo, a pressão do gás decresce lentamente formando poros de desgaseificação na massa mais viscosa.

Ressolidificação

Com o aumento da temperatura, as propriedades da massa plástica do carvão mudam continuamente. A viscosidade aumenta, o volume dos poros alcança seu valor máximo e a reflectância também aumenta. Na temperatura de ressolidificação, o carvão amolecido converte-se irreversivelmente num estado sólido de semi-coque. Esse processo é estritamente associado com a decomposição térmica. No intervalo plástico, áreas de anisotropia visíveis ao microscópio são desenvolvidas. Quando a massa é ressolidificada, tanto a forma como o tamanho dessas áreas são fixadas. No prosseguimento do processo, a anisotropia e o poder refletor tornam-se mais intensos. Por final, há um aumento do grau de ordenação que é acompanhado por um aumento na densidade do coque.

Contração

O produto obtido após a ressolidificação é chamado de semi-coque. Neste estágio, as propriedades do coque já são evidentes; entretanto, um aumento adicional de temperatura é requerido para a sua completa formação. Durante o processo de coqueificação, a contração do semi-coque ocorre como resultado de reações secundárias de pirólise.

A seguir, serão descritas, sucintamente, as principais reações de desgaseificação secundária. Inicialmente, há um rearranjo dos anéis aromáticos liberando H_2, o que gera reações de condensação, implicando aumento de peso molecular dos grupos aromáticos, através da formação de ligações carbono-carbono. A geração de CO e CO_2 nesta etapa é resultante da ruptura de éteres (C-O-C), enquanto que o metano (CH_4) provém de uma auto-hidrogenação do carbono, durante o final da geração de alcatrão. Para temperaturas acima de 700°C começam a ocorrer reações de craqueamento, ou seja, ruptura das ligações C-C pelo H_2, tornando as estruturas mais estáveis e aumentando a resistência do coque. A partir de 900°C ocorre nova eliminação de H_2, com uma conseqüente diminuição da microporosidade e grafitização da estrutura. Nessa região, o semi-coque passa para coque atingindo sua máxima resistência mecânica.

Na bateria de coque, a contração conduz a uma diminuição do volume de carga tanto horizontal quanto vertical, ocasionando formação de fissuras. A amplitude de contração pode ser descrita pelo coeficiente de contração, que é a derivada do comprimento da amostra (L) com relação à temperatura T, referindo-se ao comprimento inicial da amostra Lo no instante da ressolidificação, ou seja, $\alpha = \frac{1}{Lo} * \frac{dl}{dT}$.

Esse coeficiente tem um primeiro máximo bem definido próximo à temperatura de ressolidificação, aproximadamente a 500°C, e um segundo máximo acerca de 700°C. O primeiro máximo depende da desgaseificação principal e da temperatura de ressolidificação, enquanto que o segundo é função da taxa de aquecimento.

Ao longo do aquecimento, diferentes coeficientes da mistura levam à formação de tensões. Nas pontas da câmara de coqueificação, onde as tensões são maiores que a resistência mecânica da carga, ocorrem formações de fissuras. Essas fissuras, em forma de couve-flor, são mais comuns em áreas de maior temperatura, isto é, áreas próximas das paredes das câmaras. Pode se afirmar que a amplitude do coeficiente de contração no primeiro máximo determina o padrão das fissuras e, portanto, o tamanho médio do coque. O segundo máximo determina a resistência à degradação do coque no transporte e no peneiramento.

2.3 COQUE

O coque metalúrgico produzido no mundo é usado nas indústrias de ferro e aço, como coque de fundição e coque para alto-forno. Este último, com uma produção muito mais significativa, difere em termos de tamanho, resistência mecânica e reatividade do primeiro. À medida que este trabalho se refere ao coque de alto-forno, serão apresentados, a seguir, as principais funções e propriedades requeridas para a utilização de coque no alto-forno[24, 25, 26].

2.3.1 Funções e Comportamento do coque no alto-forno

Muitos estudos têm sido feitos de correlação das propriedades do coque com sua performance no alto-forno[25, 26, 27, 28]. O aumento do tamanho do alto-forno juntamente com os aperfeiçoamentos dos processos desenvolvidos tais como aumento da pressão de topo,

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

aumento da temperatura de sopro, enriquecimento do ar com oxigênio, exigiram melhoria da qualidade do coque produzido.

A partir dos estudos realizados em altos-fornos japoneses dissecados, o comportamento do coque no alto-forno foi melhor entendido. Atualmente, outras técnicas para a determinação da extensão da degradação do coque foram desenvolvidas, tais como a extração de coque das ventaneiras durante uma parada temporária de operação do alto-forno.

Inicialmente serão abordadas as principais funções que o coque desempenha no alto-forno

Funções do coque no alto-forno

a) Coque como combustível:

No alto-forno, o coque fornece calor para as reações químicas endotérmicas, aquecimento da carga e fusão/aquecimento do metal e escória.

O coque para este fim deve ter o máximo de carbono. Quanto à reatividade, não há evidências que esse parâmetro exerça significativa influência na combustão do coque nas ventaneiras. O coque chega normalmente nas ventaneiras a 1500°C e encontra o ar soprado a, no mínimo, 1000°C sob condições de alta turbulência. Inicialmente, há geração de CO_2 a 10cm da ventaneira e, devido à instabilidade do CO_2 na presença de excesso de carbono a 2000°C, há formação de CO numa região a 2-3m das ventaneiras chamada "raceway". Excepcionalmente, podem ser injetados nas ventaneiras hidrocarbonetos ou vapor. Nessas condições ocorre ainda a reação: $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$

b) Coque como produtor e regenerador dos gases redutores:

Os produtos da combustão do coque na "raceway" são essencialmente CO, H_2 e N_2 na temperatura de aproximadamente 2000°C. A utilização desses gases, principalmente do CO, se dá durante seu caminho ascendente no forno, reduzindo os óxidos de ferro e reagindo com o coque.

Acima das temperaturas entre 900-1000°C, dependendo da reatividade do coque, a redução do minério de ferro se dá com consumo de carbono do coque e pode ser descrita como uma combinação da reação de redução do óxido de ferro pelo CO:

$FeO + CO = Fe + CO_2$

e pela reação de Boudouard, isto é, de regeneração do CO:

$C + CO_2 = 2CO$

A temperaturas inferiores a 900-1000°C, o CO é utilizado na pré-redução dos óxidos de ferro, produzindo assim CO_2 que sai do alto-forno no gás de topo. O teor de CO_2 desse gás é uma medida da utilização do CO na redução dos óxidos de ferro. Para essa função, o coque deve ter uma reatividade adequada ao CO_2 e $H_2O_{(v)}$.

c) Coque como material refratário para sustentar e prover permeabilidade à carga

Abaixo da zona coesiva, o coque é o único material sólido presente e, como tal, deve sustentar a carga e prover um leito poroso aos gases ascendentes e ao fluxo descendente de metal e escória fundidos. Para este fim, o coque deve ser carregado numa estreita faixa granulométrica e sofrer mínima quebra no seu percurso fora e dentro do alto-forno. Dos materiais carregados no alto-forno, o coque é sem dúvida o mais permeável. Uma disposição de carregamento do forno, em camadas separadas de coque e minério de ferro, proporciona uma maior permeabilidade do que quando misturados.

d) Coque como agente carburante do ferro-gusa

O carbono está presente no ferro-gusa, normalmente numa percentagem de 4%, como Fe_3C. Este Fe_3C pode ser formado tanto na reação entre o CO e o Fe ou FeO, quanto na dissolução no ferro líquido. Normalmente, a carburação do ferro do alto-forno é constante e quase independente da qualidade do coque empregado.

2.3.2 Comportamento do coque no alto-forno

O coque, durante seu trajeto de descida no alto-forno, sofre significativas mudanças nas suas propriedades químicas e físicas. Um entendimento abrangente das mudanças ocorridas nessas propriedades é essencial para a estabilização da operação do alto-forno, elucidação da qualidade do coque para uso no alto-forno e para o controle da produção de coque, a fim de que ele tenha as propriedades adequadas.

O coque sofre a ação mecânica de estabilização durante todo o seu percurso até o alto-forno. Dentro do alto-forno o coque é sujeito a uma completa combinação de ações mecânicas, químicas e térmicas. Os fatores que controlam a redução de tamanho do coque desde a linha de carga até as ventaneiras são conhecidos, porém ainda há divergências a respeito daqueles que teriam maior importância.

A seguir serão citadas as principais causas da deterioração do coque no alto-forno (figura 4)[28] :

a) Efeito de impacto: Durante o carregamento do alto-forno, os pedaços de coque sofrem impacto entre eles e tornam-se mais ou menos fragmentados.

b) Efeito da abrasão: A abrasão causada pelo contato entre as camadas e colisão de pedaços de coque é muito significativa e o seu grau depende da dureza e da resistência do coque.

c) Pressão da carga: Os pedaços de coque gradualmente quebram em grãos mais finos, devido à pressão da carga dos materiais adicionados no alto-forno.

d) Alta temperatura e velocidade do ar soprado: A estrutura do coque no topo do alto-forno e nas ventaneiras são bastante diferentes, o que sugere que a alta velocidade do ar quente soprado deteriora a resistência do coque.

e) Ataque por álcalis: A formação de uma camada composta, causada pela reação do coque com álcalis pode, algumas vezes, levar à significativa deterioração da resistência do coque. Teores de 4% são capazes de degradar mecanicamente o coque e aumentar sua reatividade, pois os álcalis circulam no interior do forno num circuito fechado e, portanto, se acumulam.

f) Reação com o CO_2: Essa reação, chamada de Boudouard ou "solution-loss", ocorre na região de temperaturas acima de 900-1000°C. Como o coque reage com o CO_2 gerando CO, a sua textura é fragilizada e a resistência cai gradualmente.

Todas as causas comentadas da degradação do coque, possuem maior ou menor influência ao longo do alto-forno, sendo o coque, a matéria-prima responsável pela permeabilidade dos gases no alto-forno, sua distribuição granulométrica é de fundamental importância. Portanto, o emprego de coque de baixa qualidade ocasiona uma geração de fragmentos de coque que diminuem a permeabilidade da carga, prejudicando a boa operação do forno.

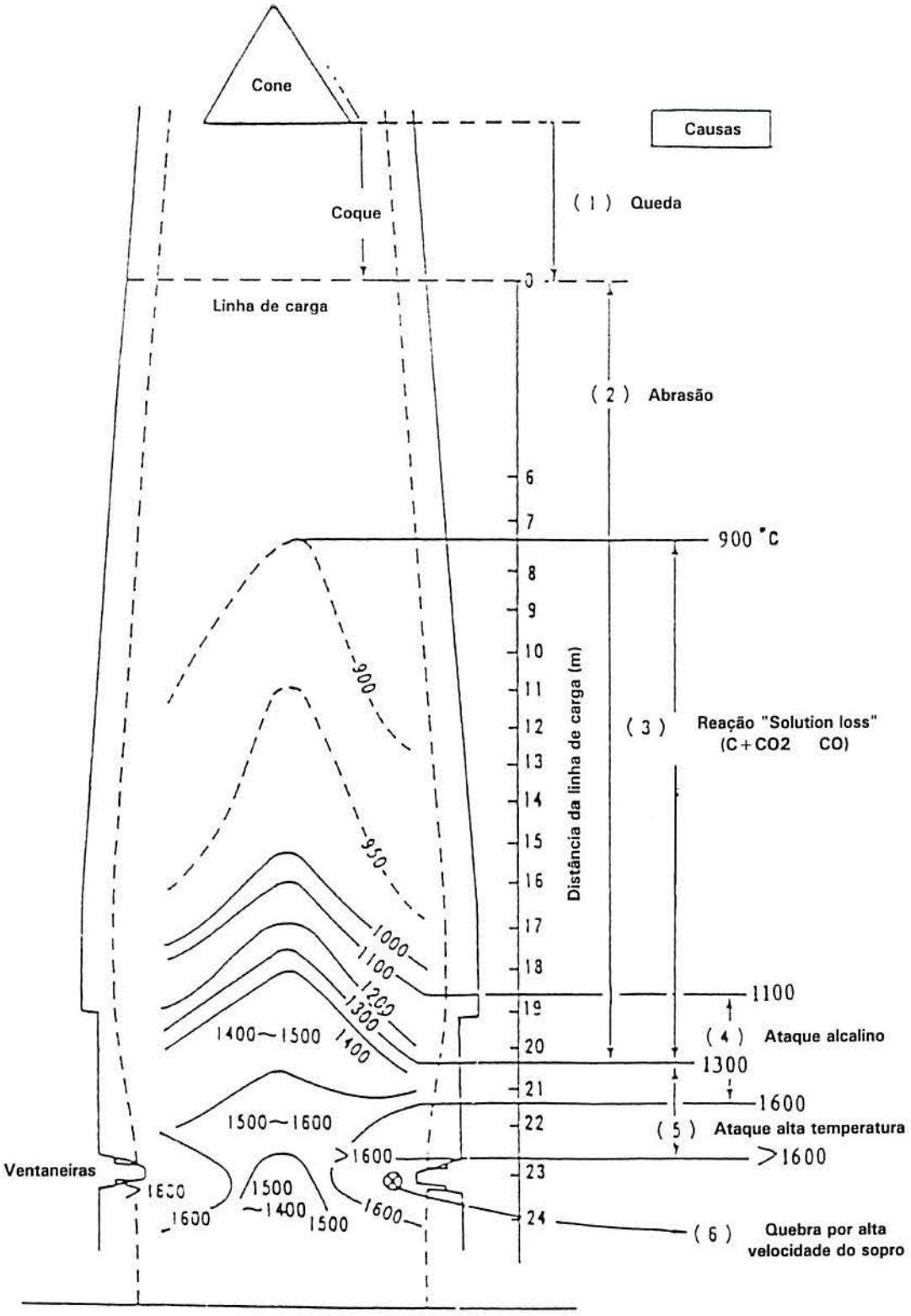


FIGURA 4 - Causas da deterioração do coque no alto-forno[28]

2.3.2 Avaliação das propriedades do coque para uso em alto-forno

A fim de cumprir convenientemente as funções no alto-forno, o coque deve possuir determinadas propriedades químicas e físicas. Essas propriedades são influenciadas pela mistura de carvões a partir da qual o coque foi produzido e também pelas condições de carbonização impostas.

Valores numéricos para as propriedades do coque são derivados da experiência da operação do alto-forno. As especificações dessas propriedades são necessárias para assegurar uma concordância entre produtores e usuários de coque, podendo variar localmente, devido às diferenças dos tipos de carvões disponíveis e do tamanho do alto-forno.

A seguir serão apresentadas as principais propriedades químicas e físicas requeridas para o coque e suas implicações no alto-forno[10, 11, 17, 21, 23, 29, 30].

Propriedades químicas

A análise das propriedades químicas do coque é realizada da mesma maneira da análise dos carvões, através de ensaios diretos e rápidos, como análise imediata (Cz MV,U) e enxofre.

Umidade: a umidade do coque não tem uma relação com a matéria-prima utilizada, mas é influenciada pelo processo de extinção do coque. O seu teor deve ser o mais baixo possível.

Matéria volátil: a matéria volátil do coque tem sido tomada como um parâmetro de menor importância devido ao seu baixo valor (<1%). Sua determinação é imprecisa, pois é determinada numa temperatura menor do que a de coqueificação. Entretanto, o valor da matéria volátil é um indicativo prático, para os especialistas de bateria de coqueificação, do grau de coqueificação e do rendimento do coque além de ser uma medida da reatividade relativa. Normalmente, a matéria volátil do coque se situa entre 0,7%-1,0%.

Cinzas: as cinzas do coque são derivadas da matéria mineral do carvão de origem e não trazem benefícios aos usuários do coque. As cinzas, além de reduzir o teor de carbono alimentado, proporcionam um abaixamento da temperatura do ferro-gusa e um aumento do volume de escória do forno. O teor de cinzas do coque está limitado a 10-11%, pois a variação de 1% nas cinzas aumenta o "coke rate" do forno em 10 kg de coque por tonelada de gusa.

Enxofre: Um alto teor de enxofre no coque ocasiona problemas no alto-forno, tais como, operação irregular do forno, grande volume de escória, alto teor de enxofre no ferro-gusa e menor produção de ferro-gusa. Por isso o teor de enxofre é limitado em 0,80 %.

Reatividade do coque: o maior interesse na reatividade do coque é centrado na idéia de que o aumento da reatividade resultará num maior consumo de coque na reação de "solution-loss", aumentando o "coke rate" e resultando numa má performance do alto-forno. O coque que reage excessivamente com o CO_2 se degrada prematuramente na cuba do alto-forno, tornando-se impróprio para entrar em combustão ao nível das ventaneiras, onde produz calor para fundir os outros materiais da carga. A geração de finos de um coque reativo também prejudica a permeabilidade do forno, podendo reduzir a produção de metal fundido [31, 32].

Pode-se definir reatividade do coque como a taxa de gaseificação da reação $C + CO_2 \rightarrow 2\ CO$, sob condições idênticas de medição[33, 34]. Basicamente, os fatores referentes à matéria-prima que afetam a reatividade do coque são os seguintes:

-carvão de origem, influenciando na reatividade intrínseca da matéria carbonosa;

-área superficial e porosidade acessível;

-catálise de impurezas inorgânicas;

-tratamento térmico do coque.

Os principais métodos utilizados para medir a reatividade são baseados na perda de massa do coque quando submetido a um fluxo de CO_2, numa determinada temperatura e tempo. O ensaio mais difundido na siderurgia mundial é o da Nippon Steel,. chamado -CRI - "Coke Strength Reactivity". Neste ensaio, almeja-se para o coque produzido industrialmente uma reatividade inferior a 33%, que é a variação percentual de sua perda de peso após a reação. A partir deste ensaio, é realizado também o ensaio de resistência após reação - CSR- "Coke strength after reaction", pois, a importância maior da reatividade não é o consumo de carbono e sim sua contribuição ao enfraquecimento do coque pela degradação mecânica[35].

Propriedades físicas

A resistência mecânica é certamente a propriedade mais importante do coque para sua utilização no alto-forno. A alta resistência para sustentar a carga e garantir a permeabilidade do forno é que faz do coque uma matéria-prima insubstituível. Entretanto, a grande heterogeneidade da estrutura carbonosa e porosa do coque torna muito difícil a avaliação de suas propriedades mecânicas. Os principais ensaios utilizados na indústria siderúrgica não são

baseados nas propriedades fundamentais da fratura do coque. São, em geral, testes empíricos que medem a resistência à degradação granulométrica do coque sujeito a esforços mecânicos[21].

Como resultado disso, os testes de resistência do coque, adotados por vários países, têm sido mais produto de dados experimentais do que princípios científicos. Os ensaios mais utilizados são os seguintes[15, 17, 23, 36, 37]:

Tamanho do coque: o tamanho do coque tem um papel fundamental na operação do alto-forno, devido ao seu efeito na permeabilidade da carga e na taxa de gaseificação do carbono. É fundamental que o coque seja carregado numa estreita faixa de tamanho. Normalmente o tamanho médio do coque fica entre 48 a 54 mm.

Resistência em tambor: os ensaios de maior aplicação no mundo todo, por usuários e produtores de coque são os de Resistência em Tambor ("Drum"). O "shater-test" inicialmente utilizado foi sendo abandonado. Há várias normas para os ensaios de resistência em tambor tais como ASTM, MICUM, IRSID, ISO e JIS, conforme o país que utiliza. O princípio dos ensaios é o mesmo, o que varia são as dimensões dos tambores, a velocidade de rotação, número de giros, as condições de preparação das amostras e as aberturas das peneiras utilizadas. Esses ensaios consistem basicamente em submeter uma dada quantidade de amostra a um número fixo de voltas num tambor. Após, a amostra é retida e peneirada em diferentes aberturas. As percentagens de material retido em determinadas peneiras dão os índices de resistência ao impacto ou à abrasão.

Os ensaios de resistência em tambor sujeitam o coque à degradação por dois processos: fragmentação por impacto, que acontece durante o primeiro estágio do teste quando o coque quebra principalmente ao longo dos planos de fissuras, e a redução de tamanho devido à abrasão. A transição da fragmentação para a abrasão depende do coque e fundamentalmente do ensaio utilizado. Na norma JIS, o índice requerido $DI_{15}^{150} > 83{,}0$, isto é, 83% do peso da amostra submetida às 150 voltas, deve ficar retida na peneira de 15 mm.

Resistência à tração: ensaios mecânicos que determinam as propriedades fundamentais da resistência dos materiais não são utilizados normalmente como ensaios de rotina na produção de coque. A determinação direta da resistência à tração de um material frágil poroso, como o coque, é dificultada grandemente devido a complicações associadas com a preparação de uma amostra de forma apropriada. Por isso tem sido feita por métodos indiretos, tais como o teste de compressão diametral (também chamado "Brazilian Test"). O

princípio do método envolve a aplicação de uma tensão de compressão através do diâmetro de um pequeno cilindro do material. A ruptura ocorre devido a tensões de tração desenvolvidas num ângulo reto à linha de força aplicada. Dada a grande heterogeneidade dos pedaços de coque, um elevado número de amostras é necessário para se obter uma boa reprodutibilidade do ensaio[21].

2.3.3 Aspectos da estrutura do coque

Coque é um material de alta porosidade, composto de unidades de carbono, formadores das paredes dos poros. Sua estrutura porosa (com um volume de poros em torno de 50%) é extremamente complexa, com uma ampla variedade de formas e tamanhos de poros, o que dificulta sua caracterização. As unidades de carbono, que compõem a fase sólida do coque, também apresentam aspectos variados, dependendo do "rank" e constituintes dos carvões da mistura carbonizada. O coque produzido industrialmente possui também uma extensa rede de micro e macrofissuras, devido ao processo de coqueificação, além de inclusões inorgânicas composta pelas cinzas[38].

Identificação e origem dos microconstituintes carbonosos

Os coques possuem microestruturas características que podem ser identificadas através de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), produzindo as chamadas texturas óticas da matriz carbonosa. A textura ótica do coque significa, portanto, a disposição, em tamanho e forma, de regiões isotrópicas e anisotrópicas da superfície exposta, refletindo o grau de ordenação molecular do material carbonoso[39]. Muitas nomenclaturas têm sido criadas para distinguir as unidades isotrópicas e anisotrópicas e para separar essa última quanto ao tamanho e forma[40]. Entretanto, todas as classificações seguem um mesmo padrão geral. A Tabela 3 apresenta uma classificação utilizada no Brasil e submetida para normalização na ABNT[41, 42].

TABELA 3 - Classificação utilizada no Brasil para microtexturas óticas de coques[41]

Textura	Sigla	Definição e ou critério para classificação
Isotrópica	I_s	Oriunda de vitrinitas de Rm<0,8%. Se apresentam isotrópicas ao microscópio. Podem ou não apresentar suaves contornos e porosidade devido ao amolecimento durante a fase plástica.
Mosaico Fino	M_f	Oriunda de vitrinitas de Rm entre 0,8 e 1,0%, constituídas por unidades esféricas anisotrópicas, com tamanho inferior a 2,0μm. Os pequenos domínios não tem orientação definidas e seus planos de empilhamento variam de uma unidade para outra.
Mosaico Grosso	M_g	Oriunda de vitrinita de Rest entre 1,0 a 1,4%, correspondendo a domínios anisotrópicos formados por unidades isocromáticas de tamanho maior que 2,0μm. São incluídas neste grupo os mosaicos alongados, comumente conhecidos como orientados.
Fibra e Banda	F	Oriunda de vitrinitas de Rm entre 1,4 e 1,7%, constituídas por domínios de forma alongadas e de largura < 10,0μm (fibra) e domínios de largura > 10,0μm (banda). A reflexão da luz incidente varia de maneira similar ao escoamento de um fluído, quando a platina é girada com nicóis cruzados.
Inerte	I_n	Domínios oriundos da fusinita, inertodetrinita e semi-fusinita inerte, que após a carbonização mantém a forma original.
Inerte Anisotrópico	I_a	Domínios oriundos da semi-fusinita reativa, micrinita, vitrinitas anômalas (pseudovitrinitas, oxidadas ou envelhecidas).
Anisotropia Básica	AB	Oriundas de vitrinitas de Rm > 1,7%, provenientes de carvão de alto "rank" e caracterizadas por partículas não fundidas apresentando uma anisotropia global, característica da vitrinita do carvão de origem.
Carbono Pirolítico	CP	Oriunda do craqueamento dos gases formados durante a decomposição primária, devido ao curso natural dos gases do interior do forno de coqueria.
Minerais	M_n	Domínios de origem mineral como a pirita, carbonatos, argilas e quartzo. Após a coqueificação, algum destes minerais transformados podem ainda ser reconhecidos na matriz do coque.

Nos coques, o tamanho das texturas óticas e a intensidade da anisotropia decrescem com a diminuição do "rank" da vitrinita do carvão de origem. Em geral, carvões de alto "rank" e antracitos carbonizam sem significante amolecimento e o carbono resultante é altamente anisotrópico. Bons carvões coqueificáveis produzem coques com maior tamanho de componentes de textura ótica, indo de mosaico até bandas[43, 44].

Coques de carvões de baixo "rank", alto voláteis e fracamente aglutinantes contêm menos carbono anisotrópico, com predominância de textura mosaico-fino. Carvões de baixo "rank", não coqueificáveis e carvões sub-betuminosos produzem coques isotrópicos. Por outro lado, constituintes dos carvões inertes à coqueificação, do grupo da inertinita, mantêm suas características inalteradas após a carbonização. As semifusinitas produzem texturas inertes levemente anisotrópicas[22, 45, 46].

Porosidade

O coque é constituído de uma rede de poros de várias dimensões e formas, alguns dos quais são fechados, mas a maioria deles é conectada. A faixa de tamanho dos poros varia de microporos ultrafinos de menos de 1nm, até cavidades de alguns milímetros que são visíveis a olho nu. Não há uma determinação simples da porosidade que cubra sua faixa inteira. Geralmente a porosidade do coque é determinada indiretamente a partir da razão da densidade aparente pela densidade real, diretamente pela penetração de um fluido (Hg) ou através da microscopia. Microporosidade é medida por condensação de nitrogênio[15,21, 23, 47].

A influência das propriedades plásticas da mistura de carvões sobre a porosidade resultante do coque apresenta muitas contradições. Alguns pesquisadores afirmam que a porosidade aumenta com a fluidez da mistura, enquanto outros encontraram o inverso[29,48,49,50].

A determinação da porosidade a partir de exame microscópio de seções polidas envolve análise linear dos tamanhos interceptados, isto é, a largura e paredes dos poros ao longo de uma linha reta transversal. A soma dos tamanhos dos poros é medida como uma fração do total que fornece a porosidade. Uma informação mais detalhada e dados adicionais podem ser dados através do uso de um sistema de análise de imagens computadorizada. Este tipo de análise permite a medição de poros maiores que 100 μm, além do formato dos poros. Tais informações não são possíveis de serem obtidas com porosímetros[51, 52].

Relação da estrutura com as propriedades do coque

Marsh[53] pesquisou a influência das propriedades do coque, em particular da relevância da textura do coque na resistência mecânica e na reatividade ao CO_2. Ele considerou que, para um coque de uma dada porosidade, sua resistência seria dependente da composição do material sólido das paredes dos poros. Quando uma ruptura ocorre no coque, ela acontece ao longo das fronteiras dos componentes das texturas ou através das texturas

anisotrópicas tipo fibras e bandas. As texturas do tipo mosaico teriam uma maior tendência de resistir à propagação dessas trincas pois elas seriam absorvidas nos seus contornos do grão.

Num estudo mais quantitativo[54] , foram identificados os componentes das texturas que estão associados a coques de alta resistência. Geralmente foram mosaicos médios e grossos e componentes tipo fibra, banda e granular, isto é, todos aqueles que são predominantes em coques de alta resistência produzidos a partir de ótimos carvões coqueificáveis.

Correlações entre índice de resistência em tambor JIS e composição textural de coques foram tentados através de regressões multilineares[40]. Em geral as correlações obtidas, apesar de apresentarem bom coeficiente de correlação, não permitiram identificar quais foram as texturas responsáveis por uma alta resistência mecânica do coque.

Foi observado também que os contornos entre materiais inertes, isotrópicos e anisotrópicos, representam áreas de fragilidade da estrutura de coque devido à descontinuidade e mudanças de orientação cristalográfica. Por outro lado, os contornos poderiam também, em alguns casos, agirem como retentores da propagação das fissuras[43]. Avaliando as interfaces entre os componentes texturais, através de sua fissuração, Patrick e colaboradores verificaram que interfaces envolvendo inertes apresentaram a pior qualidade, enquanto interfaces envolvendo constituintes isotrópicos e mosaicos apresentaram as melhores[55].

Na medida em que o coque é um material carbonoso, frágil e de porosidade superior a 50%, teoricamente, sua resistência deveria ser influenciada predominantemente pelos poros maiores. Extensivos estudos foram realizados a fim de correlacionar a resistência à tração do coque com a estrutura dos poros, de tamanho médio em torno de 100 μm, analisados através de microscopia ótica acoplada a analisadores de imagens[36, 51, 56]. Apesar de serem obtidas correlações com $R^2 > 0,9$ envolvendo forma, tamanho, volume dos poros e espessura das paredes, nenhuma relação direta e isolada desses parâmetros com a resistência à tração do coque foi encontrada.

Várias tentativas foram feitas para quantificar as reatividades ao CO_2 individuais dos componentes texturais As reatividades de coques de mesma composição de textura ótica, produzidos a partir de diferentes carvões, foram bem diferentes. Essas diferenças foram atribuídas ao fato de que a reatividade de um coque é grandemente influenciada pela sua estrutura física, isto é, área superficial, volume dos poros, tanto quanto pela reatividade

química do carbono. Entretanto, foi encontrada, para um mesmo coque, por vários pesquisadores, uma tendência similar de reatividade relativa dos componentes texturais. Assim, em ordem de decréscimo de reatividade pelo CO_2, a tendência foi a seguinte[35, 53, 56, 57, 58]:

inerte, isotrópica > mosaico > fibras > bandas

A gaseificação do coque pelo CO_2 induz seletivamente a formação de microtrincas ou fissuras nos seus microconstituintes[59]. Foi observado, na interface entre inertes e outros componentes, uma região de fragilidade que reagiu preferencialmente[60].

Na reação de gaseificação do coque pelo CO_2 , há um consenso de que uma maior porosidade facilita o acesso de gases no coque. Entretanto, dificilmente é encontrada uma correlação clara entre porosidade e reatividade. Somente entre coques muito distintos isto é encontrado. Além disso, há controvérsia quanto a faixa de tamanho de poros mais significativos para a reação. Acredita-se que numa fase inicial, tanto a reatividade intrínseca (textura carbonosa) quanto a acessibilidade aos gases (textura porosa) têm influência sobre a reatividade. Com o decorrer da reação, a reatividade intrínseca passaria a predominar[35, 61].

O alargamento dos poros é responsável por uma deterioração na resistência do coque, embora os coques metalúrgicos sigam um padrão similar de comportamento em termos de mudança na estrutura porosa com a gaseificação parcial pelo CO_2, diferenças nos detalhes das alterações podem ser suficientes para influenciar no grau de fragilização que o coque sofre. O exame deste tipo de estrutura é facilitado pelo uso de microscopia eletrônica de varredura. Devido à sua larga profundidade de foco e à possibilidade de aumento, ele é apropriado para relacionar a topografia de superfícies de gaseificação com a textura ótica do coque[59, 62, 63, 64].

A aglutinação entre as partículas carbonosas constituintes do coque também devem exercer uma grande influência sobre as suas propriedades. A avaliação deste fator normalmente é feita de maneira indireta através das propriedades plásticas da mistura de carvão[11, 29, 65, 66].

Miyazu[29] correlacionou valores de fluidez da mistura com a qualidade da coesão da estrutura do coque. Uma coesão insuficiente da matriz carbonosa ocasiona uma menor resistência mecânica ao coque e uma maior reatividade. Do mesmo modo, uma fluidez excessivamente alta produz um coque extremamente poroso e com propriedades inadequadas. Segundo esse autor, se a máxima fluidez da mistura for menor que 60 ddpm, as partículas de carvão se ligam apenas por contato sem uma fusão pronunciada e, portanto, são facilmente

atacadas pelo CO_2. Se a fluidez for maior que 200 ddpm, as partículas de carvão são bem fundidas e uma estrutura firme é obtida e a reatividade é mínima. Porém, quando a fluidez excede 1000 ddpm, a estrutura do coque torna-se muito porosa e a reatividade aumenta, devido ao alto teor de matéria volátil.

A mesma tendência foi encontrada para a resistência em tambor DI. Foi obtida uma máxima resistência nos coques produzidos a partir de misturas com uma fluidez entre 200-1000 ddpm.

A diminuição da fluidez de uma mistura, em geral está associada ao aumento de componentes considerados inertes à coqueificação. Os inertes, quando em excesso e em granulometria maior que 1 mm, produzem defeitos na estrutura do coque, manifestados na forma de trincas e interfaces consideradas pouco resistentes[49, 60, 67, 68]. Esses defeitos na estrutura podem ocasionar perda de resistência mecânica e aumento da reatividade do coque.

Pelo exposto até aqui, pode-se concluir que, teoricamente, as propriedades do coque podem depender da estrutura porosa, das formas de carbono presentes, da qualidade das interfaces entre elas e dos defeitos que a estrutura apresenta, como microtrincas. Entretanto, devido à grande complexidade da estrutura dos coques, há muita controvérsia com respeito às condições e aos fatores que mais influenciam numa determinada propriedade. Aliado a isso, existem ainda grandes dificuldades, tanto na avaliação das propriedades dos coques, quanto na análise de sua estrutura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As amostras de carvões da Jazida de Chico-Lomã utilizadas nesse estudo, foram retiradas da segunda e sexta camadas desta jazida (denominadas de CL_2 e CL_6) pela CPRM, através de um poço de aproximadamente 150 m de profundidade. Os carvões, nos seus estados brutos (ROM), apresentavam elevados teores de cinzas (> 50%) e enxofre para sua utilização no processo de coqueificação. Para baixar os teores desses elementos a níveis compatíveis para uso siderúrgico (Cz < 13%), essas amostras sofreram um beneficiamento gravimétrico tipo flutua-afunda em meio líquido de densidade 1,40 g/cm^3. As amostras beneficiadas foram então, acondicionadas em tonéis de 100-140 kg, alguns dos quais selados em atmosfera de N_2, e reservadas para os estudos de coqueificação.

As amostras dos carvões de Chico-Lomã foram introduzidas em misturas de carvões, denominadas *misturas-padrões*, normalmente utilizadas no processo industrial de coqueificação. Devido ao espaçamento entre os testes de coqueificação das diversas séries de ensaios, foram utilizadas diferentes misturas-padrões. Entretanto, todas elas possuíam análises dentro de determinadas faixas consideradas aceitáveis para a produção de coque.

Foram utilizados em cada mistura-padrão, de 7 a 8 diferentes tipos de carvões alto, médio e baixo-voláteis. Todos os carvões constituintes das misturas eram importados, com exceção do carvão de Santa Catarina, que até determinada época era compulsoriamente empregado.

3.2 METODOLOGIA

De acordo com os objetivos mencionados, os estudos para o aproveitamento de carvões da jazida de Chico-Lomã na fabricação do coque foram realizados através das etapas que estão apresentadas esquematicamente na Figura 5:

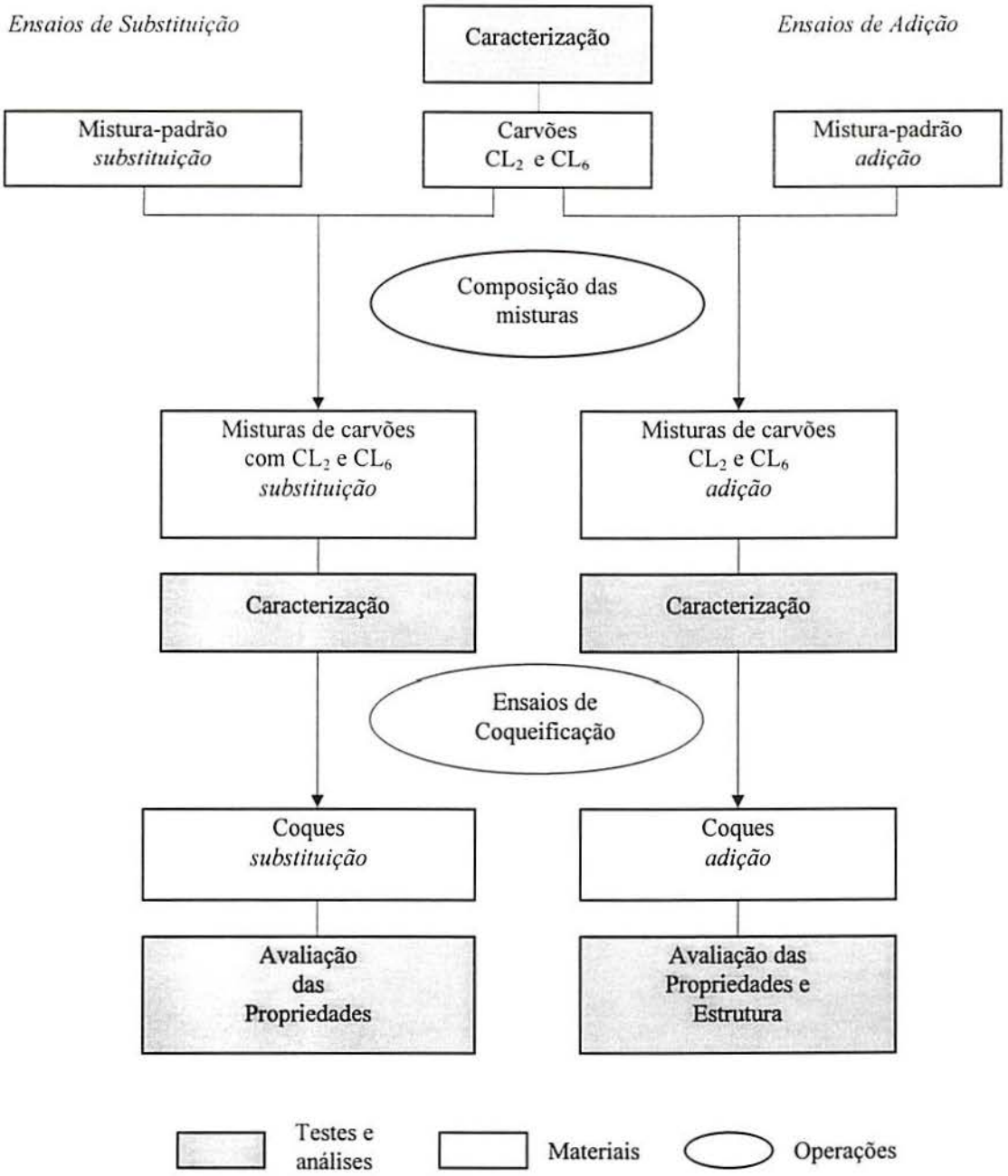


FIGURA 5: Resumo das principais atividades realizadas

3.2.1 Caracterização de carvões

As amostras recebidas foram caracterizadas sob o ponto de vista metalúrgico, ou seja, caracterização das propriedades químicas, físicas, plásticas e petrográficas. Os fatores que norteiam a caracterização de um carvão metalúrgico estão diretamente relacionados com a qualidade do coque que, por sua vez, é função dos parâmetros de processo dos altos-fornos. Em vista disso, a avaliação de um carvão coqueificável é constituída de ensaios analíticos de caracterização química e física de carvões e de testes de laboratório (propriedades plásticas) que tentam simular as condições da prática industrial, baseadas no processo de fabricação do coque ou nas características exigidas para o seu emprego no alto-forno.

A qualidade química do coque tem direta relação com a qualidade dos carvões (e da mistura) utilizados. As principais análises para definir a composição química do carvão são: análise imediata (normas ASTM D-3174 e 3175), composta de carbono fixo (C_{fix}), matéria volátil (MV), cinzas (Cz) e Umidade (U); análise de enxofre (S) e análise química das cinzas. Também foi realizada, para o carvão CL_2, uma análise elementar, carbono, hidrogênio e nitrogênio, de sua matéria orgânica.

Neste trabalho, a caracterização física ficou restrita à análise da distribuição granulométrica, pois o processo de coqueificação é fortemente influenciado pelo tamanho da partícula do carvão, e ao ensaio HGI (norma ASTM D-409-71). O HGI (Hardgrove Grindability Index) é um método para determinação da moabilidade relativa de um carvão em comparação com carvões padrões. O índice é proporcional à quantidade de amostra presente na peneira de 200 mesh após moagem num moinho especial. Quanto maior o número obtido, mais mole (ou friável) é o carvão e maior quantidade de finos deve gerar durante a britagem e o manuseio.

A análise petrográfica permite, além de prever determinadas propriedades do coque, juntamente com outros parâmetros, também, classificar o carvão quanto ao seu "rank" (grau de carbonização) através do poder refletor da vitrinita. Um carvão possui características coqueificantes quando se situa numa determinada faixa de "rank" (R_m em torno de 1,10%) e possui uma adequada relação de componentes reativos/inertes (> 0,7).

Para essas análises, o carvão foi moído abaixo de 1 mm e embutido numa resina inorgânica. Após lixamento e polimento do corpo de prova, os macerais foram contados num total de 1000 pontos, tomando-se por base as diferenças de tonalidades de cinzas, e também das formas desses macerais quando observados em microscópio ótico de luz refletida com

aumento de 500 X, conforme as normas ASTM D-2798 e 2799. O poder refletor foi obtido através da medição da reflectância média da vitrinita observada numa objetiva imersa em óleo, usando-se um comprimento de onda de 546 nm.

Foram utilizados neste trabalho os seguintes ensaios de determinação das propriedades plásticas de um carvão:

Índice de inchamento -FSI-(Free Swelling Index, ASTM D-720): é medido o aumento de volume, devido à liberação da matéria volátil, de 1g de carvão aquecido a 820°C num cadinho. O resíduo resultante, chamado *botão*, é comparado com perfis padrões que variam de um a nove. Nesse teste mede-se o poder aglutinante do carvão.

Teste do dilatômetro Audibert-Arnu (ISO R-349): é medida a variação de volume (contração e dilatação) do carvão compactado sob forma cilíndrica, num intervalo de temperatura de 350 a 500°C. São registradas as percentagens de máxima contração, máxima dilatação e as temperaturas de amolecimento, máxima contração, máxima dilatação e ressolidificação. Determina-se, neste ensaio, o poder coqueificante do carvão.

Teste do plastômetro de Gieseler (ASTM D-2639): é medida a fluidez do carvão quando aquecido a temperaturas entre 350 e 500°C. O resultado é dado em divisões de "dial" por minuto (ddpm) de um ponteiro associado a uma hélice que gira na massa plástica de carvão. Além da máxima fluidez medem-se as temperaturas de amolecimento e de ressolidificação. Um desenho esquemático deste equipamento encontra-se na Figura 6.

3.2.2 Composição das misturas de carvões

Carvões com baixo grau de carbonificação e fracas propriedades aglutinantes, quando sofrem o processo de carbonização transformam-se num resíduo carbonoso, que não possui os mínimos requisitos de qualidade para ser considerado coque metalúrgico. Entretanto, esse tipo de carvão pode ser utilizado como um componente de misturas de carvões coqueificantes.

O estudo do aproveitamento dos carvões CL_2 e CL_6 foi conduzido de duas formas, através de ensaios denominados de substituição e de adição. No primeiro caso foram substituídos determinados carvões de uma mistura-padrão pelo CL_2 e CL_6, enquanto no segundo foram adicionadas quantidades crescentes dos carvão CL_2 e CL_6 a uma outra mistura-padrão.

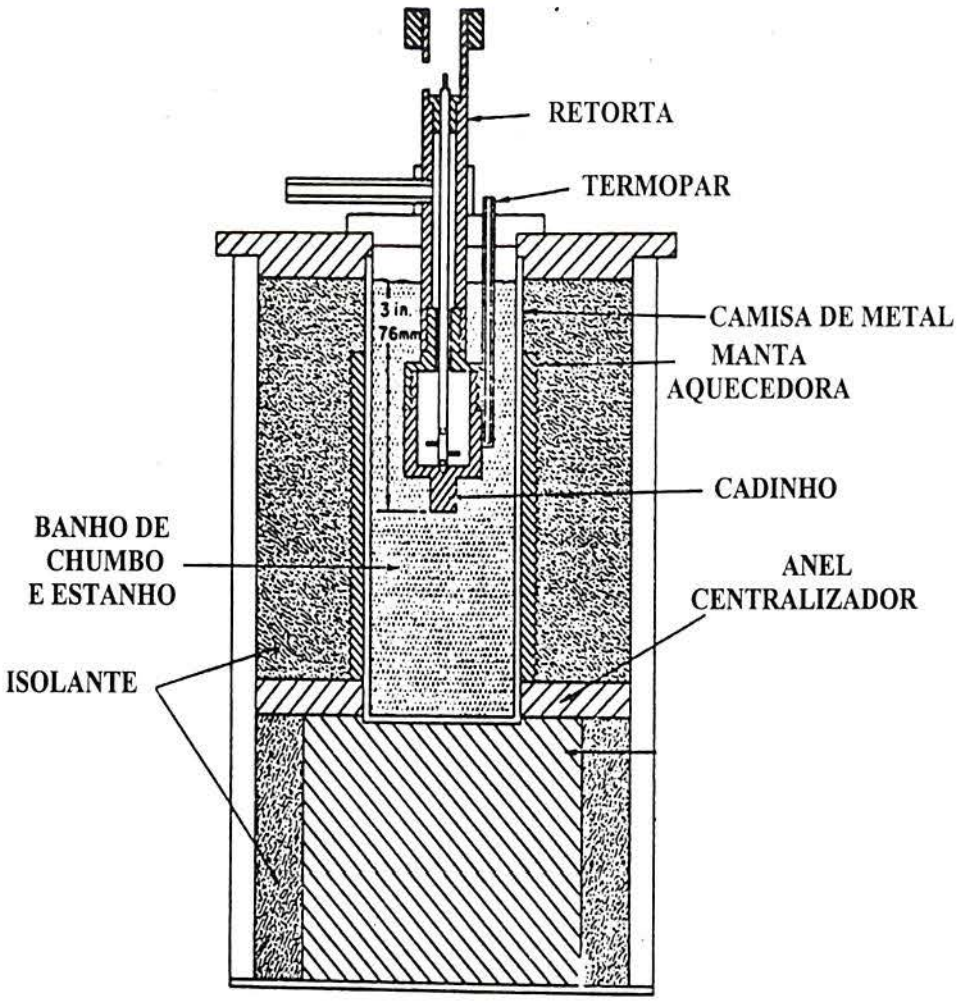


FIGURA 6 - Desenho esquemático do plastômetro Gieseler

Na época em que os ensaios chamados de *substituição* foram realizados, faziam parte da mistura-padrão, além dos carvões coqueificantes importados, o carvão nacional da camada Barro Branco de Santa Catarina e um carvão "soft" de procedência sul-africana. A participação dos carvões CL_2 e CL_6, separadamente, na mistura foi efetivada através da substituição dos carvões "soft" e Santa Catarina. O carvão "soft" possuía algumas propriedades similares ao carvão gaúcho, possibilitando, assim, uma maior participação dos carvões nacionais na composição da mistura. Quanto ao carvão catarinense, sua substituição foi testada a fim de que houvesse uma outra opção de utilização de um carvão nacional na mistura.

Na Tabela 4 estão apresentadas as composições das misturas geradas com a participação dos carvões CL_2 e CL_6. A primeira mistura era a padrão, utilizada industrialmente nas baterias de coque. Na segunda mistura, denominada de - 7% S.C., foi feita uma substituição parcial de 7% do carvão de Santa Catarina e na terceira, denominada de - 14% S.C., a substituição foi total (14 %). A última, chamada de - 10% "soft", foi composta através da substituição do carvão "soft" (com teor de 10%) pelo CL_2 e CL_6.

TABELA 4- Composição das misturas dos ensaios de substituição

Carvão	**Mistura (%) Padrão**	**Mistura (%) -7% S.C.**	**Mistura (%) -14% S.C.**	**Mistura (%) -10% "soft"**
AV Race Fork	12,0	12,0	12,0	12,0
Bv Blue Stone	6,0	6,0	6,0	6,0
BV Pinacle	17,0	17,0	17,0	17,0
Mv Row 35	12,0	12,0	12,0	12,0
Mv Robson Phillips	29,0	29,0	29,0	29,0
AV Withbank Soft	10,0	10,0	10,0	----
Santa Catarina	14,0	7,0	----	14,0
Chico-Lomã 2 ou Chico-Lomã 6	**----**	**7,0**	**14,0**	**10,0**

Na segunda série de ensaios, chamado de *adição*, quantidades crescentes de 5, 10 e 15% dos carvões CL_2 e CL_6 foram adicionados separadamente à mistura-padrão que se manteve inalterada. Na Tabela 5 são apresentadas as composições resultantes dessas misturas. Pretendeu-se com essa série, verificar as alterações ocorridas nas propriedades e estruturas dos coques e, também, definir um máximo teor do carvão de Chico-Lomã na mistura, no qual o coque mantivesse suas qualidades mínimas requeridas para uso no alto-forno.

TABELA 5 - Composição das misturas dos ensaios de adição

Carvão	mistura (%) padrão	mistura (%) 5% CL	mistura (%) 10% CL	mistura (%) 15% CL
AV Moss	16,00	15,20	14,40	13,60
AV Logan Soft	7,00	6,65	6,30	5,95
BV Pearless Eagle	11,00	10,45	9,90	9,35
MV Row 35	10,00	9,50	9,00	8,50
MV Fording River	13,00	12,35	11,70	11,05
MV Carter Roagh	19,50	18,53	17,55	16,58
BV Virginia Pocahontas	17,50	16,62	15,75	14,87
BV Buchanan	6,00	5,70	5,40	5,10
Mistura-padrão	100,00	95,00	90,00	85,00
Chico-Lomã 2 ou Chico-Lomã 6	**----**	**5,00**	**10,00**	**15,00**

3.2.3 Caracterização das misturas

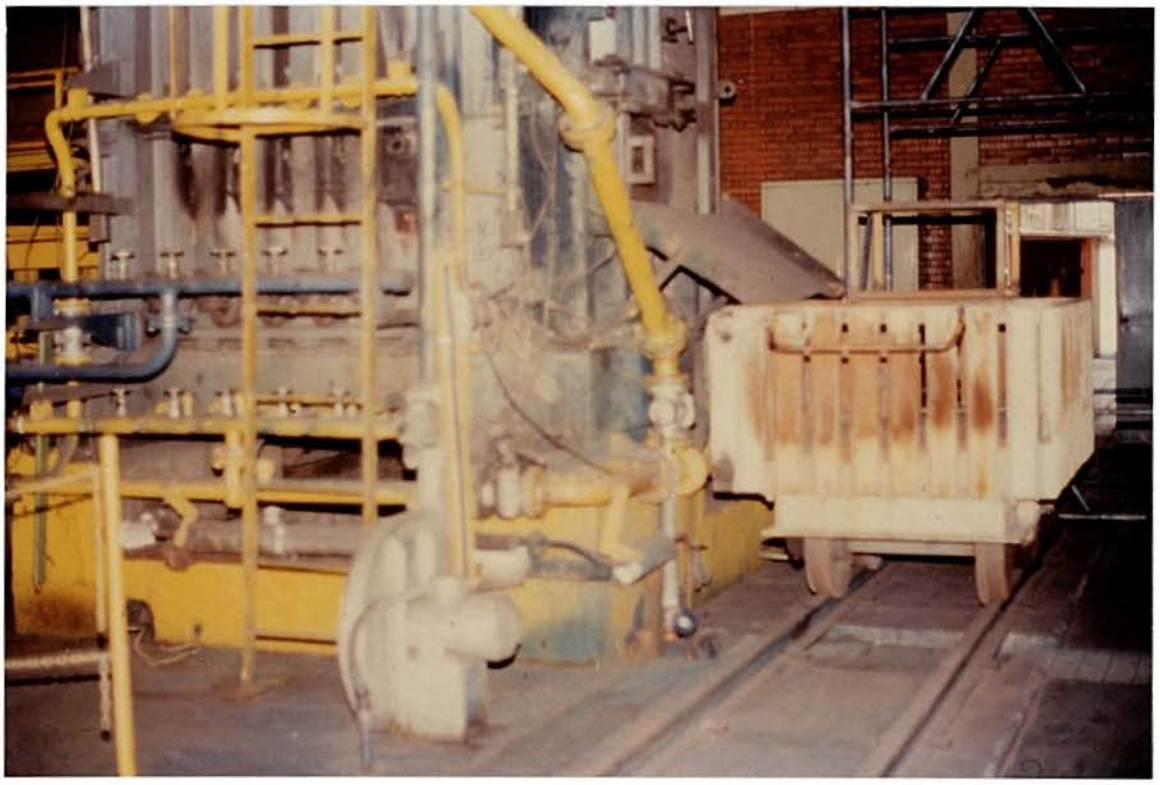
As misturas de carvões das duas séries de ensaios, depois de constituídas, foram caracterizadas sob todos os aspectos importantes para a coqueificação. Os testes foram basicamente os mesmos da caracterização dos carvões de Chico-Lomã.

3.2.4 Coqueificação

Os ensaios de coqueificação foram realizados num forno escala-piloto localizado na COSIPA. Comparado a equipamentos em escala de laboratório ele proporciona, à qualidade do coque produzido, uma correspondência melhor à escala industrial. Este forno possui aquecimento a gás e capacidade de aproximadamente 400 kg de carvão em base seca. Sua câmara de coqueificação tem uma largura de 0,45 m, idêntica à das câmaras industriais, com altura e comprimento de 1,0 m. Fotografias desse forno podem ser vistas na Figura 7.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

a



b

FIGURA 7 - Fotos do forno-piloto de coqueificação; vista da porta de trabalho(a) e vista da rampa e do vagão de descarga do coque (b)

Os carvões CL eram incorporados às misturas-padrões através de misturadores e homogeneizadores. O teor de umidade era controlado para se manter em torno de 8%. A mistura, como nas baterias industriais, era carregada por gravidade no topo, no momento em que as câmaras de combustão atingiram a temperatura de 1100°C. Após uma duração média de ensaio de 18h, e temperatura do centro de carga em torno de 1030°C, o coque produzido era desenfornado. O coque incandescente era logo após apagado com "sprays" d'água durante 35 s. Um perfil típico de aquecimento no centro da carga está na Figura 8.

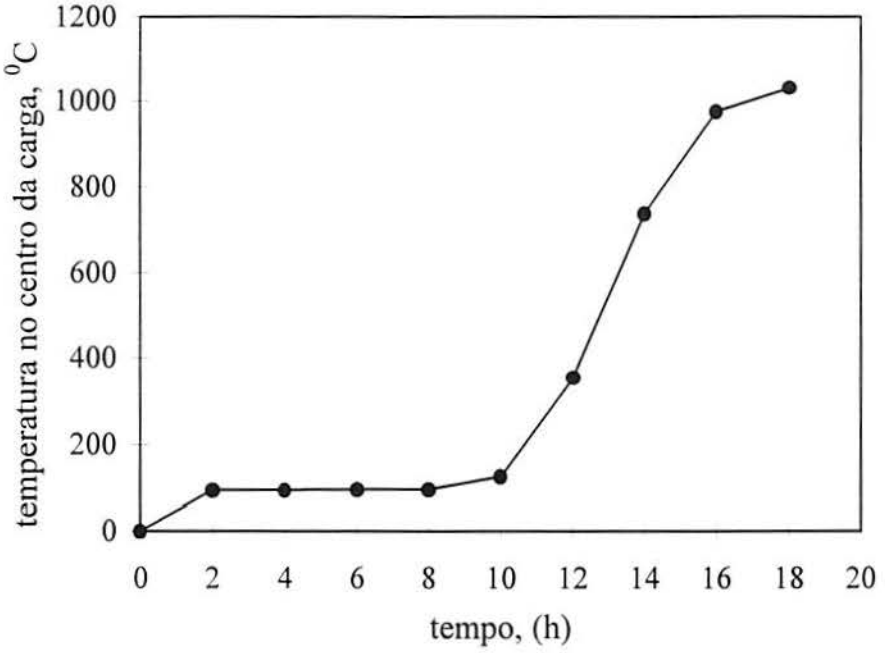


FIGURA 8 - Perfil de aquecimento do centro da carga no forno-piloto

O coque produzido nestas condições possui características próximas, mas não idênticas, ao produzido industrialmente. A temperatura média das câmaras do forno-piloto era cerca de 100°C menor do que a industrial e o tempo de coqueificação cerca de uma hora menos. Isso conferia ao coque do forno piloto, uma menor resistência medida pelo índice em tambor DI_{15}^{150} e uma maior reatividade do que o coque industrial. Em vista disso, em cada série de testes (substituição e adição), foi coqueificada no forno-piloto uma mistura-padrão, para que os resultados de avaliação do coque produzido servissem de referencial aos demais ensaios propostos.

A fim de obter a máxima diferença permissível entre dois testes de coqueificação no forno-piloto, foi realizado um estudo para determinar os valores de repetibilidade para os

parâmentros do processo de coqueificação e para os ensaios de avaliação rotineiros do coque. A repetibilidade (r), $r = f * s * \sqrt{2}$, onde f = 2,36 para n-1 graus de liberdade e nível de confiança de 95% e "s" o desvio-padrão obtido nos enfornamentos, conforme norma ISO 5725-1981[69].

Para cada mistura de carvões era realizado, em princípio, um só enfornamento. O controle dos testes de coqueificação era feito através da repetibilidade da temperatura média das câmaras de combustão, temperatura do centro da carga e tempo de coqueificação. Os ensaios eram considerados aceitáveis se não houvesse diferença significativa entre esses parâmetros.

Devido a problemas de controle de temperatura e densidade da carga do forno-piloto, o coque produzido apresentava uma maior dispersão dos resultados dos ensaios de avaliação de suas propriedades do que o coque produzido industrialmente. Isso ocasionava um maior desvio-padrão e uma pior repetibilidade dos índices de avaliação desses coques, tanto em relação ao industrial, quanto aos das normas internacionais.

3.2.5 Avaliação das propriedades dos coques

As propriedades dos coques produzidas foram avaliadas através de ensaios rotineiros utilizados pela indústria siderúrgica e também por ensaios considerados não convencionais que visam a determinação de propriedade fundamentais do coque.

Embora tanto a análise das propriedades químicas, quanto a das propriedades mecânicas do coque sejam importantes, as primeiras são facilmente determinadas, enquanto as últimas ainda apresentam muita controvérsia. A avaliação das propriedades químicas pode ser feita através de testes diretos e rápidos, cujos valores obtidos representam com boa precisão a composição química média do coque. Por outro lado, a avaliação da resistência do coque é ainda realizada por vários métodos empíricos que levam em conta diferentes fenômenos físicos[21].

As propriedades químicas dos coques foram determinadas através dos mesmos testes usados para o carvão, ou seja, a análise imediata que analisa os teores de cinzas, matéria volátil e umidade do coque, além do enxofre total.

Métodos convencionais de medição das propriedades do coque, estão correlacionados com a avaliação da resistência à ruptura do coque por efeitos combinados de compressão, choque e abrasão. Os resultados determinados por esses testes são fortemente baseados na medição da redução de tamanho e geração de finos do coque, após um determinado número de voltas num determinado tambor, e são expressos em forma de vários índices. Esses ensaios, que submetem os pedaços de coque a um campo de tensões extremamente complexos, são essencialmente empíricos, descritivos e só dão uma imagem global das diferentes propriedades do material inclusos numa noção geral de resistência mecânica[21, 70]. Em vista disso, também foram executados ensaios que visam à determinação direta da resistência à tração do coque.

Os ensaios realizados para a caracterização das propriedades dos coques são descritos a seguir:

-Tamanho médio do coque: após o desenfornamento, através de uma análise granulométrica (norma ASTM 293) , é calculado o tamanho do coque bruto. A fim de tentar simular os esforços reais sofridos pelo coque industrial, desde o desenfornamento até a colocação nos silos, o coque produzido no forno-piloto passa por um teste chamado de estabilização. Neste ensaio, o coque entre 25 e 75 mm é colocado no tambor de ensaio DI_{15}^{150} onde sofre 20 revoluções. Assim, após uma análise granulométrica, calcula-se o tamanho do coque estabilizado[71].

-Ensaio de resistência em tambor -DI_{15}^{150}- (norma JIS K-2151): 10 kg de coque proveniente do ensaio de estabilização, na granulometria maior de 50 mm, são colocados num tambor de 1,5 m diâmetro por 1,5 m de comprimento com 6 haletas longitudinais, que gira numa velocidade de 15 rpm. Após 150 revoluções, a amostra é peneirada em diferentes aberturas. A porcentagem do material retido na malha de 15 mm fornece o índice de resistência DI_{15}^{150} [15].

-Ensaio de reatividade -CRI- (procedimento da Nippon Steel, ASTM D-5341-93): 200g de coque na granulometria de 19 a 21 mm são colocados numa retorta e esta, num forno pré-aquecido a 1100°C com N_2 numa vazão de 5 l/min. Quando a temperatura da carga atinge 1100°C, o N_2 é substituído pelo CO_2 com a mesma vazão, durante 2 horas. Ao término do teste, o material é esfriado com N_2 e pesado. A diferença, em termos percentuais, entre a massa inicial e a final, expressa o valor da reatividade[31].

-Ensaio de resistência antes da reação -RAN- (baseado no procedimento da NSC): 135g de coque na granulometria de 19-21 mm são colocados num tubo que gira em seu centro. Após um total de 600 revoluções, durante 30 min, o coque, retido na peneira com abertura de 9,5 mm, é pesado. O resultado do ensaio é dado como percentagem do material retido sobre o material inicial.

-Ensaio de resistência após a reação -CSR- (ASTM D-5341-93): O coque proveniente do ensaio de reatividade, desprezando-se os finos, é colocado no tubo giratório já descrito no ensaio RAN. O resultado é obtido da mesma maneira[31].

Os desenhos esquemáticos dos equipamentos dos ensaios DI_{15}^{150} e CRI/CSR se encontram nas Figuras 9, 10 e 11.

-Ensaio de reatividade em termo-balança: Com o objetivo de produzir amostras de coques reagidos para observação em MEV, foram realizados alguns ensaios de reatividade ao CO_2, utilizando as mesmas condições de tempo e temperatura dos ensaios CRI. As amostras foram preparadas na forma de cubos de 5-10 mm de aresta e também moídos abaixo de 1 mm.

-Resistência à tração: Este ensaio tem por objetivo reproduzir as tensões que o coque apresenta na carga no interior do alto-forno. Devido à dificuldade de confecção dos corpos de prova, esses ensaios são realizados através de medidas indiretas de compressão diametral de uma amostra cilíndrica de coque. As amostras, obtidas através de perfuração com uma broca num pedaço de no mínimo 20-30 mm de coque, têm de 10 a 15 mm de diâmetro e 10 mm de altura. Para cada amostra de coque são preparados cerca de 50 corpos de prova. Devido à grande heterogeneidade do coque, os resultados podem variar entre 3,0 a 7,0 MN/m^2 e, por isso, devem sofrer um tratamento estatístico[21]. Na Figura 12 consta uma representação esquemática das condições de carregamento deste ensaio.

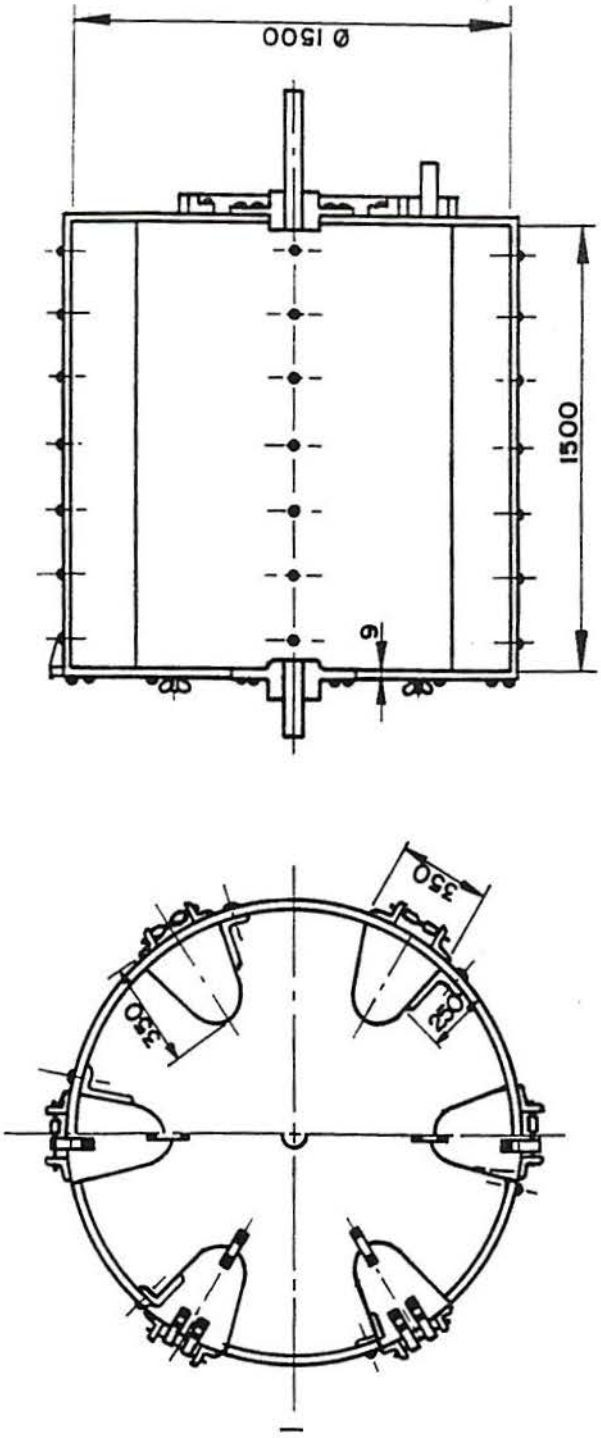


FIGURA 9 - Desenho esquemático do tambor do ensaio DI_{15}^{150}

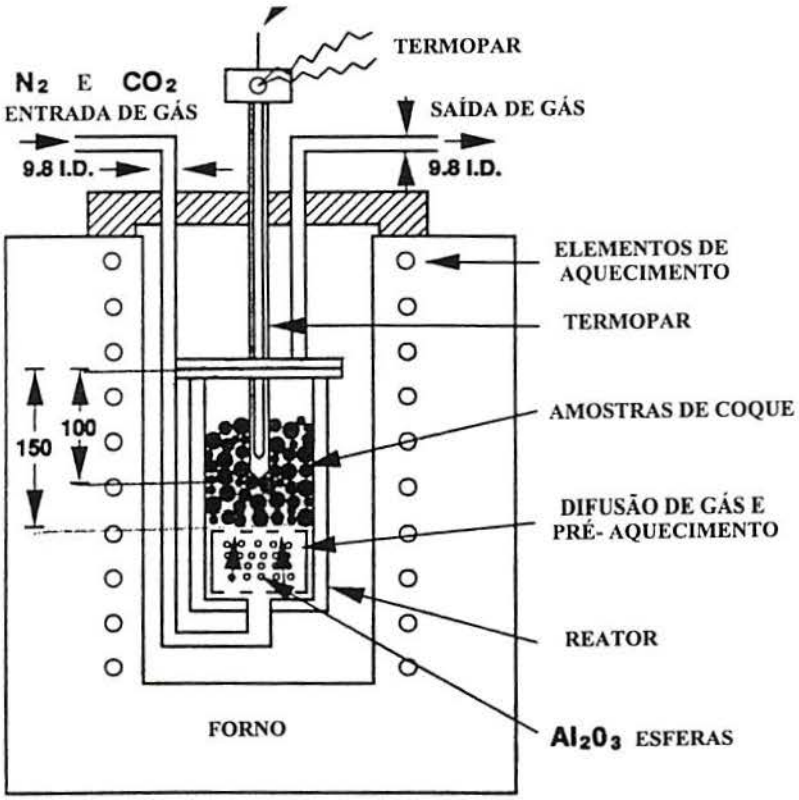


FIGURA 10 - Desenho esquemático do teste de reatividade -CRI

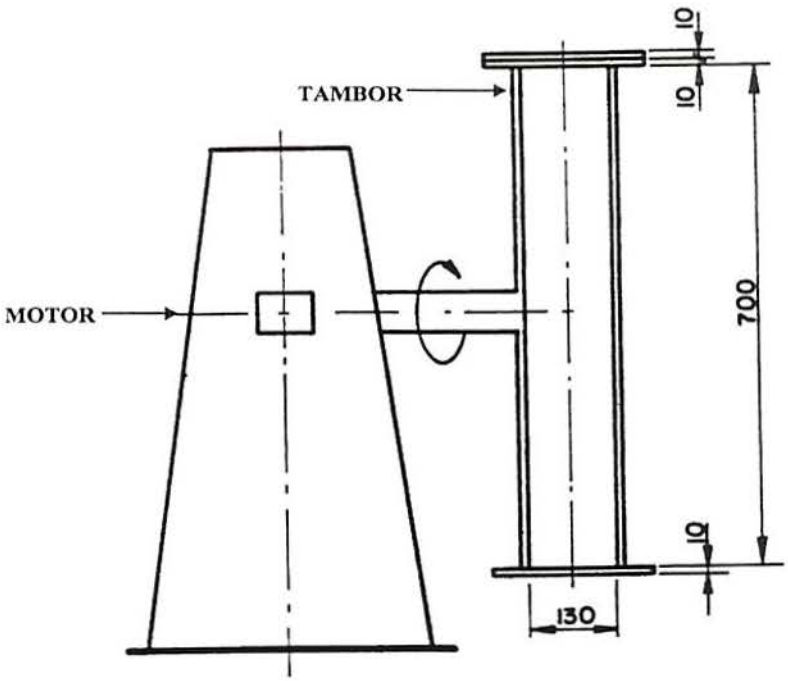


FIGURA 11 - Desenho esquemático do tambor tipo I do ensaio CSR

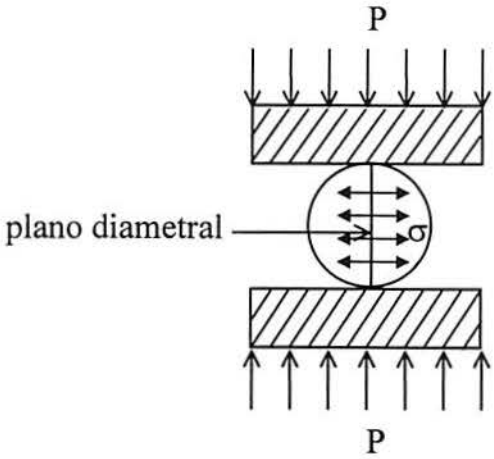


FIGURA 12: Representação esquemática das condições de carregamento durante o teste de resistência à tração por compressão diametral

Análise estatística dos ensaios de avaliação dos coques

Para verificar se houveram diferenças significativas entre os resultados dos ensaios rotineiros de avaliação dos coques foram utilizados os métodos estatísticos descritos nos itens a) e b) a seguir. Para os ensaios não rotineiros foi empregado o método descrito em c).

a) Repetibilidade[69]

Foram efetuados 8 enfornamentos de uma mistura-padrão no forno escala piloto de carbonização. Os coques produzidos foram analisados e a repetibilidade (r) de suas propriedades foi calculada conforme a norma ISO 5725-1981, segundo:

$r = f * s * \sqrt{2}$, onde f = 2,36 para n-1 graus de liberdade e nível de confiança de 95% e "s" o desvio-padrão obtido.

Se a diferença entre os valores de uma propriedade for maior que a repetibilidade obtida, então pode-se considerar que há uma diferença significativa entre esses valores. Ou seja, o valor da repetibilidade (r) é a máxima diferença permitida entre 2 valores e representa a variação da medição devido ao instrumento de medida. Portanto, para que haja uma diferença (D) significativa entre 2 resultados, é necessário que: **D > 3,33*s**

Os valores do desvio-padrão (s) e da repetibilidade (r) dos ensaios rotineiros de avaliação das propriedades dos coques produzidos no forno-piloto se encontram na Tabela 6.

TABELA 6 - Valores do desvio-padrão (s) e da repetibilidade (r) dos ensaios rotineiros de avaliação das propriedades dos coques produzidos no forno-piloto[69]

Ensaio	Desvio-padrão (s)	Repetibilidade (r)
Tamanho bruto	2,8	9,3
Tamanho estabilizado	2,0	6,7
DI_{15}^{150}	0,7	2,3
CRI	1,2	4,0
RAN	0,8	2,6
CSR	1,7	5,6

b) Comparação de médias com "s" conhecido[72]

Considerando-se o desvio-padrão (s) obtido nos ensaios de repetibilidade do forno-piloto, como um desvio-padrão conhecido (σ) e $n_1=n_2=1$, tem-se:

$$Z = \frac{\overline{X_1} - \overline{X_2}}{\sigma\sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

Para 95% de confiança $Z_{\alpha/2}=1{,}96$

Se $Z > Z_{\alpha/2}$, então há evidências que os valores de $\overline{X_1}$ e $\overline{X_2}$ sejam diferentes. Logo a diferença (D) entre as médias $\overline{X_1}$ e $\overline{X_2}$ deve ser superior a $\alpha\sqrt{2}(Z_{\alpha/2})$ ou, **D > 2,77*s.**

c) Comparação Múltipla de Médias

O tratamento estatístico realizado nos ensaios considerados não rotineiros, tais como o de resistência à tração, foi através de comparação múltipla de médias pela análise de variância (Método Duncan)[73]. Esse método permite verificar se as diferenças entre as médias podem ser consideradas significativas ou não entre si. O uso da análise de variância na comparação de K grupos está baseado na relação da variabilidade das médias *entre* os grupos com a variabilidade das observações *dentro* dos grupos.

Normalmente, os ensaios de resistência à tração apresentam valores de coeficiente de variação (relação entre o desvio-padrão "s" e a média "$\overline{X}$") em torno de 30%[21, 70]. Esses valores são bem superiores aos dos testes rotineiros, cujos coeficientes de variação no forno-piloto se situaram entre 1 e 4%[69]. O ensaio DI_{15}^{150} apresentou o menor erro relativo, de ± 2%, enquanto os demais ensaios rotineiros apresentaram erros de aproximadamente ± 7%. O grande número de corpos de prova necessários para a realização do teste de resistência à tração garante um erro relativo em torno de ± 9%.

3.2.6 Avaliação da estrutura dos coques

Este estudo teve como intuito investigar as características estruturais do coque mais influenciadas pela adição dos carvões de Chico-Lomã na mistura, a fim de relacioná-los com as suas propriedades. Os aspectos relacionados à coesão da estrutura do coque e às microtrincas, associadas às partículas inertes, foram analisados qualitativamente, baseados em observações por microscopia e na bibliografia consultada. A matriz carbonosa foi analisada

através da contagem dos microconstituintes da sua textura ótica, enquanto a estrutura porosa foi avaliada através da porosidade total via densidade aparente, distribuição do tamanho dos poros e microscopia das cavidades do coque. A seguir, serão descritas as técnicas empregadas nessas análises.

-Textura ótica carbonosa: São observados por este método, os constituintes anisotrópicos tipo mosaicos, fibras e bandas (vide Figura 13), que sob luz polarizada apresentam a característica de variar a coloração em função das suas orientações em relação ao plano de vibração da luz, e os constituintes isotrópicos, que não apresentam as características citadas. Também são identificados, pela sua forma, os constituintes inertes à coqueificação. Exemplos de texturas óticas isotrópica e inerte são apresentados na Figura 14. A preparação dos corpos de prova segue a mesma norma da petrografia de carvão. O coque foi moído numa granulometria inferior a 1 mm, com uma mínima geração de finos, e embutido em resina. O corpo de prova foi lixado e polido com pasta de alumina e diamante. Os microconstituintes foram observados em microscópio ótico de luz polarizada (MOLP), com aumento de 500 X, através da contagem de 500 pontos[41]. Esta técnica ainda não foi normalizada por associações internacionais de normas técnicas. Neste trabalho foi utilizada uma proposta de nomenclatura e classificação para a ABNT. O erro neste tipo de análise geralmente varia entre 5-10%.[45].

-Cavidades e macroporosidade: Através da microscopia ótica de luz refletida, acoplada a um analisador de imagens, foi possível a determinação de detalhes da estrutura porosa do coque, tais como: volume total dos poros, tamanho médio dos poros, espessura das paredes dos poros, além de outros fatores. Os corpos de prova utilizados, constituídos de 8 a 10 pedaços de coque cilíndricos de 10 mm de diâmetro, foram embutidos em resina. Após lixamento e cuidadoso polimento em pasta de diamante, foram analisados cerca de 60 campos de observação. Os resultados obtidos têm uma dependência do aumento utilizado, por isso devem ser usados comparativamente. Para assegurar uma correta classificação dos poros foi utilizado um baixo aumento (50 X)[51]. Na Figura 15 pode-se observar algumas micrografias típicas de estrutura porosa analisadas por esta técnica. O erro relativo desse tipo de experimento geralmente varia entre ± 3-5%. O tratamento estatístico desse experimento foi feito através da comparação múltipla das médias[73].

-Densidade aparente: Os mesmos corpos de prova usados no ensaio de resistência à tração foram utilizados para a medição da densidade aparente, pois apresentavam uma forma geométrica bem-definida. Os 50 corpos de prova foram individualmente pesados e medidos

para serem calculadas as médias das amostras. Através da comparação múltipla das médias foi analisada a significância dos resultados. O erro relativo encontrado, em torno de ± 3%, pode ser considerado normal para este ensaio.

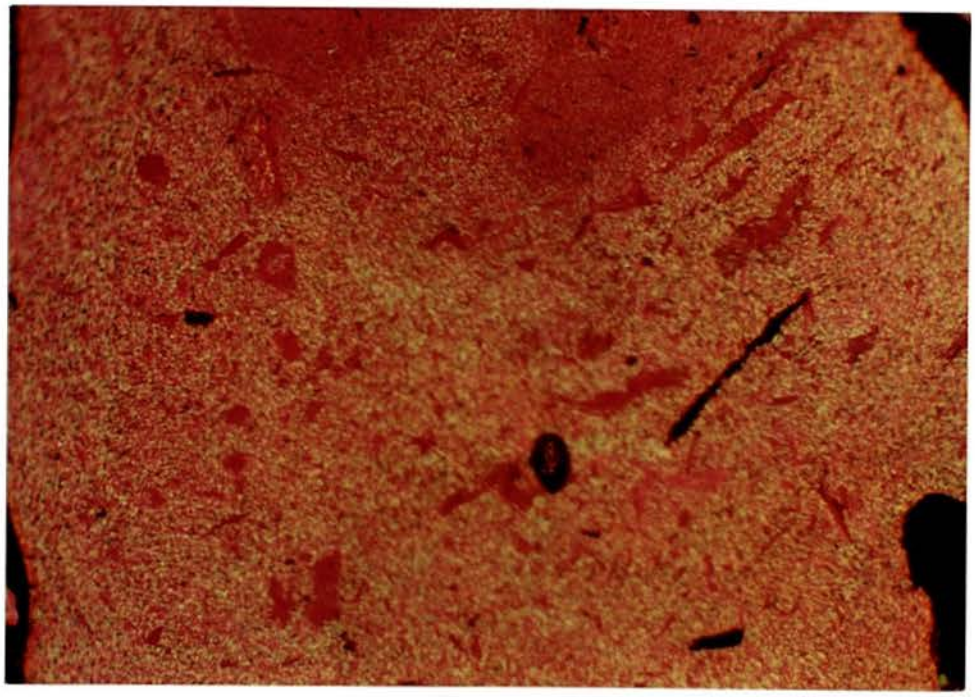
-Porosidade total: Conhecendo-se a densidade real (da) e a aparente (dr) das amostras, foi possível obter a porosidade total (P_T), utilizando a seguinte fórmula: $P_T = (1 - da/dr)*100$. A densidade real das amostras, obtida por picnometria de hélio em amostras moídas abaixo de 0,08 mm, sofreu variações muito pequenas (1,91- 1,96 g/cm^3), com um erro relativo de ± 0,3%. Portanto, a variação da porosidade total é quase que exclusivamente influenciada pela densidade aparente da amostra[48].

-Distribuição do tamanho dos poros: Este aspecto da estrutura porosa dos coques foi analisado através de um porosímetro de mercúrio. Essa técnica é utilizada para análise dos macroporos na faixa de poros entre 0,05 μm - 100 μm.

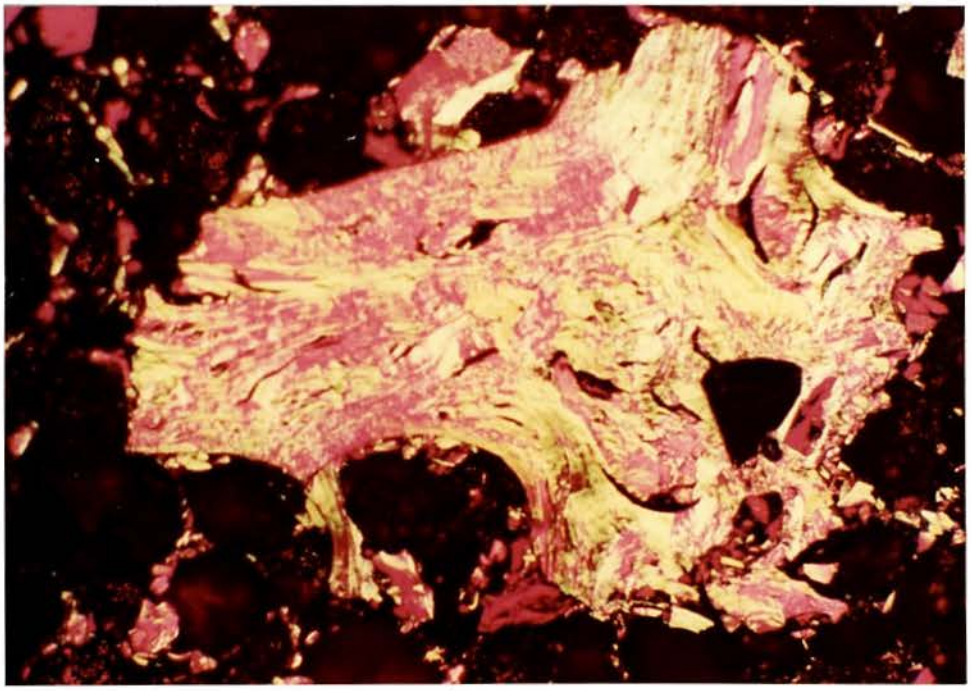
-Microscopia ótica de luz refletida: Algumas amostras empregadas na análise de medição das cavidades foram também utilizadas para observação de interfaces e microtrincas associadas às partículas inertes. Alguns exemplos podem ser vistos na Figura 15 (b) e (c). Nessas observações foram utilizados aumentos de 100-200 X.

-Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Esta técnica foi utilizada para o estudo da topografia da superfície de coques parcialmente reagidos e não reagidos, na forma de cubos de 5 a 10 mm de lado e moídos a -1 mm. Para observação da superfície interna dos cubos, eles foram fraturados e após metalizados com ouro. Ainda não há uma nomenclatura universal para os componentes texturais dos coques vistos com MEV (como já acontece com MOLP). Cada pesquisador tem desenvolvido a sua própria nomenclatura, conforme o objetivo do trabalho ou modo de exposição da superfície a ser analisada, geralmente correlacionada à textura ótica[59, 62, 63, 64]. Essas amostras também foram utilizadas para observações da coesão da estrutura dos coques não reagidos, mais especificamente, da aglutinação entre as partículas e as microtrincas.

A Figura 16 mostra uma síntese dos principais fatores que influenciam as propriedades dos coques. Esse fluxograma correlaciona os constituintes dos carvões/misturas com os aspectos estruturais relevantes dos coque e estes com as suas propriedades. Inseridos a essas etapas, estão apresentadas as principais análises e técnicas utilizadas para a caracterização, desde a matéria-prima até o produto final.

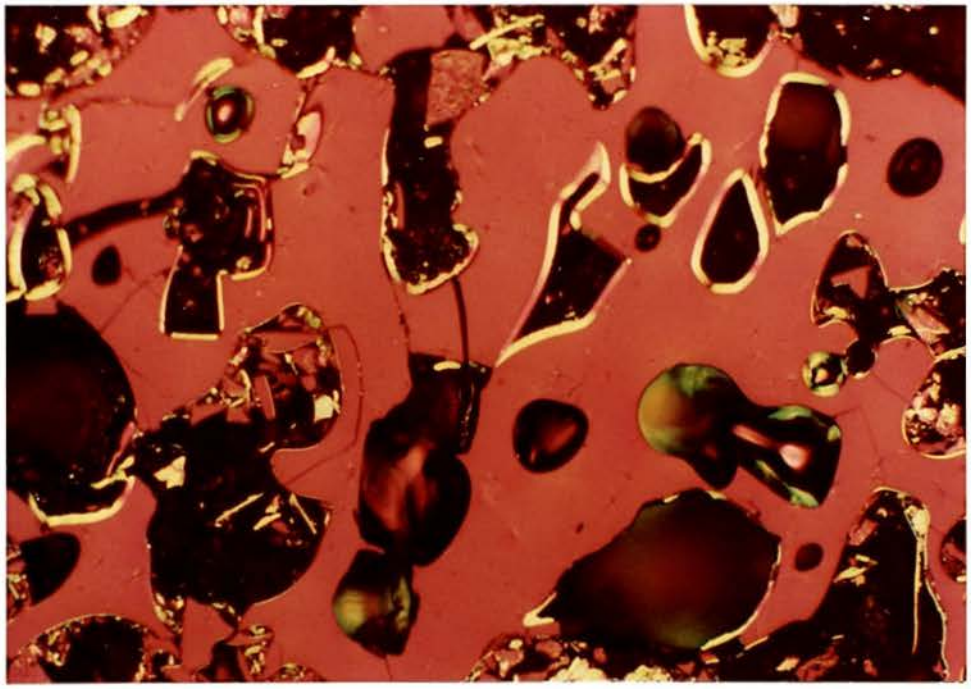


a

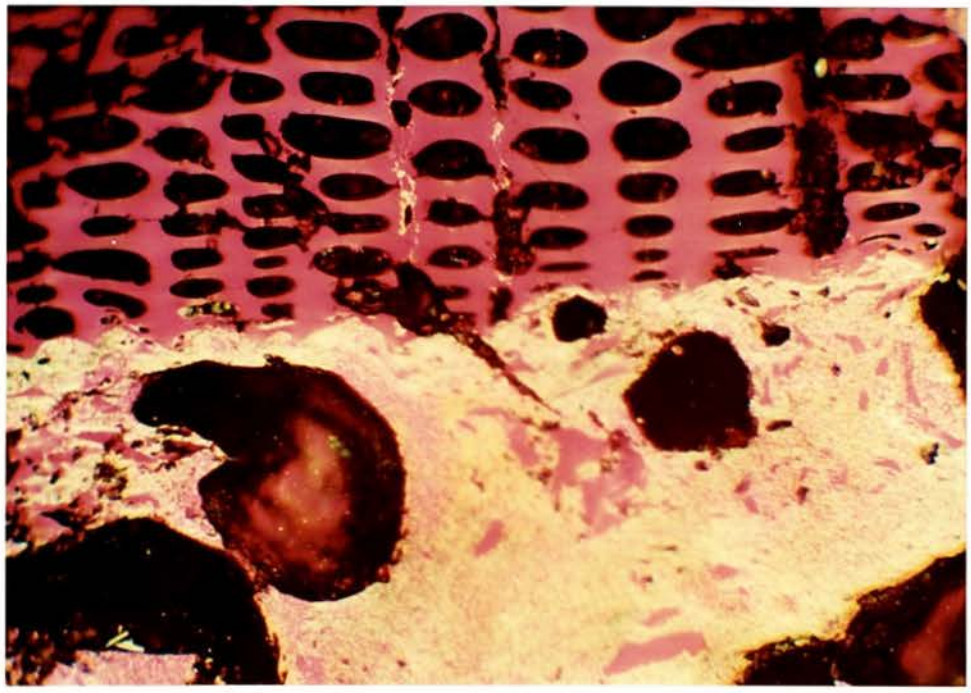


b

FIGURA 13 - Micrografias de texturas anisotrópicas de coques vistas em Microscópio Ótico de Luz Polarizada (500X); tipo mosaicos (a) e fibras (b)

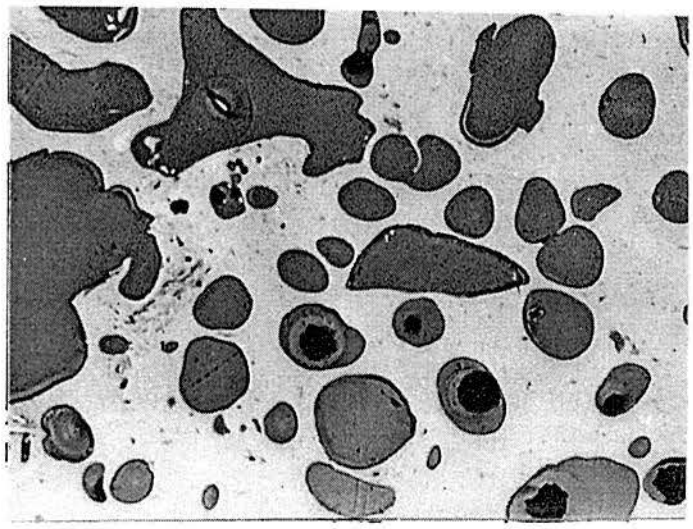


a

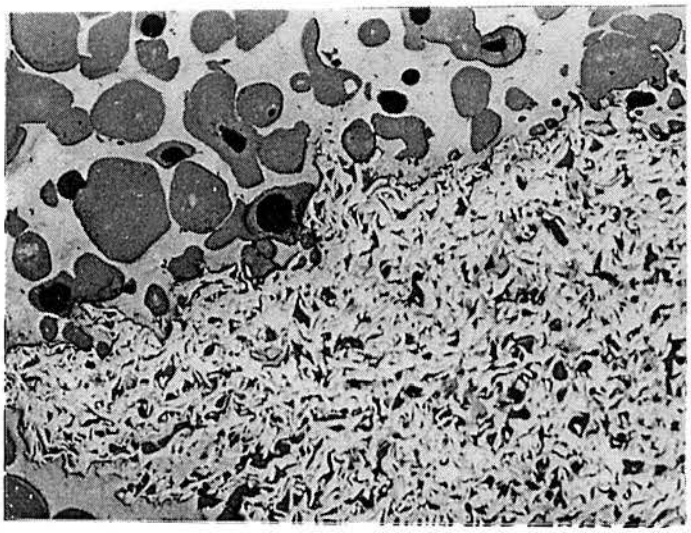


b

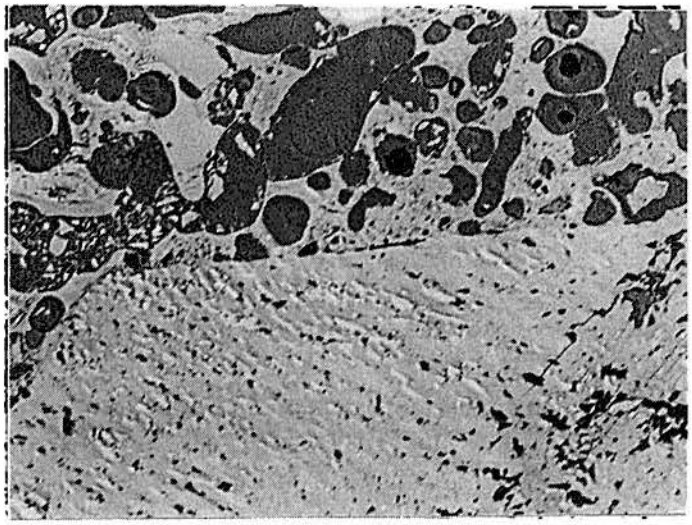
FIGURA 14 - Micrografias de texturas de coques vistas em Microscópio Ótico de Luz Polarizada (500X); tipo isotrópica(a) e inerte (b)



a



b



c

FIGURA 15 - Micrografias da estrutura de coques vistas em Microscópio Ótico (200X); poros regulares (a) e interfaces com inertes (b, c)

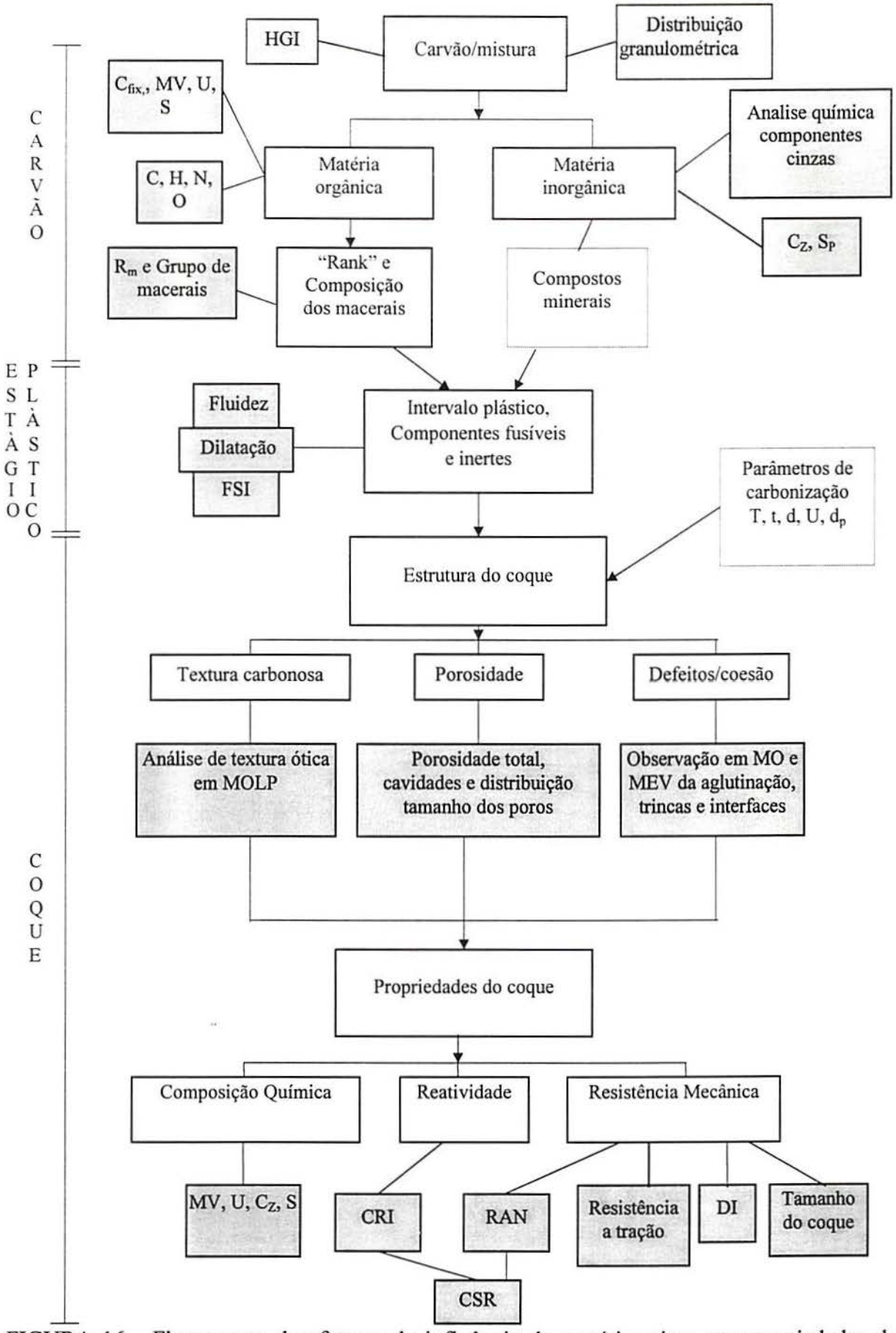


FIGURA 16 - Fluxograma dos fatores de influência da matéria-prima nas propriedades do coque

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES CL_2 E CL_6

Para a coqueificação de misturas de carvões necessita-se que aproximadamente 70% do material esteja menor que 3,3 mm, a fim de que haja uma adequada miscigenação dos grãos dos diversos tipos de carvões pertencentes à mistura coqueificante. Como pode ser visto na Tabela 7, as amostras de carvão CL_2 e CL_6 recebidas, estavam com 33,8 e 67,2%, respectivamente, da sua granulometria abaixo desse valor.

TABELA 7 - Distribuição granulométrica dos carvões CL_2 e CL_6 antes da moagem

Carvão (% retido)	**Abertura de peneiras em mm**					
	9,52	6,35	3,36	0,50	0,15	fundo
CL_2	38,9	13,5	13,8	24,8	8,2	0,8
CL_6	14,1	3,8	14,9	38,3	28,05	0,85

Para avaliar a friabilidade dos carvões CL_2 e CL_6 na moagem foi realizados o teste HGI (Hardgrove Grindability Index). Os valores encontrados, de 61,6 e 64,8 para o CL_2 e CL_6, estão dentro da faixa de HGI dos carvões alto voláteis, que são considerados duros e de difícil moagem. Os carvões baixo voláteis, por exemplo, possuem HGI entre 80 e 110. Quanto menor o HGI de um carvão, mais difícil é a sua moagem e menor é a tendência de geração de finos durante essa operação[10].

A fim de que o carvão CL_2 se adequasse à granulometria exigida no processo, foi necessário moê-lo. Como o carvão CL_6 já a possuía, essa operação não foi realizada. A distribuição granulométrica desses carvões antes de serem introduzidos nas misturas está na Tabela 8.

TABELA 8 - Distribuição granulométrica dos carvões CL_2 e CL_6 utilizada nas misturas

Carvão (% retido)	**Abertura de peneiras em mm**		
	3,36	0,50	fundo
CL_2	33,0	53,2	13,8
CL_6	32,4	38,9	28,7

Observa-se que somente cerca de 67% do carvão ficou abaixo de 3,3 mm, pois os carvões CL são de difícil moagem, como foi indicado pelo índice HGI. A quantidade de material menor que 0,50 mm também é importante no processo, pois em grãos muito finos ocorre uma perda das propriedades plásticas. Por isso, normalmente é admitido um teor máximo de 30% em peso na mistura, de partículas menores que 0,5 mm. Entretanto, para partículas que se comportam como inertes na coqueificação, é desejada uma granulometria mais fina possível.

A caracterização química dos carvões CL_2 e CL_6 foi iniciada pela análise imediata, cinzas (Cz) matéria volátil (MV) e umidade (U), e análise do enxofre total (S_T). Estas análises, expressas em base seca (bs) estão na Tabela 9.

TABELA 9 - Análise imediata (Cz_{bs}, MV_{bs}, U) e de enxofre (S) dos carvões CL_2 e CL_6

	Cz_{bs} (%)	**MV_{bs} (%)**	**U (%)**	**S (%)**
CL_2	12,8	35,7	6,7	0,64
CL_6	10,8	35,2	7,1	1,23

Os teores de cinzas de 10,8 e 12,8% desses carvões estão bem acima dos teores normais de carvões de boa qualidade importados (5 a 8%), todavia, inferiores aos demais carvões brasileiros beneficiados[7, 10].

Os altos teores de matéria volátil dos carvões CL_2 e CL_6 (cerca de 41% em base seca, isenta de cinzas) são típicos de carvões, nomeados alto-voláteis, de baixo grau de carbonificação ou "rank", pois existe uma relação inversa entre esse parâmetro e o rank. Os teores de umidade, considerados altos, também acompanham essa tendência[8].

O enxofre total de 0,64% do carvão CL_2 pode ser considerado baixo. Os bons carvões importados apresentam um teor entre 0,7 e 0,8% e o de Santa Catarina de 1,6%. O teor de 1,2% do carvão CL_6 é, entretanto, atípico aos carvões gaúchos.

A fim de situar um carvão nas classificações internacionais, além da análise imediata, também é necessário fazer uma análise elementar da sua matéria orgânica. Na Tabela 10 está apresentada a análise elementar, composta de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (obtido por diferença), expressa em base seca isenta de cinzas (bsic) dos carvões CL_2 e CL_6. O alto teor de oxigênio desses carvões é um indicativo de que eles possuem fracas propriedades coqueificantes. De uma maneira geral[9, 43], teores em torno de 12-14% inibem a formação no coque de texturas óticas anisotrópicas.

TABELA 10 - Análise elementar (C, H, N e O) dos carvões CL_2 e CL_6

	C_{bsic} (%)	H_{bsic} (%)	N_{bsic} (%)	$O_{bsic(dif.)}$ (%)
CL_2	80,5	5,0	1,6	12,9
CL_6	80,9	4,5	1,6	13,0

As análises dos principais constituintes das cinzas dos carvões CL_2 e CL_6 estão na Tabela 11. O método de análise utilizado dos componentes das cinzas de carvões expressa os resultados na forma de óxidos mais estáveis. Portanto, eles só podem ser usados para comparação entre carvões.

TABELA 11 - Análise química das cinzas dos carvões CL_2 e CL_6

	SO_3 (%)	MgO (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	MnO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)
CL_2	2,47	1,17	18,62	64,04	0,11	4,37	1,84	0,05	4,40	2,24	0,68
CL_6	2,97	1,52	12,31	67,85	-	3,86	3,77	0,04	4,83	1,22	1,62

Pode-se observar que mais de 80% das cinzas são compostas de óxidos de Si e Al, caracterizando cinzas essencialmente ácidas. Os álcalis (Na_2O e K_2O), introduzidos no alto-forno através das cinzas do carvão e, conseqüentemente do coque, podem causar sérios danos, tais como engaiolamento, deterioração dos refratários e degradação do coque. Os carvões CL_2 e CL_6 apresentam teores de álcalis levemente superior ao da média dos carvões importados,

porém quase a metade do teor do carvão catarinense. Os constituintes das cinzas também podem agir como elementos catalisadores da gaseificação do coque. Os mais comumente citados são os óxidos de Fe, Ca, Mg e os álcalis. Nenhum desses elementos apresentou um teor muito superior à media dos demais carvões.

A análise petrográfica dos carvões CL_2 e CL_6 constituiu da determinação do grupo de macerais e do poder refletor médio da vitrinita (R_m), cujos resultados se encontram na Tabela 12.

TABELA 12 - Análise do grupo de macerais e poder refletor da vitrinita (R_m) dos carvões CL_2 e CL_6

	Vitrinita (%)	**Exinita (%)**	**Semi-fusinita (%)**	**Inertinita (%)**	**Matéria mineral (%)**	**R_m (%)**
CL_2	62	3	3	23	9	0,57
CL_6	88	0	0	9	3	0,51

O poder refletor médio é o principal indicador do grau de carbonificação do carvão. Os valores de R_m = O,57% para o CL_2 e 0,51% para o CL_6 indicaram serem carvões de baixo grau de carbonificação ou "rank". R_m de carvões coqueificantes situam-se entre 0,7 e 1,5%[7]. A fim de se utilizar os carvões CL na coqueificação é necessário misturá-los com outros carvões de maior "rank", pois numa mistura coqueificante o poder refletor médio almejado é de 1,10%.

Exige-se também, no processo de coqueificação, uma adequada relação entre os componentes reativos (que sofrem as transformações plásticas) e os componentes inertes (que não se alteram durante a coqueificação), tais como vitrinitas não reativas, inertinita e matéria mineral. Como os carvões CL_2 e CL_6 apresentam praticamente a totalidade das vitrinitas com poder refletor menor que 0,7%, elas devem se comportar como componentes inertes. Esses carvões apresentaram entre si uma grande diferença entre o teor de inertinita. Amostras de furos de sondagem, obtidas numa região próxima à do poço, também mostraram grandes diferenças de teores de inertinita entre as camadas de carvões [12, 13]. Os baixos teores de exinita encontrados podem ser explicados pelo fato de esses macerais estarem mais associados aos constituintes dos rejeitos do beneficiamento gravimétrico[13].

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

A caracterização das propriedades plásticas dos carvões foi realizada através de ensaios empíricos que determinam o poder aglutinante (FSI), o poder coqueificante (teste do dilatômetro) e a fluidez do carvão (teste do plastômetro).

O ensaio de FSI, ou índice de expansão livre em cadinho apresentou um índice de 2,5 para o CL_2 e CL_6. Carvões com índices entre 2,5 e 4,0 são classificados como de médio poder aglutinante. No ensaio do dilatômetro, os carvões CL_2 e CL_6 não apresentaram dilatação, apenas contração de 30 e 33% respectivamente. Carvões que só contraem, sem dilatação alguma, são classificados como de muito fraco poder coqueificante. Entretanto, os valores dos testes de dilatação só puderam ser usados em termos comparativos.

Não foi possível se medir a fluidez dos carvões CL_2 e CL_6, pois as amostras não compactavam o suficiente no cadinho para resistir ao torque inicial da hélice do plastômetro. Antes de ser atingida a temperatura de amolecimento, a hélice começava a girar livremente.

Os resultados dos testes de caracterização e de determinação das propriedades plásticas indicaram que os carvões CL_2 e CL_6 são fracamente coqueificantes. Esses carvões não produziriam sozinhos um coque com os requisitos mínimos para o emprego no alto-forno. Porém, se utilizados em determinadas quantidades, em misturas de carvões coqueificantes, poderiam produzir coques com a qualidade requerida.

Os carvões sul-brasileiros apresentam problemas para serem identificados nas diversas classificações internacionais de carvões, devido principalmente aos seus altos teores de matéria mineral intimamente ligadas à matriz carbonosa[12, 13]. Segundo Correia da Silva, os carvões da jazida de Chico-Lomã, também apresentam vitrinitas impregnadas com material lipídico, o que produz um abaixamento do seu poder refletor. Através de análises geoquímicas, foi mostrado que esses carvões deveriam ser classificados numa posição superior do "rank" àquela dada pelo seu poder refletor.

Entretanto, utilizando-se como parâmetros de classificação o poder refletor, o poder calorífico, a matéria volátil, o carbono elementar e a umidade, na classificação americana ASTM, os carvões CL se situariam numa faixa de Sub-betuminoso B a Betuminoso alto-volátil B.

Como os carvões CL estavam acondicionados em tonéis lacrados em atmosfera de N_2 por algum tempo, tentou-se avaliar o estado de oxidação natural em que esses carvões se encontravam. Os valores da análise imediata, poder calorífico e FSI praticamente não diferiram dos obtidos durante o beneficiamento, indicando que os carvões não apresentavam

uma severa oxidação[5]. É possível, entretanto, que esses carvões apresentassem níveis mínimos de oxidação não detectáveis por esses ensaios, mas que prejudicassem as suas propriedades plásticas. Alguns tonéis contendo CL_6, contudo, não foram lacrados em atmosfera de N_2 e estes apresentaram FSI e poder refletor levemente inferiores ao carvão proveniente do tonel com N_2. Na análise petrográfica verificou-se a presença de algumas vitrinitas mais escurecidas e trincadas, o que evidenciam sinais de oxidação natural[8].

A oxidação é muito influenciada pela granulometria do material. Examinando-se a granulometria dos carvões que estavam acondicionados nos tonéis (Tabela 7), constata-se que somente 34% do CL_2 estava abaixo de 3 mm, enquanto no caso do CL_6, 67% do material era menor que 3 mm. Essa granulometria de acondicionamento mais fina, poderia ocasionar uma maior oxidação do CL_6. Entretanto, esse possível aumento da oxidação dos carvões analisados não invalida as conclusões apresentadas, pois os resultados obtidos das análises são compatíveis com os demais já apresentados sobre essa jazida[5].

É importante salientar que as propriedades apresentadas dos carvões das camadas 2 e 6 da jazida de Chico-Lomã são amostras de um só ponto, não representando, necessariamente, a média da jazida. Através de furos de sondagem, foi verificado que em regiões mais a leste do poço de retirada das amostras, o "rank" do carvão foi cerca de 0,10% a 0,15% pontos maior do que o encontrado neste local e, conseqüentemente, apresentaria melhores propriedades aglutinantes[5]. Entretanto, a profundidade das camadas de carvão também aumenta nesse sentido, o que oneraria a abertura de um poço com cerca de 300 m de profundidade. Nota-se também, que das três camadas economicamente exploráveis (CL_2, CL_4 e CL_6), não foi possível utilizar amostras da camada CL_4, devido a problemas geológicos no local da amostragem.

4.2 ENSAIOS DE SUBSTITUIÇÃO

Nesses ensaios, como já foi comentado, as misturas estudadas foram constituídas a partir de uma mistura-padrão, a qual serviu como referencial, substituindo-se o carvão de Santa Catarina e um carvão "soft" sul-africano pelos carvões CL_2 e CL_6. As composições dessas misturas já foram apresentadas na Tabela 4.

Na Tabela 13, a seguir, estão resumidas as principais análises das propriedades dos carvões Santa Catarina e Withbank "soft".

TABELA 13 - Principais análises das propriedades dos carvões Withbank "soft" e Santa Catarina

Carvão	Cz %	MV %	S %	Fluidez ddpm	FSI	R_m %	V %	E %	I %
Withbank	7,7	31,9	0,74	4	2,5	0,70	46	2	51
Santa Catarina	16,5	30,4	1,83	>20.000	4,5	0,85	61	6	33

4.2.1 Caracterização das misturas de carvões

Por motivos de força maior, os ensaios com os carvões CL_2 e CL_6 foram realizados em períodos diferentes. Para isso, a mistura padrão usada para os ensaios com o CL_6 foi armazenada durante alguns meses na granulometria utilizada no processo (70% menor que 3 mm). As análises realizadas posteriormente apresentaram alguns resultados diferentes da realizadas nos ensaios com o CL_2. Essas diferenças, muito provavelmente, foram causadas por oxidação natural que a mistura de carvões sofreu, facilitada pela fina granulometria em que foi estocada.

Os resultados da análise imediata (Cz, MV e U) e de enxofre total dos ensaios com CL_2 e CL_6 estão na Tabela 14 Observa-se que as alterações causadas pela substituição dos carvões catarinense e "soft" pelo CL_2 e pelo CL_6 não foram significativas. Os valores de Cz, MV e U sofreram variações desprezíveis em relação à mistura-padrão e todos esses parâmetros permaneceram dentro dos limites recomendados para as misturas: Cz entre 7-8%, MV entre 26-27% e U entre 7-8%.

TABELA 14 - Análise imediata e de enxofre total das misturas de carvões dos ensaios de substituição

	Cz_{bs} (%)		Mv_{bs} (%)		U (%)		S_T (%)	
Mistura	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6
padrão	8,2	8,8	26,5	27,5	8,1	7,6	1,06	1,06
-7% S.C.	7,9	7,7	26,6	26,5	7,5	7,6	0,87	0,92
-14% S.C.	8,0	7,4	27,2	27,4	8,2	8,5	0,88	0,95
-10% "soft"	8,4	8,6	27,2	26,6	8,0	8,3	0,95	1,02

Na Tabela 15 são apresentados os valores do poder refletor médio (R_m) das misturas e os teores dos constituintes petrográficos considerados inertes e reativos à coqueificação. As substituições dos carvões Santa Catarina e do "soft" pelos CL_2 e CL_6 ocasionaram pequenas diminuições do poder refletor das misturas. Essa diminuições foram proporcionais às diferenças do poder refletor dos carvões envolvidos (vide Tabelas 12 e 13).

TABELA 15 - Poder refletor (R_m) e componentes reativos e inertes das misturas dos ensaios de substituição

	R_m (%)		% Reativos	% Inertes
Mistura	CL_2	CL_6	CL_2/CL_6	
padrão	1,11	1,11	66	34
-7% S.C.	1,09	1,08	64	36
-14% S.C.	1,07	1,06	60	40
-10% "soft"	1,10	1,09	66	34

A relação dos componentes inertes e reativos das misturas também sofreu alteração, porém só na substituição do carvão Santa Catarina. O aumento da porcentagem de inertes foi devido ao aumento das vitrinitas de baixo "rank" dos carvões Chico-Lomã que não são fusíveis e agem como partículas inertes à coqueificação. Na substituição do carvão "soft" não houve alterações, pois além da maior parte das vitrinitas do "soft" também se comportarem como inertes, este ultimo possui um alto teor de macerais do grupo da inertinita.

Como já foi mencionado, o grau de carbonização do carvão e a sua composição maceral são fatores determinantes das suas propriedades plásticas. Nas Tabelas 12 e 13 verifica-se que o carvão Santa Catarina tem composição maceral não muito distinta dos carvões Chico-Lomã e poder refletor cerca de 0,25 pontos de percentagem maior. Em vista disso, as variações no poder refletor e no teor de inertes e reativos das misturas originadas, com a substituição parcial e total do carvão Santa Catarina pelo CL_2 e CL_6, não foram muito significativas.

As alterações ocorridas nas misturas, com as citadas substituições, ficaram mais nítidas nos ensaios das propriedades plásticas, representadas pelos ensaios FSI, dilatação e fluidez, que estão mostradas na Tabela 16.

TABELA 16 - Análise das propriedades plásticas das misturas de carvões do ensaio de substituição

	FSI		**Máx. Dilat. (%)**		**Máx. Fluidez (ddpm)**	
Mistura	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6
padrão	6,0	7,0	10	18	1852	702
-7% S.C.	5,5	6,0	5	-13	297	202
-14% S.C.	6,0	5,0	-20	-27	163	71
-10% "soft"	6,5	6,5	22	-12	1759	130

Primeiramente, pode-se observar que o ensaio FSI somente detectou alterações mais significativas nas misturas com o CL_6, demonstrando não ser um teste muito preciso e confiável para avaliação de propriedades plásticas de misturas de carvões.

Devido a problemas de normalização dos ensaios de dilatação, quando da realização desses testes, os valores obtidos apresentaram um erro sistemático para menos. Entretanto, a tendência dos resultados pode ser analisada através de comparações com a mistura-padrão. A substituição total do carvão catarinense tanto pelo CL_2 quanto pelo CL_6 ocasionou uma grande diminuição da dilatação, enquanto na substituição parcial essa diminuição foi bem menor. A influência da substituição do carvão "soft" foi diferenciada para o CL_2 e o CL_6. No primeiro caso, ocorreu um aumento da dilatação da mistura e no segundo, uma diminuição. O decréscimo da dilatação das misturas nas quais o carvão de Santa Catarina foi substituído pelos CL é facilmente entendido pela considerável dilatação do primeiro (23%) e a ausência

total de dilatação dos CL. Por outro lado, tanto o aumento da dilatação na substituição do "soft" pelo CL_2, quanto a diminuição na substituição pelo CL_6, são aparentemente contraditórios, pois assim como os carvões CL, o "soft" também não possuia dilatação positiva.

Analisando-se a fluidez das misturas, observa-se inicialmente uma grande diferença da fluidez máxima entre as duas misturas padrão (1852 e 702 ddpm). A razão provável para isso, deve ser os efeitos que a oxidação natural sofrida pela mistura causaram sobre a fluidez. Dos ensaios das propriedades plásticas, é a fluidez o parâmetro mais influenciado pela oxidação natural do carvão[10]. Novamente, foi verificado um grande declínio das propriedades plásticas, no caso a fluidez, quando o carvão de Santa Catarina foi substituído pelo CL_2 ou CL_6. No caso da substituição do "soft", houve a mesma tendência do ensaio de dilatação. A fluidez permaneceu praticamente inalterada na substituição pelo CL_2 e caiu muito na substituição pelo CL_6.

O carvão Santa Catarina era o principal responsável pela fluidez da mistura, pois apresenta uma fluidez muito alta (maior que 20.000 ddpm). Ele fornecia, durante a carbonização, uma massa fluída que agia como aglutinante das partículas, propiciando coesão ao coque. Entretanto, quando utilizado em altas percentagens, produziu um coque muito esponjoso, de paredes finas, e por isso, de baixa resistência mecânica e alta reatividade[30]. Portanto, era de se esperar que sua substituição numa mistura, por um carvão sem fluidez, pudesse causar problemas de coesão ao coque gerado. Por outro lado, o carvão "soft" utilizado na mistura, apresentava propriedades plásticas muito próximas do carvão Chico-Lomã e por isso a sua substituição, em princípio, não poderia causar significativas alterações nessas propriedades.

A mistura-padrão dos ensaios com CL_2 apresentava uma alta fluidez (1852 ddpm), que garantia a participação de carvões com fracas propriedades coqueificantes, como era o caso do carvão "soft". Com a substituição desse carvão pelo CL_2 a fluidez da mistura foi praticamente mantida. Entretanto, a dilatação da mistura sofreu um considerável aumento de 10 para 22%, revelando que ocorreu um aumento do poder coqueificante da mistura. Este comportamento já havia sido observado, em ensaios preliminares de coqueificação de uma mistura similar a essa em box-test, quando o carvão CL_2 substituiu um carvão "soft" australiano.

A altíssima fluidez do carvão Santa Catarina pode ser atribuída, em parte, ao seu alto teor de exinita[12] que é rica em hidrogênio. Durante a desvolatilização dos carvões, devido ao

aquecimento do início do processo de coqueificação, a massa fluída originada do carvão de Santa Catarina agiria como um aditivo ativo à coqueificação. Esses aditivos, quando combinados com materiais carbonosos inertes à coqueificação, têm por característica melhorar as propriedades plásticas desses materiais. Exemplos típicos são piches oriundos de petróleo e alcatrão proveniente de carvões. Eles interagem com o material inerte, modificando seu comportamento plástico através de mecanismos de transferência de hidrogênio[53, 74]. Muitas pesquisas [43, 66, 75] foram realizadas com adições dessas substâncias em carvões de baixo rank. Além de influenciar o intervalo plástico dos carvões, houve também alterações na estrutura e propriedades dos coques produzidos.

Entretanto, a interação do aditivo fluido varia de acordo com a composição do material inerte. Vitrinitas de baixo rank são melhor impregnadas com a massa fluída, enquanto os macerais do grupo da inertinita são apenas envolvidos pela massa plástica[43, 66]. O carvão "soft" substituído apresentava predominância de macerais do grupo da inertinita, enquanto que o carvão CL_2 apresenta a vitrinita com principal constituinte maceral. Esta é a razão pela qual deve ter havido uma melhor interação da massa fluida do carvão Santa Catarina com o CL_2 do que com o carvão "soft". O maior poder coqueificante obtido pela mistura com CL_2 pode confirmar a teoria exposta. O pequeno decréscimo na fluidez da mistura com CL_2 em relação ao "soft" não significa uma diminuição das propriedades plásticas. Pelo contrário, fluidez muito elevada (maior que 1000 ddpm)[29] produz um coque muito poroso, que pode se refletir negativamente na sua resistência e reatividade.

Os efeitos da oxidação natural agem seletivamente em cada tipo de carvão. Carvões de baixo grau de carbonificação são mais reativos e, portanto, mais suscetíveis aos danos do oxigênio sobre suas propriedades plásticas, como é ocaso do carvão Santa Catarina[76, 77]. Foi demonstrado também que grupos funcionais de oxigênio causam uma influência negativa no efeito modificador da fluidez dos aditivos[66]. Com a oxidação da mistura utilizada nos ensaios com o CL_6, o carvão de Santa Catarina oxidado perdeu o seu excesso de fluidez e a capacidade de agir como aditivo modificador da fluidez da mistura. Desta maneira o carvão CL_6 não teve as suas propriedades plásticas melhoradas, causando, por isso, prejuízos ao intervalo plástico da mistura quando ele substitui o carvão 'soft'.

As análises dos carvões e das misturas mostraram que o carvão de Santa Catarina possuía um papel fundamental nas propriedades plásticas da mistura-padrão. Sua substituição por carvões de propriedades aglutinantes inferiores ocasionaram uma grande alteração nessas propriedades das misturas de carvões. Por outro lado, as substituições do carvão "soft" pelo

CL_2 e CL_6 devido às diferentes condições das misturas padrões, proporcionaram efeitos diferenciados sobre as propriedades plásticas das misturas. Entretanto, apesar da análise dessas propriedades serem importantes para a previsão da qualidade do coque feito com essas misturas e de existirem modelos matemáticos para essa previsão, a realização de ensaios de coqueificação e de caracterização das propriedades do coque produzido é decisiva para a avaliação de seu desempenho no alto-forno.

4.2.2 Avaliação dos coques produzidos

Como já foi comentado anteriormente, o coque obtido no forno de escala-piloto não tem as mesmas características do coque industrial devido a fatores, tais como transmissão de calor e densidade de carga. Portanto, os parâmetros de qualidade do coque da prática industrial não são necessariamente válidos para este caso. A avaliação dos coques produzidos foi feita então, através de comparação de suas propriedades com as do coque da mistura-padrão, que em testes industriais atende aos requisitos de qualidade exigidos.

Os primeiros parâmetros de avaliação do coque foram cinzas, matéria volátil e enxofre. Essas análises, para os coques com CL_2 e CL_6, estão na Tabela 17.

TABELA 17 - Análises das cinzas, matéria volátil e enxofre dos coques dos ensaios de substituição

	Cz (%)		**MV (%)**		**S (%)**	
Coque	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6
padrão	11,0	9,6	0,9	0,7	0,81	0,73
-7% S.C.	10,5	10,2	0,6	0,7	0,62	0,77
-14% S.C.	9,6	9,9	0,8	0,8	0,67	0,74
-10% "soft"	11,4	11,1	0,9	0,7	0,74	0,78

Os resultados das análises químicas dos coques com CL_2 estão coerentes com as análises das misturas que os originaram (vide Tabela 14). No coque da substituição total do carvão de Santa Catarina, o teor de cinzas e enxofre baixaram, como era esperado, enquanto

que o coque da substituição do "soft" apresentou um leve aumento do teor de cinzas e uma pequena diminuição do enxofre.

Nos coques com a participação do CL_6 não foram verificadas, praticamente, alterações na sua composição química, tendo-se como referência a mistura-padrão. Somente as cinzas do coque sem carvão "soft" apresentaram um teor um pouco mais elevado. Entretanto, observou-se um valor muito baixo das cinzas de coque padrão. Este valor não condiz com o teor de cinzas da mistura-padrão, indicando um provável erro desta análise. Salienta-se que praticamente todos esses parâmetros se encontram dentro dos limites de utilização do coque no alto-forno: cinzas de 10-11%, MV < 1,0% e S < 0,80%.

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de avaliação das propriedades mecânicas e de reatividade dos coques. Após a coqueificação das misturas de carvões e ao desenfornamento do coque produzido, o primeiro ensaio realizado com o coque foi a medição, através de uma análise granulométrica, do seu tamanho médio bruto. Posteriormente, o coque foi submetido a 20 voltas em tambor para se obter o tamanho médio estabilizado. Na Figura 17 estão apresentados os valores de tamanhos médios bruto e estabilizado somente para os coques obtidos com a participação do carvão CL_6.

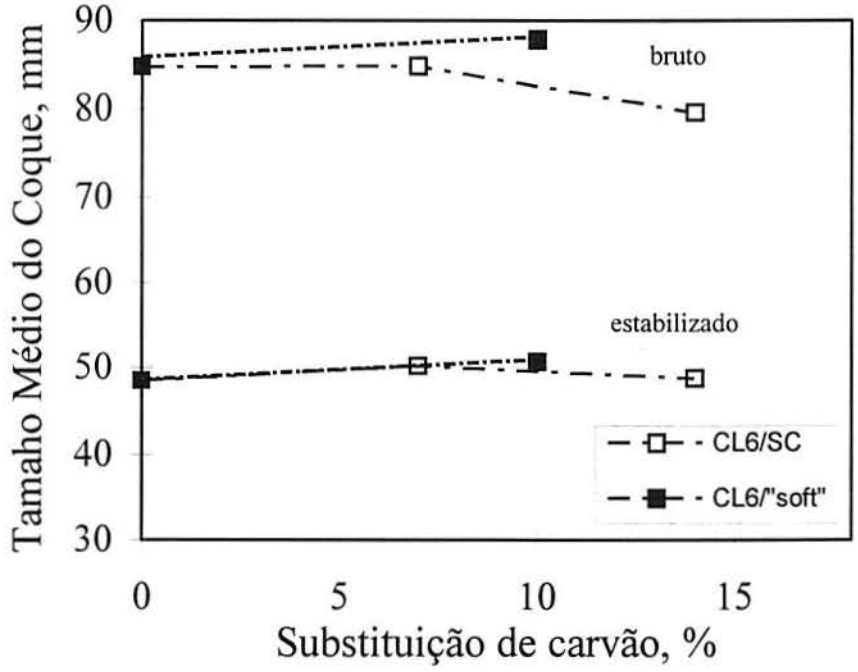


FIGURA 17 - Tamanho médio bruto e estabilizado dos coques dos ensaios de substituição

Pode-se verificar que houve uma tendência de pequeno decréscimo do tamanho(5 mm) do coque com a substituição total do carvão de Santa Catarina e de pequeno aumento (3 mm) com a substituição do carvão pelo CL_6. Estatisticamente essas diferenças não podem ser consideradas significativas. Entretanto, servem para mostrar uma tendência de diminuição do tamanho médio bruto do coque quando é diminuída significativamente a fluidez da mistura e por isso ocasionando uma perda de coesão do coque. Isso fica mais evidente quando é analisada a quantidade de finos menor que 12 mm do coque gerado durante o peneiramento para a obtenção do tamanho médio. Cabe salientar que o coque com granulometria menor que 12 mm não pode ser utilizado no alto-forno e por isso, a porcentagem < 12 mm também é um indicador de rendimento do coque metalúrgico. Verificou-se um aumento da percentagem de finos de 3,8% para 6,8% na substituição total do carvão de Santa Catarina pelo CL_6. O coque estabilizado não apresentou a mesma tendência do coque bruto. Houve apenas pequenas variações consideradas desprezíveis.

Os pedaços de coques maiores que 50 mm foram utilizados no ensaio de resistência em tambor DI_{15}^{150}. Na Figura 18 estão apresentados os valores deste ensaio dos coques com a participação dos carvões CL_2 e CL_6. Observa-se um pequeno aumento deste índice com a substituição parcial e total do carvão de Santa Catarina pelo CL_2 nas misturas. Essas diferenças de 0,9 e 1,4 pontos percentuais podem ser consideradas não significativas estatisticamente. Na substituição do "soft", entretanto, a diferença de 2,7 pontos percentuais já pode ser considerada significativa. Quando os carvões de Santa Catarina e "soft" foram substituídos pelo CL_6, praticamente não houve alteração neste índice.

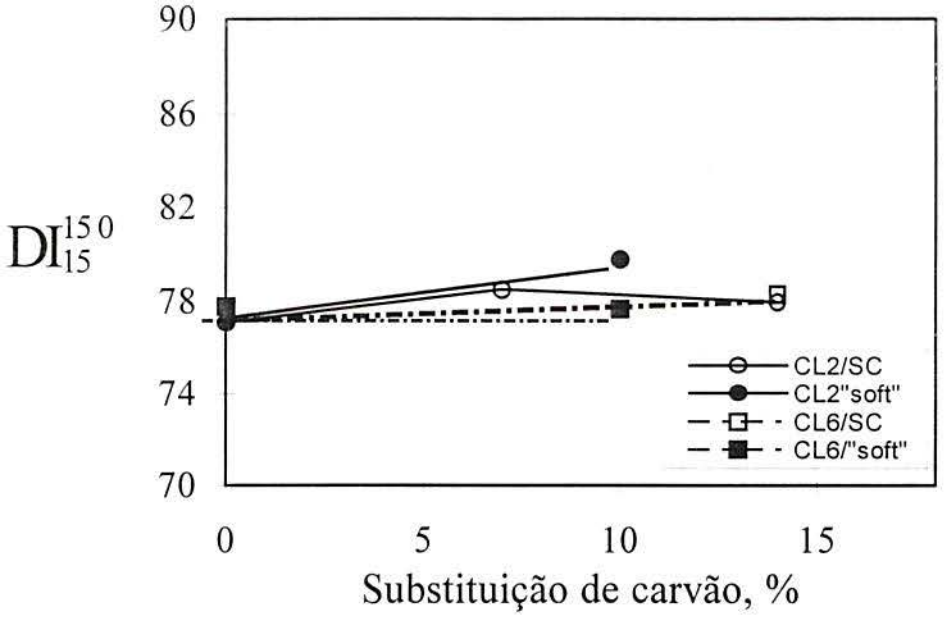


FIGURA 18 - Resistência em tambor (DI_{15}^{150}) dos coques dos ensaios de substituição

Segundo Miyazu[29], a resistência medida pelo ensaio DI_{15}^{150} se mantém num determinado patamar quando a fluidez da mistura se encontra numa faixa entre 200 a 1000 ddpm, para um poder refletor de 1,15%. Por outro lado, aumentos na fluidez para valores maiores que 1000 ddpm não seriam correspondidos por aumentos na resistência DI_{15}^{150}. Pelo contrário, o coque poderia ser menos resistente e mais reativo devido a um aumento da porosidade.

A não diminuição do DI_{15}^{150} na substituição do carvão de Santa Catarina pelo CL_2 e CL_6 mostra que a fluidez da mistura não é um parâmetro, isoladamente, decisivo para a determinação da resistência em tambor do coque. Outros fatores também influenciam neste índice tal como, fissuração do semi-coque durante sua ressolidificação. Carvões alto-voláteis de alta fluidez possuem também um alto coeficiente de contração, aumentando a fissuração do semi-coque e prejudicando a resistência em tambor. Ao contrário, carvões alto-volateis com fracas ou sem propriedades aglutinantes podem se comportar como elementos antifissurantes, pois eles agem como inertes carbonosos à coqueificação[15, 60, 78].

No caso da substituição do "soft" pelo CL_2 e CL_6, o efeito do fissuramento do coque já não é mais primordial, pois esses carvões se comportam de maneira similar quanto a isso. Portanto, nesses casos, a interação entre os carvões nas misturas é predominante.

Os ensaios de resistência antes da reação (RAN) (Figura 19) mostraram a mesma tendência dos ensaios em tambor DI_{15}^{150}. Somente quando o CL_2 substituiu totalmente o carvão de Santa Catarina, este índice caiu 1 ponto percentual e quando substituiu o "soft" aumentou cerca de 2 pontos percentuais. Porém, essas diferenças estatisticamente, são consideradas não significativas. A mesma observação é válida para os coques com CL_6 que tiveram um insignificante decréscimo de até 1 ponto percentual.

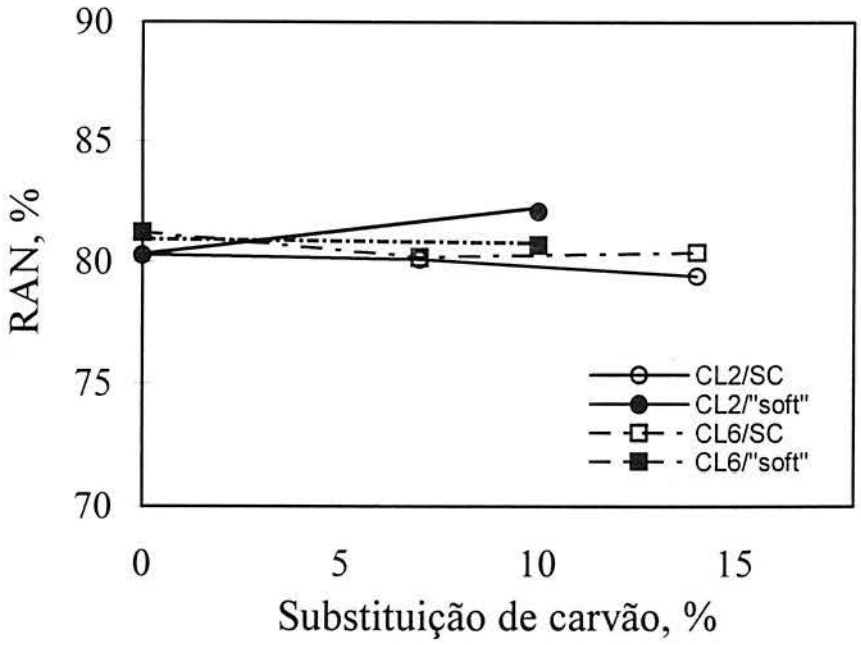


FIGURA 19 - Resistência antes da reação (RAN) dos coques dos ensaios de substituição

Esse índice de resistência está associado à resistência a abrasão do coque, que por sua vez é influenciado pela coesão e porosidade do coque[37, 79]. As amostras utilizadas nesse ensaio são preparadas por britagem e peneiramento para ficarem entre 19 e 21 mm. Essa preparação elimina as macrofissuras e os defeitos aparentes. Por isso, o fissuramento do coque, que tem influência decisiva no ensaio de resistência DI , não a tem no ensaio RAN.

A reatividade do coque é, em geral, a propriedade mais afetada por alterações na misturas devido à inclusão de carvões com baixas propriedades aglutinantes[60, 79, 80]. Esta propriedade tem grande influência sobre a resistência mecânica do coque dentro do alto-forno. Os resultados do ensaio de reatividade CRI do coques se encontram na Figura 20.

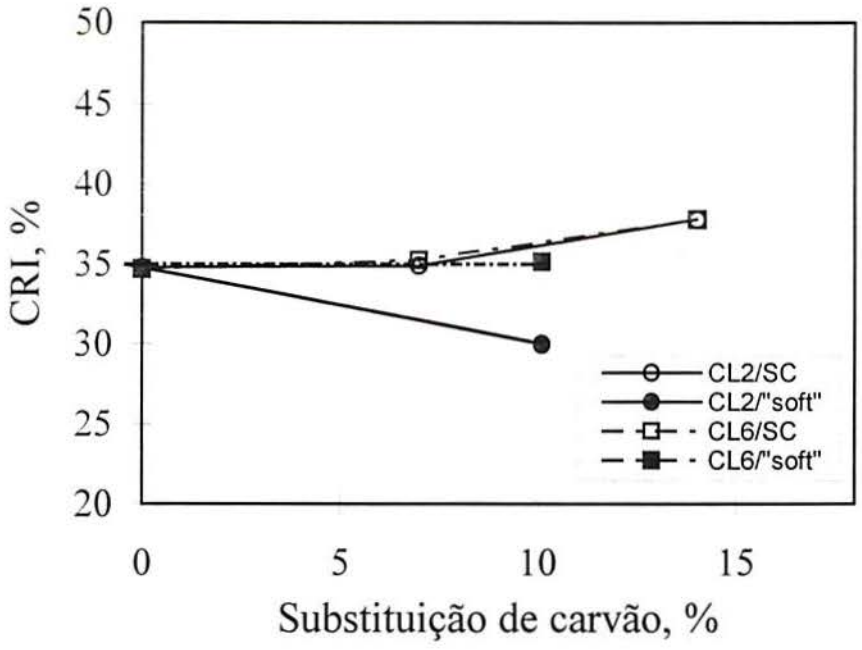


FIGURA 20 - Reatividade (CRI) dos coques dos ensaios de substituição

A substituição total do carvão Santa Catarina pelo CL_2 na mistura resultou em um aumento da reatividade do coque. Apesar do aumento de 2 pontos percentuais, pelo tratamento estatístico realizado, essa diferença ainda não pode ser considerada significativa. Na substituição do "soft", a reatividade do coque resultante caiu significativamente em quase 5 pontos %.

No caso da substituição do carvão Santa Catarina pelo CL_6, foi verificado uma tendência de aumento da reatividade do coque com a quantidade de carvão CL_6 na mistura, atingindo uma máxima diferença de 4 pontos percentuais na substituição total do Santa Catarina. Também foi constatada uma tendência de aumento de 2 pontos quando o "soft" foi substituído pelo CL_6.

A reatividade do coque que teve o "soft" substituído pelo CL_2 na mistura foi significativamente mais baixa do que a reatividade da mistura padrão. A expressiva melhoria desta propriedade pode ser atribuída à melhor interação entre o carvão CL_2 e o Santa Catarina, que proporcionou um aumento do poder coqueificante da mistura (vide Tabela 16). Isso deve se refletir numa coesão melhor da estrutura e num aumento da anisotropia da textura ótica do coque resultante[43, 49]. Portanto, comparativamente, o coque com CL_2 deve possuir menores teores de componentes isotrópicos e inertes na sua textura do que o coque do carvão "soft"

(que contém altos teores de inertinita) e isso também ocasiona um decréscimo da reatividade do coque[29, 35, 57].

A tendência de aumento da reatividade dos coques produzidos com o carvão CL_6 pode ser atribuída a problemas de coesão na estrutura do coque, causados pela baixa fluidez das misturas, e também, no caso da substituição do Santa Catarina, ao aumento da textura ótica tipo isotrópica originada na carbonização do carvão CL_6

As variações da reatividade dos coques produzidos apresentaram boa correlação com as propriedades plásticas (dilatação e fluidez) das misturas de origem. Pode-se observar também que o grande decréscimo da fluidez da mistura-padrão do CL_2, em relação à do CL_6, não ocasionou alteração na reatividade desse coque.

Coques produzidos a partir de misturas com fluidez entre 200 e 1000 ddpm apresentariam uma estrutura bem fundida e, por isso, uma baixa reatividade. Quando a fluidez está abaixo dessa faixa (entre 60 e 200 ddpm), a estrutura do coque ficaria mal fundida e sua reatividade seria aumentada. Por outro lado, aumento da fluidez para valores acima de 1000 ddpm não proporcionariam, necessariamente, melhorias na reatividade do coque, pois ele pode apresentar uma estrutura mais porosa e, portanto, mais reativa[29].

Depois de reagidas com CO_2 no ensaio de reatividade, as amostras de coque são submetidas ao teste de resistência após a reação CRI. Os valores deste ensaio, geralmente apresentam uma boa correlação inversa com o CRI, devido à própria metodologia do ensaio. Os resultados deste teste estão na Figura 21.

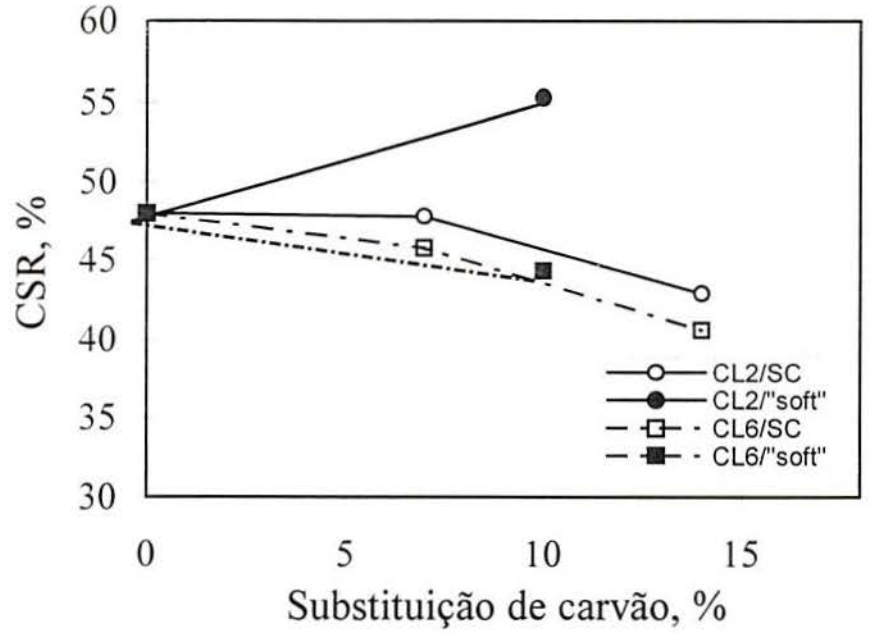


FIGURA 21 - Resistência após a reação (CSR) dos coques dos ensaios de substituição

O CSR do coque que teve o carvão de Santa Catarina substituído parcialmente pelo CL_2 não sofreu alteração, entretanto o que teve a substituição total caiu significativamente cerca de 5 pontos percentuais. No entanto, na substituição do carvão "soft", o coque teve um apreciável aumento de sua resistência após a reação em cerca de 7 pontos percentuais.

A substituição tanto do carvão Santa Catarina quanto do "soft" pelo CL_6 na mistura causou uma tendência de queda do CSR; porém, só na substituição total do primeiro a queda pode ser considerada estatisticamente significativa.

Analisando-se os resultados de resistência antes da reação (RAN) e após a reação (CSR), verifica-se claramente a forte influência da reatividade na resistência após a reação dos coques. Já foi verificada na Figura 19 que a resistência dos coques medida pelo ensaio RAN, em um tambor tipo **I,** não sofreu significativas variações com a presença dos carvões CL nas misturas. O consumo de carbono motivado pela gaseificação com o CO_2, ocasiona problemas de degradação na estrutura dos coques e, conseqüentemente, uma diminuição na sua resistência mecânica. Portanto, as tendências apresentadas nos ensaios CSR podem ser justificadas pelos mesmos fenômenos responsáveis pelas variações do CRI.

Dentre todos os ensaios de avaliação da qualidade do coque realizados, observou-se que foram os parâmetros de análise química dos coques que mantiveram uma correlação melhor entre propriedades do coque e propriedades das misturas de carvão. As propriedades

plásticas das misturas, apesar de ser um importante indicador das características do coque, por si só não são suficientes para prever com grande precisão as suas propriedades físicas.

Através de uma análise geral dos resultados obtidos pode-se concluir que a substituição parcial de 7% do carvão Santa Catarina pelos carvões CL_2 ou CL_6 na mistura não alterou significativamente as propriedades químicas e mecânicas dos coques produzidos. Quando todo (14%) carvão Santa Catarina da mistura foi substituído, algumas propriedades foram fortemente afetadas. O tamanho médio do coque, o índice em tambor DI_{15}^{150} e a resistência antes da reação RAN praticamente não sofreram variações, porque a diminuição das propriedades plásticas ocorridas nas misturas não foi suficiente para alterar esses índices. Nesses casos, os carvões CL agem em parte, como aditivos antifissurantes, que diminuem a degradação granulométrica dos coques. Entretanto, a reatividade dos coques foi significativamente aumentada devido a problemas de coesão da estrutura e aumento das texturas óticas isotrópicas causadas pela expressiva diminuição das propriedades plásticas (fluidez e dilatação) das misturas.

Por outro lado, a substituição do carvão "soft" na mistura pelo CL_2 e CL_6, apresentou resultados controversos. A mistura que teve o "soft" substituído pelo CL_2 apresentou melhorias nas suas propriedades plásticas, especialmente quanto ao poder coqueificante, medido pela dilatação. Isto proporcionou melhorias de todas as propriedades dos coques produzidos, devido provavelmente à melhor coesão da estrutura dos coques e à diminuição das texturas isotrópicas e inertes. Contrariamente, a substituição do "soft" pelo CL_6 piorou as propriedades plásticas das misturas e, por isso, prejudicou a reatividade e a resistência após a reação do coque. As propriedades mecânicas não foram significativamente alteradas. Essa diferença do comportamento entre os carvões CL_2 e CL_6 na mistura foi atribuída à diminuição das propriedades plásticas da mistura padrão dos ensaios com o CL_6, presumivelmente devido à oxidação natural.

Nesses ensaios, os efeitos da participação dos carvões CL nas misturas e propriedades dos coques produzidos, não foram totalmente elucidados, tornando necessária a continuação desse estudo, através de ensaios que permitissem detectar com mais clareza as alterações provocadas na estrutura e propriedades dos coques com a adição de CL numa mistura de carvões.

4.3 ENSAIOS DE ADIÇÃO

Nessas duas séries de ensaios, os carvões CL_2 e CL_6 foram adicionados separadamente, em teores crescentes nas misturas-padrões, conforme foi apresentado na Tabela 5. Assim como nos ensaios de substituição, as misturas-padrões dos testes com CL_2 e com CL_6 apresentaram análises diferenciadas, porém, neste caso, com valores bem mais próximos.

4.3.1 Caracterização das misturas de carvões

Na Tabela 18, encontram-se os valores da análise imediata e de enxofre das misturas com adição de CL_2 e CL_6. Observa-se que a adição tanto de CL_2 quanto de CL_6 proporcionou um aumento regular do teor de cinzas das misturas em até 1 ponto percentual. O maior teor de cinzas dos carvões CL, em relação à mistura-padrão, justifica esse aumento. Comportamento semelhante houve em relação ao teor de matéria-volátil. O enxofre total das misturas manteve-se inalterado, no caso da adição de CL_6, devido ao maior teor de enxofre deste último. Apesar das variações ocorridas nas análises mencionadas, que devem se refletir nos coques produzidos, todos os valores permaneceram dentro de níveis industrialmente aceitáveis para misturas coqueificantes.

TABELA 18 - Análise imediata e de enxofre das misturas com adição de CL_2 e CL_6

	Cz_{bs} (%)		**Mv_{bs} (%)**		**U (%)**		**S_T (%)**	
Mistura	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6
padrão	7,0	6,7	25,4	25,8	7,4	7,5	0,72	0,70
5% CL	7,2	7,3	26,1	25,8	8,5	7,6	0,79	0,79
10% CL	7,4	7,5	26,4	27,0	9,0	8,3	0,72	0,77
15% CL	7,9	8,0	26,2	26,8	8,5	7,9	0,72	0,77

A análise petrográfica das misturas, representada pelo poder refletor médio das vitrinitas e a porcentagem dos grupos de macerais considerados reativos e inertes ao processo de coqueificação, estão na Tabela 19. Observa-se uma gradual diminuição do poder refletor e

do teor de componentes reativos e, consequëntemente, aumento dos macerais inertes, com a adição dos carvões CL às misturas.

TABELA 19 - Poder Refletor médio (R_m) e componentes reativos das misturas com adição de CL_2 e CL_6

	R_m (%)	% Reativos	% Inertes
Mistura	Cl_2/CL_6	CL_2/CL_6	
padrão	1,15	76	24
5% CL	1,13	72	28
10% CL	1,08	68	32
15% CL	1,06	65	35

O poder refletor das misturas-padrões (de 1,15%) foi diminuído progressivamente até 1,06% com a máxima adição de CL. Como estes carvões possuem poder refletor consideravelmente menor (0,5-0,6%) do que o da mistura padrão, o poder refletor médio das misturas formadas decaiu de acordo com a percentagem desses carvões na mistura. Os valores de R_m% com 10 e 15% de adição ficaram um pouco abaixo do poder refletor mínimo normalmente utilizado para a coqueificação, que é de 1,10%.

À medida que os carvões CL apresentaram também um baixo teor de componentes reativos à coqueificação, as misturas com eles elaboradas também sofreram uma diminuição desses constituintes e por isso, também ficaram abaixo do limite mínimo desejado. Cabe salientar que, além dos macerais do grupo da inertinita, também foram considerados inertes à coqueificação as vitrinitas com poder refletor abaixo de 0,7%, que caracteriza a maior parte das vitrinitas dos carvões CL.

O grau de carbonificação, ou "rank", do carvão e sua composição maceral são propriedades determinantes do seu estado plástico durante o aquecimento, que por sua vez, influencia a estrutura e as propriedades do coque gerado. Portanto, as variações desses fatores (R_m% e % inertes), mesmo que pequenas, podem ocasionar importantes modificações nas propriedades dos coques.

Na Tabela 20 constam os resultados dos ensaios que caracterizam as propriedades plásticas, FSI, plastômetro e dilatômetro das misturas estudadas. Observa-se claramente que

houve uma diminuição de todos os valores dos ensaios executados, como era esperado, devido às fracas propriedades plásticas dos carvões CL_2 e CL_6.

TABELA 20 - Análise das propriedades plásticas das mistura com adição de CL_2 e CL_6

	FSI		**Máxima Dilatação (%)**		**Máxima Fluidez (ddpm)**	
Mistura	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6
padrão	8,0	7,5	-2	-3	553	797
5% CL	7,0	7,0	-2	-7	309	320
10% CL	6,5	7,0	-17	-7	195	130
15% CL	6,0	6,5	-30	-25	79	75

As adições de 5% de CL_2 ou CL_6 não proporcionaram significativas alterações nas dilatações das misturas. Entretanto, com 15% de CL_2 ou CL_6 nas misturas houve uma apreciável diminuição da dilatação. Devido ao problema metodológico ocorrido neste ensaio, não foi possível determinar qual a variação máxima aceitável deste parâmetro. Mas, comparativamente, percebe-se que as variações com adição de 15% de CL podem ser consideradas significativas.

Os ensaios de FSI não apresentaram uma diminuição pronunciada com a adição de CL_2 e CL_6 nas misturas. As diferenças extremas foram, respectivamente, de 2 e 1 índices. Todos carvões, ou misturas com índices acima de 4, podem ser considerados de forte poder aglutinante. Na indústria, geralmente, o FSI de uma mistura fica em torno de 7.

A fluidez das misturas foi o parâmetro que se mostrou mais sensível à presença dos carvões CL. Essa propriedade decaiu regularmente para cada incremento de adição à mistura-padrão, variando de 553 e 797 até 79 e 75 ddpm para 15% de adição de CL_2 e CL_6 , respectivamente. Essa contínua diminuição da fluidez é fortemente determinada pelo aumento do teor dos constituintes inertes à coqueificação, inerentes aos carvões CL e também pela diminuição do poder refletor médio da mistura, como pode ser observado na Figura 22.

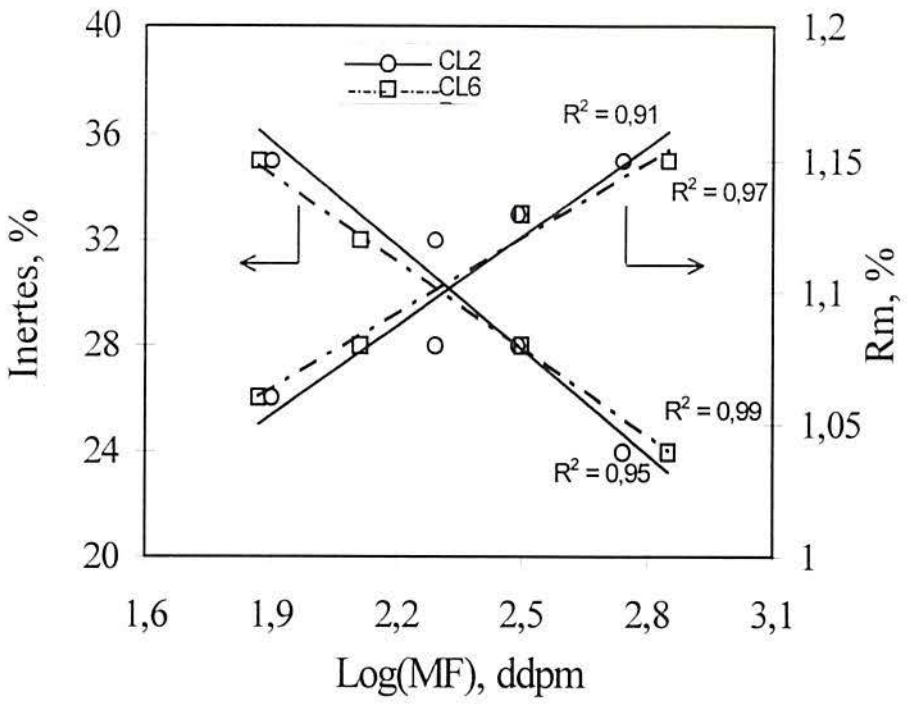


FIGURA 22 - Teor de inertes e poder refletor (Rm%) em função do log da fluidez dos ensaios de adição

Um intervalo de fluidez da mistura que proporciona, após a carbonização, um coque com boas propriedades químicas e mecânicas, é objeto de modelamentos matemáticos para previsão da qualidade do coque, que são influenciados por parâmetros técnicos e econômicos. Nas usinas siderúrgicas nacionais, geralmente busca-se um intervalo entre 2,7-3,2 log MF, ou seja, entre 500-1500 ddpm. Estudos sobre a influência da fluidez da mistura sobre a resistência em tambor DI_{15}^{150} e a reatividade do coque mostraram que no intervalo entre 2,3-3,0 log MF ou 200-1000 ddpm para R_m de 1,20% formou-se um coque de estrutura bem fundida, com máxima resistência mecânica DI_{15}^{150} e mínima reatividade[27]. Considerando-se esses parâmetros, as misturas com 10% de CL_2 ou CL_6 já apresentaram uma fluidez abaixo desse intervalo, podendo-se, por isso, prever uma degradação da estrutura e das propriedades dos coques produzidos.

4.3.2 Avaliação dos coques produzidos

Diferentemente das demais propriedades do coque, no caso das análises químicas, há geralmente uma boa correlação entre os valores encontrados nas misturas de carvões e do

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

coque produzido. Os resultados da análise imediata (Cz, MV e U) e enxofre dos coques estão apresentados na Tabela 21.

TABELA 21 - Análise imediata (Cz, MV, U) e de enxofre dos coques dos ensaios de adição

	Cz_{bs} (%)		Mv_{bs} (%)		U (%)		S_T (%)	
Coque	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6	CL_2	CL_6
padrão	9,5	9,5	0,7	1,0	2,7	2,8	0,68	0,60
5% CL	9,9	9,0	0,9	0,9	2,4	0,6	0,69	0,68
10% CL	10,4	9,7	0,7	0,8	4,3	3,0	0,64	0,68
15% CL	10,4	10,4	0,9	0,8	1,1	1,5	0,64	0,70

O teor de cinzas dos coques acompanhou, de uma maneira geral, a tendência das misturas de origem, ou seja, de aumento com a adição de carvões CL. Os teores de matéria volátil não apresentaram variações apreciáveis entre os coques. Somente no caso da adição de CL_6 houve um pequeno aumento do teor de enxofre total do coque. A umidade do coque não guarda relação com a mistura de origem e, sim, com o apagamento do coque após o desenfornamento. Confirmando a tendência apresentada nas misturas, todos os valores da composição química permaneceram dentro de níveis considerados aceitáveis de qualidade dos coques, apesar das pequenas variações ocorridas.

Estrutura dos coques

No processo de fabricação do coque metalúrgico, as alterações ocorridas na matéria-prima repercutem diretamente na estrutura do coque produzido. O coque é basicamente constituído por uma complexa rede celular porosa cuja matriz, composta basicamente de carbono, forma as paredes dos poros. Além da porosidade inerente, está associado à matriz carbonosa um grande número de defeitos e fissuras que são influenciados também pelas condições de carbonização. Portanto, a grosso modo, podem-se distinguir três aspectos estruturais importantes do coque: a textura carbonosa, a porosidade e os aspectos relacionados à coesão da estrutura ou os defeitos associados a ela.

A textura carbonosa foi analisada através da microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) e com isso identificados os componentes anisotrópicos e isotrópicos, além dos inertes que compõem a chamada textura ótica do coque. Exemplos desses componentes foram

apresentados nas Figuras 13 e 14. O resultados dessa análise realizada nos coques dos ensaios de adição podem ser vistos na Tabela 22.

TABELA 22 - Componentes da textura ótica (contados em MOLP) dos coques dos ensaios de adição

	PADRÃO		CL_2			CL_6		
	A	B	5%	10%	15%	5%	10%	15%
Mf	39	39	41	36	36	38	38	34
Mg	20	25	16	24	18	21	20	17
F	19	17	20	14	14	18	18	19
In	6	4	6	7	8	8	6	9
Ia	13	11	13	13	14	9	11	13
Is	1	1	2	3	7	4	4	4
Mn	2	3	2	3	3	2	3	4

Mf = Mosaico Fino
Mg = Mosaico Grosso
F = Bandas e Fibras
In = Inerte
Ia = Inerte Anisotrópico
Is = Isotrópico
Mn = Mineral

Pode-se constatar que a adição dos carvões CL nas misturas provocou um aumento dos componentes isotrópicos e também dos inertes nos coques produzidos. Inversamente, também pode-se afirmar que houve uma diminuição geral da anisotropia do coque e, por conseqüência dos componentes mosaicos, fibras e bandas. Dependendo da origem (forma) e do tamanho das partículas de inertes na seção polida, conforme a classificação empregada, pode haver uma confusão na identificação entre esses constituintes e as partículas isotrópicas; pois, normalmente os inertes também apresentam esta característica cromática. Portanto, se for considerado o somatório desses componentes, esse problema é contornado.

A formação dos constituintes da textura ótica do coque está intimamente ligada ao grau de carbonificação das vitrinitas do carvão[45]. A quase totalidade das vitrinitas dos carvões CL tem poder refletor inferior a 0,7% e, por isso, gerou texturas óticas isotrópicas na sua carbonização. Os macerais do grupo da inertinita quando carbonizados não alteram basicamente a sua forma, mantendo-se como texturas tipo inertes no coque. Como os carvões

CL apresentam teor de inertinita maior do que a média da mistura, sua adição proporcionou um aumento desses constituintes no coque.

A porosidade do coque é formada basicamente durante a evolução dos voláteis do carvão no seu intervalo plástico onde atingem um pico de tamanho e número. Por exemplo, carvões AV de alta fluidez e elevado teor de matéria volátil produzem um coque de alta porosidade, ao contrário dos carvões BV de baixa fluidez e baixo teor de voláteis. Portanto, além da fluidez da mistura, também o teor de matéria volátil são determinantes da porosidade do coque[15, 45, 62].

Os carvões CL, apesar de seu alto teor de voláteis, possuem fracas propriedades aglutinantes o que causou uma diminuição na fluidez das misturas. Alguns pesquisadores verificaram que o aumento da viscosidade das misturas alterou a estrutura porosa do coque[67, 80]. Entretanto, como pode ser observado na Figura 23, a adição de CL nas misturas não influenciou significativamente a densidade aparente e a porosidade total dos coques. Resultados semelhantes foram encontrados por Ming [65], onde a porosidade dos coques, medida através da densidade aparente, não foi alterada com a variação da fluidez da mistura.

A estrutura dos grandes poros e cavidades dos coques com a adição de CL também foi analisada através de microscopia ótica. Com a ajuda de um analisador de imagens, foram calculados vários parâmetros, tais como porosidade total, tamanho dos poros, número de poros e espessura das paredes da matriz carbonosa (vide Figura 15a). Entretanto, não foram detectadas alterações significativas nesses parâmetros. A espessura das paredes dos poros situaram-se entre 80-100 μm e o tamanho médio dos grandes poros entre 100-110 μm. Os valores da porosidade total, ou seja, a relação entre a área dos grandes poros e a área total dos coques com adição de CL também estão na Figura 23.

Patrick[51] observou neste tipo de ensaio que em coques pobremente fundidos, as partículas inertes agem ocultando a porosidade e por isso, as medições da estrutura porosa não apresentaram uma boa precisão.

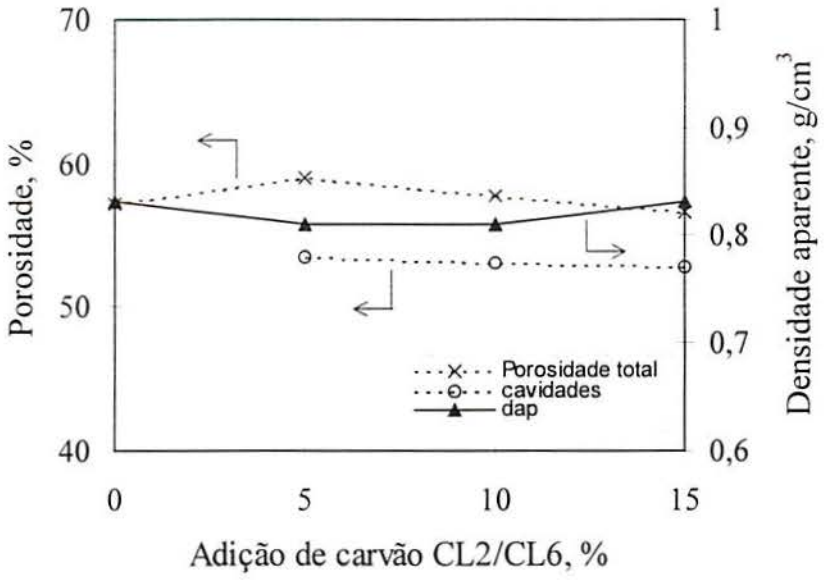


FIGURA 23 - Densidade aparente, porosidade total e cavidade dos coques dos ensaios de adição

Uma análise da distribuição do tamanho dos poros foi realizada com um porosímetro de mercúrio. Foi constatado que a adição dos carvões CL nas misturas não alterou a distribuição dos tamanhos dos poros dos coques produzidos. Para todas as amostras analisadas, 70% dos poros apresentaram um tamanho entre 5-50 μm. O diâmetro médio dos poros ficou compreendido entre 10 e 15 μm.

Uma mistura para a coqueificação normalmente é composta por vários tipos de carvões que apresentam diferentes propriedades químicas, petrográficas e plásticas. O coque produzido, no entanto, deve ter uma estrutura homogênea e bem coesa. Para isso, é necessário que a mistura resultante possua uma fluidez adequada a fim formar uma massa coesa, aglutinando todas as partículas inertes infusíveis. À medida que a adição do carvão CL diminuiu a fluidez das misturas, ocasionado pelo aumento do teor de partículas inertes na massa fluida, os problemas de coesão na estrutura dos coques produzidos devem ter aumentados, com reflexo em suas propriedades mecânicas e reatividade.

Uma maneira de se avaliar diretamente a coesão da estrutura do coque, é através de uma análise em microscópio ótico das interfaces dos componentes texturais do coque. Patrick e colaboradores[55] definiram a qualidade das interfaces através das microtrincas associadas a elas. Eles verificaram que as interfaces contendo constituintes inertes são de pior qualidade do que aquelas que não contêm outros constituintes. Segundo Lin[49], interfaces entre

constituintes de texturas diferentes podem ser consideradas de boa qualidade quando eles interagem tornando as mesmas difusas. A presença de uma linha nítida entre os componentes (vide Figuras 15 b, c) causaria uma menor coesão entre as partículas.

Os componentes inertes podem ser absorvidos pelos reativos de diferentes maneiras: estando totalmente envolvido pela massa plástica ou formando uma interface no grão, como já foi comentado[81, 68]. A primeira maneira fornece uma melhor coesão da estrutura do que a segunda. Por isso a granulometria dos inertes assume um papel fundamental na coesão da estrutura do coque. Partículas de granulometria grosseira, além de não serem encapsuladas pela massa fluida, ainda podem agir como concentradores de tensão e gerar microtrincas durante a contração do semicoque[60]. Pequenas porcentagens de inertes finos também podem ser incorporadas ao coque, através do preenchimento de cavidades e, desta maneira, reforçando a matriz e melhorando a sua resistência mecânica[81].

Através de observações em microscópio ótico de luz refletida e também de luz polarizada, podem ser vistos exemplos da estrutura porosa dos coques contendo interfaces de partículas inertes e formas de absorção dessas partículas pela matriz carbonosa. A Figura 24 apresenta micrografias de interfaces com texturas inertes de coques, na forma de blocos cilíndricos em microscópio ótico com aumento de 200X. Na micrografia 24 (a) pode-se observar a presença de microtrincas associadas à textura inerte. A (b) mostra uma textura inerte formando nítidas interfaces com outras texturas, enquanto na (c) os inertes se encontram envolvidos na matriz.

Na Figura 25 pode-se observar algumas formas de absorção de partículas inertes (em vermelho) pela matriz anisotrópica (em amarelo), através de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) com aumento de 500X, de coques moídos em torno de 1 mm. Na micrografia (a) uma partícula inerte (oriunda da esclerotinita do carvão) se encontra encapsulada na matriz. Na (b) partículas inertes pequenas (oriundas de inertodetrinitas) estão inseridas na matriz e preenchendo uma cavidade.

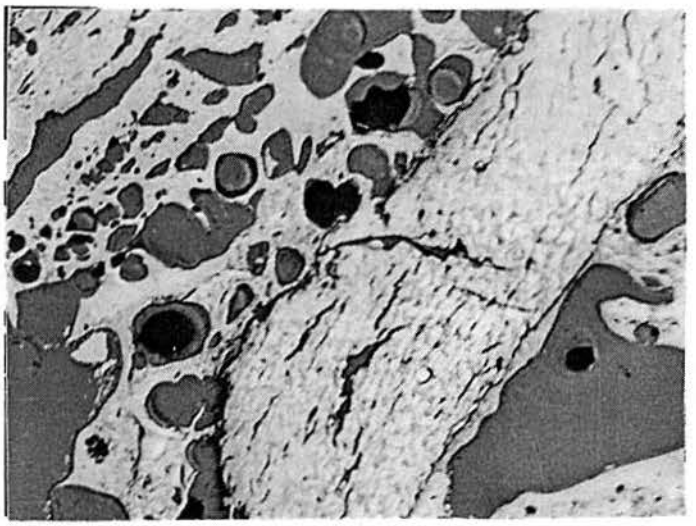
Os aspectos abordados, interfaces e coesão da estrutura do coque, também podem ser visualizados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Figura 26. Corpos de prova fraturados em ensaios de resistência à tração foram examinados nos locais de ruptura. A micrografia (a) mostra uma interface de um componente extremamente trincado, num corpo de prova que apresentou a menor resistência à tração. Na micrografia (b) observa-se uma interface difusa entre dois componentes granulares, análogos às texturas óticas mosaicos

grossos e finos. A micrografia (c) apresenta uma interface nítida entre um componente granular e um similar ao inerte.

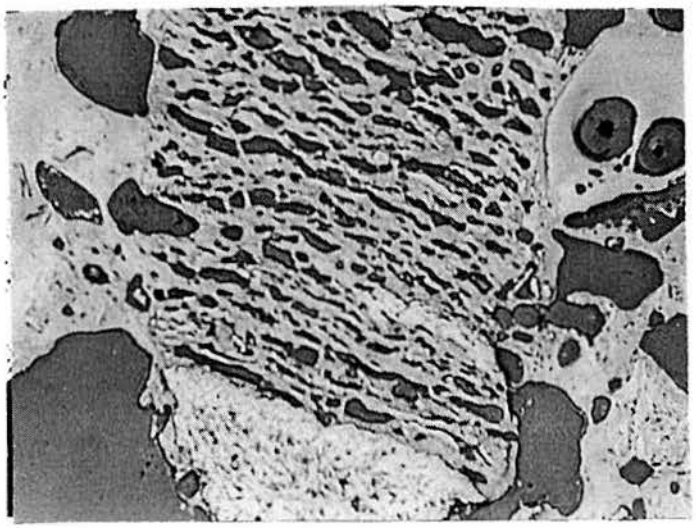
Os inertes apresentam um efeito benéfico na estrutura do coque, agindo como aditivos antifissurantes, pois possuem uma menor contração durante a ressolidificação da massa plástica. Quando moídos numa granulometria fina (abaixo de 0,5 mm) e, geralmente em teores menores que 10%, sua adição causa uma diminuição da contração média do semi-coque, diminuindo a formação das macrofissuras primárias responsáveis pela geração dos pedaços de coque. Essa alteração no fissuramento do coque tem direta influência nas suas propriedades mecânicas.

A Figura 27 apresenta fotografias de pedaços de coques obtidos logo após ao desenfornamento. Observa-se claramente a presença de macrofissuras paralelas e transversais que determinam o tamanho do coque.

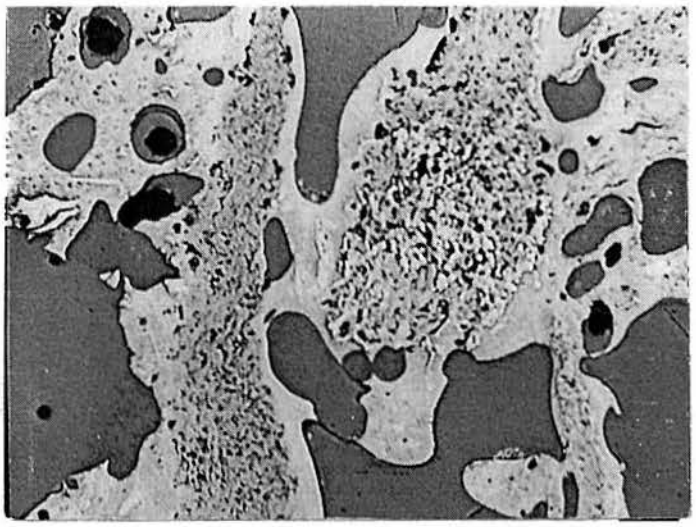
O aumento do teor de partículas inertes nas misturas, devido à adição de CL, deve ter acarretado alterações na estrutura dos coques gerados. Apesar de não ter sido realizado um estudo quantitativo de todos os aspectos estruturais abordados, há um amplo respaldo da bibliografia, que fornece suficientes subsídios para que possa ser feita uma análise das alterações das propriedades dos coques baseadas nas modificações de sua estrutura.



a

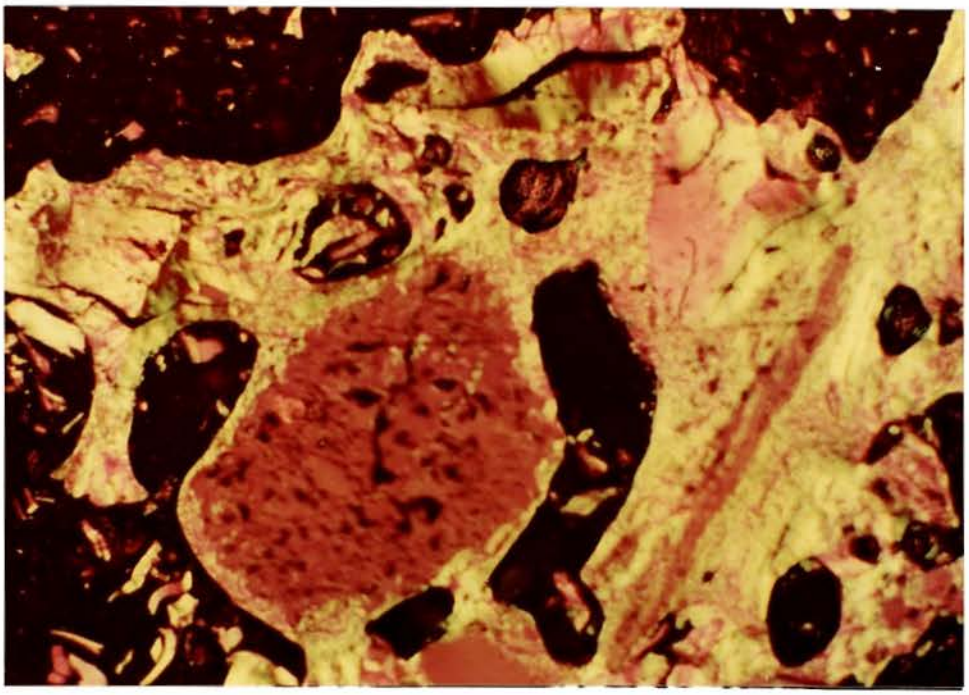


b

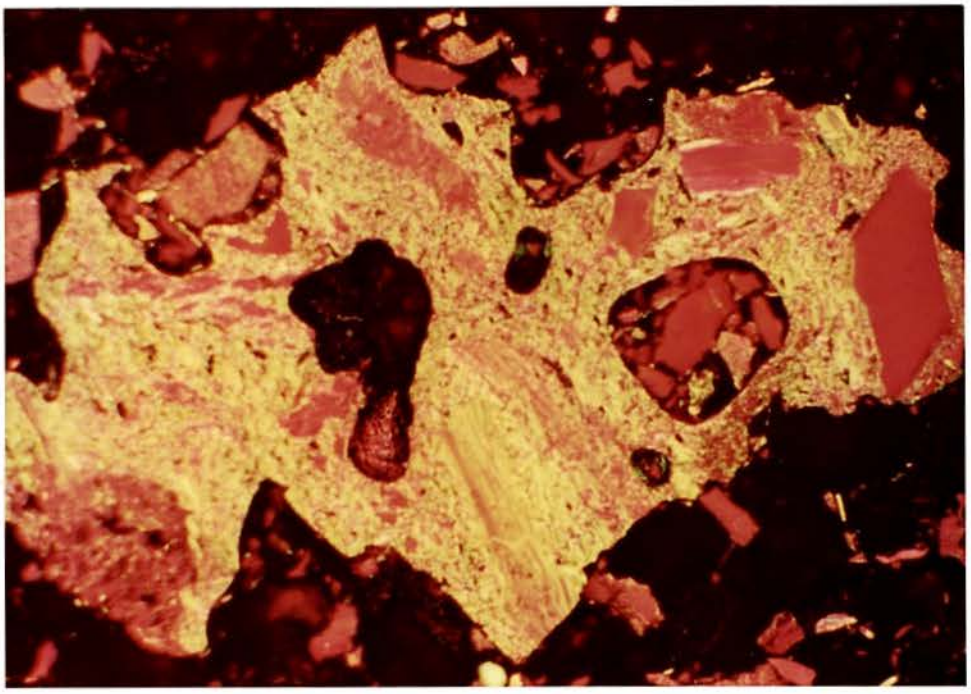


c

FIGURA 24 - Micrografias da estrutura de coques vistas em microscópio ótico (200X); textura inerte com microtrincas (a), interface nítida com inerte (b) e partículas de inertes absorvidas pela matriz (c)

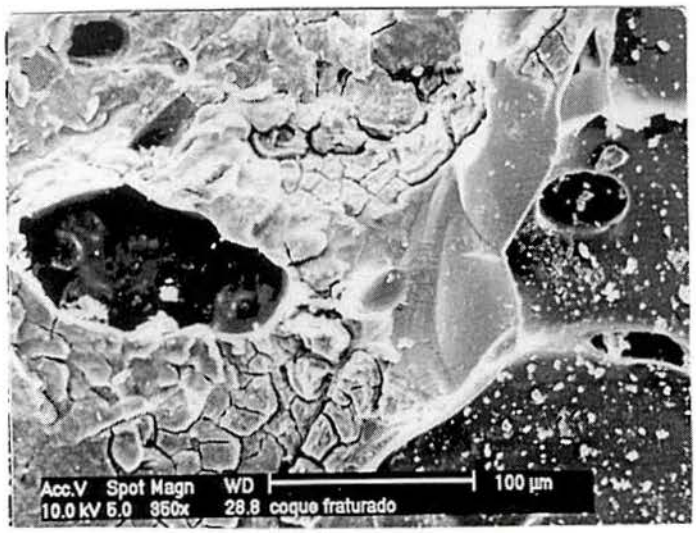


a



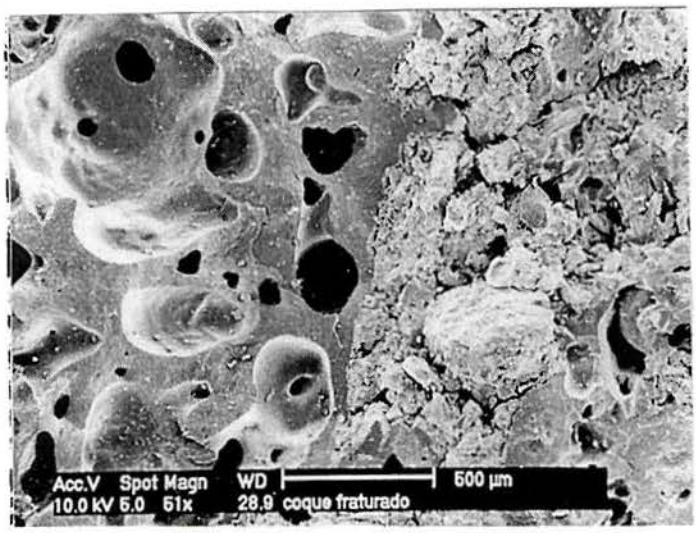
b

FIGURA 25 - Micrografias de partículas inertes incorporadas à matriz anisotrópica vistas em microscópio ótico de luz polarizada (500X); inerte inserido na matriz (a) e inerte preenchendo uma cavidade (b)



a

b



c

FIGURA 26 - Micrografias de coques vistas em microscópio eletrônico de varredura; interface com componente trincado (a), interface difusa entre componentes granulares (b) e interface nítida entre diferentes componentes (c)

FIGURA 27 - Fotografias de pedaços de coques contendo macrofissuras

4.3.3 Propriedades dos coques

Ensaios de rotina da indústria siderúrgica avaliam as propriedades mecânicas do coque através da degradação granulométrica dos pedaços de coque, motivada por esforços mecânicos de choque e abrasão, simulados geralmente por revoluções do coque dentro de um tambor e peneiramento.

Finalizado o teste de coqueificação em forno piloto, o coque é desenfornado e os seus pedaços sofrem uma classificação granulométrica para a obtenção do tamanho médio do coque bruto, mostrado na Figura 28.

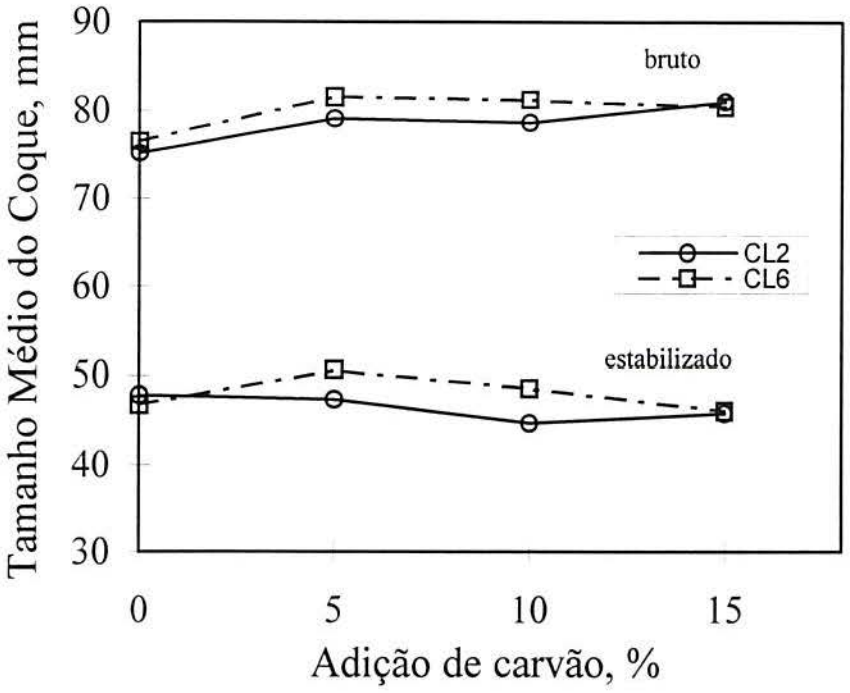


FIGURA 28 - Tamanho bruto e estabilizado dos coques dos ensaios de adição

Observa-se que com a adição de 5% de carvão CL houve uma tendência de aumento do tamanho do coque bruto, embora estatisticamente esse aumento não possa ser considerado significativo. Adições crescentes até 15% não modificaram esta tendência.

De uma maneira geral, os principais fatores determinantes das propriedades mecânicas do coque são as macrofissuras originadas durante a contração do coque, a aglutinação das partículas ,as microfissuras e a qualidade das interfaces que atuam na coesão da estrutura do coque. Os pedaços de coque bruto são formados, principalmente devido à ação das macrofissuras, que são muito influenciadas pela presença de inertes numa granulometria fina [15, 23, 60, 75]. Portanto, na determinação do tamanho do coque bruto, os efeitos dos inertes de

diminuição das macrofissuras predominaram sobre o efeito negativo de diminuição da coesão do coque, fazendo com que essa propriedade tendesse a um aumento com a adição de CL.

A fim de se obter o tamanho médio do coque que realmente é utilizado no alto-forno, foi necessário simular os esforços que ele sofre desde o seu desenfornamento até o carregamento no alto-forno, através da operação de estabilização. Observa-se na Figura 28, que a tendência anterior (tamanho médio bruto) foi menos pronunciada. Com adições de 5% de CL constatou-se um pequeno aumento do tamanho do coque estabilizado, que diminuiu após adições de 10 e 15%. Com o incremento das solicitações mecânicas, os demais fatores que também influenciam as propriedades mecânicas, começaram a ter importância. Isso pôde ser comprovado, pelo aumento da quantidade de finos de coque produzidos nesse ensaio. Entretanto, o efeito das macrofissuras ainda é predominante, fazendo com que a adição de CL não influencie significativamente no tamanho do coque estabilizado.

Os resultados benéficos, no fissuramento do coque, da adição de inertes são limitados a pequenos teores (normalmente por volta de 5%). Portanto, aumentos nesses teores não propiciam uma diminuição adicional na contração e nas macrofissuras do coque. Pelo contrário, com o aumento da quantidade de inertes na mistura, problemas de coesão entre as partículas começam a aparecer, como pode ser constatado pela diminuição da fluidez da mistura. Além disso, a presença de inertes numa granulometria mais grosseira que a ideal para a diminuição da contração propicia o aparecimento de tensões e trincas. Essas trincas, com o aumento das solicitações mecânicas, propiciam uma maior degradação granulométrica do coque[15, 60].

Após a estabilização, o coque foi submetido ao ensaio de resistência a frio em tambor DI_{15}^{150}, cujo resultado consta na Figura 29.

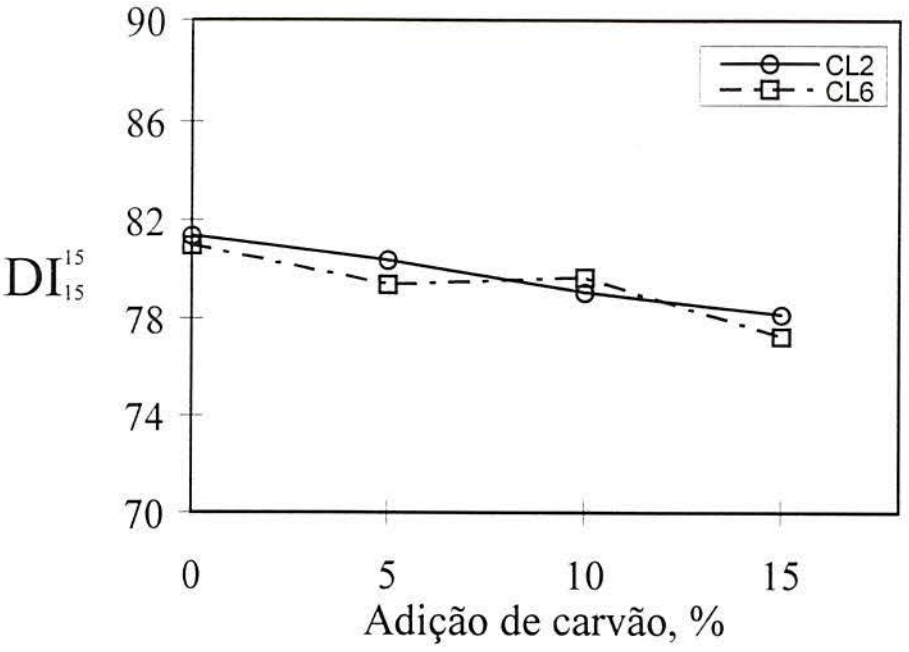


FIGURA 29 - Resistência DI_{15}^{150} dos coques dos ensaios de adição

Pode-se observar que a adição de carvão CL na mistura provocou uma tendência de constante diminuição desse índice no coque produzido. Até 5% de adição, a queda da resistência não pode ser considerada estatisticamente significativa, o que já não acontece com 10 e 15% de adição.

As amostras de coque utilizadas neste ensaio foram previamente estabilizadas para a determinação do tamanho médio e, por isso, sofreram uma degradação granulométrica causada pela quebra dos pedaços de coque, principalmente nas suas macrofissuras. Por isso, as amostras apresentam, normalmente, uma quantidade de macrofissuras bem inferior do que as usadas para a determinação do seu diâmetro médio.

O ensaio DI_{15}^{150}, devido ao grande diâmetro (1,5 m) do tambor, ao elevado número de rotações (150 revoluções) e a grande quantidade de amostra (10 kg), se caracteriza por ter um forte componente de esforços do tipo fragmentação (queda) e, secundariamente de abrasão[15, 70]. Por isso, os aspectos estruturais, tais como defeitos na aglutinação das partículas, microtrincas e porosidade excessiva são fatores importantes que podem causar degradação granulométrica do coque neste ensaio.

A partir da adição de 10 e 15% de carvões CL, a fluidez das misturas caiu, para menos de 200 ddpm. Esses níveis baixos de fluidez podem ocasionar problemas de aglutinação de partículas e de má qualidade das interfaces entre os constituintes do coque[29, 55], especialmente quando um aumento do teor de inertes está associado a esta baixa fluidez. A quantidade de material fluido disponível já não consegue assimilar eficazmente as partículas inertes na massa plástica, ocasionando problemas de aglutinação entre os componentes infusíveis. Durante a ressolidificação as partículas inertes que não estão finamente divididas formam centro de tensões localizadas, desenvolvendo microfissuras, que sob solicitação mecânica mais acentuada, transformam-se em pontos de ruptura. Observa-se que somente a partir de 10% de adição de CL esses fenômenos começaram a se manifestar de modo que os coque produzidos apresentaram uma degradação considerada, estatisticamente, significativa para este ensaio.

A influência da textura ótica sobre a resistência do coque foi estudada por vários pesquisadores[39, 40, 82]. Apesar de as texturas anisotrópicas estarem associadas a coques de boa resistência, ainda não puderam ser comprovadas quantitativamente correlações que possam ser estendidas para todo o largo espectro de coques produzidos industrialmente.

A adição de CL nas misturas gerou coques com maior percentagem de texturas isotrópicas e inertes. Conseqüentemente, com menor teor de texturas anisotrópicas, incluindo aqui as fibras, bandas e os mosaicos. Isoladamente, entretanto, os mosaicos não tiveram uma correlação rigorosa com a diminuição do índice DI_{15}^{150}.

Os coques com a adição dos carvões CL à mistura foram submetidos a ensaios de resistência à tração pelo método indireto, através de compressão diametral de amostras de coque, na forma de peças cilíndricas de 10 x 10 mm. Os resultados destes testes estão na Tabela 23.

Apesar do maior valor obtido pelo coque padrão, estatisticamente, não houve diferenças significativas entre os resultados. Isso foi devido à grande heterogeneidade das 50 peças de coque submetidas ao ensaio, que ocasionou um alto desvio-padrão da média. Contudo, o alto coeficiente de variação encontrado (25-30%) foi considerado normal para este tipo de teste.

TABELA 23 - Resistência à tração dos coques com adição de CL

	Resistência à tração (MN/m^2)	
Coque	CL_2	CL_6
Padrão	4,6	4,6
5%	4,2	4,2
10%	4,3	4,3
15%	4,5	4,5

Para coques com uma estrutura bem coesa, a resistência à tração é dependente basicamente de seus poros de maior tamanho, pois, teoricamente, esses grandes poros agiriam como concentradores de tensões[70, 81]. Análises das cavidades e macroporos (via microscopia ótica e analisador de imagens) e da porosidade total das amostras de coques estudadas revelaram uma ausência de relação entre essas propriedades e os coques produzidos, conforme pode ser visto na Figura 23. Isso também ficou ratificado pelas análises em porosímetro de mercúrio, que mostraram uma ausência de variação da distribuição do tamanho médio dos poros dos coques, com adição dos carvões CL nas misturas. Não sendo constatadas mudanças na porosidade dos coques, pode-se inferir que as prováveis alterações na coesão da sua estrutura não foram suficientes para acusar variações na resistência a tração dos pequenos corpos de prova das amostras de coque.

Os resultados do ensaio de resistência antes da reação (RAN), realizados num tambor tipo **I**, se encontram na Figura 30. Observa-se que este ensaio não detectou tendências nítidas na resistência do coque e, estatisticamente, não houve diferenças entre os valores obtidos.

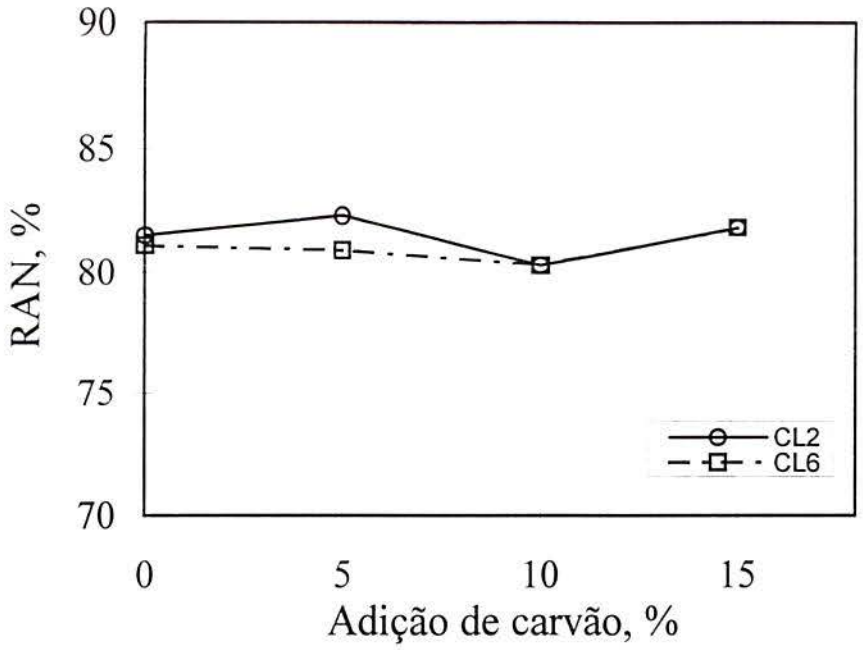


FIGURA 30 - Resistência antes da reação (RAN) dos coques dos ensaios de adição

O ensaio RAN segue a metodologia do ensaio de resistência após a reação CSR, que utiliza amostras de 200 g numa granulometria de 19-21mm. No CSR, as amostras foram previamente reagidas pelo CO_2 e, portanto, apresentaram uma estrutura mais degradada. As solicitações mecânicas proporcionadas por este ensaio são suficientes para mostrar diferenças entre amostras com diferentes níveis de degradação da sua estrutura. Entretanto, se as amostras, antes de reagirem, não apresentam acentuadas diferenças na sua estrutura, tais como porosidade, microtrincas e aglutinação entre partículas, o ensaio RAN não tem capacidade de mostrar diferenças, porque não tem suficiente sensibilidade para detectá-las.

Fazendo-se uma análise comparativa dos resultados obtidos pelos ensaios que avaliam a resistência mecânica do coque DI_{15}^{150}, a resistência à tração e o RAN, pode-se verificar que somente o ensaio em tambor DI_{15}^{150} mostrou uma tendência significativa de influência da adição dos carvões CL nas misturas sobre a qualidade do coque. Neste ensaio, as amostras de coque possuíam tamanho maior que 50 mm e por isso, apresentavam mais defeitos estruturais, tais como, uma maior presença de microtrincas. Como as amostras foram submetidas a esforços, predominantemente de choque e não de abrasão, o efeito da porosidade sobre esse índice não é muito pronunciado. A avaliação da resistência foi feita através da redução granulométrica da amostra causada pela ruptura nos pontos frágeis da estrutura do coque. Nas amostras de menor tamanho, nos ensaios de resistência à tração e RAN, essa ruptura já havia ocorrido, pois elas foram obtidas por britagem e peneiramento de pedaços maiores de coque e

assim, eram intrinsecamente mais resistentes do que o material original por possuírem menor quantidade de defeitos e trincas. Tanto a resistência à tração, quanto o ensaio RAN, que é sujeito a esforços de abrasão, são muito influenciados pela porosidade do coque. Entretanto, não foram constatadas alterações nesse parâmetro com a adição de CL nos coques.

Os ensaios em tambor apresentaram uma menor dispersão dos resultados em relação ao de resistência à tração. Os primeiros utilizaram uma amostra composta de dezenas de pedaços de coque, enquanto o de resistência à tração, somente um corpo de prova. Mesmo realizando 40 ensaios de resistência à tração, devido à grande heterogeneidade do coque, o coeficiente de variação desses ensaios foram muito superiores aos dos ensaios em tambor.

A influência da adição dos carvões CL nas misturas sobre a reatividade dos coques produzidos está apresentada no gráfico da Figura 31. Observa-se uma tendência de aumento significativo da reatividade dos coques com a percentagem de CL.

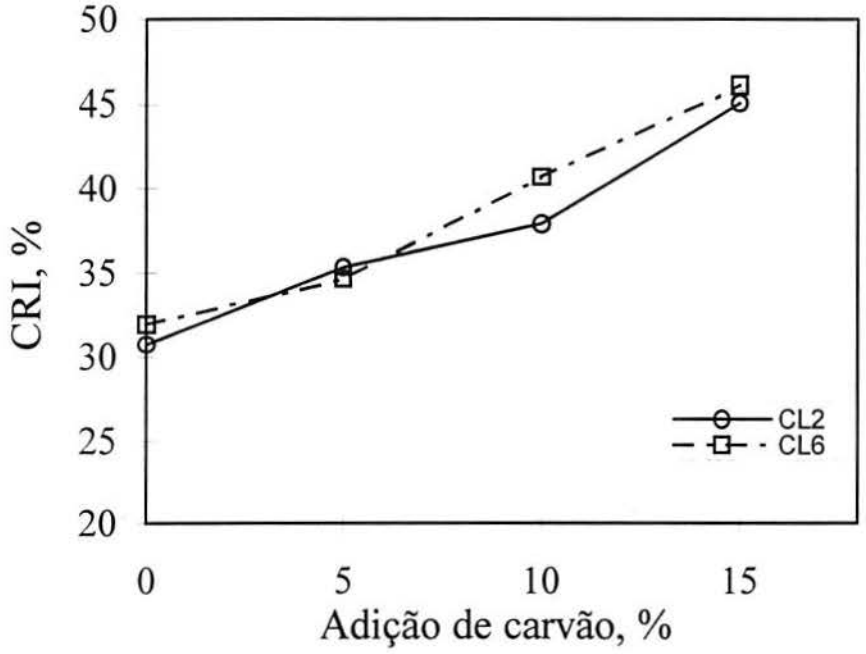


FIGURA 31 - Reatividade (CRI) dos coques dos ensaios de adição

Variações na reatividade de coques são atribuídas, por vários pesquisadores, a diversos fatores estruturais como textura ótica, porosidade, microtrincas e falta de aglutinação entre partículas[19, 29, 35, 53].

Apesar de genericamente atribuir-se uma direta relação entre a porosidade do coque e a sua reatividade, uma relação mais estreita, entretanto, ainda não foi bem estabelecida, pois há muita controvérsia sobre a faixa de tamanho de poros que mais influencia a reatividade[40, 80], além de outros fatores que podem mascarar essas relações. As microtrincas, ocasionadas pela presença de partículas de inertes na matriz, facilitariam o acesso ao CO_2 e, desta maneira, contribuiriam para um aumento da reatividade do coque[59, 60].

A relação com a textura, por outro lado, tem apresentado bons resultados e pode-se dizer que há um consenso sobre os tipos de constituintes texturais mais e menos reativos[29, 31, 32, 39, 56]. Vogt [35] observou que, no início da reação de gaseificação do coque pelo CO_2, a reatividade foi influenciada tanto pela textura quanto pela porosidade com o decorrer da reação; devido à abertura dos poros, o acesso do gás aumenta e a reatividade torna-se similar à intrínseca reatividade (textura do carbono).

Os constituintes da textura ótica carbonosa apresentam diferentes velocidades de reação ao CO_2. Os menos reativos possuem um maior ordenamento estrutural do carbono, um maior tamanho de partículas e uma maior anisotropia ótica. As texturas tipo isotrópicas e também as inertes são menos ordenadas e portanto, mais reativas. Na Tabela 22 foi verificado que a adição de carvões CL nas misturas proporcionou um aumento das texturas óticas isotrópicas e inertes nos coques. Nesses coques foi obtida uma boa correlação entre o somatório dessas texturas com o aumento da reatividade, como pode ser observado na Figura 32.

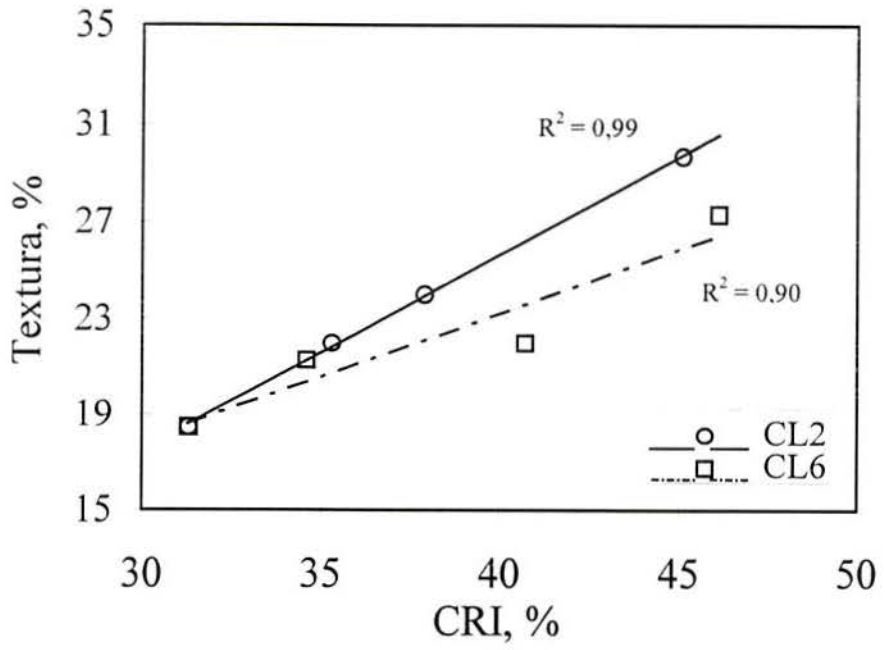


FIGURA 32 - Somatório das texturas isotrópica e inerte em função do CRI dos coques dos ensaios de adição.

A matéria mineral do carvão pode exercer uma ação catalisadora, na forma de cinzas, na reatividade do coque. Esse assunto, entretanto, é muito controvertido, pois a eficácia da catálise depende de vários fatores[56, 83, 84]. Os elementos mais citados como agente catalisadores da reação de Boudouard são: óxidos de Fe, Mg, Ca, Na e K. Os três primeiros elementos foram analisados nas cinzas dos coques e não foi encontrada relação entre eles e a adição dos carvões CL. A análise dos constituintes das cinzas dos carvões CL mostrou que os teores de Na_2O e K_2O são da mesma ordem do teor médio das misturas. Portanto, pode-se assumir que a adição dos carvões CL não alterou o teor dos citados elementos nas cinzas dos coques e também não influenciou a reatividade .

Em ensaios de reatividade, nos quais o tempo de reação é constante, o coque com maior reatividade apresenta também um maior consumo de carbono e, conseqüentemente, sua estrutura carbonosa sofre uma maior degradação. À medida que no ensaio CSR são utilizadas amostras de coque produzidas no ensaio CRI, elas já possuem diferentes graus de consumo de carbono, o que determina a grande dependência do CSR ao CRI. O gráfico da Figura 33 mostra uma expressiva diminuição da resistência após a reação dos coques com a adição de CL à mistura. Pode-se observar que as diferenças encontradas entre a reatividade dos coques

foram ampliadas neste ensaio, de modo que todos os valores obtidos foram considerados significativamente diferentes entre si.

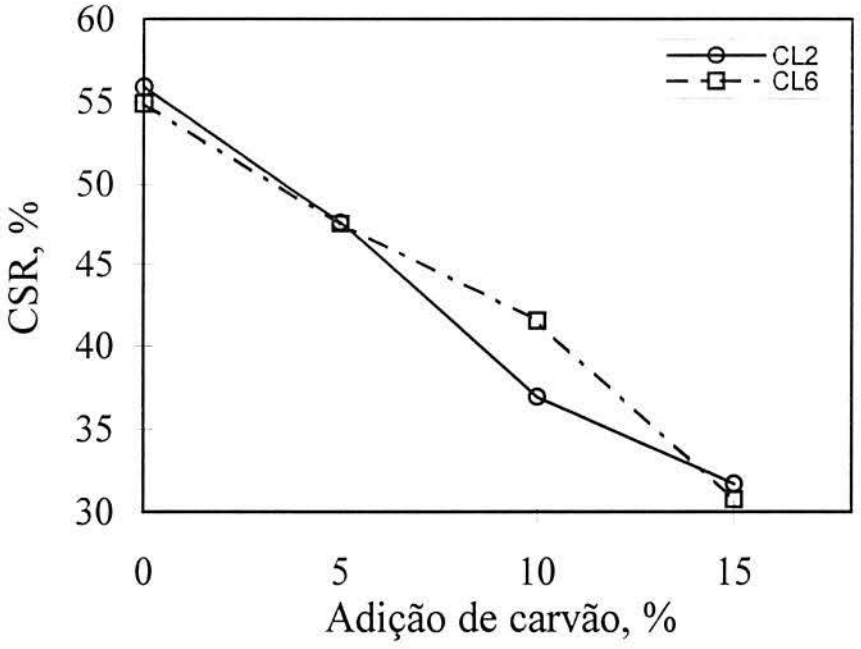
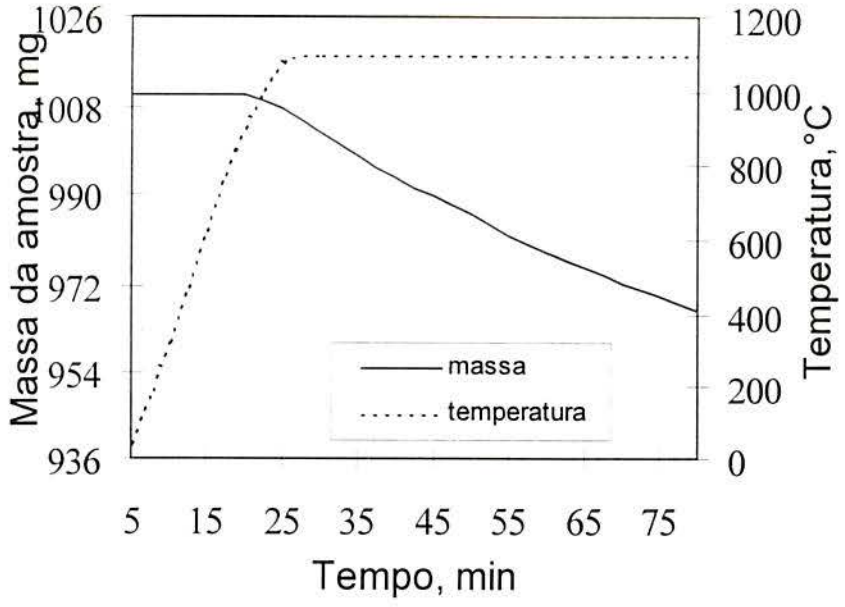


FIGURA 33 - Resistência após reação CSR dos coque dos ensaios de adição

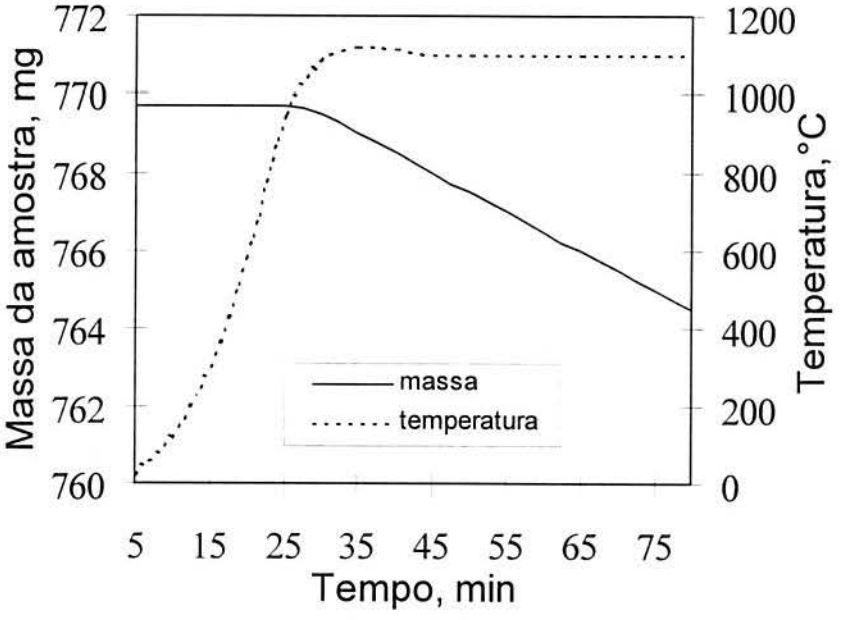
A diminuição da resistência após a reação dos coques com CL pode ser atribuída, portanto, aos fatores que influenciaram a reatividade do coque, como falta de coesão das partículas e à preferencial gaseificação das texturas isotrópicas e inertes pelo CO_2. Eles ocasionaram uma maior degradação da estrutura carbonosa, manifestada, provavelmente, por um aumento da porosidade e defeitos de coesão entre partículas promovidos pelo consumo do carbono. Os ensaios em tambor tipo **I** tem um forte componente de esforços de abrasão e, por isso, são muito influenciados pela porosidade. Isso também fica evidenciado quando são observados os resultados invariáveis do ensaio de resistência dos coques antes da reação (RAN), com a adição de CL.

Com o objetivo de analisar a degradação da estrutura do coque proporcionada pela reação ao CO_2, algumas amostras foram gaseificadas numa termobalança em condições de tempo e temperatura similares às do ensaio CRI. Os resultados confirmaram as tendências obtidas neste ensaio. Na Figura 34 se encontram as curvas obtidas das análises termogravimétricas dos coques padrão e 15% CL_2.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA



a)Padrão



b) 15 CL_2

FIGURA 34 - Curvas dos ensaios termogravimétricos de gaseificação de coques com CO_2; a)coque padrão e b) coque $15CL_2$

As amostras de coques reagidas e não reagidas foram examinadas no microscópio ótico de varredura com o objetivo de fazer uma análise qualitativa das alterações na estrutura dos coques com a gaseificação parcial com CO_2. Foram também realizadas medições das variações da densidade aparente e da porosidade total nas amostras no formato de cubos de 1 cm.

A densidade aparente do coque padrão, reagido a 32% de consumo de carbono, diminuiu de 0,83 para 0,56 g/cm^3, o que correspondeu a um aumento da porosidade total de 54% para cerca de 75%. O coque 15% CL, que apresentou a maior reatividade (45% de consumo de carbono), teve sua densidade aparente diminuída para 0,36 g/cm^3 e porosidade aumentada para 85%. Esses dados mostram que a estrutura dos coques, com adição de 15% de CL na mistura, foi efetivamente mais atacada pelo CO_2, produzindo um aumento da porosidade total e diminuição da densidade aparente.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um excelente método para a observação dos efeitos da gaseificação parcial do coque sobre sua estrutura[59, 62, 63, 64]. Nas Figuras 35, 36 e 37 se encontram algumas estruturas típicas examinadas pelo MEV, dos coques parcialmente gaseificados em termobalança.

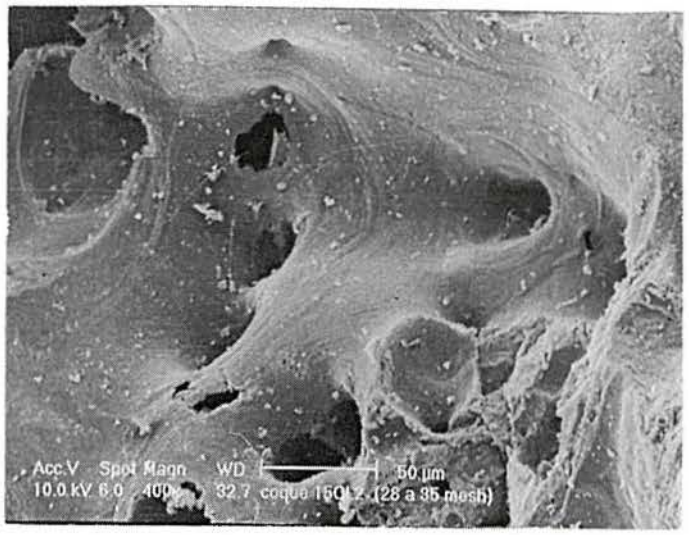
Na Figura 35(a) observa-se um exemplo de uma estrutura predominantemente densa com um alinhamento ao redor dos poros, análogo à textura ótica anisotrópica tipo flow, oriunda de uma fase plástica e fluída. Com um elevado grau de conversão de carbono (50%) observa-se na Figura 35(b) e (c) uma mudança drástica da superfície, revelando fissuras e planos de esfoliações laminares, devido à difusão do CO_2 através de camadas concêntricas. A reação ocorre preferencialmente nas bordas, embora também ocorra no plano basal através de escamações e pites.

A Figura 36(a) apresenta uma textura homogênea composta de uma granulação extremamente fina, que possivelmente corresponderia, em MOLP, a texturas tipo mosaicos. A foto seguinte (b) mostra uma área reagida similar à anterior, com grandes poros e uma extensa formação de pites, que, segundo Marsh[59], seria característica dos constituintes mosaicos reagidos. A degradação da superfície deste tipo, em termos de espessura da parede, é intensificada com o aumento da gaseificação (Figura 36c).

Um típico exemplo de textura inerte, que mantém a estrutura do lenho intacta, é visto na Figura 37(a). Observa-se que, para menores graus de conversão que os anteriores (30%),

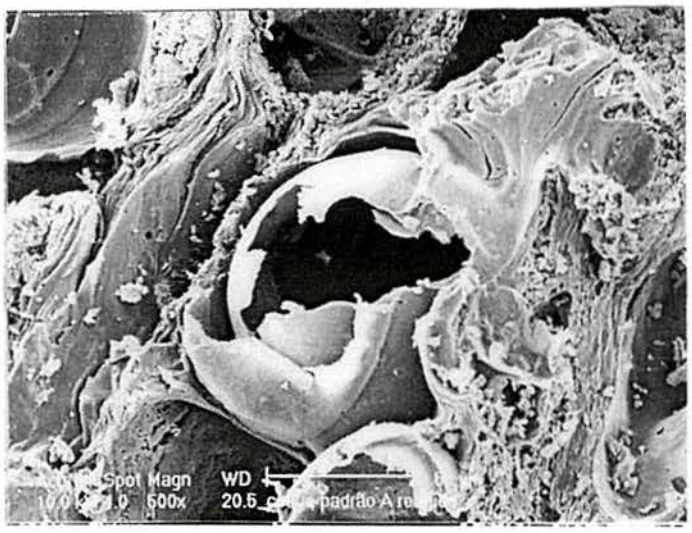
há surgimento de novos poros e alargamentos, além dos já existentes (Figura 37b). Com 45% de consumo de carbono, este tipo de textura é rapidamente corroída (Figura 37c).

Através do exame das superfícies dos coques reagidos e não reagidos, foi possível verificar, de uma forma geral, que o consumo de carbono, proporcionado pela reação do coque com o CO_2, causou uma degradação na estrutura do coque, aumentando as fissuras preexistentes, ampliando e formando novos poros e, conseqüentemente, diminuindo a espessura das paredes da matriz carbonosa. Entretanto, cada componente da textura do coque reage de uma maneira própria à gaseificação, desenvolvendo diferentes superfícies reagidas pelo CO_2. As texturas isotrópica e inerte (Figuras 36 e 37), geradas com a adição dos carvões CL nas misturas, são preferencialmente consumidas, em relação às texturas anisotrópicas (Figura 35). Portanto, coques parcialmente gaseificados, que contenham uma maior quantidade desses componentes na sua textura, estariam sujeitos a uma maior perda de resistência do que os coques que apresentam um menor teor.



a

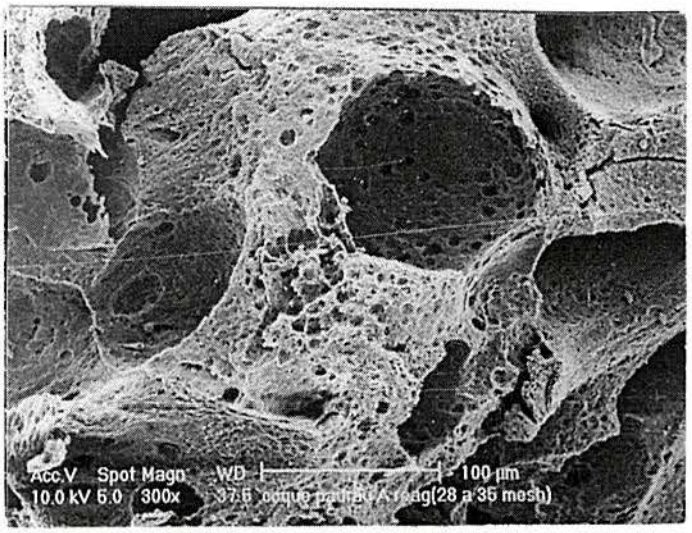
b



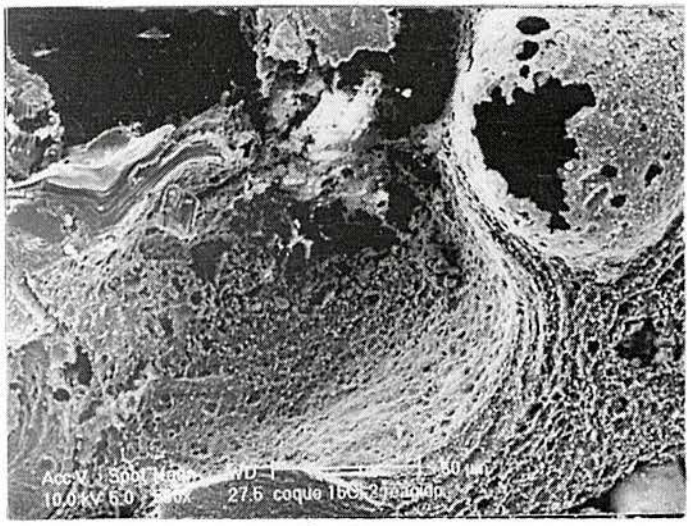
c

FIGURA 35 - Micrografias da estrutura lamelar vistas pelo MEV; não reagida (a) e parcialmente reagidas (b) e (c)

a

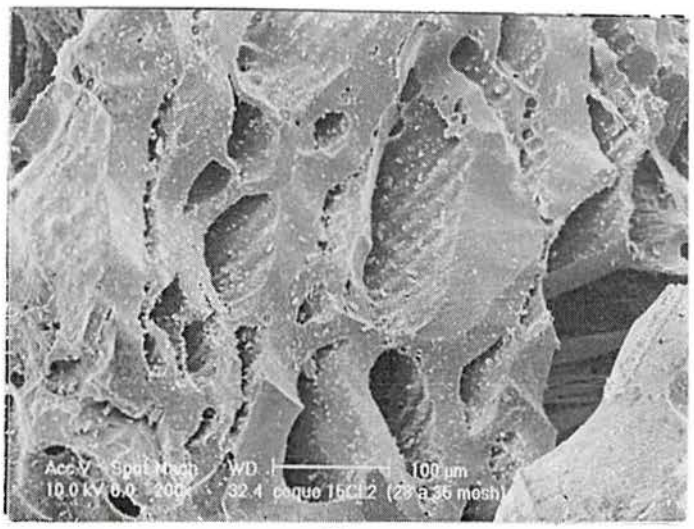


b

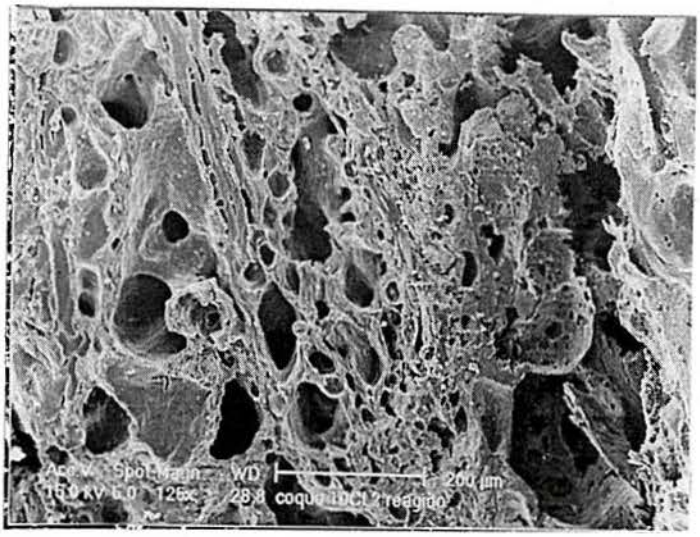


c

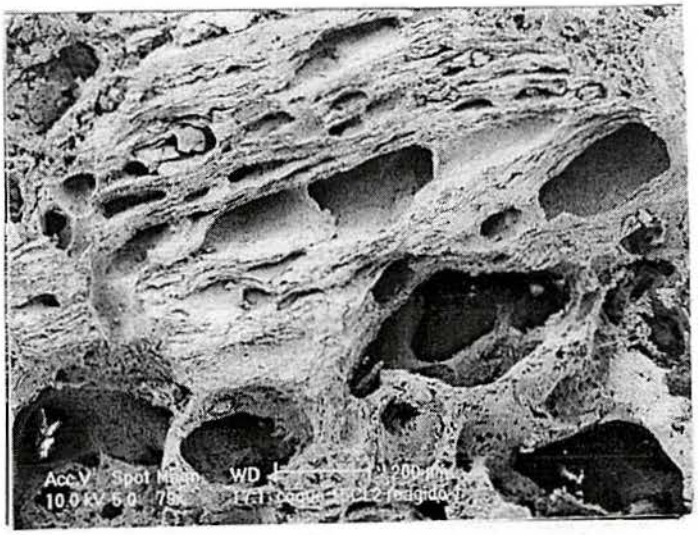
FIGURA 36 - Micrografias da estrutura granular vistas pelo MEV; não reagida (a) e parcialmente reagidas (b) e (c).



a



b



c

FIGURA 37 - Micrografias da estrutura inerte vistas pelo MEV; não reagida (a) e parcialmente reagidas (b) e (c)

Fazendo-se uma análise dos testes realizados dos ensaios de adição, pode-se concluir que a resistência mecânica dos coques produzidos com a adição de CL foram menos alterados do que a reatividade. Os tamanhos médios dos coques não foram praticamente modificados. Isso pode ser atribuído à ação antifissurante exercida pelo carvão CL. Somente a partir de 10% de adição houve uma queda de resistência DI_{15}^{150} medida em tambor. Entretanto, quantidade superior a 5% já alterou a reatividade e, conseqüentemente, o índice de resistência após a reação. Portanto, adições de carvões CL agem no coque fundamentalmente sobre a sua reatividade, pois essa propriedade é muito influenciada pela textura ótica e coesão da estrutura do coque. Essa tendência também já foi encontrada com o uso de alguns outros carvões de baixo "rank"[67, 79].

4.3.4 Considerações finais

Em geral, um coque que apresenta boas propriedades mecânicas e reatividade adequada para alto-forno são originados da coqueificação de misturas de carvões com boas propriedades coqueificantes tais como "rank", relação reativos/inertes e propriedades plásticas. Esses coques, normalmente, possuem uma textura ótica com predominância de carbonos anisotrópicos. A sua estrutura apresenta boa coesão entre partículas, mínima presença de trincas, porosidade uniforme e moderada e espessas paredes das células. Apesar de haver um consenso a respeito dessas afirmações, correlações gerais entre estrutura e propriedades do coque ainda não puderam ser comprovadas para todo o largo espectro de coques produzidos industrialmente. Variações nas propriedades do coque nem sempre podem ser detectadas, através de alterações visíveis ou mensuráveis na sua estrutura, devido a extrema complexidade e dificuldade de avaliação.

Não existe ainda uma teoria da resistência dos materiais frágeis que se adapte convenientemente a uma estrutura tão complexa e heterogênea como a do coque. Apesar disso, a tentativa de correlacionar propriedades com a estrutura do coque, com a utilização das diversas técnicas de análise morfológica, vem gradativamente colaborando para um melhor entendimento da influência tanto das matérias-primas quanto do processo de coqueificação sobre o produto final, o coque.

Apesar dos ensaios considerados rotineiros de avaliação das propriedades mecânicas do coque serem métodos empíricos que levam em conta diferentes fenômenos físicos, eles possuem a grande vantagem de lidar com uma quantidade maior de amostra, o que conduz a um valor médio mais representativo. Ensaios como o de resistência à tração, apesar de

isolarem apenas um fenômeno físico, fornecem como resultados valores médios com uma alta dispersão entre os espécimes ensaiados. Isso se deve à grande heterogeneidade dos pedaços de coque. Esses ensaios justificam-se em estudos com rígido controle das condições experimentais e das matérias-primas.

Normalmente, nas indústrias siderúrgicas, os modelos de previsão da qualidade do coque utilizam dados das propriedades dos carvões e das misturas com eles constituídas. Estes modelos apresentam razoáveis resultados, considerando-se os carvões rotineiramente empregados na composição das misturas. Entretanto, eles não têm abrangência suficiente para a utilização de matérias-primas com algumas características distintas das usuais. Nesses casos, a realização de ensaios das propriedades dos coques produzidos torna-se fundamental.

Os ensaios de adição mostraram uma boa correlação entre as propriedades das misturas de carvões (poder refletor, teor de inertes e fluidez) e as propriedades dos coques que detectaram tendências consideradas significativas, como DI_{15}^{150} e CRI. A Figura 38 mostra a relação entre a fluidez das misturas e o DI_{15}^{150} e CRI dos coques.

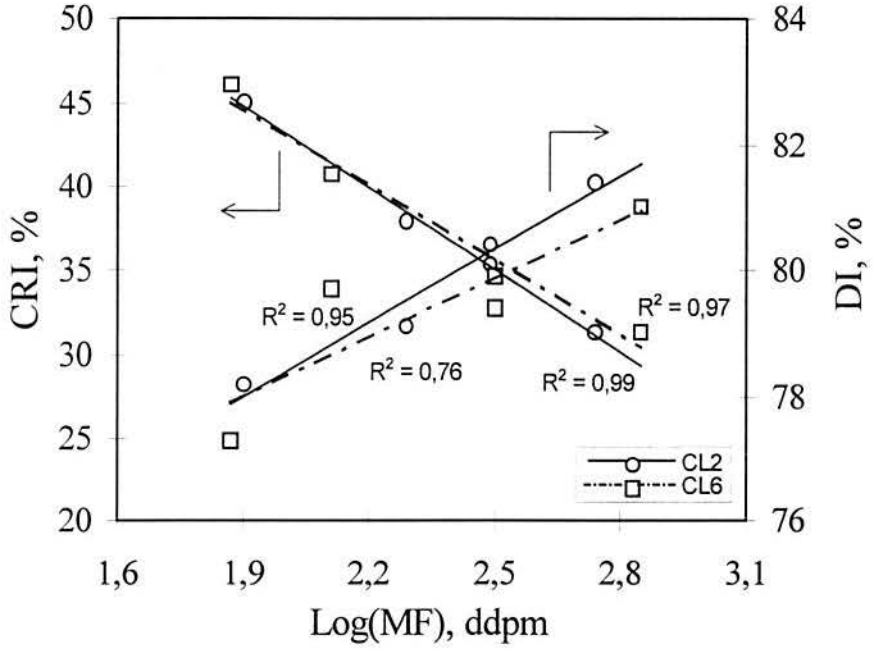


FIGURA 38 - CRI e DI_{15}^{150} em função do log da fluidez (MF) dos ensaios de adição

Pode-se observar a excelente correlação obtida com a reatividade dos coques, que é muito influenciada pela coesão da sua estrutura. A textura ótica do coque é determinada pelo "rank" das vitrinitas e composição maceral do carvão, aos quais a fluidez está também associada.

Nos ensaios de substituição, não foi possível analisar a estrutura dos coques produzidos, devido a indisponibilidade das amostras. Por isso, a análise das propriedades dos coques foi baseada exclusivamente nas propriedades das misturas de carvões. Nos ensaios com a participação do CL_2 não foi encontrada uma boa correlação entre a fluidez da mistura e as propriedades do coque. Observou-se que as variações nas propriedades dos coques acompanharam as alterações do poder refletor e do teor de inertes das misturas.

Analisando conjuntamente os resultados dos ensaios de adição e os de substituição, verifica-se que as propriedades dos coques DI_{15}^{150}, CRI e CSR apresentaram uma boa correlação com o poder refletor e com o teor de inertes das misturas, para ambas as séries. Os coques das misturas-padrões dos ensaios de adição revelaram melhores propriedades do que os coques dos ensaios de substituição. Essas misturas apresentaram maior R_m% e menor teor de inertes do que as misturas dos ensaios de substituição. A participação com 15% dos carvões CL nos ensaios de adição causou mais danos às propriedades dos coques do que a participação com 14% nos ensaios de substituição. Nesses casos extremos, os valores da fluidez das misturas foram semelhantes, mas o R_m% e o teor de inertes dos ensaios de adição foram mais desfavoráveis.

Essas análises confirmam a grande importância atribuída ao aumento do teor dos constituintes inertes à coqueificação, proporcionado pelos carvões CL nas misturas. Esse aumento provocou modificações na estrutura dos coques e na textura ótica da matriz carbonosa, influenciando significativamente a reatividade dos coques e, com menor intensidade, as propriedades mecânicas.

No caso de misturas de carvões com boas propriedades plásticas ou até excesso de fluidez, a adição de inertes finos pode trazer benefícios à resistência do coque, devido à diminuição das trincas da contração. Isso pôde ser comprovado através dos ensaios de substituição, em que o carvão Santa Catarina garantia uma um alta fluidez à mistura. Entretanto, no caso da mistura que apresenta uma fluidez adequada, porém no limite mínimo necessário, a adição de inertes, além de determinados teores, passa a ser prejudicial, como foi constatado nos ensaios de adição.

A utilização de carvões com fracas propriedades aglutinantes de baixo "rank", em combinação com carvões alto-voláteis de alta fluidez, como o carvão Santa Catarina, pode contribuir para a diminuição do fissuramento durante a contração do coque e ao mesmo tempo, permitir uma maior utilização dos carvões baixo-voláteis, que causam uma expansão

perigosa. Atualmente, as siderúrgicas brasileiras estão utilizados nas misturas, entre 10-20% de carvões, chamados "soft", que apresentam fracas propriedades aglutinantes.

Um melhor aproveitamento do carvão de Chico-Lomã na composição do coque seria possível, otimizando a sua interação com a mistura-base. Isso se viabilizaria com uma granulometria melhor ajustada do carvão CL e também através da utilização de uma mistura de carvões com um menor teor de componentes inertes e com uma fluidez suficiente para suportar a adição de CL sem decair em níveis prejudiciais.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nestes trabalhos são válidos para as condições operacionais empregadas e para as amostras de carvões utilizadas.

- Os carvões das camadas 2 e 6 (CL_2 e CL_6) da jazida de Chico-Lomã apresentaram fracas propriedades coqueificantes, devido ao seu baixo "rank" e alto teor de constituintes inertes para a coqueificação. Portanto, não são apropriados para produzirem sozinhos coques de qualidade para alto-forno. Os teores de cinzas, enxofre e álcalis, entretanto, são aceitáveis para sua participação em misturas de carvões.

Ensaios de substituição

- Os coques produzidos com a substituição do carvão de Santa Catarina pelo CL_2 e CL_6 apresentaram uma melhoria nas suas propriedades químicas (Cz, S e álcalis). Quando o carvão "soft" foi substituído, o coque não se alterou quimicamente.

- A substituição parcial (7%) do carvão de Santa Catarina pelo carvão CL_2 na mistura não alterou as propriedades do coque. Somente na substituição total (14%) é que a qualidade sofreu uma considerável degradação, detectada pelos ensaios de reatividade -CRI- e de resistência após reação -CSR-, atribuída à grande diminuição da fluidez da mistura resultante.

- A substituição do carvão "soft" (10%) pelo carvão CL_2 proporcionou uma significativa melhoria em todas as propriedades do coque, principalmente nos índices CRI e CSR.

- A incorporação do carvão CL_6, tanto substituindo o carvão de Santa Catarina, quanto o carvão "soft" na mistura, ocasionou perdas nas propriedades dos coques produzidos. Isto pode ser atribuído a problemas relacionados à oxidação da mistura-padrão.

Ensaios de adição

- A composição química dos coques, produzidos com a adição dos carvões CL_2 e CL_6 às misturas, não sofreu alterações significativas e seus valores permaneceram em níveis considerados aceitáveis para utilização em alto-forno.

- A adição dos carvões CL à mistura ocasionou um aumento dos componentes considerados inertes à coqueificação. Estes inertes proporcionaram um aumento das texturas

óticas isotrópicas e inertes nos coques. Problemas de aglutinação das partículas foram inferidos pela diminuição das propriedades plásticas das misturas.

- Não foram encontradas alterações na densidade aparente, porosidade total dos coques e distribuição do tamanho dos poros dos coque produzidos com a adição de CL à mistura.

- Houve um aumento do tamanho médio bruto dos coques com a adição de CL_2 e CL_6. Isso pode ser atribuído à ação antifissurante exercida pelas partículas inertes dos carvões CL. Após a estabilização do coque esta tendência não se manteve.

- Ensaios de avaliação das propriedades mecânicas dos coques considerados de rotina (Tamanho, DI_{15}^{150} e RAN) apresentaram vantagens na representatividade dos resultados, em relação a testes considerados fundamentais (resistência à tração).

- Dos ensaios de resistência mecânica empregados, somente o ensaio de resistência em tambor DI_{15}^{150} detectou uma leve queda, proporcional à dição de CL à mistura. Entretanto, essa queda só pôde ser considerada significativa a partir de 10% de adição, quando os problemas relativos à coesão da estrutura começaram a predominar.

- A adição dos carvões CL agiu no sentido de um aumento pronunciado da reatividade (CRI) dos coques produzidos, por conseqüência, da diminuição da resistência após a reação (CSR) do coque, a partir de 5% de adição. Isto foi atribuído ao preferencial ataque pelo CO_2 da estrutura do coque gerado pela introdução de carvão de baixo "rank" e de alto teor de inertes.

Aspectos Gerais

- Sob um ponto de vista geral, pode-se afirmar que um melhor aproveitamento do carvão de Chico-Lomã na composição do coque seria possível otimizando a sua interação com a mistura-base, através da utilização de uma mistura de carvões com um menor teor de componentes inertes e com uma fluidez suficiente para suportar a introdução do carvão CL.

- Do ponto de vista prático, a medida que as misturas coqueificantes, por razões econômicas, possuem uma qualidade mínima requerida para a produção de um coque de propriedades aceitáveis, o emprego dos carvões CL seria mais adequado através da substituição a carvões de propriedades plásticas inferiores do que simplesmente através de uma adição nessa mistura.

SUGESTÕES PARA ESTUDOS COMPLEMENTARES

A fim de complementar e aprofundar os estudos realizados, vários outros podem ser feitos, dentro do tema proposto.

- Analisar outras amostras de carvão de Chico-Lomã, retiradas de outros pontos da jazida que apresentem um maior grau de carbonificação ;

- Realizar testes de fluidez e dilatação com misturas binárias e ternárias, envolvendo o carvão CL, Santa Catarina e um carvão de baixo rank com alto teor de inertinita, a fim de analisar a interação entre esses carvões;

- Testar, num modelo matemático utilizado nas indústrias, alternativas economicamente viáveis, sob o ponto de vista da composição de misturas de carvões, para uma otimização do emprego do carvão CL;

- Realizar ensaios de coqueificação, semelhantes aos de adição, misturando o carvão CL com aditivos tipo ativos, que melhoram as propriedades plásticas da mistura;

- Testar diferentes níveis de moagem para o carvão CL, em ensaios de coqueificação, a fim de minimizar os problemas causados pela granulometria grosseira das partículas inertes;

- Realizar um estudo mais aprofundado dos efeitos da adição de inertes carbonosos de alto teor de voláteis sobre a fissuração do coque produzido.

- Estudo mais aprofundado da porosidade, através da análise dos micro, meso e macroporos dos coques com adição de CL. Estudo complementar da influência da fluidez e da matéria volátil na porosidade formada no semi-coque.

- Realização de um estudo mais sistemático da influência dos microconstituintes dos coques, identificados por microscopia ótica e eletrônica, na sua reatividade ao CO_2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **A Siderurgia em números**. Pocket Yearbook. Rio de Janeiro, Abr.1996. 19p.

2 NASHAN, G. Future Technical Developments - A European View. INTERNATIONAL COKEMAKING CONGRESS, 2., 1992, London. **Anais**. p.3-19

3 INFORMATIVO ANUAL DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA. (Departamento Nacional da Produção Mineral). Brasília, 1988. Anual. 250p.

4 SILVA, Z. C. C. da. Jazidas de Carvão no Rio Grande do Sul, Brasil. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3, 1987, Curitiba. **Anais**. 1987. v.2, p.677-687.

5 Relatório Interno da CPRM, Porto Alegre, 1988

6 MARSH, H. The cokemaking process. In: IRONMAKING CONFERENCE, 51., 1992, Toronto. **Proceedings**. Illinois, 1992. v.51, p.569-80.

7 SILVA, Z. C. C. **Aspectos Geológicos de Relevância ao Beneficiamento de Carvão Brasileiro**. Curso de Beneficiamento de carvões, Porto Alegre, ABM, v.3, mar.1988.

8 STACH, E. et al. **Stach'sTextbook of Coal Petrology**. Berlin: Gebrüber Borntraeger, 1975. 428p.

9 VAN KREVELEN, D. W. **Coal Typology Chemistry Physics Constituticion**. Amsterdã:Elsevier Publishing Company, 1961. P495.

10 ZIMMERMAN, R. **Evaluating and Testing the Coking Properties of Coal**. San Francisco: Miller Freeman Publications, 1979. 140p.

11 HABERMEHL, D.; ORYWAL, F.; BEYER, H. D. Plastic Properties of Coal. In: ELLIOT, M. A. (Ed.). **Chemistry of Coal Utilization.** New York: Wiley-Interscience, 1981. v.2, p.317-368.

12 SILVA, Z. C. C. da. The rank evaluating of South Brazilian Gondwana coals on the basis of different chemical and physical parameters. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v.3, n.13, p.21-39, 1989.

13 ALPERN, B.; NAHUYS, J. **Carvão da Bacia de Morungava**. Porto Alegre: Fundação de Ciência e Tecnologia, 1985. 150p.

14 SCHNEIDER, C. L. **Caracterização do Beneficiamento de Carvões por Jigagem no Brasil**. Porto Alegre, 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul -UFRGS.

15 LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke: Quality and Production**. 2ed. England: Butterworths, 1989. 555p.

16 ULHÔA, M. B.; NORA, S. C. L. Aplicação de Petrografia de Carvão na Siderurgia. **Carvão Metalúrgico para Siderurgia,** Volta Redonda, ABM, v.1, p.279-333, Out.1991.

17 Dados Internos da COSIPA, São Paulo, 1989.

18 Ruhrkohlen Handbush. **G.Auflage**, Verlag Gluckauf Gmbh, Essen, 1987.

19 GRAY, R. J., et al. Selection of Coal for Cokemaking. In: FIRST INTERNATIONAL MEETING ON COAL AND COKE APPLIED TO IRONMAKING, 1987, Rio de Janeiro. **Proceedings**. São Paulo:ABM,1987. p.659-708.

20 ECHEVERRIA, M.S. Calculations about Complex Coking Coals Blends. In: FIRST INTERNATIONAL MEETING ON COAL AND COKE APPLIED TO IRONMAKING, 1987, Rio de Janeiro, ABM, 1987, Rio de Janeiro. **Proceedings**. São Paulo: ABM, 1987. p.185-208.

21 PATRICK, J. W.; WILKINSON, H. C. Analysis of Metallurgical Cokes. In: CLARENCE KARR, JR (Ed.). **Analytical Methods for Coal and Coal Products** New York: Academic Press, 1978. v.2, p.339-369.

22 COIN, C. D. A. The carbonization of coal: The relationships between coal macerals and coke microtextures. **Metalurgia Internacional**, v.1, n.2, p.89-93, Abr.1988.

23 PERCH, M. Solid Products of Pyrolysis. In: ELLIOT, M. A.(Ed) **Chemistry of Coal Utilization**. New York: Wiley-Interscience, 1981. v.2, p.919-982.

24 BOWNESS, M.M. et al. Coke quality for successful blast furnace operation. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v.14, n.4, p.157-170, July 1987.

25 DARTNELL, J. Coke in the blast furnace. **Ironmaking and Steelmaking,** London, v.5, n.1, p.69-78, Jan. 1978.

26 IWANAGA, Y.; TAKATANI, K. Degradation behavior of coke at high-temperature zone in blast furnace. **Ironmaking and Steelmaking,** v.16, n.2, p.101-1080, 1989.

27 MIYAZU, T. et al. Behavior of coke in the blast furnace. In: COAL, COKE AND THE BLAST FURNACE, 1977, Middlesborough, England, **Proceeding**. p.66-73.

28 NAKAMURA, N.; TOGINO, Y.; TATEOKA, M. Behavior of coke in large blast furnaces. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v.5, n.1, p.01-17, Jan.1978.

29 MATSUBARA, K.; MIYAZU, T.; TAKAHSHI. Usage of the Gondwana coal for metallurgical cokemaking. In: JAPAN SYMPOSIUM ON GONDWANA COAL, 1983, Lisbon. **Proceedings**. Lisbon: Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 1984. v.70, n.2, p161-173.

30 ULHÔA, M. B. Caracterização e Classificação de Carvão para Coque de Alto Forno. **Carvão Metalúrgico para Siderurgia**, Volta Redonda, ABM, v.1, p.97-163, Out.1991.

31 GRAY, J. R. **Coke Reactivity and its Effect on Blast Furnace Operation.** Warrendale: Iron and Steel Society, 1990. 158p.

32 JEULIM, D. et al. New means for evaluation of coke quality in the blast furnace. In: IRONMAKING CONFERENCE, 41, 1982, Pittsburg, EUA. **Proceedings**. Pittsburg, EUA, 1982. vol.41, p.436-450.

33 LU, W.K. et al. Properties of Coal and Coke that Relate to Coke Reactivity. **Coke Reactivity and its Effect on Blast Furnace Operation**. Warrendale: Iron and Steel Society,1990. p.75-83.

34 VOGT, D.; STEILER, J.M.; DUCHENE, J.M. Nouvelles Tendances Dans la Caractérisation du Coke de Haut Fourneau. **La Revue de Metallurgie**, v.85, p.651-660, sept.1988.

35 VOGT, D.; et al. Coke Reactivity: Influence of Texture Importance of Weight Loss on Mechanical Strength. In: IRONMAKING CONFERENCE, 50, 1991, Washington. **Proceedings**. Orleans, 1991. v.50, p.225-231.

36 PATRICK, W. J.; CLARKE, D. E. Mechanical Properties of Coke and Composites. In: MARSH, H. **Introduction to Carbon Science**. London: Butterworths, cap.7, 1989. p.229-257.

37 LITSTER, J. D.; WATERS, A. G.; NICOL, S. K. A quantitative measure of coke abrasion. **Transactions ISIJ**, Australia, v.26, p.704-709, Apr.1986.

38 PATRICK, J. W.; WALKER, A.; MORELAND, A. Prediction of the tensile strength of metallurgical coke: Alternative strength. **Fuel**, Guildford, v.68, n.9, p.1214-1217, Sept.1989.

39 MARSH, H.; MENEDEZ, R. Mechanisms of Formation of Isotropic and Anisotropic Carbons. **Introduction to Carbon Science** (Ed. H. Marsh). London: Butterworths, 1989, cap.2, p.37-73.

40 PATRICK, J.W. Coke Texture (2). **British Carbonization Research Association Quartely** , Chesterfield, n.43, Abr.1994.

41 NAHUYS, J., et al. Microscopia de Coque: Estágio Atual de Desenvolvimento no Âmbito da Siderurgia Brasileira. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 41., 1986, São Paulo. **Anais...**São Paulo, 1983, p.101-116, v.1

42 CALDEIRA FILHO, DA SILVA, P.H.L. Microscopy as a means to assess coke mechanism and behaviour under reactive conditions. **Coke Reactivity and its Effect on Blast Furnace**. Warrendale: Iron and Steel Society, 1990. p.85-105.

43 MARSH, H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development: 1. The significance of the mesophase during carbonization of coking coals. **Fuel**, Guildford v.52, n.3, p.205-12, July 1973.

44 PATRICK, J.W.; REYNOLDS, M.J.; SHAW, F.H. Optical Anisotropy of Carbonized Coking- and Caking-Coal Vitrains. **Fuel, Guildford,** v.58, n.7, p.501-509, July 1979.

45 PATRICK, J.W.; REYNOLDS, M.J.; SHAW, F.H. Development of Optical Anisotropy in Vitrains during carbonization. **Fuel, Guildford,** v.52, n.3, p.198-204, July 1973.

46 VARMA, A. K.; Microtextural and Reflectance Studies of Cokes Derived from Inertinite Rich Coals. In: INTERNATIONAL CONFERENCE on COAL SCIENCE, 8., 1995, Oviedo. **Anais**. p.1065-1068.

47 PATRICK, J.W. Microscopy of porosity in metallurgical cokes. **Journal of Microscopy**, v.132, n.3, p.333-343, Dec.1983

48 HAYS, D.; PATRICK, J.W.; WALKER, A. Pore structure development during coal carbonization. 1. Behaviour of single coals. **Fuel**, Guildford, v.55, n.4, p.297-302, Oct.1976.

49 LIN, M.F.; HONG, M.T. The effect of coal blend fluidity on the properties of coke. **Fuel**, Guildford, v.65, n.3, p.307-11, Mar.1986.

50 REIFENSTEIN, A. P. Transformation of coal grains to coke microstructure. **Cokemaking International**, Essen, v.9, n.1, p.45-9, Jan. 1997.

51 PATRICK, J. W.; WALKER, A. Macroporosity in Cokes: Its Significance, Measurement, and Control. **Carbon**, USA, v.27, p.117-123, Jan.1989.

52 NOMURA, S.; THOMAS, K.M. The effect of swelling pressure during coal carbonization on coke porosity. **Fuel**, Guildford, v.75, n. 2, p.187-194, Jan.1996.

53 MARSH, H. Mechanisms of carbonization of coal to metallurgical coke and influences of pitch additives upon properties. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E MATERIAIS, 1994, São Paulo. **Anais**. São Paulo: ABM, 1994. p.266-273.

54 PATRICK, J.W.; WALKER, A.; MORELAND, A. The texture and strength of metallurgical coke. **Journal of Materials Science**, Loughborough, v.24, n.12, p.4350-4354, Dec.1989.

55 BARRIOCANAL, C. et al. Reactive-inert interfaces in metallurgical cokes: Effects of added inerts. **Fuel**, Guildford, v.75, n.2, p.243-245, Sept. 1996.

56 CHIU, Y.F. Study of coke petrography and factors affecting coke reactivity. **Ironmaking and steelmaking**, London, v.9, n.5, p.193-199, Sept.1982.

57 FUJITA, H.; HIJIRIYAMA, M.; NISHIDA, S. Gasification reactivities of optical textures of metallurgical cokes. **Fuel**, Guildford, v.62, n.8, Aug.1983.

58 BERNARD, A.; DUCHÈNE, J. M.; ISLER, D. Etude de la gazéification du coke. **Revue de Métallurgie** - CIT, Paris, v.82, p. 849-60, dec.1985.

59 MARSH, H.; SMITH, J. The formation and properties of anisotropic cokes from coals and coal derivatives studied by optical and scanning electron microscopy. In: CLARENCE KARR, JR. **Analytical Methods for Coal Products**. New York: Academic Press, 1978. v.2, p.371-414.

60 ARIMA, T.; NISHI, T.; OKUHARA, T. Coke Size Governing Factors and Control Technology. In: INTERNATIONAL COKEMAKING CONGRESS, **Proceedings**. London, 1992. v.2.

61 PATRICK, J. W. Coke texture (1). **British Carbonization Research Association Quartely**, Chesterfield, n.42, p.21-44, Jan.1994.

62 HAYS, D.; PATRICK, J. W.; WALKER, A. A scanning electron microscope study of fractured and etched metallurgical coke surfaces. **Fuel**, Guildford, v.61, n.3, p.232-236, Mar.1982.

63 ZAMALLOA, M.; UTIGARD, T. A. Characterization of industrial coke structure. **ISIJ International**, Tokyo, v.35, n.5, p.449-457, Feb.1995.

64 VLEESKENS, J. et al. Coke forms in nature and in power utilities: Interpretation with SEM. **Fuel**, Guildford, v.73, n.6, p.816-822, June 1994.

65 LIN, M.F.; HONG, M.T. The Effect of Coal Blend Fluidity on the Properties of Coke. **Fuel**, Guildoford, v.65, n.3, p.307-311, Mar.1986.

66 WEBER, J. V.; DARIF, M.; BERTAU, R. Interaction between coals and bituminous type additives as evidenced by Gieseler plastometry. **Cokemaking International**, Essen, v.5, n.2, p.30-35, July 1993.

67 VALIA, H.S.; HOOPER, W. Use of Reverts e Non-Coking Coals In Metallurgical Cokemaking. In: IRONMAKING CONFERENCE, 53, 1994, Chicago. **Proceedings**. Chicago, 1994. v.53, p.89-105.

68 LIN, C. Coke petrography at ACME Steel Company. In: IRONMAKING CONFERENCE, 49, 1990, Detroit. **Proceedings**. 1990. v.49, p. 219-26.

69 Relatório dos resultados obtido no forno piloto de coqueificação para determinar a repetibilidade. COSIPA - 1991.

70 JEULIN, D.;STEILER, J. M. Caractérisation du comportement mécanique du coke métallurgique. **Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie**, Paris, v.77, n.2, p.107-27, fév.1980.

71 NORMA TÉCNICA DA COMPANHIA SIDERÚRGICA PAULISTA. Medição do tamanho médio do coque. São Paulo.

72 NETO, P.L.O.C. **Estatística**. 1ed. São Paulo, 1977. 262p.

73 RIBEIRO, J. S.; NANNI, L. F. Planejamento e Avaliação de Experimentos. 2ed. Brasil: Porto Alegre, 1992. 194p.

74 XUANKE, L.; QINGTIAN, L. Rheological properties and carbonization of coal-tar pitch. **Fuel**, Guildford, v.75, n.2, p.3-7, Jan.1996.

75 URIBE, M.; LU, W.K. Effects of inert carbonaceous additives on coke properties. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v.9, n.4, p.145-9, July 1982.

76 CRELLING, J.C.; SCHARADER, R.H.; BENEDICT, L.G. Effects of weathered coal on coking properties and coke quality. **Fuel**, Guildford, v.58, n.7, p.542-46, July 1979.

77 VALIA, H. S. Effects of coal oxidation on cokemaking. In: IRONMAKING CONFERENCE, 49, 1990, Detroit. **Proceedings**. Chicago, 1990. v.49, p.199-209.

78 DE LIMA, M. A. **Influência de aditivos antifissurantes sobre as propriedades plásticas de mistura de carvões coqueificáveis**. Rio de Janeiro, 1989. 159p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica-RJ.

79 IWAKIRI, H. et al. Planning of high quality coke based on a coke degradation mechanism in a blast furnace and production of coke employing a large amount of low-grade coal. **Coke Reactivity and its Effect on Blast Furnace**. Warrendale: Iron and Steel Society, 1990. p.121-133.

80 MENÉNDES, J. A. et al. Adición de coque de petróleo a mezclas coquizables. Modificación de la calidad del coque metallúrgico. **Revista Metalúrgica**, Madrid, v.31, n.4, p.235-41, abr.1995.

81 PATRICK, J.W.; STACEY, A. E. The strength of industrial cokes. 7. Further studies of the influence of additives in a coke - oven charge on the tensile strength of coke. **Fuel**, Guildford, v.57, n.5, p.258-64, May 1978.

82 ASADA, S.; NISHIMURA, M.; UEMURA, N. Evaluation of various non-coking coals for the production of the metallurgical coke. **Cokemaking International**, Essen, p. 30-35, [199__].

83 MARSH, H.; MOCHIDA, I. Catalytic Gasification of metallurgical coke by carbon dioxide using potassium Salts. **Fuel**, Guildford, v.60, n.3, p.231-39, Mar.1981.

84 KERKKONEN, O.; MATTILA, E., HEINIEMI, R. The correlation between reactivity and ash mineralogy of coke. In: IRONMAKING CONFERENCE, 55, 1996, Pittsburgh. **Proceedings**. Finland, 1996. v.55, p. 275-288.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS

OSÓRIO, E. e VILELA, A. C. F. Utilização de carvões da jazida de Chico-Lomã na produção de coque: Influência da substituição do carvão de Santa Catarina e de um carvão "soft" na mistura. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E MATERIAIS, 1994, São Paulo, SP. **Anais**. São Paulo: ABM, 1994. p.355-368.

OSÓRIO, E. e VILELA, A. C. F. Utilização de carvões da jazida de Chico-Lomã na produção de coque: Influência de sua adição na mistura. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO E MATÉRIAS-PRIMAS, 25., 1994, Volta Redonda, RJ. **Anais**. São Paulo: ABM, 1994.

OSÓRIO, E. e VILELA, A. C. F. Avaliação das propriedades físicas e aspectos estruturais dos coques produzidos com a adição de carvões de Chico-Lomã. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 51.,1996, Porto Alegre, RS. **Anais**. São Paulo: ABM, 1996.

OSÓRIO, E.; RIBAS, M. A. e VILELA, A. C. F. Characterization of metallurgical cokes structure during gaseification with CO_2 using SEM. In: MICROMAT, 1996, Rio de Janeiro, RJ. **Anais**.

OSÓRIO, E. e VILELA, A. C. F. Influência da adição de um carvão sul-brasileiro de baixo "rank" nas propriedades e estruturas de coques metalúrgicos. In: IBEROMET, 4., 1996, Santiago, Chile. **Anais**.

OSÓRIO, E. E VILELA, A. C. F. Use of a low rank Brazilian coal for cokemaking. Proceedings ICCS, september 1997, Essen, Germany, vol. 2, p. 669-672.

ANEXO

ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DOS COQUES

Ensaios de Adição - Testes Rotineiros

TABELA 1 - Resultados dos ensaios de adição

Coque	Tamanho Bruto (mm)	Tamanho Estab.(mm)	DI_{15}^{150} (%)	RAN (%)	CRI (%)	CSR (%)
Padrão A	75,1	47,8	81,1	81,5	30,7	55,9
			81,7			
Padrão B	76,5	46,7	80,8	81,1	31,9	54,9
			81,2			
5% CL_2	79,1	47,4	80,1	82,3	35,3	47,6
			80,8			
5% CL_6	81,6	50,6	79,5	80,1	34,6	47,5
			79,3	81,7		
10% CL_2	78,7	44,7	78,8	80,3	37,9	36,9
			79,4			
10% CL_6	81,2	48,6	79,7	80,3	40,7	41,5
			79,7			
15% CL_2	81,0	45,8	78,0	81,8	45,1	31,7
			78,3			
15% CL_6	80,5	46,1	76,3	81,8	46,1	30,7
			77,3			

DI_{15}^{150}

S = 0,7

Repetibilidade = 2,3 $(\overline{X_1} - \overline{X_2}) > 2,3$ Significativo (S)

$< 2,3$ Não Significativo (NS)

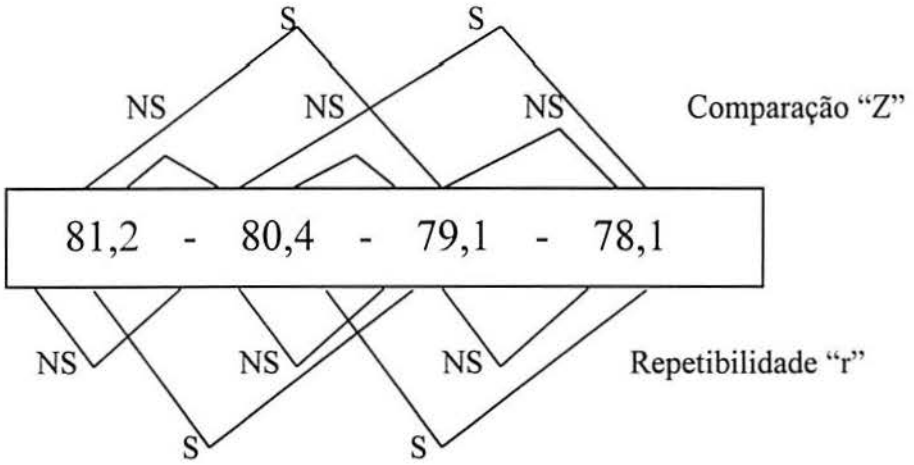
Comparação de médias: $\frac{(\overline{X_1} - \overline{X_2})}{0,7.(2)^{1/2}} > 1,96$

$(X_1 - X_2) > 1,94$ S

$< 1,94$ NS

$\underline{CL_2}$

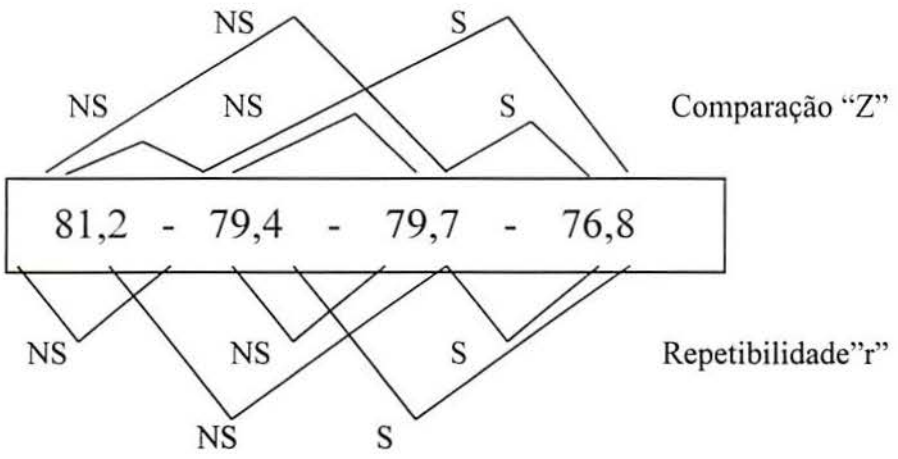
médias de : 0%, 5%, 10% e 15%



Tanto pela Repetibilidade, quanto pela comparação de médias, só houve diferença significativa entre os valores com variação de 10% de adição, isto é, entre 0- 10% e 5- 15%.

$\underline{CL_6}$

médias de 0%, 5%, 10% e 15%



Pela repetibilidade e comparação de medidas houve diferença significativa entre 5-15% e 5-15%.

Tamanho do Coque Bruto

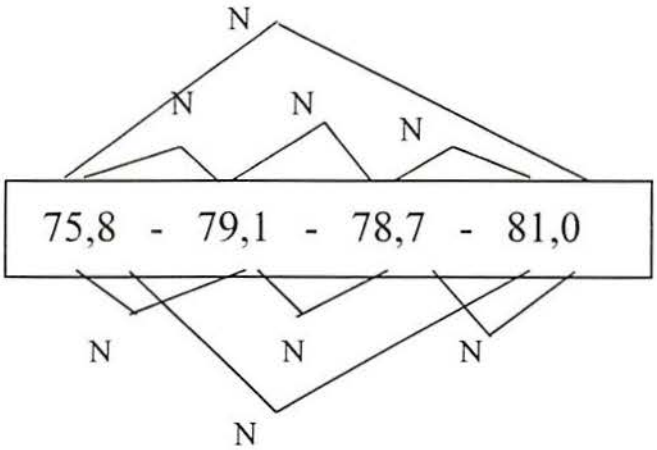
S = 2,8

Repetibilidade = 9,3

Comparação de médias : $\frac{(\overline{X_1} - \overline{X_2})}{2{,}8.(2)^{1/2}} > 1{,}96$

$\overline{X_1} - \overline{X_2} \quad > 7{,}7$

$\underline{CL_2}$- 0, 5 10, 15% (erro experimental)



Nenhuma diferença pode ser considerada significativa

$\underline{CL_6}$

75,8 - 81,6 - 81,2 - 80,5

Nenhuma diferença pode ser considerada significativa

Tamanho de Coque Estabilizado

S = 2

r = 6,7

$$\frac{(\overline{X_1}-\overline{X_2})}{2{,}0.(2)^{1/2}}>1{,}96 \qquad \overline{X_1}-\overline{X_2}>5{,}5$$

$\underline{CL_2}$

47,2 - 47,4 - 44,7 - 45,8

$\underline{CL_6}$

47,2 - 50,6 - 48,6 - 46,1

Não há diferença significativa entre os valores.

RAN

S = 0,8

Repetibilidade = 2,6

$\overline{X_1} - \overline{X_2} > 2,2$

$\underline{CL_2}$

81,3 - 82,3 - 80,3 - 81,8

Não há diferença significativa entre os valores.

$\underline{CL_6}$

81,3 - 80,9 - 80,3 - 81,8

Não há diferença significativa entre os valores.

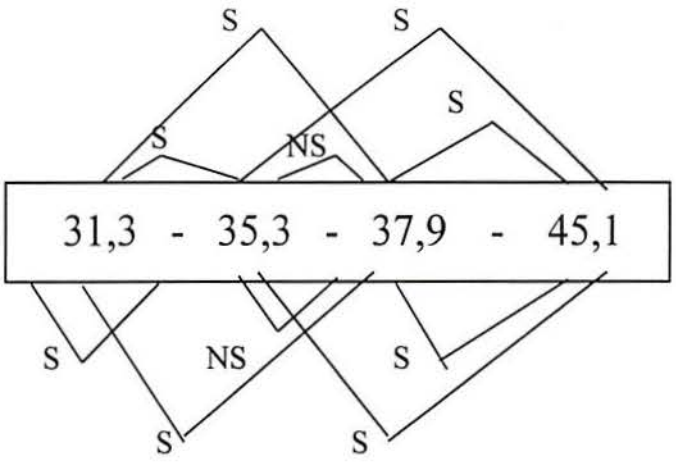
CRI

S = 1,2

r = 4

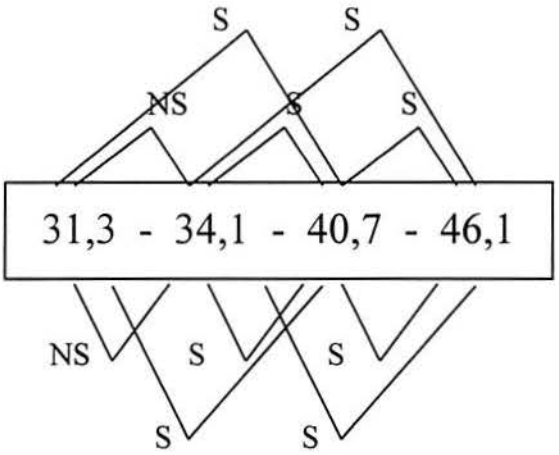
$\overline{X_1} - \overline{X_2} > 3,3$

<u>CL_2</u>



Pela repetibilidade e comparação das médias, só <u>não</u> há diferença significativa entre os valores 5-10%.

<u>CL_6</u>



Só <u>não</u> houve diferenças significativas entre 0-5%.

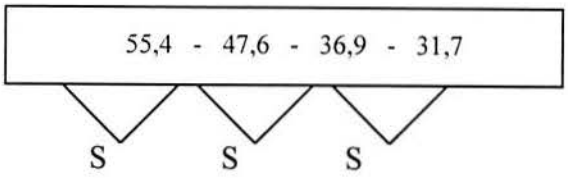
CSR

S = 1,7

r = 5,7

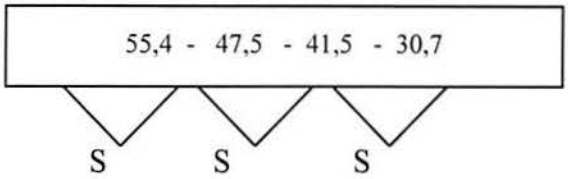
$\overline{X_1} - \overline{X_2} > 4,7$

$\underline{CL_2}$



Para todos os níveis de adição houve diferenças significativas.

$\underline{CL_6}$



A diferença entre todos os níveis de adição foram significativos.

Ensaios não rotineiros

TABELA 2 - Resultados dos ensaios de resistência à tração

	Resistência Tração - Média	**Desvio Padrão**	**n**
Padrão	4.60	1.64	42
5% CL_2	4.16	1.40	50
5% CL_6	4.24	1.21	50
10% CL_2	4.27	1.34	50
10% CL_6	4.34	1.15	50
15% CL_2	4.53	1.57	50
15% CL_6	4.50	1.35	50

TABELA 3 - Resultados dos ensaios de densidade aparente e porosidade

	Densidade aparente (g/cm^3)			**Porosidade das cavidades (%)**		
	Média	Desv.Padrão	n	Média	Desv.Padrão	n
Padrão	0.835	0.100	40			
5% CL	0.805	0.072	50	53.5	7.03	75
10% CL	0.810	0.073	50	53,0	8.74	59
15% CL	0.830	0.091	50	52.7	7.35	55

Através da Comparação Múltipla das Médias (Método Duncan), pode-se concluir que, para todos os ensaios, não foram observadas diferenças significativas entre as médias.

Ensaios de Substituição

TABELA 4- Resultados dos ensaios de substituição

	DI_{15}^{150} (%)	Tamanho Bruto (mm)	Tamanho Estab.(mm)	RAN	CRI	CSR
Padrão CL_2	77,1			80,3	34,8	44,9
Padrão CL_6	77,8	84,7	48,5	81,2	34,7	52,7
				81,8	33,8	52,5
7% CL_2 S.C.	78,5			80,1	34,9	47,8
7% CL_6 S.C.	-	84,8	50,2	80,5	35,8	43,2
				79,9	34,6	45,8
14% CL_2 S.C.	78,0			79,4	37,8	42,9
14% CL_6 S.C.	78,3	79,6	48,7	80,2	38,6	40,6
				80,6	37,1	39,2
10% CL_2-"soft"	79,8			82,1	30,0	55,3
10% CL_6 "soft"	77,7	87,9	50,7	80,6	37,8	41,7
				80,9	35,7	44,3

DI_{15}^{150}

Somente o coque 10 CL_2 "soft" apresentou diferença significativa dos outras.

7% St. Catarina foi significativamente menor, provavelmente devido a problemas experimentais.

Tamanho do Coque

Nenhuma diferença pode ser considerada significativa.

RAN

Nenhuma diferença pode ser considerada significativa

CRI

Só houve significativa diminuição da reatividade na substituição do CL_2 pelo "soft".

CSR

A substituição do soft pelo CL_2 apresentou diferença significativa.

A substitução total do S.Catarina pelo CL_6 apresentou diferença significativa