

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Departamento de Metalurgia

Avaliação da Influência do Tamanho de Partícula Sobre o Fenômeno Termoplástico dos
Carvões

Matheus Teixeira Fraga

Trabalho de Conclusão do Curso

Orientador: Professor Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, ao professor Eduardo Osório pela orientação e confiança.

Ao professor Antônio Cezar Vilela pela oportunidade de fazer do grupo de pesquisas do Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

Ao mestre Bruno Flores pela grande contribuição com minha formação acadêmica, por diversas discussões pertinentes a este trabalho e pela amizade ao longo dos anos de trabalho em conjunto.

A Steffi Veloso pelo amor, amizade, companheirismo e pela paciência ao longo da minha graduação.

Aos meus pais, Luis Fraga e Jacqueline Fraga pelo carinho, amor e por sempre me apoiar tornando possível essa conquista.

Aos colegas e bolsistas, Anderson Agra, Luiz Shander e Matheus Rükert, pela grande amizade e pela contribuição fundamental nas execuções de ensaios e análises.

A toda equipe do LASID pela contribuição e cooperação ao longo dos anos.

Aos meus colegas de graduação, em especial ao amigo Rafael Maes pelos anos de parceria e companheirismo.

A todos que participaram de forma direta ou indireta do meu caminho ao longo dos anos, o meu sincero obrigado.

RESUMO

A caracterização de carvões para a siderurgia é feita com o propósito de avaliar suas propriedades tanto para uso, quanto sob o ponto de vista econômico, sabe-se que um carvão de boa qualidade tem grande impacto na eficiência do processo, vida útil dos equipamentos, qualidade do produto e emissões. Nesse contexto, independente do carvão utilizado, o controle granulométrico nas coqueiras deve ser feito a fim de garantir um coque de boa qualidade. Porém, pouco se sabe sobre a influência do tamanho de partícula durante o estágio plástico do carvão, onde ocorrem os principais fenômenos envolvidos na coqueificação. Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência do tamanho de partícula no estágio plástico do carvão. Para isso, dois carvões americanos e um de origem nacional foram amostrados, caracterizados e separados em três tamanhos de partículas. Após a preparação das matérias-primas, ensaios termogravimétricos, de dilatométrica e plastométrica foram realizados a partir dos diferentes tamanhos de partícula e das misturas granulométricas. Os resultados obtidos nas caracterizações das amostras mostraram que diferentes tamanhos de partícula influenciaram nas propriedades termoplásticas do carvão.

ABSTRACT

The characterization of coals for steel mills is done with the purpose of evaluating the properties for use and economic classification, considering that good quality coal has a great impact on the efficiency of the process, equipment life, product quality and emissions. In this context, independent of the coal used, the granulometric control must be done in order to ensure good quality coke. However little is known about the influence of particle size during the plastic stage of the coal, where the main phenomena involved in coking process. The objective of this work was to evaluate the influence of particle size on the plastic stage of coal. For this, two american and one national coals were sampled, characterized and separated into three particle sizes. After the preparation of the raw materials, thermogravimetric, dilatometry and plastometry tests were performed from different particle sizes and granulometric blends. The results obtained in the characterization of the samples show that different particle sizes influence the thermoplastic properties of the coal.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 CARVÃO.....	4
3.1.1 Definição, origem e formação	4
3.1.2 Reservas, produção e consumo de carvão	5
3.2 ALTO-FORNO A COQUE	8
3.3 COQUEIFICAÇÃO	10
3.3.1 Desvolatilização	13
3.3.2 Mecanismo de amolecimento.....	15
3.4 FATORES FÍSICOS QUE INFLUENCIAM NA PIRÓLISE.....	16
3.4.1 Efeitos do Tamanho de Partícula do Carvão sobre o Estágio Plástico.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1 Carvões	19
4.2 Granlometria	21
4.3 Ensaio termogravimétrico.....	22
4.4 Dilatômetro Audibert-Arnu	23
4.5 Plastômetro Gieseler	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Granulometria	24
5.2 Termogravimetria	25
5.3 Influência do tamanho de partícula na dilatação dos carvões.....	27
5.4 Influência do tamanho de partícula na fluidez dos carvões	32
5.5 Fenômenos observados no estágio plástico dos carvões e a influência do tamanho de partícula.....	36
6 CONCLUSÕES	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa da localização da Bacia do Paraná na América do Sul e depósitos de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina	7
Figura 2 - Alto-forno e as zonas internas formadas durante o processo.....	9
Figura 3 – Transformação de carvão em coque.....	11
Figura 4 - Molécula de carvão sofrendo craqueamento/aromatização.....	14
Figura 5 – Fluxograma utilizado no estudo	19
Figura 6 – Processo para confecção das granulometrias	21
Figura 7 – Distribuição granulométrica das faixas individuais	24
Figura 8 – Partícula de diâmetro aceitável, porém com comprimento maior do que o especificado	25
Figura 9 – Influência do tamanho de partícula sobre a pirólise dos carvões.....	26
Figura 10 – Influência do tamanho de partícula sobre a pirólise dos carvões para misturas granulométricas	27
Figura 11 – Influência do tamanho de partícula sobre a dilatação dos carvões	29
Figura 12 – Influência do tamanho de partícula sobre a dilatação dos carvões para misturas granulométricas	31
Figura 13 – Comportamento atípico do carvão nacional.....	32
Figura 14 – Influência do tamanho de partícula sobre a fluidez dos carvões.....	34
Figura 15 – Influência do tamanho de partícula sobre a fluidez dos carvões para misturas granulométricas	35
Figura 16 – Resultados de termogravimetria, dilatometria e plastometria referentes às granulometrias utilizadas para cada carvão	36
Figura 17 – Hipótese de comportamento do Cn para misturas com alta concentração de inertes.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Total de reservas comprovadas até o término de 2015.	6
Tabela 2 – Caracterização dos carvões de estudo.....	20
Tabela 3 – Composição das granulometrias utilizadas nas misturas.....	22
Tabela 4 – Densidade aparente das amostras dos ensaios de fluidez	32

1. INTRODUÇÃO

O alto-forno é a principal tecnologia de redução de minério de ferro na produção de aço em todo o mundo, com uma parcela de 74,5% do total (Aço Brasil, 2016). Dentre as matérias-primas utilizadas em seu processo, o coque metalúrgico apresenta maior impacto sobre o produto final. Desse modo, um coque de boa qualidade é fundamental. Para isso, ele deve desempenhar três funções no alto-forno: como combustível, fornecendo calor; como agente químico redutor, produzindo gases para a redução dos óxidos de ferro e; como leito permeável, suportando a carga e proporcionando uma matriz permeável que permite a passagem de gases e líquidos.

A qualidade dos coques produzidos através de misturas de carvões está diretamente ligada às propriedades dos carvões utilizados, composição das misturas, preparação dos carvões (britagem e homogeneização), e pelas condições do processo de coqueificação (Loison et al. 1989). Porém, o alto custo ligado ao carvão com qualidades apropriadas para fabricação de coques e a sua alta demanda é resultado da decrescente disponibilidade desse insumo. No Brasil, essa dificuldade é acentuada, visto a dependência da importação de carvões coqueificáveis. Atualmente, esse cenário leva às coqueiras a utilizarem carvões mais baratos e por consequência com piores propriedades.

Visto a dificuldade relacionada ao cenário econômico dos carvões e ao crescente uso de carvões com piores propriedades, busca-se entender melhor os parâmetros relacionados à coqueificação. Pois, independentemente dos carvões a serem utilizados, parâmetros de coqueificação como taxa de aquecimento, densidade de carga, temperatura e tamanho de partícula estão diretamente relacionadas às propriedades dos coques. Esses parâmetros, entretanto, são restritos aos limites operacionais dos equipamentos.

Sabe-se que a granulometria do carvão tem a capacidade de alterar suas propriedades aglutinantes e coqueificantes, o que afeta diretamente a qualidade do coque produzido (LYALYUK, 2011). Porém, as opiniões quanto ao melhor método de preparação de carvões ou misturas divergem entre os pesquisadores da área. Alguns defendem que as parcelas finas de carvões devem ser evitadas enquanto outros indicam que os carvões devem ser britados finos. Segundo (LYALYUK, 2011) a relação entre o

grau de cominuição e as propriedades dos coques não é linear, sendo assim, cada carvão deve possuir uma faixa de cominuição ideal para a produção de um coque de boa qualidade.

Apesar do conhecimento relativo que se tem sobre o efeito da granulometria nas propriedades dos carvões e seus efeitos sobre o coque, pouco se sabe sobre as propriedades termoplásticas. David e Merrick (2015) criam um modelo em que o mecanismo de desvolatilização está relacionado aos diferentes tamanhos de partícula o que resultaria em uma mudança nas propriedades plásticas dos carvões segundo sua granulometria. Por outro lado, Wei et al. (2015) criaram um modelo onde diferentes concentrados de macerais tendem a se concentrar em partículas grosseiras ou finas, e desse modo, a influência sobre o estágio plástico dos carvões estaria ligado diretamente aos grupos macerais e não ao tamanho de partícula.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Seguindo o tema apresentado, este trabalho teve como objetivo, através de ensaios de plastometria, dilatometria e termogravimetria, avaliar a influência de diferentes tamanhos de partículas sobre o fenômeno termoplástico dos carvões.

Objetivos específicos

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

- Avaliar as propriedades termoplásticas do carvão nacional visando sua aplicação em misturas para coqueificação;
- Propor um mecanismo, baseado em estudos recentes, para os fenômenos referentes aos diferentes tamanhos de partícula.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARVÃO

3.1.1 Definição, origem e formação

Os carvões são definidos como rocha sedimentar carbonosa essencialmente derivada de restos de plantas com matéria mineral associada, expressa como teor de cinzas que deve ser menor ou igual a 50% em massa (base seca) (ISO 11760, 2005).

A formação do carvão começou no período carbonífero conhecido como primeira era do carvão que se estendeu de 360 a 290 milhões de anos atrás, onde o acúmulo de sedimentos, em conjunto com os movimentos na crosta terrestre (movimentos tectônicos) propiciaram o soterramento, muitas vezes para grandes profundidades, de pântanos e turfeiras. Com o soterramento, o material vegetal foi protegido da ação do oxigênio e submetido a altas temperaturas e pressões gerando mudanças físicas e químicas. A esse processo se dá o nome de carbonificação, o qual pode ser dividido nas etapas bioquímica e geoquímica. Logo o processo de carbonificação é o responsável pela transformação progressiva da turfa, em linhito, carvão sub-betuminoso, betuminoso e antracito (The Coal Resource, 2009).

A qualidade de cada depósito de carvão é determinada pela temperatura, pressão e tempo de formação. O aumento desses fatores leva a um aumento da organização da estrutura orgânica devido ao desprendimento de gases como H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , C_mH_n e H_2 . O grau de alterações sofridas pelo carvão tem influência importante sobre as suas propriedades físicas e químicas e é referida como “grau de carbonificação” do carvão ou “rank” (Bustin et al. 1983)

Os carvões apresentam diferentes camadas bem definidas que podem ser separadas em quatro classes chamadas de litotipos. Descritos pela primeira vez em 1919 por Stopes, os litotipos são reflexo dos diferentes tipos de matéria orgânica que formam um carvão, sendo eles não homogêneos, os quais apenas certos constituintes orgânicos podem ser diferenciados por sua homogeneidade na aparência, chamados macerais. Os inúmeros grupos de macerais podem ser divididos em três grupos principais. São eles:

Vitrinita: derivados das paredes celulares de plantas, as quais são compostas quimicamente de polímeros e lignina. É o mais abundante nos carvões, comumente variam entre 50 e 90% em volume.

Liptinita: derivados principalmente das partes resinosas das plantas. Contem altos teores de hidrogênio. Geralmente estão presentes nos carvões em proporções de até 15%.

Inertinita: derivados de partes de vegetais que durante o estágio de turfa ou durante a formação do carvão foram intensamente alterados e degradados. Normalmente o conteúdo de inertinita em carvões varia entre 5 e 40%. No entanto, em alguns carvões esses valores podem ser consideravelmente maiores.

3.1.2 Reservas, produção e consumo de carvão

O carvão tem desempenhado um papel importante durante séculos, é uma das fontes de energias mais importantes do mundo, além de ser combustível essencial para a produção de aço, cimento e outras atividades industriais. São estimadas 892 milhões de toneladas de carvão distribuídas em reservas pelo mundo todo. Estima-se que essas reservas sejam suficiente para mais 110 anos de utilização, mantendo-se as mesmas taxas de consumo atuais (worldcoal.com).

As reservas de carvão são descobertas por meio de exploração e depois mapeadas geologicamente em torno de sua área e só se tornará uma mina se for grande o suficiente e o carvão proveniente de qualidade, tornando assim a extração economicamente viável. Depois de séculos de exploração, a localização, o tamanho e as características das reservas já são bem conhecidas na maioria dos países. Porém o potencial de uso desses carvões ainda é bastante desconhecido, existindo muitas reservas ainda não exploradas devido à inviabilidade econômica.

Na Tabela 1 pode-se ver o total de reservas comprovadas até o término de 2015 por continente, sendo os continentes com as maiores reservas a Europa e Eurásia (310538 Mt), Ásia (288328 Mt) e América do Norte (215088 Mt) (BP Statistical Review of World Energy, 2016).

Tabela 1 - Total de reservas comprovadas até o término de 2015.

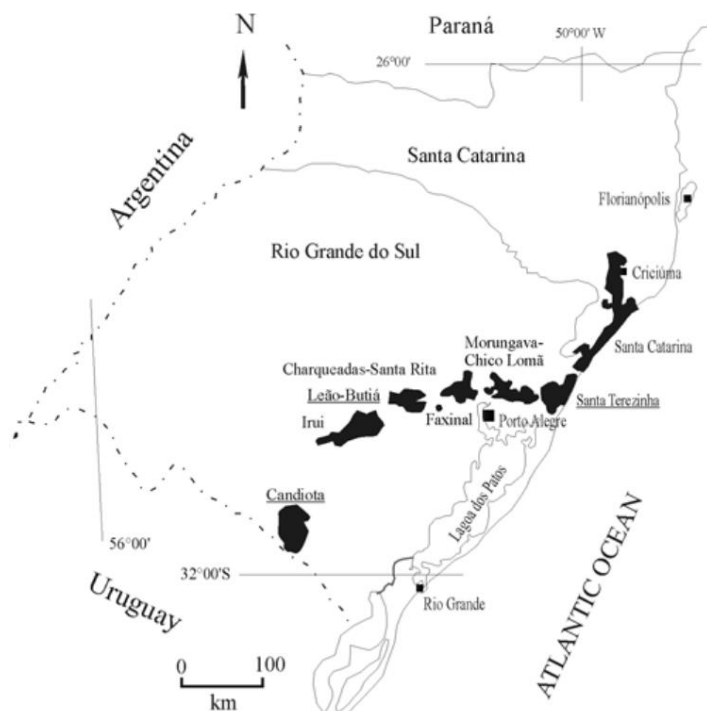
Milhões de toneladas	Linhito e Sub-betuminoso	Antracito e betuminoso	Total
América do Norte	132253	112835	215088
América Central e do Sul	7359	7282	14641
Europa e Eurásia	217981	92557	310538
Oriente Médio e África	214	32722	32936
Ásia	13052	157803	28832
Total	488332	403199	891531

Fonte: BP Statistical Review of World Energy (2016).

Comparativamente a abundância e a dispersão do carvão mineral frente a outros combustíveis fósseis é um fator bastante relevante, tornando-o a fonte de energia de crescimento mais rápido do mundo nos últimos anos, sendo a maior parte utilizada na geração de energia ou na produção de ferro e aço (Carvão Mineral DNPM, 2013).

As principais jazidas de carvões do Brasil estão distribuídas na parte sudeste do país, se estendendo do norte do estado do Paraná até o sul do Rio Grande do Sul (Figura 1) (Kalkreuth et al. , 2004, Thomas, 2002). O Rio Grande do Sul é o estado que possui a maior reserva do mineral, com cerca de 89% do total, seguido por Santa Catarina (10%) e Paraná (1%) (Oliveira et al, 2013). No RS a maior parte dos carvões não apresenta propriedades metalúrgicas, o que limita sua utilização em coqueirais. Já em Santa Catarina, os carvões situados na Camada Barro Branco (Jazida Sul Catarinense) apresentam um bom potencial de uso em coqueirais.

Figura 1 - Mapa da localização da Bacia do Paraná na América do Sul e depósitos de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina



Fonte: adaptado de O Potencial de Coal bed Methane (CBM) na jazida da Santa Terezinha – modelagem 3D e avaliação do poço de exploração CBM001-ST-RS.

No anuário Key Coal World (2016), são encontradas informações a respeito da produção e consumo de carvão no mundo. Alguns fatores economicamente importantes revelam que a produção mundial de carvão diminuiu em 2015 em 221 milhões de toneladas em relação a 2014. Isto se deve a vários fatores, entre eles, a diminuição progressiva do uso de carvões em países como a Dinamarca, França e Reino Unido, um maior controle de operações em minas na China e a queda da demanda para os carvões produzidos nos Estado Unidos, tanto nacionalmente quanto internacionalmente.

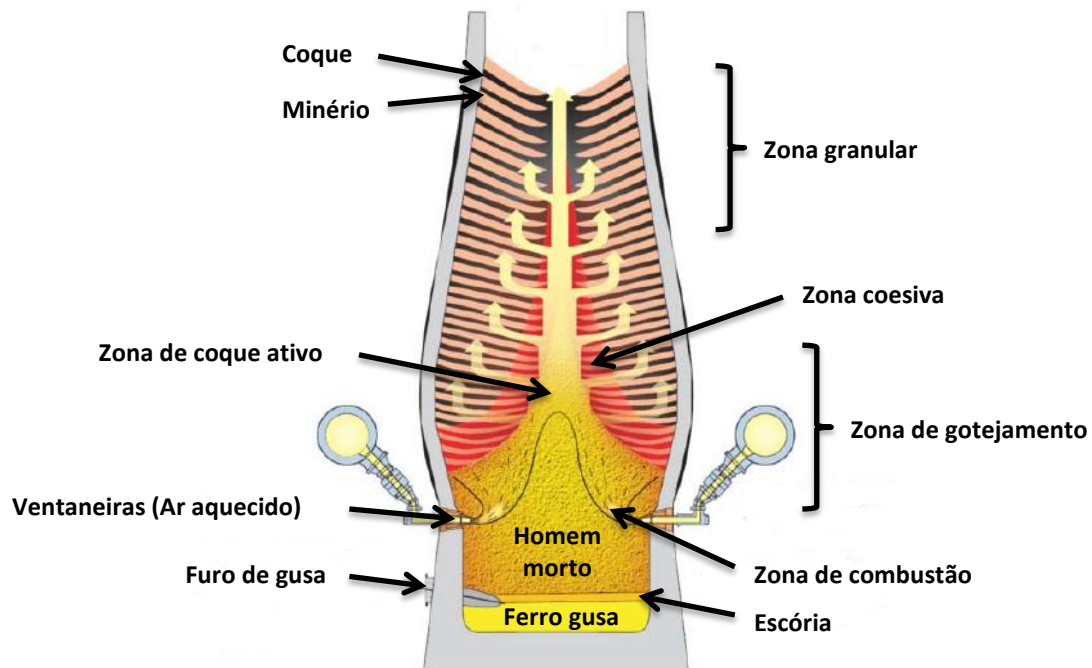
Já as importações em 2015 caíram cerca de 6% em todo o mundo. Essa queda tem grande impacto nos países líderes no quesito econômico do carvão. A China é um exemplo disto, já que obteve um declínio em suas importações e foi ultrapassada pela Índia que tomou seu lugar, apesar de suas importações também terem diminuído. Em contrapartida, a Austrália tornou-se o maior país exportador, ultrapassando a Indonésia que mantinha essa posição nos últimos anos.

Analisando o carvão coqueificável no Brasil, pode-se notar uma diminuição em seu consumo como matéria-prima, sendo de 11541 Mt em 2013, e 10373 Mt em 2015. Em contrapartida, o carvão utilizado na injeção em altos-fornos (PCI – Pulverized Coal Injection) tem aumentado seu consumo nos altos-fornos, aumentando de 3032 Mt em 2013 para 3816 Mt em 2015 (Aço Brasil, 2016).

3.2 ALTO-FORNO A COQUE

O alto-forno é a principal tecnologia de redução de minério de ferro utilizada na produção de aço em todo o mundo, com uma parcela no total de aço produzido de 74,5%, sendo o restante 25% via forno elétrico a arco (FEA) e 0,5% outros processos alternativos (Aço Brasil, 2016). Ele pode ser considerado como um reator de contracorrente, pois durante o processo o gás sobe enquanto a carga ferrosa desce através do forno. A natureza de contracorrente das reações torna o processo extremamente eficiente (Modern Blast Furnace Ironmaking: an Introduction). Seu processo consiste basicamente na redução do minério de ferro através de agentes redutores como o coque e o carvão. O alto-forno é carregado com camadas alternadas de coque e minério de ferro e, via ventaneiras, injeta-se ar aquecido para dentro do alto-forno (AF) na parte inferior (zona de combustão), para a combustão do coque e gaseificação dos agentes redutores. O gás aquecido sobe através do AF realizando uma série de reações, resultando na fusão do minério de ferro que escorre através da zona de gotejamento e se divide, por densidade, em escória e metal líquido (ferro-gusa) que por fim é vazado através do furo de vazamento (Figura 2).

Figura 2 - Alto-forno e as zonas internas formadas durante o processo.



Fonte: Adaptado de *Modern Blast Furnace Ironmaking: an Introduction*.

O coque metalúrgico é um material carbonoso com macroporos e de alta resistência produzido pela carbonização do carvão, de composições específicas ou misturas de carvão, em temperaturas de até 1100°C (Coal for metallurgical coke production: predictionsofcokequalityand future requirements for cokemaking, 2001).R.J. Gray (1986) fala que do ponto de vista químico que o coque tem uma composição bastante simples, consistindo predominantemente de carbono, sendo o restante, matéria mineral e em menor quantidade hidrogênio, enxofre e oxigênio.

O coque apresenta basicamente três funções dentro do AF:

1. combustível: fornece calor para os requisitos endotérmicos de reações químicas e para a fusão da escória e do metal;
2. agente químico redutor: produz gases para a redução de óxidos de ferro;
3. suporte permeável: atua como o único material sólido na zona inferior do forno que suporta a carga e proporciona uma matriz permeável permitindo a passagem de gases e líquidos.

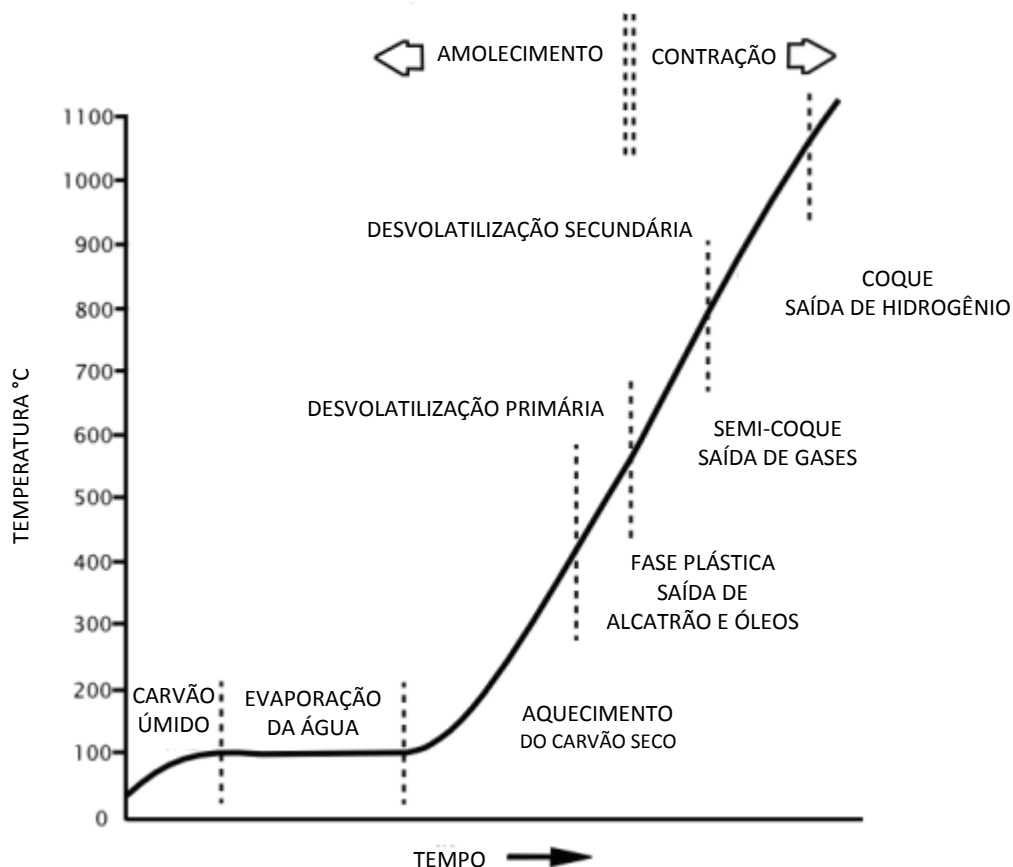
Sendo assim, para ter um bom desempenho, o coque deve apresentar baixa reatividade, ter pouca quantidade de impurezas, elevada resistência e tamanho uniforme (Diez). Essas propriedades são predominantemente controladas pela escolha dos carvões utilizados na composição da mistura e nas condições de carbonização, tais como: tamanho da partícula, densidade de carga, pressão e taxa de aquecimento do forno.

3.3 COQUEIFICAÇÃO

O termo coqueificação se refere à transformação física e química que alguns carvões sofrem ao serem aquecidos na ausência de ar. Grande parte dessas transformações ocorre durante um determinado intervalo de temperatura, no qual carvões coqueificáveis passam por um estágio plástico, no qual amolecem, incham e ressolidificam. O coque é finalmente formado em temperaturas elevadas, resultando em um material sólido infusível e constituído majoritariamente de carbono. A transformação de carvão para coque é ilustrada na Figura 3.

Pode-se didaticamente atribuir à qualidade do coque a fatores ligados às propriedades dos carvões, bem como às características do processo de coqueificação. Propriedades tais como, teor de umidade, cinzas, matéria volátil, composição maceral, rank, fluidez, dilatação, entre outras, podem ser citadas como as principais características para se compor misturas de carvões para produção de coque.

Figura 3 – Transformação de carvão em coque



Fonte: Adaptado de *Blast Furnace Coke Properties and the Influence on Off-gas Dust*.

Atualmente, práticas normais em coqueiras visam através de misturas de carvões garantir um coque de alta qualidade e com baixo custo. Desse modo, a caracterização dos carvões é importante uma vez que a composição química dos coques é referente à dos carvões utilizados em sua mistura (Loison et al. 1989). A caracterização dos carvões pode ser dividida em: química reológica, petrográfica e física.

Na caracterização química, a umidade é um fator a ser controlado, visto que afeta diretamente no consumo de energia e na densidade de carga, tendo relação direta com a produtividade das baterias de coque (STANDISH et al., 1991). O ideal é que seja mantida em valores baixos e estáveis, na faixa de 8 a 10 %. O teor de matéria volátil do carvão também é uma propriedade importante visto a sua influência sobre a formação de poros no coque. Esse teor para coqueificação varia de 18 a 38%. Porém, em geral

procura-se manter o teor médio na mistura entre 22 a 26% (bs). As cinzas do carvão também são próprias dessa caracterização e servem como um indicativo do teor de cinzas no coque, pois praticamente toda a matéria mineral presente nos carvões estará presente também no coque, por isso o teor da mistura usado fica 7 a 9% (bs), de modo a se evitar alto consumo de combustíveis e perda de produtividade nos AF. Para os teores de enxofre, busca-se um teor máximo na mistura inferior a 0,8 %, evitando-se assim maiores custos com a dessulfuração do ferro-gusa. Pois, apenas uma pequena parte do enxofre é volatilizada durante a coqueificação.

Caracterização reológica referente ao estágio plástico do carvão, mensurando seu poder aglutinante e as faixas de temperatura em que acontece. Na indústria do coque, um dos fatores mais importantes na avaliação do carvão para a mistura é a fluidez obtida durante a carbonização, sendo a fluidez do carvão tratada como um índice de aglomeração para avaliar as propriedades do carvão (Miyazu, T., 1975). Sendo assim, a fluidez dos carvões está associada ao seu poder aglutinante. Carvões de alto e médio teor de matéria volátil atingem valores mais elevados de fluidez. Nas misturas o que se busca são valores entre 200 e 1000 ddpm.

Caracterização petrográfica que consiste basicamente na análise dos macerais e na análise da reflectância da vitrinita. Os inúmeros grupos de macerais podem ser divididos em três grupos principais: vitrinita e liptinita, considerados reativos, contribuindo para as propriedades coqueificantes do carvão, entre elas a fluidez, e o grupo da inertinita considerado inerte. Ao compor misturas procura-se balancear a proporção entre macerais reativos e inertes buscando valores entre 1,5 e 2. Nessa caracterização também é possível averiguar o rank dos carvões referente à sua maturidade. Essa propriedade está ligada intrinsecamente a matéria volátil presente no carvão. Deseja-se que a reflectância média de uma mistura de carvões para coqueificação fique entre 1,05 e 1,20%.

A caracterização física dos carvões se refere ao índice de moabilidade que mede a facilidade com que um carvão pode ser pulverizado, moído ou britado. Esse índice é utilizado para prever a capacidade, desempenho e necessidades energéticas dos britadores, assim como para determinar a granulometria de saída do produto da britagem (LOISON et al. 1989). Crelling et al. (2008) fala que o rank do carvão

influencia no seu índice de moabilidade, de modo que a sua abundante matéria volátil irá aumentar a abrasão e desgaste no processo de moagem, bem como reduzir a sua eficiência.

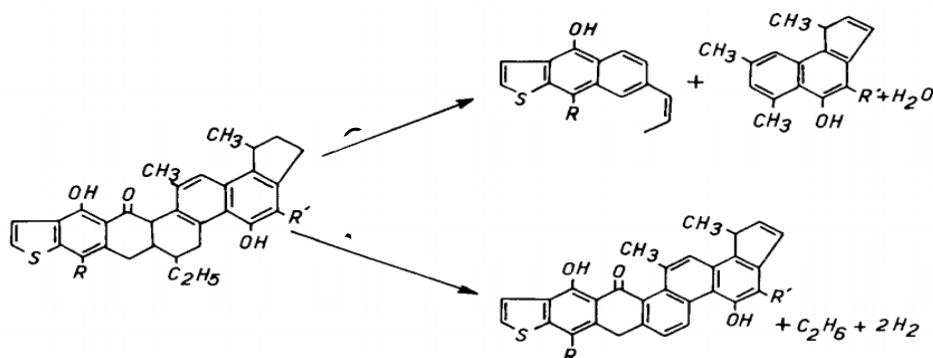
3.3.1 Desvolatilização

Genericamente, pode-se representar carvões como estruturas compostas por conjuntos aromáticos e hidroaromáticos ligados por estruturas alifáticas. Loison (1989) conceitua que durante o aquecimento dos carvões em temperaturas entre 350 e 550°C duas reações, com efeitos contrários, ocorrem simultaneamente de modo que o balanço do hidrogênio se mantém em equilíbrio:

1. Reação de craqueamento, que consiste na ruptura das ligações de carbono-carbono produzindo componentes instáveis e menos polimerizados do que o carvão, grande parte disto será líquido na temperatura de pirólise e a outra parte será gás. A saturação de dois radicais formados pela ruptura das ligações de C-C necessitam de hidrogênio que irá ser fornecida pelo segundo tipo de reação.
2. Reações de aromatização e condensação, que ao contrário da anterior, consiste na formação de grupos aromáticos cada vez mais extensos, tanto por perda de hidrogênio quanto por recombinação de grupos aromáticos uns com os outros pela formação de ligações aromáticas C-C, resultando na formação de um resíduo sólido, constituído praticamente de carbono.

Na Figura 4 pode-se ver uma molécula de carvão como ponto de partida que, dependendo das circunstâncias, pode ser submetido a craqueamento, formando água e duas moléculas líquidas, na temperatura próxima de 400 °C, do tipo que se encontra em alcatrões primários. Ou pelo contrário, liberando hidrogênio e etano, formando uma grande molécula aromática, termicamente mais estável, que dificilmente passará pela fase de vapor e que provavelmente irá condensar com uma molécula semelhante, novamente eliminando água (Loison et al, 1989).

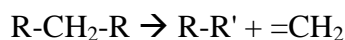
Figura 4 - Molécula de carvão sofrendo craqueamento/aromatização



Fonte: Adaptado de *Coke Quality and Production*.

Em um estudo aprofundado sobre o mecanismo de desvolatilização, Saxena (1990) descreve que a pirólise começa com o craqueamento de pontes entre os sistemas de anéis que resultam na formação de grupos de radicais livres (tais como $-CH_2-$, $-O-$, e outros radicais de maior dimensão). Esses radicais livres são altamente reativos e combinam-se a fase gasosa para produzir compostos alifáticos (principalmente metano) e água que se difundem para fora da partícula de carvão. Dado que os compostos aromáticos polinucleares difundem lentamente mesmo a altas temperaturas, eles começam a condensar junto com a eliminação de hidrogênio. O produto final devido às reações de condensação é o coque. As seguintes reações começam à medida que a temperatura é aumentada:

Craqueamento:



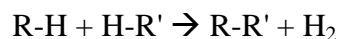
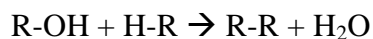
Saturação:



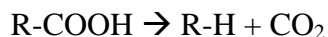
Formação de alcatrão:



Reação de condensação:



O radical R é obtido a partir de benzeno, naftaleno, fenantreno, etc. Da mesma forma, óxidos de carbono são produzidos pela seguinte reação:



Desse modo, essas reações podem coexistir, pois no momento em que ocorre o craqueamento a condensação é facilitada de modo a ser alimentada com o hidrogênio formado e, inversamente, a condensação irá sempre liberar pequenas moléculas de H₂ ou H₂O, ou mesmo alguns grupos de maior dimensão que não poderão entrar nos sistemas aromáticos que os constitui. Essas reações ocorrem em oposição uma à outra, uma vez que o primeiro tipo forma principalmente alcatrão e o segundo tipo transforma esses alcatrões em resíduos sólidos. O equilíbrio entre os dois tipos de reações e dá em função do hidrogênio disponível, uma vez que esse se combina com o oxigênio e o carbono dos produtos voláteis.

3.3.2 Mecanismo de amolecimento

Entre as teorias sobre plasticidade, a teoria do metaplasto de Van Krevelen (1981) e Chermim (1957) é a mais aceita. Ela propõe três sucessivas etapas de transformações:

- I. Carvão coqueificável → Metaplasto
- II. Metaplasto → Semicoque + Desvolatilização primária
- III. Semicoke → Coke + Desvolatilização secundária

Reação I – reações de despolimerização formando uma fase instável intermediária denominada – metaplasto – responsável pelo comportamento do carvão.

Reação II – processo de craqueamento no qual alcatrão é vaporizado e grupos não aromáticos são divididos. Essa reação é formada pela recondensação e formação do semicoque.

Reação III – Desvolatilização secundária na qual o semicoque é consolidado através da evolução do metano e, especialmente em temperaturas mais altas, de hidrogênio, produzindo então o coque.

Em um estudo aprofundado sobre esse processo, Gavalas (1982) descreve que sob certas condições, com o aumento da temperatura, a ruptura de ligações secundárias e a dissociação das ligações covalentes induzem a fusão e a formação dos fluidos. Simultaneamente com a quebra da ligação, outros processos trabalham na direção

oposta aumentando o peso molecular pela ressolidificação do carvão, a recombinação de radicais livres e várias reações de condensação (por exemplo, condensações de grupos fenólicos). O equilíbrio desses processos determina a ocorrência, extensão e duração do estado fluido ou plástico. Essa fase plástica (metaplasto) apresenta propriedades fluidas que afetam na permeabilidade dos gases, facilitando a sua passagem. Essa viscosidade ou fluidez do carvão depende de rank, taxa de aquecimento, tamanho das partículas, pressão e gases no entorno. A transformação de um carvão num líquido e a subsequente decomposição por pirólise induzem alterações físicas que têm um efeito na transferência dos produtos da pirólise. Após fusão, os produtos voláteis inicialmente dissolvidos no metaplasto começam a nuclear uma vez que a sua concentração excede um nível crítico. Os núcleos formados coalescem em bolhas maiores que eventualmente rompem a superfície da partícula. A nucleação, o crescimento e o rompimento das bolhas constituem a principal via de transferência de massa entre partículas.

A formação e crescimento de bolhas provoca durante o estágio plástico uma expansão ou "inchamento" das partículas de carvão. O grau desse inchamento depende do tamanho de partícula, da pressão externa e da taxa de aquecimento ou, geralmente, do tempo em determinada temperatura (Gavalas, 1982).

3.4 FATORES FÍSICOS QUE INFLUENCIAM NA PIRÓLISE

A fase plástica dos carvões (coqueificáveis) é de extrema importância, pois é nessa etapa do processo que, devido a mudanças físicas e químicas, o carvão adquire as propriedades específicas exigidas nos processos subsequentes, transformando-se em coque. Devido a sua importância, estudos sobre essa etapa do processo tem sido de grande importância no âmbito de aumentar o rendimento formando coques de boa qualidade. Sabe-se que a fase plástica está sujeita a influências tanto das propriedades dos carvões utilizados na mistura para produzir o coque quanto nos parâmetros utilizados na coqueificação, como: pressão, temperatura, taxa de aquecimento e tamanho de partícula.

3.4.1 Efeitos do Tamanho de Partícula do Carvão sobre o Estágio Plástico

Loison et al. (1989) discutem o mecanismo de dilatação de carvão aquecidos com base na hipótese da dilatação intragranular (dentro de partículas) e intergranular

(entre partículas). O inchamento intragranular, é dependente do tipo de carvão, tamanho de partícula e taxa de aquecimento, enquanto o inchamento intergranular, que representa o inchaço entre as partículas de carvão, depende do leito de partículas de carvão. Isso pode ser explicado com base no desenvolvimento de plasticidade e na difusão de gás. Habermehl (1981) e Elliott (1981) resumiram que o amolecimento visível de um carvão aquecido sob observação microscópica inicia-se com a deformação das partículas individuais que ocupam o espaço entre partículas. No início do amolecimento, parte dos gases e alcatrões pode vaporizar e ser transportado para fora das partículas de carvão à medida que são formados. Com o rápido desenvolvimento de bolhas gasosas dentro das partículas, a difusão de bolhas gasosas nas partículas plásticas torna-se limitada, devido ao aumento da plasticidade. Quanto maior a partícula, mais difícil é a difusão do gás Yip, K. (2007).

Xie W. (2015), em um estudo sobre as propriedades de inchamento, faz a separação dos grupos de macerais com diferentes tamanhos de partículas. A separação foi feita em duas frações de tamanho de partículas diferentes. Na qual uma fração contém 91,2% a 26,1% para o tamanho de partícula de 106-21 μm e a outra 96,0% a 38,2% para o tamanho de partícula de 212-500 μm . Uma hipótese para o inchaço intragranular e intergranular foi usada para explicar a associação de inchamento com conteúdo de vitrinita e tamanho de partícula, na qual o inchamento está ligado ao metaplasto que por sua vez está relacionado ao teor de vitrinista e não ao tamanho de partícula do carvão.

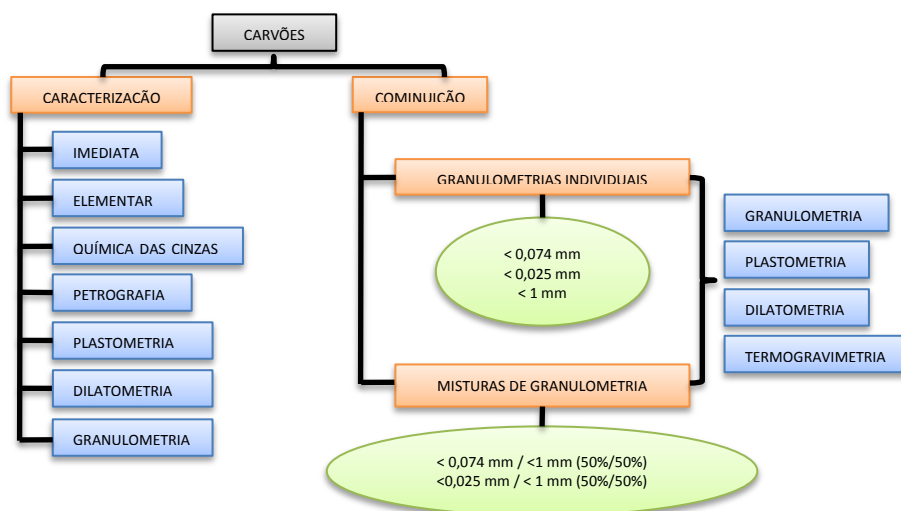
Em estudo sobre a influência de faixas granulométricas sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala laboratorial, Flores, I. (2014) avalia de que forma as propriedades dos carvões variam em relação a suas principais frações granulométricas, e estuda qual o efeito de diferentes distribuições de tamanhos de partículas sobre as propriedades de coques produzidos em escala de laboratório. Os resultados obtidos da caracterização das matérias-primas mostraram que a cominuição dos carvões leva a concentrações de cinzas, matéria volátil e composição maceral em diferentes frações granulométricas produzindo alterações nas propriedades coqueificantes das frações granulométricas. Nesse estudo, uma das conclusões de Flores foi que, para carvões e misturas preparadas por britagem convencional, ao se passar das frações granulométricas grosseiras (-16+2,83 mm) até os finos (-0,5+0,15 mm), ocorre uma diminuição dos teores de liptinita e inertinita, e um aumento nos teores de vitrinita,

influenciando na fluidez, que por sua vez aumenta para as frações de carvão betuminoso baixo volátil, relacionadas ao respectivo aumento e diminuição de vitrinita e inertinita.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentadas as matérias-primas e os métodos utilizados para avaliar o efeito do tamanho de partícula sobre propriedades termoplásticas de três carvões. A Figura 5 mostra o fluxograma experimental seguido para a caracterização do efeito do tamanho de partícula sobre as propriedades termoplásticas para cada carvão de estudo.

Figura 5 – Fluxograma utilizado no estudo



4.1 Carvões

Para este estudo foram selecionados três carvões. Dois tem origem americana e são comumente utilizados em misturas para coqueificação, sendo um médio-baixo volátil (Cm) e outro alto volátil (Ca). O terceiro carvão é de origem nacional (Cn), oriundo de Santa Catarina da região de Criciúma, retirado da camada barro branco, alto volátil. Para o armazenamento, os carvões foram mantidos em temperatura $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com granulometria $< 3\text{ mm}$.

A

Tabela 2 mostra a caracterização para os carvões de estudo, a qual foi realizada segundo norma. Nota-se que a matéria volátil entre os carvões varia de 21,8% para o carvão médio volátil (Cm) até 38% para o carvão nacional (Cn). O Cn apresenta também alto teor de cinzas (17% bs) além de elevadas propriedades termoplásticas, chegando a 320% de dilatação e 168308 DDPM. Todos os testes foram realizados no

Laboratório de Siderurgia (LaSid) situado no Centro de Tecnologia (CT) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Tabela 2 – Caracterização dos carvões de estudo

		Unid.	Cn	Ca	Cm
Análise Imediata	MV	(% bsic)	38,0	36,4	21,8
	Cinzas	(% bs)	17,0	6,5	9,0
	C Fixo		51,5	59,5	71,2
Enxofre	S	(% bsic)	1,68	1,05	0,92
	SiO ₂		52,12	50,06	47,29
	Al ₂ O ₃		26,4	28,77	29,05
	Fe ₂ O ₃		6,15	7,33	8,33
	TiO ₂		4,1	1,93	1,73
	MnO	(% em massa bs)	0,02	0,04	0,03
	MgO		0,82	0,86	0,99
	CaO		0,93	2,3	2,84
	Na ₂ O		-	-	-
	K ₂ O		3,46	2,27	2
	P ₂ O ₅		0,17	0,1	0,68
	SO ₃		1,64	2,99	2,78
	Índice de alcalinidade		0,14	0,16	0,19
Petrografia	Rank	(%)	0,84	0,85	1,29
	Vitrinita		80,0	69,9	87,3
	Liptinita		4,0	12,4	0,0
	Semifusinita	(Vol. % imm)	5,1	9,7	6,5
	Inertinita		16,1	17,7	12,7
	MM		14,2	3	7
	Reativos/inertes		6,0	5,9	8,5
Dilatometria	%C	(%)	18	21	25
	%D		320	94	52
	Ta		317	353	434
	Tmc	(°C)	364	402	454
	Tmd		465	437	491
Plastometria	Log (MF)	(DDPM)	5,3	4,24	2,12
	MF		168308	17530	132
	Ta		345	390	428
	Tmf	(°C)	436	442	472
	Tr		491	472	499
	Int. Plástico		146	82	71

bsic = base seca isenta de cinzas; bs = base seca; Vol. = volume; imm = base isenta de matéria mineral; MV = matéria volátil; C = carbono; MM = matéria mineral; %C = máxima contração; %D = máxima dilatação; Ta = temperatura de amolecimento; Tmc = temperatura de máxima contração; Tmd = temperatura de máxima dilatação; MF = máxima fluidez; Tmf = temperatura de máxima fluidez; Tr = temperatura de ressolidificação; Int. = intervalo.

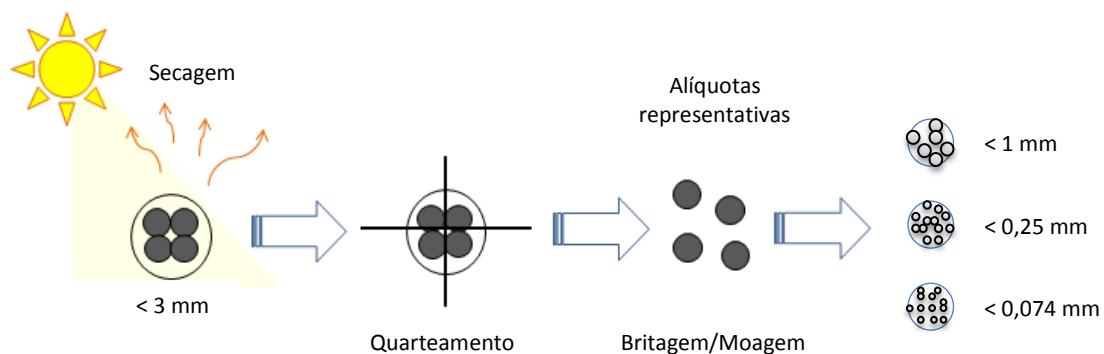
4.2 Granlometria

Inicialmente as amostras passaram por processo de homogeneização e, a partir disso, para cada amostra, retirou-se uma alíquota representativa, as quais foram moídas manualmente para evitar um excesso de geração de finos, o que geralmente acontece com a utilização de moinhos e, também, devido a um possível aquecimento local das partículas, o que dificulta a visualização do fenômeno de plasticidade dos carvões devido à oxidação superficial.

Para os equipamentos utilizados nesse estudo, existe um tamanho de partícula minimamente confiável, sendo esse < 1 mm. Sabendo disso, três tamanhos de partículas foram confeccionados, < 1 mm, $< 0,25$ mm e $< 0,074$ mm (Figura 6). As faixas granulométricas foram asseguradas por peneiramento e por análise no equipamento Cilas, que é um analisador de partículas usado para mensurar o tamanho de partículas. O princípio usado pelo equipamento para o processo de medida se baseia na difração da luz sobre a partícula. Os métodos de ensaios foram feitos segundo o manual do equipamento.

Os ensaios de granulometria foram realizados no Laboratório de Processamento Mineral (LaPROM) situado no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Figura 6 – Processo para confecção das granulometrias



Fonte: Adaptado de Curso básico de carvão mineral para a siderurgia.

Além das faixas individuais, misturas foram confeccionadas, sempre entre a fração mais grosseira (1 mm) (50% em massa) com as frações mais finas (0,25 e

0,074mm) (50% em massa), a fim de entender melhor o efeito dos diferentes tamanhos de partículas entre si (Tabela 3).

Tabela 3 – Composição das granulometrias utilizadas nas misturas

Tamanho de partículas				
individuais			misturas	
0,074 mm	0,25 mm	1 mm	$X_{0,25} + X_1$	$X_{0,074} + X_1$

4.3 Ensaio termogravimétricos

As análises termogravimétricas (TGA) dos carvões foram realizadas utilizando-se uma termobalança da marca NETZSCH, modelo STA 409. Este equipamento consiste basicamente em um conjunto entre forno resistivo e uma microbalança de alta sensibilidade, os quais são controlados e monitorados por um sistema eletrônico que, conectado a um microcomputador permite a análise dos dados. O controle da temperatura é feito por termopares localizados no forno e na ponta da haste que sustenta o cadinho. A atmosfera presente no forno pode ser controlada durante todo o tempo de ensaio através da injeção de gases na base do forno e saída pelo topo. Através desse sistema é possível se obter dados da perda ou ganho de massa pela amostra em função do tempo e da temperatura em que ocorrem os eventos.

Para os ensaios, 50 mg de amostra foram distribuídas em um cadinho tipo copo. Todo o teste acontece em atmosfera inerte, sob vazão de 50 mL/min de N_2 . Inicialmente as amostras foram aquecidas rapidamente até a temperatura de 250 °C. A temperatura de 250 °C foi mantida por 30 minutos, visando remover toda umidade presente na amostra ou qualquer outro gás que não seja desprendido no estágio plástico. Após os 30 minutos, a temperatura é elevada até 1000 °C com uma taxa de aquecimento constante de 3 °C/min, permitindo assim, avaliar a perda de massa das amostras. A partir da curva de perda de massa é possível obter a sua derivada e assim analisar as temperaturas de início de desvolatilização, máxima desvolatilização (TMD), bem como a máxima desvolatilização (MTD) para cada amostra de carvão.

4.4 Dilatômetro Audibert-Arnu

Para os ensaios com dilatômetro, um corpo de prova na forma de “lápiz” foi confeccionado a partir de uma mistura de carvão e água destilada em proporção de 10:1. Inicialmente o lápis é colocado dentro da retorta, sob um pistão cujo deslocamento é registrado.

Esse tipo de teste difere daqueles já descritos, pois neste caso o inchamento não ocorre livremente, pois primeiramente o carvão é aglomerado por compressão, ou porque o pistão está gerando uma carga. Os testes foram conduzidos na faixa de temperatura de 300 °C até 500 °C, com taxa de aquecimento constante de 3 °C/min. O teste basicamente estuda o comportamento do carvão durante a formação da fase métaestável através das temperaturas de amolecimento (T_a), máxima contração (T_{mc}) e máxima dilatação (T_{md}), bem como a máxima contração (%C) e dilatação (%D)

Do mesmo modo feito para os testes de fluidez, todos os testes de dilatometria foram realizados em duplicata, os quais diferem da norma no quesito granulometria, e por esse motivo as densidades de carga dos lápis foram registradas a fim de minimizar os erros relacionados a possíveis mudanças.

4.5 Plastômetro Gieseler

O teste de fluidez desenvolvido por Gieseler consiste na medição da resistência à rotação de uma haste móvel com torque constante imerso numa massa de 5 g de carvão, que é submetida a um regime de aquecimento predefinido. Visando o estágio plástico do carvão, o teste começa com temperatura de 300 °C e aumenta até 500 °C com taxa de aquecimento constante de 3 °C/ min. Com isso é possível determinar a temperatura de amolecimento (T_a), máxima fluidez (T_{mf}) e ressolidificação (T_r), bem como a máxima fluidez do carvão (MF).

Os testes realizados para esse estudo foram feitos em duplicata e, como a granulometria utilizada é diferente a da norma, buscou-se então, calcular a densidade de carga para cada amostra a fim de minimizar os erros relacionados a possíveis mudanças ligadas ao leito de partículas.

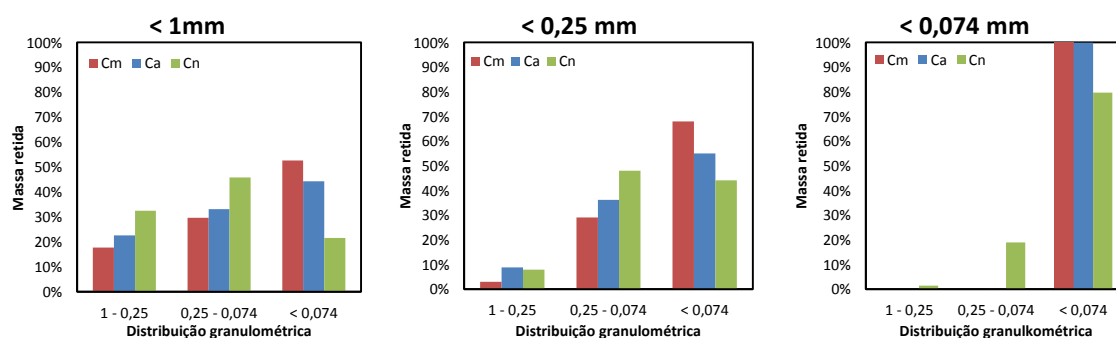
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Granulometria

A Figura 7 mostra os resultados das distribuições granulométricas para as faixas individuais (< 1 mm, < 0,25 mm e < 0,074 mm). Pode-se observar que mesmo com os cuidados tomados na moagem manual, a amostra < 1 mm tem grande fração < 0,25 mm, entre 30 e 40 % para os carvões Ca e Cn. Sendo assim existe uma fração onde a faixa individual < 1 mm é semelhante às outras duas amostras (< 0,25 mm e < 0,074 mm). Se compararmos a amostra < 1 mm com < 0,25 mm notamos que existe uma diferença para a distribuição granulométrica entre 0,25 – 0,074 mm, mas que essa diferença não é tão grande. A maior diferença se encontra na mostra mais fina que realmente, pra quase todos os carvões, menor que 0,074 mm.

Analisando os carvões, independentemente das faixas granulométricas, percebe-se que carvões com maior matéria volátil (Ca e Cn) apresentaram maior índice de dureza se comparados ao carvão médio volátil (Cm) (Figura 7). Isto se deve ao fato de carvões de baixo rank, tal como os carvões Cn e Ca, apresentarem em geral granulometria mais grosseira, devido as suas características de moabilidade (Crelling et al., 2008). Outro fator de importância é o grande teor de matéria mineral presente no carvão nacional, o que também aumenta seu índice de dureza.

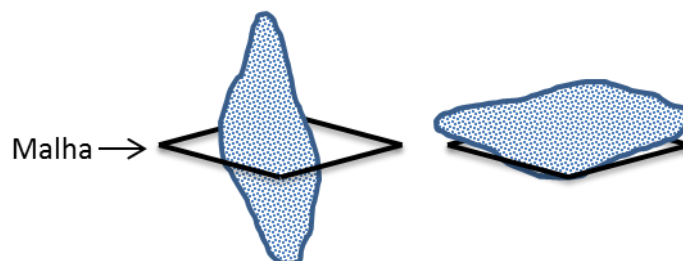
Figura 7 – Distribuição granulométrica das faixas individuais



Analisando os tamanhos de partícula (Figura 7), percebe-se que os resultados da distribuição granulométrica acumulada mostram para a faixa < 0,25 mm que todos os carvões têm uma parcela acima do tamanho determinado, ou seja, partículas maiores do 0,25 mm. Isto, provavelmente, se deve aos diferentes mecanismos de identificação de tamanho de partícula entre o peneiramento e o analisador de partículas por difração a

laser. O fato de que algumas partículas passantes no peneiramento, apresentam formas aciculares, ou seja, pontiagudas com diâmetro dentro do especificado, porém com comprimento maior do que o permitido, como mostra a **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**, pode ser a causa da diferença de valores. O analisador de partículas por difração a laser faz uma interpretação da dimensão das partículas como se fossem esferas, o que ocasiona em resultados baseados no comprimento acima do permitido. Dessa forma, quanto maior o número e o tamanho das partículas analisadas, maior a tendência de o equipamento interpretar tamanhos acima do esperado. Na Figura 7, na faixa individual $< 0,074$ mm, pode-se notar que apenas 79,6% das partículas estão dentro do tamanho especificado para o carvão Cn. Provavelmente isso esteja ligado ao grande número de partículas geradas para se atingir essa faixa granulométrica e também a grande quantidade de partículas grosseiras, gerando essa discordância entre os resultados.

Figura 8 – Partícula de diâmetro aceitável, porém com comprimento maior do que o especificado



5.2 Termogravimetria

Na Figura 9 pode-se ver os resultados da influência do tamanho de partícula na pirólise dos diferentes carvões de estudo. Com isso analisou-se as temperaturas de início da desvolatilização e máxima desvolatilização (TMD), bem como a máxima taxa desvolatilização (MTD).

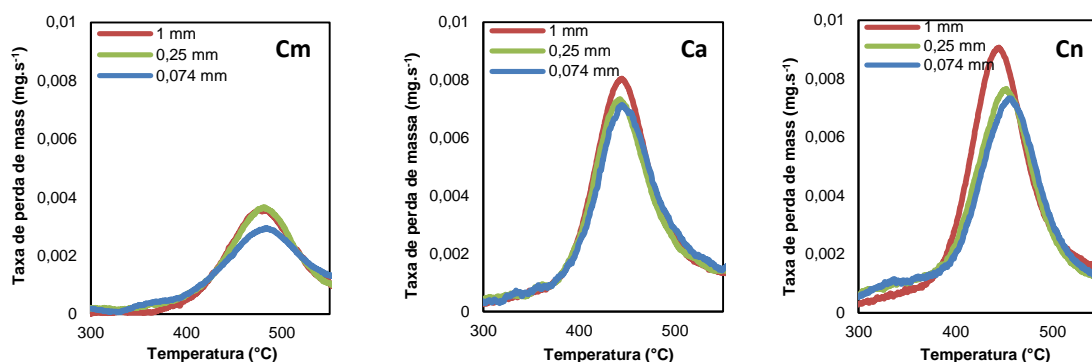
Indiferentes dos carvões ou de tamanho de partícula pode-se ver que em temperaturas próximas a 300 °C, os carvões praticamente não estão perdendo massa pela pirolise, essas reações de pirolise começam a ficarem mais intensas nas temperaturas próximas a 400 °C e atingem o seu máximo pra todos os carvões na faixa próxima de $450 - 500$ °C.

Ainda não fazendo análise dos tamanhos de partícula, mas só analisando os três carvões, nota-se que maiores teores de matéria volátil (Ca e Cn) resultam em maiores taxas de desvolatilização se comparadas as de carvão médio volátil, o que é uma tendência esperada.

Analisando os tamanhos de partículas percebe-se que as temperaturas de máxima taxa de desvolatilização (TMD) foram praticamente iguais, apresentando uma diferença menor que 5 °C tanto para o carvão Cm, entre 1 e 0,074 mm, quanto para o Ca, entre 1 e 0,25 mm, e uma diferença de 12 °C para o carvão nacional (Cn), entre os tamanhos 1 e 0,074 mm. Além disso, nota-se para o Cn uma ligeira diferença relacionada ao maior tamanho de partícula (< 1 mm), o qual apresentou temperatura de máxima desvolatilização (TMD) mais cedo. De modo geral, para os diferentes carvões, não foi possível estabelecer um comportamento para as temperaturas TMD, sendo suas diferenças muito pequenas.

Com relação à máxima taxa de desvolatilização (MTD), nota-se que quanto mais grosseira a partícula, mais cedo acontece a desvolatilização e em taxas mais elevadas. Esse resultado é de certa forma inesperado, tendo em vista os mecanismos de transferência de calor e massa, no qual quanto menor o tamanho de partícula, mais cedo deve acontecer a desvolatilização e até mesmo com velocidade maior.

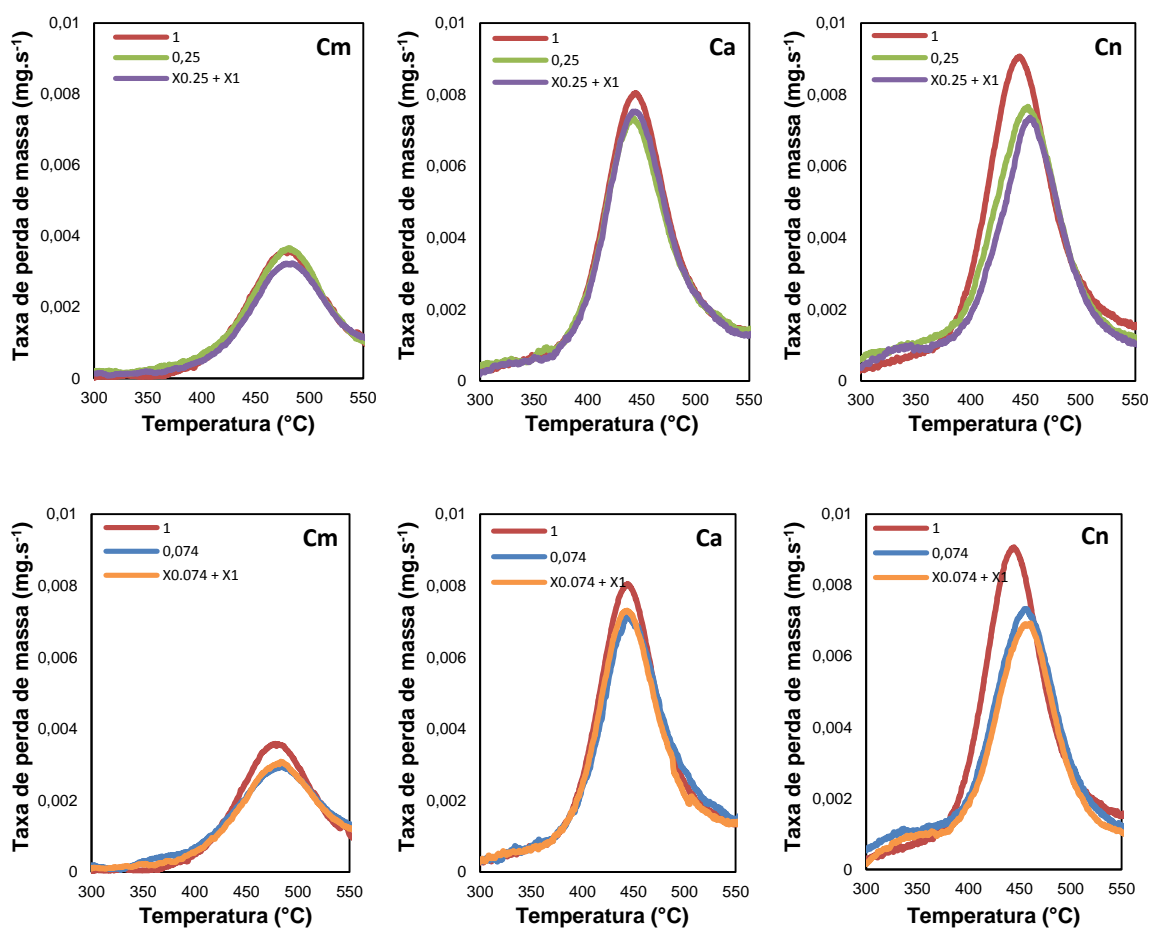
Figura 9 – Influência do tamanho de partícula sobre a pirólise dos carvões



A Figura 10 mostra os resultados obtidos para as misturas granulométricas entre 1 e 0,25 mm e 1 e 0,074 mm para todos os carvões de estudo. Nota-se, para todas as misturas, que as temperaturas de início de desvolatilização e de máxima desvolatilização (TMD) se encontram muito próximas às temperaturas da fração mais fina presente em sua mistura. Isso também acontece com a máxima taxa de

desvolatilização (MTD) para todas as amostras. Com isso, é possível notar uma influência negativa sobre a desvolatilização das amostras, referente às partículas mais finas presentes na mistura. Esses resultados, mesmo que controversos, confirmam a tendência mostrada para os tamanhos de partículas individuais (Figura 9). Apesar dos resultados diferentes do que se esperava, é possível notar a mesma tendência para os nove ensaios apresentados. Uma das possibilidades de se entender melhor esses resultados seria um estudo sobre a influência de leito de partículas sobre o teste, o qual provavelmente foi alterado segundo os diferentes tamanhos de partículas usados.

Figura 10 – Influência do tamanho de partícula sobre a pirólise dos carvões para misturas granulométricas



5.3 Influência do tamanho de partícula na dilatação dos carvões

A Figura 11 mostra os resultados de máxima dilatação (%D) e máxima contração (%C) para os testes de dilatometria, bem como as temperaturas de amolecimento (T_a), máxima contração (T_{mc}) e máxima dilatação (T_{md}).

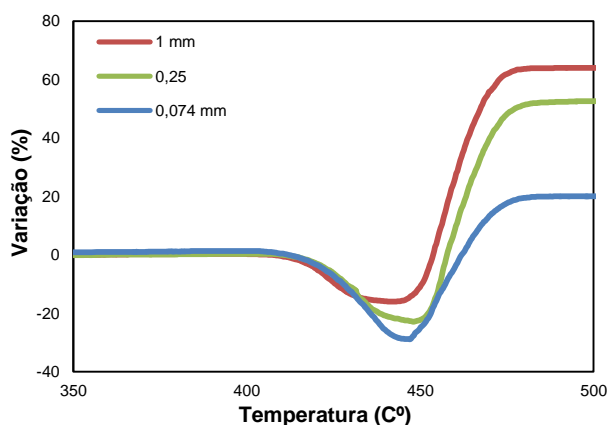
Analisando os resultados foi possível notar que para o Cm a T_a e a T_{mc} variaram 7,3 °C entre 0,25 e 1 mm e a T_{md} variou 5,7 °C entre 0,074 e 1 mm. Para o Ca as a diferença de granulometria não influenciou nas temperaturas T_a , T_{mc} e T_{md} dos carvões. Com base na pequena variação de temperatura que se observou para os diferentes tamanhos de partícula é possível dizer que não existe efeito da granulometria sobre as temperaturas T_a , T_{mc} e T_{md} .

Para os resultados referentes à variação de altura, é possível notar um efeito do tamanho de partícula sobre a máxima contração (%C), a qual aumenta para tamanhos menores de partículas. Uma hipótese para esse comportamento seria de que na temperatura de máxima contração (T_{mc}), quanto menor o tamanho de partícula, melhor seria a ocupação de espaço no leito, com base na reação de amolecimento dos carvões, na qual existe um gradiente de temperatura da borda para o centro. Sendo assim, menores tamanhos de partícula, se encontrariam mais homogêneos em relação a tamanhos de partículas maiores, nos quais o centro demoraria mais para amolecer devido à difusão de calor e massa para os diferentes tamanhos. Já para os resultados de máxima dilatação (%D), nota-se que, para os carvões Cm e Ca, que existe um diminuição conforme menor o tamanho de partícula. David e Merrick (2015) criaram um modelo para explicar os fenômenos que regem a dilatação da partícula no experimento de dilatometria. Esse modelo leva em conta três fatores, a desvolatilização dos gases, o crescimento de bolhas e a difusão do gás na partícula. Portanto, para o comportamento desses carvões, assume-se que os gases gerados no interior das partículas começam a se locomover, de dentro para fora, através de difusão. Essa perda de gás cria uma camada livre de bolhas cuja espessura cresce à medida que o tempo continua. Porém para partículas de tamanho menor a camada na superfície é menor, o que facilita a saída dos gases presos dentro da partícula e desse modo diminuindo a expansão da mesma.

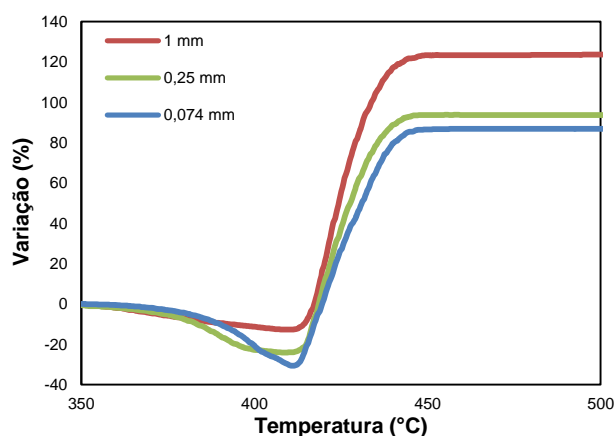
Analisando especificamente o carvão nacional (Cn), é possível notar que os valores de máxima dilatação (%D) ultrapassaram o limite calibrado do equipamento, atingindo valores acima de 300%. Nota-se, que para os diferentes tamanhos de partícula, diferentemente dos outros carvões, não houve influência em sua máxima dilatação e máxima contração.

Sabendo que os testes feitos neste estudo para dilatometria fogem da norma, buscou-se medir a densidade dos lápis confeccionados a fim de buscar alguma variação no corpo de prova que pudesse influenciar os resultados obtidos para os diferentes tamanhos de partícula utilizados. A medida de densidade dos lápis foi praticamente à mesma para todos os corpos de prova, sendo assim, descarta-se a possibilidade de resultados obtidos referentes a uma diferença de densidade de carga (compactação) oriunda dos diferentes tamanhos de partículas utilizados para as diferentes amostras.

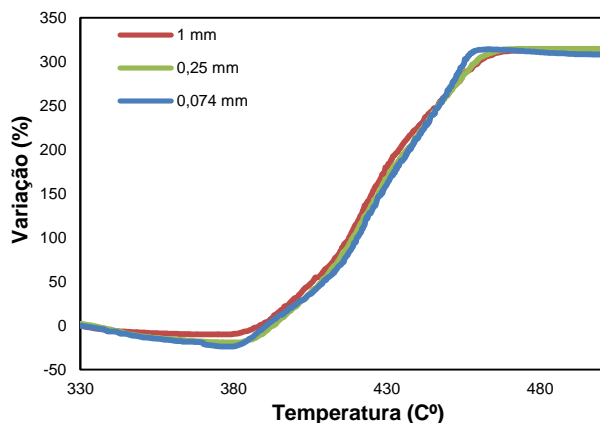
Figura 11 – Influência do tamanho de partícula sobre a dilatação dos carvões



		Cm		
		1 mm	0,25 mm	0,074 mm
Ta		412,7	420	415,3
Tmc	C°	440,6	447,9	446,95
Tmd		482,8	485,7	488,5
%C		-15,95	-22,85	-28,9
%D	%	63,9	52,2	20,05



		Ca		
		1 mm	0,25 mm	0,074 mm
Ta		355,2	352,1	380,75
Tmc	C°	409	408	410,6
Tmd		450,5	448,7	453,3
%C		-12,75	-24,1	-26,65
%D	%	123,45	93,65	90,65



		Cn		
		1 mm	0,25 mm	0,074 mm
Ta		331,1	335,5	330,8
Tmc	C°	371,6	376,7	377,3
Tmd		471,9	470,45	459,7
%C		-10,05	-19,05	-24,95
%D	%	312,5	314,5	301,95

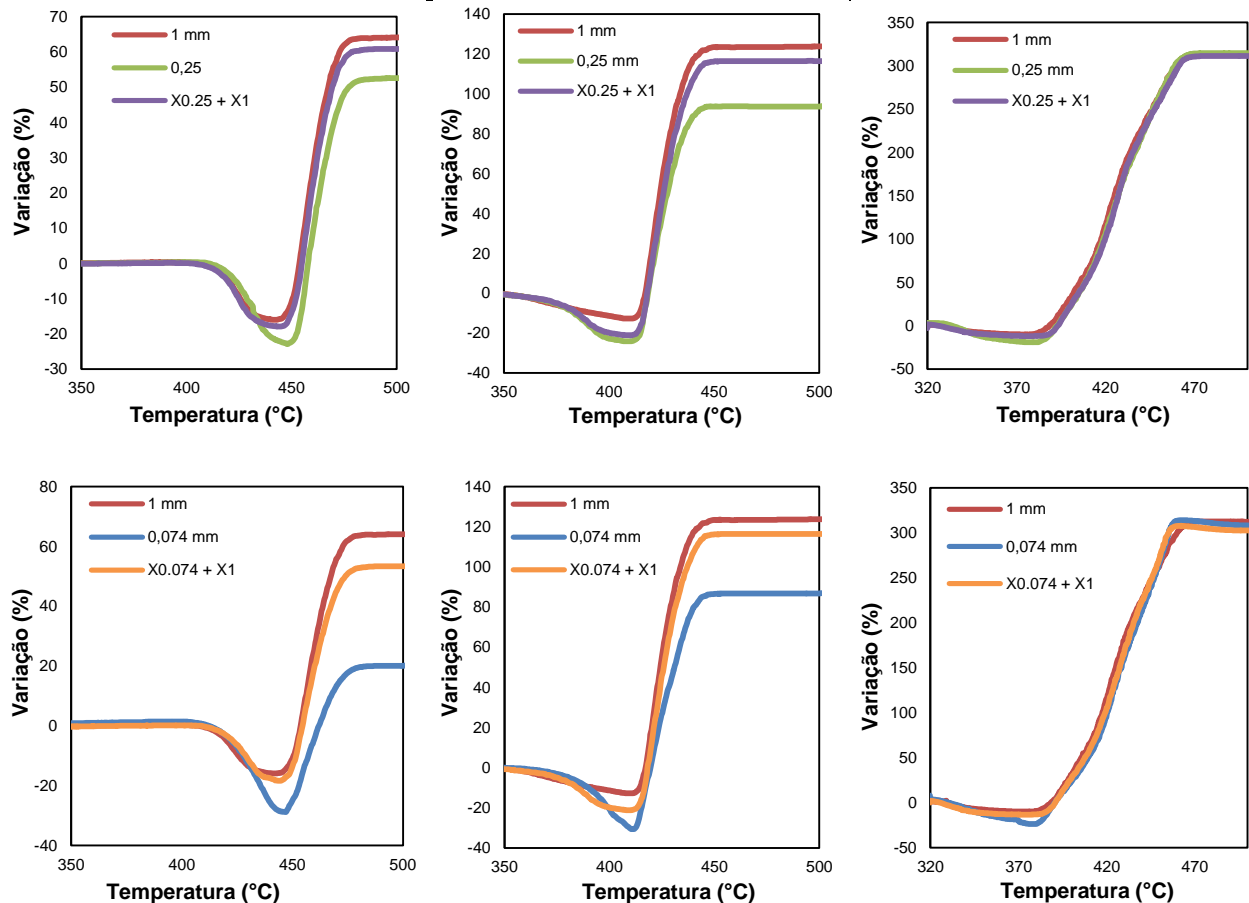
Além das análises feitas com granulometrias individuais, buscou-se avaliar à influência dos diferentes tamanhos de partícula através de misturas composta de dois tamanhos de partículas diferentes para um mesmo carvão ($X_{0,25} + X_1$ e $X_{0,074} + X_1$), sendo essas misturas de 50% em massa para cada tamanho (Figura 122).

Primeiramente, percebe-se que as temperaturas Ta, Tmc e Tmd não variaram para as misturas. Analisando os carvões, percebe-se que para Cm e Ca, ambas as misturas granulométricas, tanto a %C quanto a %D se mantiveram em patamares intermediários aos individuais. Porém, com uma tendência aos valores dos tamanhos mais grosseiros. Isso, mostra uma influência gerada pelos diferentes tamanhos de partículas, onde o tamanho de partícula maior tem maior peso sobre a propriedade de dilatação (%D) dos carvões.

Nota-se também que, para as misturas do carvão Cn, o resultado de %D se manteve no patamar limite do equipamento, se sobrepondo as linhas geradas para os tamanhos individuais. Percebe-se, que mesmo com diferentes granulometrias em sua composição, sua propriedade de dilatação (%D) não diminui e que, para valores tão altos, a influência do tamanho de partícula se mostra irrelevante.

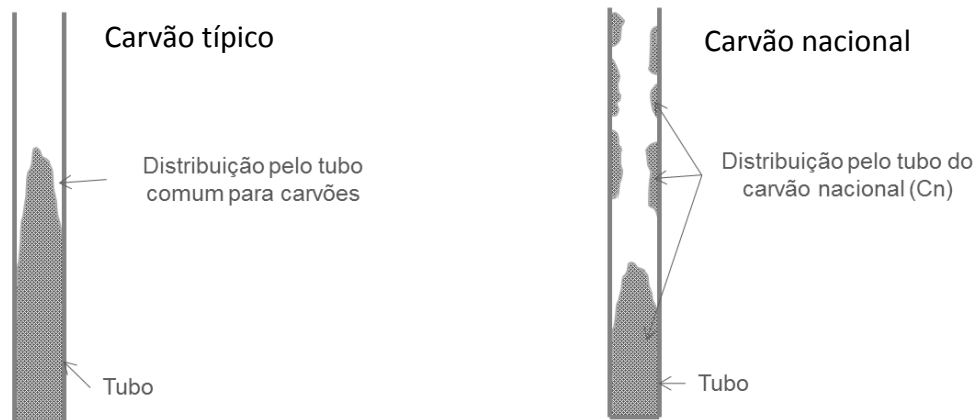
Figura 122 – Influência do tamanho de partícula sobre a dilatação dos carvões para misturas granulométricas

	Cm		Ca		Cn		
	$X_{0,25} + X_1$	$X_{0,074} + X_1$	$X_{0,25} + X_1$	$X_{0,074} + X_1$	$X_{0,25} + X_1$	$X_{0,074} + X_1$	
Ta	410,3	419,6	370,5	353,4	328,4	327	
Tmf	C°	442,7	443,6	411,8	410,1	376	371,1
Tr		489,1	487	450,7	453,8	474,6	491,9
%C	%	-17,9	-16,55	-15,85	-21,15	-11,95	-13,4
%D		60,75	53,3	109,25	116,4	311,2	302,6



Para o carvão nacional (Cn), é importante salientar seu comportamento atípico nos testes de dilatometria (Figura 133). Após o fim dos testes, quando a amostra foi retirada dos tubos, notou-se que, diferentemente dos outros carvões que apresentavam sua massa plástica no fundo da retorta, ainda em formato de lápis, a amostra do carvão nacional apresentava parte de sua massa plástica no fundo da retorta e parte acumulada em pequenos fragmentos dispersos pela parede, de forma que esses fragmentos eram capazes de segurarem o pistão do dilatômetro e fazer com que os valores passassem de 300 % de dilatação.

Figura 133 – Comportamento atípico do carvão nacional



5.4 Influência do tamanho de partícula na fluidez dos carvões

Para os testes de fluidez, como descrito anteriormente na seção 4.7, buscou-se primeiramente algumas precauções. Devido à granulometria usada ser diferente da norma, a densidade aparente foi calculada para cada amostra (Tabela 4). Percebe-se que, para todos os carvões, a densidade aparente aumenta conforme o tamanho de partícula. Dessa forma, o leito compactado tem maior altura para granulometrias menores. Com base nesses valores pode-se dizer que o tamanho de partícula pode influenciar nos resultados gerados pelo equipamento.

Tabela 4 – Densidade aparente das amostras dos ensaios de fluidez

Carvões	Densidade aparente (g/cm ³)				
	individuais			misturas	
	0,074 mm	0,25 mm	1 mm	$X_{0,074} + X_1$	$X_{0,25} + X_1$
Cm	0,81	0,88	1,00	0,87	1,01
Ca	0,83	0,85	0,94	0,86	0,94
Cn	0,90	0,92	0,94	0,90	0,94

A Figura 14 mostra os resultados de máxima fluidez (MF) e intervalo plástico para os testes de plastometria, bem como as temperaturas de amolecimento (Ta), máxima fluidez (Tmf) e ressolidificação (Tr).

Inicialmente, analisando os diferentes carvões utilizados, é possível perceber que carvões de menor rank apresentam maiores valores de fluidez, chegando a 96,2 DDPM para o

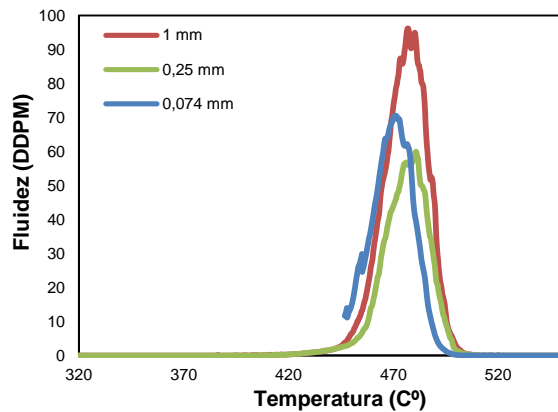
carvão Cm, 33175,4 DDPM para o carvão Ca e 173923,2 DDPM para o carvão Cn, além de começarem seu intervalo plástico mais cedo, sendo em 350 °C para o carvão Cn, 400 °C para o carvão Ca e 430 °C para o carvão Cm. Para os resultados de temperatura Ta, Tmf e Tr, percebe-se que, para os diferentes tamanhos de partícula, esses valores não sofreram mudanças significativas, sendo de 10 °C para o carvão Cm entre os tamanhos de 0,25 e 0,074 mm, 9,7 °C para o carvão Ca entre os tamanhos de 1 e 0,074 mm e, 12,2 °C para o carvão Cn entre os tamanhos de 1 e 0,25 mm. Sendo assim, o intervalo plástico também apresenta pouca variação para as diferentes granulometrias. O que sugere que as temperaturas Ta, Tmf e Tr não são influenciadas pelo aumento ou diminuição do tamanho de partícula. Para o carvão Cm, na faixa < 0,25 mm, é importante relatar que, devido a fatores desconhecidos, a temperatura Ta não foi possível ser analisada, pois perto de 400 °C o aparelho mostrava uma fluidez fora do comum, indicando uma descompactação da amostra nessa temperatura. O teste foi repetido quatro vezes para essa granulometria, porém esse comportamento se repetiu para todas elas.

Sobre a máxima fluidez (MF), é possível notar para os carvões Cm e Ca há uma diminuição de MF conforme a diminuição do tamanho de partícula de 1 para 0,25 mm, gerando uma variação de 36,3 e 15766,9 DDPM, respectivamente. Pode-se dizer que um dos fatores que contribuem para esses resultados é o fato de que, a diminuição da granulometria de 1 para 0,25 mm, confere em uma diminuição na parcela de líquido no estágio plástico do carvão. Tendo isso em mente e também o modelo proposto por David e Merrick (2015) para o crescimento de partícula em seu estágio plástico, especula-se a ideia de que, uma partícula de maior tamanho gera em seu interior uma maior pressão devido à dificuldade dos gases em seu interior difundirem para fora, por causa da sua camada superficial mais espessa. Sendo assim, com uma maior pressão no seu interior é possível dizer que os gases instáveis, gerados pelo processo de desvolatilização do carvão, têm uma maior tendência a condensar e aumentar a fração líquida, que é mais estável nessas condições, dentro da partícula e conseqüentemente na amostra, e assim aumentar a fluidez e facilitar o giro da haste do equipamento.

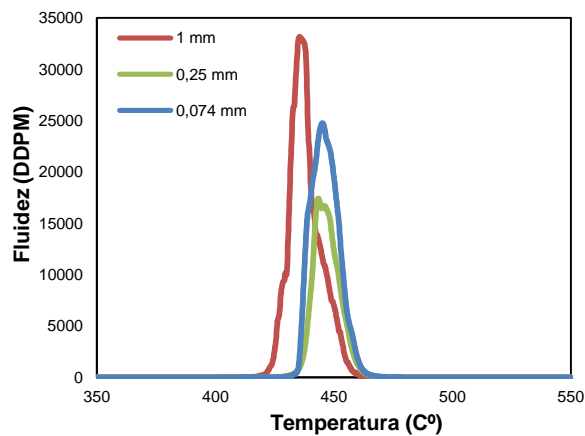
Porém para tamanhos de partícula entre 0,25 e 0,074 mm os resultados apontam um aumento de MF para os carvões Cm e Ca de 13,5 e 7348,1 DDPM, respectivamente. Diferente do fenômeno descrito anteriormente especula-se que, entre os tamanhos de 0,25 e 0,074 mm, há a descompactação da amostra, devido a menor densidade de carga atrelada a menores tamanhos de partículas, facilitando o giro da haste e aumentando os valores de fluidez.

Analisando o carvão nacional (Cn), percebe-se que, para os diferentes tamanhos de partícula, não houve a influência sobre a máxima fluidez (MF). Além disso, os valores obtidos se encontram em patamares limite do equipamento, mostrando sua alta propriedade plástica.

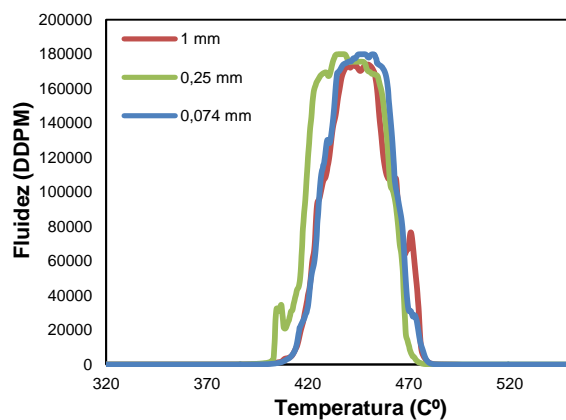
Figura 14 – Influência do tamanho de partícula sobre a fluidez dos carvões



		Cm		
		1 mm	0,25 mm	0,074 mm
Ta		432,3	430,6	-
Tmf	C°	476,9	480,8	470,8
Tr		511,2	510,3	507,3
MF	DDPM	96,2	59,9	73,4
Intervalo plástico	C°	78,9	79,7	-



		Ca		
		1 mm	0,25 mm	0,074 mm
Ta		392	405	405,2
Tmf	C°	435,5	443,5	445,2
Tr		486,1	488,2	488,6
MF	DDPM	33175,4	17408,5	24756,6
Intervalo plástico	C°	94,1	83,2	83,4

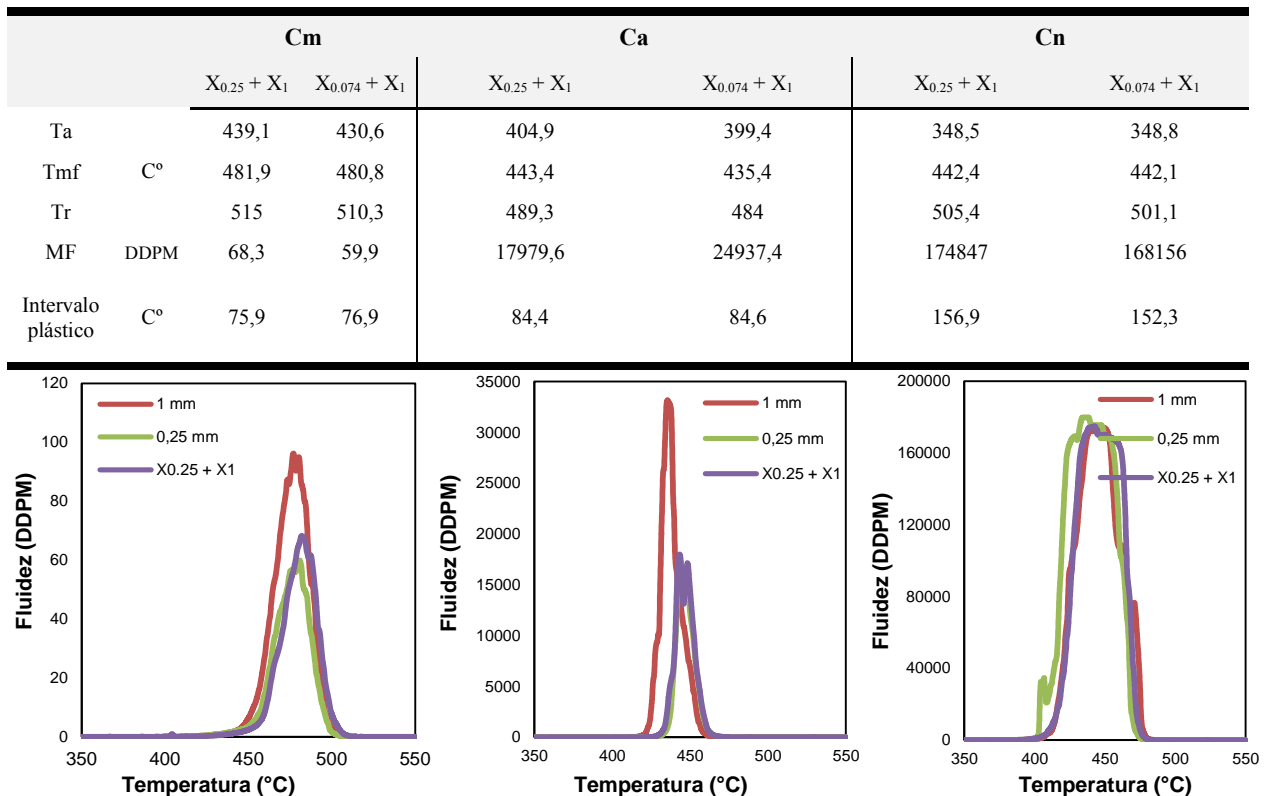


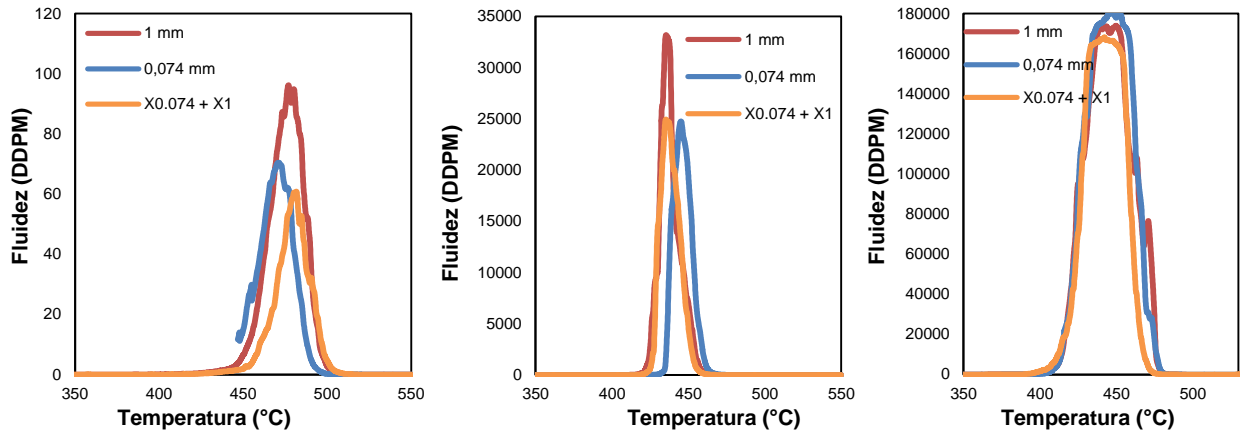
		Cn		
		1 mm	0,25 mm	0,074 mm
Ta		355,4	341,2	356,4
Tmf	C°	449,8	437,6	448
Tr		489,7	497,6	500,6
MF	DDPM	173923,2	179944,1	179917,4
Intervalo plástico	C°	134,3	156,4	144,2

A Figura 15 mostra a influência do tamanho de partícula na fluidez das misturas granulométricas ($X_{0,25} + X_1$ e $X_{0,074} + X_1$) com os tamanho utilizados em sua composição.

Sobre as temperaturas, nota-se para a mistura $X_{0,25} + X_1$, que T_a , T_{mf} e T_r se mantiveram próximas as temperaturas referentes a fração mais fina presente na mistura, não variando mais que 5 °C. Isso também pode ser visto para intervalo plástico, que praticamente não mudou em relação à fração mais fina. Para a mistura $X_{0,074} + X_1$, as temperaturas T_a , T_{mf} e T_r se mantiveram próximas as temperaturas da fração mais grosseira da mistura, não variando mais que 5°C. Isso também pode ser visto para intervalo plástico, que praticamente não mudou em relação à fração mais grosseira. É importante ressaltar, a influência, para os resultados de fluidez, da concomitância de dois fenômenos. O fenômeno termoplástico dos carvões e o fenômeno de leite.

Figura 15 – Influência do tamanho de partícula sobre a fluidez dos carvões para misturas granulométricas

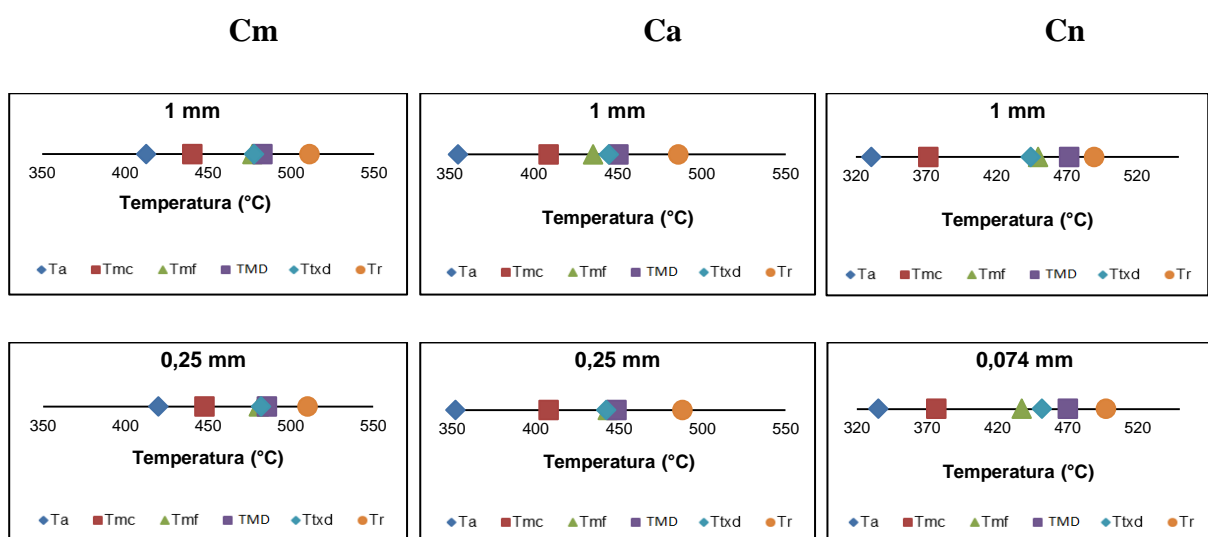


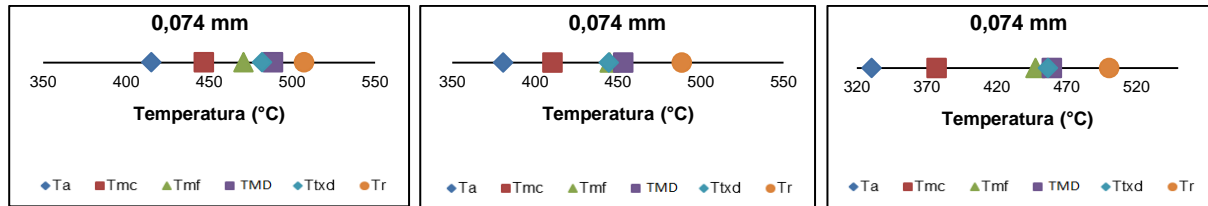


5.5 Fenômenos observados no estágio plástico dos carvões e a influência do tamanho de partícula

A Figura 16 mostra as temperaturas, referentes aos fenômenos termoplásticos dos carvões, analisadas nos testes de termogravimetria, dilatométrica e plastométrica. Observa-se, para todas as amostras, independente do tamanho de partícula, a mesma sucessividade para os fenômenos. Começando pelo amolecimento, seguido da máxima contração e logo após observa-se a junção de três fenômenos, a máxima fluidez, máxima dilatação e máxima taxa de desvolatilização, sugerindo uma forte dependência entre esses fenômenos, e por último a ressolidificação.

Figura 16 – Resultados de termogravimetria, dilatométrica e plastométrica referentes às granulometrias utilizadas para cada carvão

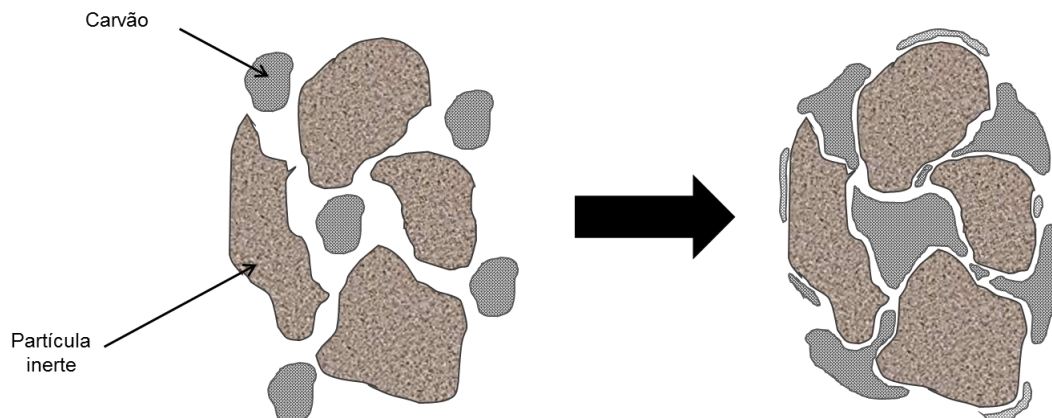




Ta = temperatura de amolecimento; Tmc = Temperatura de máxima contração; Tmf = temperatura de máxima fluidez; Tmd = temperatura de máxima dilatação; TMD = temperatura de máxima taxa de desvolatilização e; Tr = temperatura de ressolidificação.

Sabe-se que carvões com altas propriedades termoplásticas são acompanhadas de uma matriz altamente porosa, portanto, de baixa resistência mecânica. Porém, analisando exclusivamente o carvão Cn, devido ao seu comportamento atípico nos testes de dilatometria e ao fato do tamanho de partícula não influenciar nas suas propriedades termoplásticas, criou-se uma hipótese na qual, a adição do carvão nacional com tamanho de partícula ultrafino em uma mistura com alta taxa de inertes, melhoraria sua dispersão na mistura e ainda auxiliaria na sua função de aglutinante, de modo que esta não diminui para tamanhos pequenos de partículas (Figura 17). Desse modo, a alta porosidade e baixa resistência mecânica que acompanham o carvão nacional, poderiam ser controladas pelo seu pequeno tamanho de partícula, que ocasionaria em menos formação de poros e assim, uma menor diminuição na resistência mecânica.

Figura 17 – Hipótese de comportamento do Cn para misturas com alta concentração de inertes



6 CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou avaliar através de ensaios de termogravimetria, dilatometria e plastometria a influencia do tamanho de partícula no estágio plástico do carvão. A partir da caracterização dos carvões, chegou-se às seguintes conclusões:

- Os diferentes tamanhos de partícula influenciam na pirólise do carvão de modo que grãos grosseiros desvolatilizam em menores temperaturas e com maior velocidade;
- Os diferentes tamanhos de partícula influenciam na variação de altura dos carvões, na qual a máxima contração (%C) é aumentada à medida que o tamanho de partícula do carvão diminui e a máxima dilatação (%D) é aumentada à medida que o tamanho de partícula do carvão aumenta;
- Em misturas de diferentes tamanhos de partícula, os valores de %C e %D tendem a se aproximar dos valores gerados pela fração mais fina presente em sua mistura. Sendo assim, partículas finas presentes na mistura prejudicam o poder coqueificante dos carvões;
- Dois fenômenos concorrentes foram observados nos testes de fluidez dos carvões: a diminuição de fluidez para menores tamanhos de partícula e o aumento de fluidez para menores densidades de carga;
- Entre os tamanhos de 1 e 0,25 mm a fluidez diminui para tamanhos menores de partícula e entre os tamanhos 0,25 e 0,074 mm a fluidez aumenta para tamanhos menores de partícula;
- Nas condições experimentais, não se observou influência do tamanho de partícula sobre as propriedades termoplásticas do carvão nacional.
- O carvão nacional apresentou propriedades termoplásticas extremamente elevadas. Isso se evidencia por sua elevada dilatação, fluidez e intervalo plástico quando comparado aos demais carvões;
- Os fenômenos observados no intervalo plástico dos carvões seguem a seguinte ordem: amolecimento, máxima contração, máxima dilatação, máxima fluidez, máxima taxa de desvolatilização e ressolidificação;

- Os diferentes tamanhos de partícula tem pouca influência nas temperaturas de amolecimento, máxima contração, máxima dilatação, máxima fluidez, máxima taxa de desvolatilização e ressolidificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHAIGNEAU, R.; VANDER, T.; WISE, J., Modern blast furnace ironmaking: an introduction. 2 ed. IJmuiden, 2009
- CHERMIN, H.A.G. e VAN KREVELEN. D. W., The Theory of Metaplast. Fuel 1957, 36, 85
- Coal Production and Processing Technology, 2016
- CRELLING et al. Applied Coal Petrology. The role of petrology in coal utilization, 2008
- JENKIN D. R., MAHONET M. R., A mechanistic model for the softening of coking coal and its use for predicting the dilatation of blends, Fuel, 2015
- DNPM, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral, 2015
- ELLIOTT M. A., ED.; Wiley-Interscience: Chichester, U.K., 1981; pp 317-368
- FLORES, I, V. Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório, 2014
- GAVALAS G.R., Coal Pyrolysis, COAL SCIENCE AND TECHNOLOGY 4, 1982
- HABERMEHL D.; ORYWAL, F.; BEYER, H.-d. Plastic Properties of Coal. In Chemistry of Coal Utilization, 1981; pp 319-328
- IAB INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário Estatístico, 2016
- INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION, ISO 11760, classification of coals, 2005.
- ISO/TC 27 Domestic Committee, Sectional Committee on Testing Method WG-1 Materials 1974.
- LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. Coke Quality and Production; Butterworth: London, 1989
- LYALYUK, V. P.; UCHITEL, A. D.; LYAKHOVA, I. A.; KASSIM, D. A.; ZAITSEV, G. L. Preparation of coking batch. Coke and Chemistry, v. 54, n. 8, pp. 271-286, May 2011.

- M.A. Diez, R. Alvarez, C. Barriocanal, *International Journal of Coal Geology* 50 (2002) 389 – 412, INCAR, Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking, 2001
- MIYAZU, T., OKUYAMA, Y., FUKUYAMA, T., SUZUKI, N. e MORI, T. *Nippon Kokan Technical Report-Overseas* 1975. 21, 1
- KALKREUTH W., HOLZ M., KERN M., BURGER H., SCHAUF A., PRISSANG R., LEMOS S. M., RODRIGUEZ C. The CoalbedMethanePotentialofthe Paraná Basin. In: Congresso Brasileiro de P&T em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, anais, p.1-6, CD ROM, 2003
- KALKREUTH W. e HOLZ M. 2000. The coalbed methane potential of the Santa Terezinha coalfield, Rio Grande doSul, Brazil. *Rev. Brasileira de Geociências*, 30(3):342-345.
- KALKREUTH W., HOLZ M., JUNIA C., CRUZ R., OLIVEIRA T., KERN M., LEVANDOWSKI J., e ROLIM S., O Potencial de CoalbedMethane (CBM) na jazida da Santa Terezinha – modelagem 3D e avaliação do poço de exploração CBM001-ST-RS – 2008, revista brasileira de geociências.
- SAXENA, S. C. Devolatilization and combustion characteristics of coal particles. *Prog. Energy Combust. Sci.* 1990.
- STANDISH, N.; YU, A. B.; ZOU, R. P. Optimization of coal grind for maximum bulk density. *Powder Technology*, Wollongong, v. 68, pp.175-186, May 1991
- Statistics Key Coal trends, international energy agency, disponível em www.iea.org, 2016
- STOPES MC. ON the four visible ingredients in banded bituminous coals, studies in the composition of coals. *Proc. Roy. Soc. London*, 1919;90(1):470-487.
- THE COAL RESOURCE, world coal institute, 2009
- VAN KREVELEN. D. W. *Coal, Typology–Chemistry–Physics–Constitution*; Elsevier: Amsterdam, 1993
- VAN KREVELEN. D. W., VAN HEERDEN, C. e HUNTTIENS. F. J. *Fuel* 1951, 30, 253
- Worldcoal.org/coal/what-coal, acessado em 28.10.2016
- XIE W., STANGER R., JHON L., MAHONEY M., ELLIOTT L., JIANGLONG Y., e TERRY W., Thermo-swelling Properties of Particle Size Cuts of Coal Maceral Concentrates
- YIP, K.; WU, H.; ZHANG, D. K. *Energy Fuels* 2007, 21 (2), 419–25.