

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
PPGE3M

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA
SOBRE AS PROPRIEDADES DE CARVÕES COQUEIFICÁVEIS E DE
COQUES PRODUZIDOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Ismael Vemdrame Flores
Dissertação para a obtenção de título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
PPGE3M

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA
SOBRE AS PROPRIEDADES DE CARVÕES COQUEIFICÁVEIS E DE
COQUES PRODUZIDOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Ismael Vemdrame Flores

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Porto Alegre

2014

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora

Dr^a Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado - Vale S.A.

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio - UFRGS

Prof. Dr. Ing. Eduardo Osório - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho a minha família, amigos e orientadores, os quais sempre me apoiaram e incentivaram.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial minha irmã Rosiele, pela compreensão e apoio nesses dois últimos anos.

Ao Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela pela orientação e estímulo.

Aos Prof. Dr. Eduardo Osório e Prof. Victor Zymła pelo incentivo e apoio.

Aos colegas Bruno e Daniel pelas discussões e sugestões durante a elaboração desse trabalho.

Aos amigos pelo apoio e momentos de descontração sempre bem vindos.

À Gerdau Usina de Ouro Branco pelo fornecimento dos carvões, e disponibilização de suas instalações para a realização das análises de fluidez e enxofre.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos bolsistas do Laboratório de Siderurgia, Felipe, Matheus T., Rodrigo, Camila, Henrique, Tuane e Matheus F. pelo auxílio na preparação e caracterização de amostras.

Aos demais colegas do Laboratório de Siderurgia pela cooperação e apoio.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram para que este trabalho se realizasse.

“Nothing is particularly hard if you divide it into small jobs” Henry Ford

RESUMO

Atualmente a decrescente disponibilidade de carvões de excelente qualidade e seus preços elevados levam as coquearias a utilizarem carvões mais baratos e conseqüentemente com propriedades inferiores. Ao mesmo tempo, ocorre a necessidade de se manter as elevadas especificações de qualidade exigidas para o coque pelos altos-fornos. Nesse contexto, independente da escolha dos carvões a serem utilizados, o controle granulométrico dos carvões e misturas, realizado durante a britagem, pode manter ou até melhorar a qualidade do coque a ser produzido. O presente estudo teve como objetivo geral avaliar de que forma as propriedades dos carvões variam em relação a suas principais frações granulométricas após a cominuição, e estudar qual o efeito de diferentes distribuições de tamanhos de partículas sobre as propriedades de coques produzidos em escala de laboratório. Para isso, dois carvões coqueificáveis individuais e uma mistura foram amostrados, separados em frações granulométricas e caracterizados. Após a caracterização das matérias-primas, foram confeccionados coques em escala de laboratório, a partir de diferentes misturas de granulometrias para os carvões individuais amostrados. A caracterização dos coques foi realizada segundo análise imediata, textura, reatividade ao CO₂ em termobalança, resistência a frio em tambor tipo I e microresistência. 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. O resultado da caracterização dos coques mostrou que cada carvão apresenta uma distribuição de tamanhos de partículas mais adequada, que irá gerar um coque de boa qualidade. Em termos de reatividade ao CO₂, uma grande quantidade de partículas finas nas misturas levou a um aumento da reatividade dos coques produzidos. Além disso, a resistência mecânica foi mínima para as misturas grosseiras, enquanto uma mistura mais fina tendeu a produzir coques de resistência mecânica superior.

Palavras-chave: carvão, britagem, frações granulométricas, tamanho de partícula, reativos, inertes, coqueificação, escala de laboratório, reatividade ao CO₂, resistência mecânica.

ABSTRACT

Nowadays, the decreasing availability of excellent quality coals and their high prices lead cokemakers to use cheaper coals, consequently with inferior properties. At the same time, there is the need to maintain the high coke quality specifications required for the blast furnace. In this context, independent of the choice of coal to be used, the particle size control of coals and blends, created during crushing, can maintain or even improve the quality of coke to be produced. The present study had as main objective to assess how the properties of coals vary in relation to its particle size fractions after crushing, and study what effect different particle size distributions can cause on the properties of coke produced in laboratory scale. Thus, two individual coking coals and a blend were sampled, separated into particle size fractions and characterized. After the characterization of raw materials, cokes were made on a laboratory scale, from blends of different particle sizes for an individual coals. The characterizations of cokes were done by proximate analysis, texture, thermobalance CO₂ reactivity, cold strength in a CSR drum, and microstrength. The results of the characterization of raw materials showed that the comminution of coal leads to concentrations of ash, volatile matter and macerals on different size fractions, causing changes in coking properties of size fractions. The results of the characterization of the cokes showed that each coal used has a more suitable particle size distribution which will generate a good quality coke. In terms of CO₂ reactivity, a large amount of small particles in the blend led to an increase of coke reactivity. Furthermore, the mechanical strength of cokes was sharply affected by coarse particle, while a blend with high fine proportion produced a coke with high mechanical strength.

Keywords: coal crushing, size fractions, particle size range, reactivity, inerts, cokemaking, laboratory scale, CO₂ reactivity, mechanical strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas de produção de aço, matérias-primas ferrosas e produtos.	22
Figura 2 – Zonas do alto-forno.	25
Figura 3 – Zonas observadas no interior de um forno de coqueificação. (1) região onde já existe a presença do coque/semicoque, (2) zona plástica em deslocamento ao centro da carga e (3) carvão.	39
Figura 4 – (A) Mecanismos de degradação do coque nas diferentes regiões do alto-forno e (B) as mudanças observadas em suas zonas características pelo uso de coques de diferentes qualidades.	47
Figura 5 – Texturas características observadas em coques metalúrgicos através da técnica de microscopia de luz polarizada em óleo (50x). (A) Isotrópico, (B) Incipiente, (C) Circular, (D) Lenticular e (E) Bandas.	57
Figura 6 – Diagrama em duas dimensões ilustrando a disposição das partículas de carvão, consideradas como esferas, com diferentes tamanhos.	60
Figura 7 – Efeito da umidade sobre a densidade de carga para diferentes tamanhos de carvão (1) 0-35 mm, (2) 0-20 mm, (3) 0-10 mm e (4) 0-3 mm.	61
Figura 8 – Dilatação do carvão e subsequente coesão dos grãos e formação de poros para diferentes níveis de dilatação.	65
Figura 9 – Fluxograma das principais atividades realizadas trabalho.	67
Figura 10 – Padrões para determinação do índice de inchamento livre, segundo ASTM – D720.	73
Figura 11 – Desenho esquemático do plastômetro Gieseler.	74
Figura 12 – Esquema da retorta e forno utilizados para os ensaios de coqueificação em laboratório.	78
Figura 13 – Esquema da termobalança Netzsch 409 PC. (1) Saída de gases, (2) Entrada do gás de purga, (3) Entrada do gás protetor para a balança, (4) Sistema de Vácuo.	80
Figura 14 – Esquema dos tubos e montagem do equipamento utilizado para os ensaios de microresistência.	83
Figura 15 – Esquema do tambor utilizado para os ensaios de resistência a frio.	84
Figura 16 – Distribuição granulométrica (% Passante acumulado) e diagrama de Rosin-Rammler para os carvões AC e AR. RR = parâmetros das regressões no diagrama de Rosin-Rammler; R = coeficiente de correlação; n = índice de uniformidade de tamanhos; TME = tamanho médio estatístico de Rosin-Rammler.	86

Figura 17 – Distribuição granulométrica (% Passante acumulado) e diagrama de Rosin-Rammler para os carvões BC e BR.....	87
Figura 18 – Distribuição granulométrica (% Passante acumulado) e diagrama de Rosin-Rammler para os carvões MC e MR.....	87
Figura 19 – Variação dos teores de cinzas (% bs) de acordo com as faixas granulométricas dos carvões AC, BC e MC.	91
Figura 20 – Variação dos teores de matéria volátil (%bsic) de acordo com as faixas granulométricas dos carvões.....	92
Figura 21 – Relação entre a matéria volátil (bsic) e os teores de liptinita (% vol-imm) para o carvão AC e suas frações granulométricas.	99
Figura 22 – Reflectogramas do carvão AC e suas faixas granulométricas.	101
Figura 23 – Reflectograma do carvão BC e suas faixas granulométricas.	102
Figura 24 – Reflectograma da mistura MC e suas faixas granulométricas.	103
Figura 25 – Relação entre máxima fluidez e volume de liptinita para AC e suas frações, com exceção de AI4.....	106
Figura 26 – Relação entre a máxima fluidez (ddpm) e o teor de vitrinita (% - Vol imm) para as frações granulométricas do carvão BC.....	108
Figura 27 – Temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e solidificação obtidas através de plastometria Gieseler para as frações granulométricas de AC, BC e MC.....	109
Figura 28 – Resultados de índice de inchamento livre (FSI) encontrados para as frações granulométricas de AC, BC e MC.....	110
Figura 29 – Relação entre o índice de inchamento livre (FSI) e a máxima fluidez (ddpm) para as frações granulométricas do carvão AC.	111
Figura 30 - Relação entre o índice de inchamento (FSI) com (a) quantidade de inertes (% Vol) e (b) Máxima Fluidez para as frações granulométricas de BC.	112
Figura 31 – Correlação entre o teor de cinzas das misturas e coques produzidos.....	114
Figura 32 - Perdas de massa apresentadas durante o ensaio de reatividade ao CO2 em termobalança para os coques AC, BC e MC.	115
Figura 33 – Curvas de conversão dos coques produzidos a partir do carvão BC e suas frações granulométricas.....	116
Figura 34 – Correlação entre as conversões experimentais e calculadas para todos os coques produzidos.....	122

Figura 35 – Correlação entre as conversões dos coques produzidos a partir de AC (a, b), BC (c, d) e MC (e, f) e o percentual de partículas inferiores a 0,25 mm (a, c, e) e 0,15 mm (b, d, f).....	123
Figura 36 – Aspecto visual observado para os coques C-BI1 (A, B) e C-BI3 (C, D).	127
Figura 37 – Correlação entre o índice de resistência a frio (IRF) dos coques e a fluidez (ddpm) das frações granulométricas de AC.	128
Figura 38 – Relação entre o percentual de reativos das frações granulométricas dos carvões AC, BC e MC em relação ao IRF (%) dos coques produzidos.	128
Figura 39 – Correlação entre a fluidez (ddpm) das misturas granulométricas de AC e da resistência mecânica dos coques a partir dessas produzidos.	131
Figura 40 – Correlação entre TME (mm) das misturas granulométricas de AC, BC e MC e do IRF (%) dos coques produzidos.....	132
Figura 41 – Relação entre o TME (mm) das misturas granulométricas dos carvões AC, BC e MC em relação a razão IRF/X20 calculada para os coques produzidos.	133
Figura 42 – Correlação entre os resultados de índice de resistência a frio (IRF) e microresistência (IMR) obtidos para os coques produzidos a partir de AC, BC, MC e suas misturas.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de carvões segundo o seu grau de dureza.	36
Tabela 2 – Funções, mecanismos de degradação e requisitos para o coque para as diferentes regiões do alto-forno. As regiões de 1 a 6 são as apresentadas na Figura 4.	48
Tabela 3 – Resumo das principais características de alguns testes usados para determinação da reatividade ao CO ₂ do coque.	52
Tabela 4 – Índices de resistência em tambor observados para as normas MICUM, IRSID e JIS.	54
Tabela 5 – Classificação dos componentes da textura de coque. (Adaptada de ASTM D – 5061)	56
Tabela 6 – Série de peneiras utilizadas (malha quadrada) para a determinação da distribuição granulométrica dos carvões A, B e M.	70
Tabela 7 – Composição das misturas granulométricas utilizadas para os carvões A, B e M.	75
Tabela 8 – Distribuição granulométrica obtida da britagem da fração -16+2,83 mm dos carvões A, B e M.	77
Tabela 9 – Sistema de classificação dos diferentes componentes da textura óptica de coques.	81
Tabela 10 - Constantes anisotrópicas atribuídas para cada uma das diferentes formas de carbono encontradas no coque.	82
Tabela 11 – Índices de moabilidade (HGI) determinados para os carvões A, B e M.	88
Tabela 12 – Distribuição granulométrica obtida para os cortes granulométricos obtidos de A, B e M.	89
Tabela 13 – Resultados da análise imediata para os carvões (AC, BC e MC) e faixas granulométricas, e teores de enxofre e matéria volátil em base seca e isenta de matéria mineral para os carvões de consumo.	90
Tabela 14 – Resultados da análise imediata experimental e calculada para os carvões AC, BC e MC.	93
Tabela 15 – Composição química das cinzas e índice de basicidade (IB) para os carvões AC, BC e MC.	94
Tabela 16 – Análise maceral realizada para os carvões como consumo e suas faixas granulométricas, com exceção do corte granulométrico -0,15 mm.	95

Tabela 17 – Reflectância média randômica obtida para as amostras AC, BC, MC e suas frações granulométricas, com exceção do corte -0,15 mm.	100
Tabela 18 – Parâmetros de análise de reflectância por populações, realizadas para MC e suas frações.....	103
Tabela 19 – Características plásticas e aglutinantes obtidas para os carvões de consumo e suas frações.....	105
Tabela 20 – Análise imediata dos coques produzidos de misturas granulométricas a partir de carvões individuais.	113
Tabela 21 – Resultados de conversão, nos tempos de 10, 20 e 30 minutos, obtidos para os coques produzidos a partir das misturas granulométricas de cada carvão individual.....	117
Tabela 22 – Composição das texturas dos coques C-AI1, C-AI4, C-BI1 e C-BI4.....	124
Tabela 23 – Índices de resistência a frio (IRF) obtidos para os coques produzidos.....	126
Tabela 24 – Índices de microresistência (IMR) obtidos para os coques produzidos.....	135

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Carvão Alto Volátil A

AC – Carvão A, alto volátil, na granulometria de consumo, própria para coqueificação em planta industrial

AF – Alto-forno

AR – Carvão A, alto volátil, em granulometria de recebimento

ASTM – American Society for Testing and Materials

B – Carvão Alto Volátil B

B1, B2, B3 – Granulometria para testes de coqueificação em laboratório com o objetivo de analisar a influência de partículas maiores e menores que 0,5 mm

BC – Carvão B, médio volátil, na granulometria de consumo, própria para coqueificação em planta industrial

BR – Carvão B, baixo volátil, em granulometria de recebimento

bs – base seca

bsic – base seca e isenta de cinzas

bsimm – base seca e isenta de matéria mineral

BV – Carvão Baixo Volátil

AV – Carvão Alto Volátil

CBI – Composition Balance Index

CF – Carbono Fixo

CRI – Coke Reactivity Index

CSR – Coke Strength after Reaction

Cz – Teor de cinzas

d – Apertura da peneira na distribuição de Rosin-Rammler

d' – Parâmetro de partícula (tamanho médio) na distribuição de Rosin-Rammler

Ddpm – Dial division per minute

DI – Drum Index

DRX – Espectroscopia por Difração de Raios X

F1, F2 – Granulometria para testes de coqueificação em laboratório com o objetivo de analisar a influência de partículas finas (-0,15 mm)

FRX – Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

FSI – Free Swelling Index

G1, G2 - Granulometria para testes de coqueificação em laboratório com o objetivo de analisar a influência de partículas grosseiras (-16+2,83 mm)

GOST – Gosudarstvennyy Standart

HGI – Hardgroove Grindability Index

I1 – Intervalo granulométrico entre 16 e 2,83 mm

I2 – Intervalo granulométrico entre 2,83 e 0,5 mm

I3 – Intervalo granulométrico entre 0,5 e 0,15 mm

I4 – Intervalo granulométrico abaixo de 0,15 mm

IB – Índice de Basicidade

ICCP – International Committee for Coal and Organic Petrology

Imm – Isento de matéria mineral

IMR – Índice de Microresistência

IRF – Índice de Resistência a Frio

ISO – International Organization for Standardization

JIS – Japanese Industrial Standards

LASID – Laboratório de Siderurgia

Ld – Limite de decisão

M – Carvão Alto Volátil M

MC – Mistura M na granulometria de consumo própria para coqueificação em planta industrial

MR – Mistura M em granulometria de recebimento

MV – Carvão Médio Volátil ou Matéria Volátil

n – Coeficiente de dispersão de Rosin-Rammler

P1, P2 – Granulometria para testes de coqueificação em laboratório com o objetivo de analisar a influência de pre-peneiramento e britagem do material retido na malha escolhida

R – Coeficiente de correlação da regressão linear para os dados plotados nos diagramas de Rosin-Rammler

R^2 – Coeficiente de Correlação

Rr – Reflectância média randômica

RR – Rosin-Rammler

SI – Strength Index

TME – Tamanho médio estatístico

X – Conversão ao CO₂

Xc – conversão ao CO₂ calculada

Xe - Conversão ao CO₂ medida experimentalmente

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIV
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Rotas de Produção de Aço.....	22
3.2. Alto-forno a Coque	23
3.3. Carvão	25
3.3.1. Gênese e Carbonificação.....	25
3.3.2. Caracterização de Carvões para Coqueificação	28
3.4. Coqueificação	36
3.4.1. Processo de Coqueificação em Baterias Industriais	38
3.4.2. Misturas de Carvões	40
3.4.3. Preparação de Carvões para Coqueificação	41
3.5. Coque	42
3.5.1. Funções do Coque no Alto-forno	42
3.5.2. Degradação do Coque.....	45
3.5.3. Avaliação das Propriedades do Coque.....	48
3.5.4. Estrutura do Coque	55
3.6. Efeitos do Tamanho de Partícula do Carvão sobre a Qualidade do Coque.....	59
3.6.1. Densidade de Carga	59
3.6.2. Partículas Inertes	61
3.6.3. Partículas Reativas.....	63
3.6.4. Oxidação	66
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
4.1. Matérias-primas	68
4.1.1. Amostragem	68
4.1.2. Preparação de Cortes Granulométricos.....	69
4.2. Caracterização das Matérias-primas	69
4.2.1. Análise Granulométrica	70
4.2.2. Análise Imediata.....	70
4.2.3. Enxofre.....	71
4.2.4. Composição Química das Cinzas	71

4.2.5. Análise dos macerais e poder refletor da vitrinita	71
4.2.6. Índice de Inchamento Livre – FSI (<i>Free Swelling Index</i>).....	72
4.2.7. Fluidez.....	73
4.3. Ensaio de Carbonização.....	74
4.3.1. Confecção das Misturas Granulométricas.....	74
4.3.2. Teste de Carbonização em Laboratório	77
4.4. Caracterização dos Coques.....	79
4.4.1. Análise Imediata.....	79
4.4.2. Reatividade ao CO ₂	79
4.4.3. Textura	81
4.4.4. Microresistência	82
4.4.5. Resistência a Frio em Tambor de CSR.....	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1. Caracterização dos Carvões.....	85
5.1.1. Análise Granulométrica e HGI.....	85
5.1.2. Análise Imediata.....	89
5.1.3. Composição Química das Cinzas	93
5.1.4. Análise Petrográfica.....	95
5.1.5. Fluidez e Inchamento.....	105
5.2. Caracterização dos Coques Produzidos em Laboratório.....	112
5.2.1. Análise Imediata.....	112
5.2.2. Reatividade ao CO ₂ em Termobalança e Textura	114
5.2.3. Textura.....	124
5.2.4. Resistência Mecânica.....	125
6. CONCLUSÕES	138
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
9. APÊNDICE A.....	158
10. APÊNDICE B.....	163
11. APÊNDICE C.....	165

1. INTRODUÇÃO

O alto-forno é a principal tecnologia de redução empregada para a produção de aço, sendo atualmente responsável por cerca de 70% do aço bruto produzido no mundo (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013). Dentre as matérias-primas utilizadas para esse processo, o coque metalúrgico é o material mais importante e com maior impacto sobre o custo final do aço produzido. O coque executa no alto-forno as funções de: combustível – provendo energia para as reações químicas e para a fusão do ferro e escória; agente redutor – fornecendo gases para a redução dos óxidos de ferro; leito permeável – sustentando a carga do alto-forno, permitindo a passagem de gases e líquidos gerados no processo.

As características do coque produzido são influenciadas pela qualidade dos carvões utilizados, composição das misturas para coqueificação, preparação dos carvões (britagem e homogeneização), e pelas condições do processo coqueificação, usualmente mantidas a níveis estáveis (LYALYUK, 2011; LOISON et al., 1989). Independente da escolha dos carvões e misturas a serem utilizadas, as quais influenciam majoritariamente nas propriedades do coque, as coquearias ainda possuem diversas formas de alterar a qualidade do coque (granulometria, temperatura, taxa de aquecimento e densidade de carga). No entanto, essas alternativas estão geralmente de algum modo restritas aos limites operacionais dos equipamentos, como por exemplo, a largura dos fornos de coqueificação e capacidade dos equipamentos de britagem.

Atualmente a decrescente disponibilidade de carvões de excelente qualidade e seus preços elevados levam as coquearias a utilizarem carvões mais baratos e conseqüentemente com piores propriedades. Ao mesmo tempo, ocorre a necessidade de se manter as elevadas especificações de qualidade exigidas para o coque pelos altos-fornos. Uma das alternativas para se manter ou até melhorar a qualidade do coque produzido através das tendências de misturas atuais é o controle granulométrico dos carvões e misturas.

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). As partículas reativas do carvão, de modo geral, perdem suas características coqueificantes e aglutinantes se forem muito pequenas. O tamanho dos componentes do carvão que são considerados inertes ao processo de coqueificação, matéria mineral e inertita, também são importantes e afetam a resistência mecânica a frio do

coque (LOISON et al. 1989). Essas partículas não passam por um estágio plástico durante o aquecimento do carvão e durante a formação do coque, caso apresentem um tamanho muito grosseiro, podem se tornar pontos para nucleação e propagação de trincas. Em termos operacionais, a granulometria possui influência sobre a densidade de carga do carvão e produtividade das baterias de coque (STANDISH et al., 1991; KAYE e HORTON, 1975). Além disso, o uso de uma maior densidade de carga das misturas proporciona ganhos de qualidade para o coque produzido. A proporção entre a quantidade de partículas finas e grosseiras, junto ao teor de umidade do carvão, deve ser ótima, de forma a produzir uma densidade de carga adequada.

Apesar de se conhecer relativamente bem o efeito da granulometria sobre as propriedades fundamentais do carvão e seus efeitos sobre o coque, as opiniões quanto o melhor método de preparação para carvões ou misturas divergem entre os pesquisadores da área. Alguns indicam que os carvões devem ser britados finos, enquanto outros dizem que a produção de partículas finas em excesso deve ser evitada. Além disso, o modelo de britagem utilizado e suas capacidades devem ser levados em consideração. Segundo LYALYUK (2011) a relação entre o grau de cominuição do carvão e as propriedades do coque não é linear e cada tipo de carvão deve possuir uma distribuição granulométrica ideal, que é mais adequada para a produção de um coque de boa qualidade.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Seguindo o tema apresentado, esse trabalho teve como objetivo geral avaliar de que forma as propriedades de dois carvões individuais (betuminoso alto e baixo volátil), e de uma mistura de carvões de caráter médio volátil, variam em relação a suas principais frações granulométricas. E estudar qual o efeito de diferentes distribuições de tamanhos de partículas sobre as propriedades de coques produzidos em escala de laboratório.

Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, os seguintes itens podem ser citados:

- Realizar a ampla caracterização de dois carvões americanos, um alto volátil e outro baixo volátil, e de uma mistura de carvões colombianos de caráter médio volátil, para suas granulometrias completas e quatro faixas granulométricas principais;
- Relacionar os resultados de caracterização encontrados para as frações granulométricas com dados da literatura apresentando os possíveis efeitos responsáveis pelos comportamentos observados;
- Confeccionar coques individuais em laboratório a partir de diversas distribuições granulométricas e avaliar o coque produzido segundo reatividade ao CO₂ e resistência mecânica a frio;
- Relacionar os resultados de caracterização dos carvões e suas frações granulométricas com as propriedades dos coques produzidos.

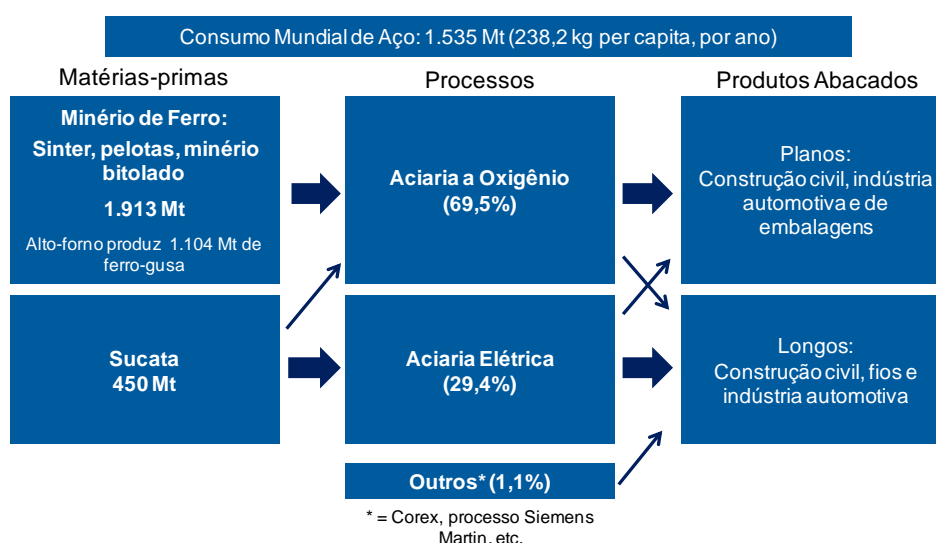
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Rotas de Produção de Aço

Duas diferentes rotas estão disponíveis para a produção de aço: a rota de alto-forno/aciaria a oxigênio (usinas integradas) e a rota de aciaria a arco elétrico (usinas semi-integradas). Essas rotas se diferenciam basicamente pelas matérias-primas utilizadas e tipos de produtos obtidos. Em termos globais, a rota de alto-forno/aciaria a oxigênio produz principalmente produtos planos enquanto a rota de aciaria a arco elétrico é voltada à produção de longos. As principais matérias-primas utilizadas pelas usinas integradas compreendem os redutores carbonosos (coque, carvão mineral e carvão vegetal) e fontes de óxidos de ferro (minério bitolado, sinter e pelotas) enquanto as usinas semi-integradas fazem uso de energia elétrica para efetuar a fusão de sucatas de aço (GEERDES et al, 2009).

Dentre as rotas apresentadas, as usinas integradas são consideradas as principais produtoras de aço, sendo responsáveis pela produção de 69,5% do aço bruto mundial (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013). A Figura 1, esquematiza as duas principais rotas para fabricação do aço, seus respectivos produtos e as matérias-primas ferrosas utilizadas.

Figura 1 – Rotas de produção de aço, matérias-primas ferrosas e produtos.



Fonte: Adaptado de GEERDES et al, 2009; WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013; BASSON, 2013.

O Brasil conta atualmente com capacidade instalada para produzir em torno de 47 milhões de toneladas de aço por ano, e um parque siderúrgico com 29 usinas, sendo 14 integradas e 15 semi-integradas. No ano de 2012, o Brasil produziu cerca de 35 Mt de aço bruto, número que colocou o país como o 9º maior produtor de aço no mundo (IAB, 2012, 2013; WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013).

Em 2011, 81,5% do aço bruto brasileiro foi produzido pela rota integrada e 18,5% pela semi-integrada, com cerca de 11% da produção de aço via rota integrada utilizando carvão vegetal em substituição ao coque e carvão mineral usuais (IAB, 2012).

O Brasil é conhecido como o maior produtor de ferro-primário utilizando altos-fornos a carvão vegetal. Os mini altos-fornos, como podem vir a ser chamados, são menores em diâmetro e altura em comparação com os altos-fornos a coque. O principal limitante para o aumento da escala dos mini altos-fornos é matéria-prima. O carvão vegetal utilizado como redutor possui baixa resistência mecânica, é muito friável e apresenta elevada reatividade (PFEIFER et al., 2012).

3.2. Alto-forno a Coque

A literatura sobre o processo de alto-forno (AF) é extensa. A seguir será apresentado um resumo com os principais aspectos e informações relevantes ao tema desse trabalho. Maiores informações podem ser obtidas em MOURÃO et al. (2007), WAKELIN (1999), GEERDES et al. (2009), RIZZO (2009).

O AF ainda é o processo mais barato para a obtenção de ferro-primário em larga escala e tem mostrado elevada flexibilidade para adaptação às exigências do mercado siderúrgico. Ele é um reator de cuba de operação contínua e baseia-se no princípio de fluxo em contracorrente. No topo do forno as matérias-primas sólidas são carregadas em camadas estratificadas. A carga sólida é composta dos seguintes materiais:

- a) *Minérios de Ferro*: Na maioria dos casos os minérios de ferro utilizados são hematíticos (Fe_2O_3). Eles podem ser utilizados na forma granulada (entre 10 – 30 mm), aglomerada a partir de finos na forma de sinter ou pelotas, e misturas desses.
- b) *Coque Metalúrgico*: o coque é o produto obtido da pirólise do carvão mineral no processo denominado de coqueificação. As principais funções do coque no alto-forno são: (i) fornecer energia para o processo, (ii) gerar gases redutores para redução dos minérios de ferro, (iii) sustentar a carga sólida do AF. Maiores

detalhes sobre as funções do coque no alto-forno e suas características serão apresentados na seção 3.5.

c) *Fundentes ou Fluxantes*: calcário (CaCO_3) e/ou dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) são adicionados a carga para que, ao combinarem-se às cinzas do coque e ganga dos minérios produzam uma escória com baixo ponto de fusão e fácil remoção do AF.

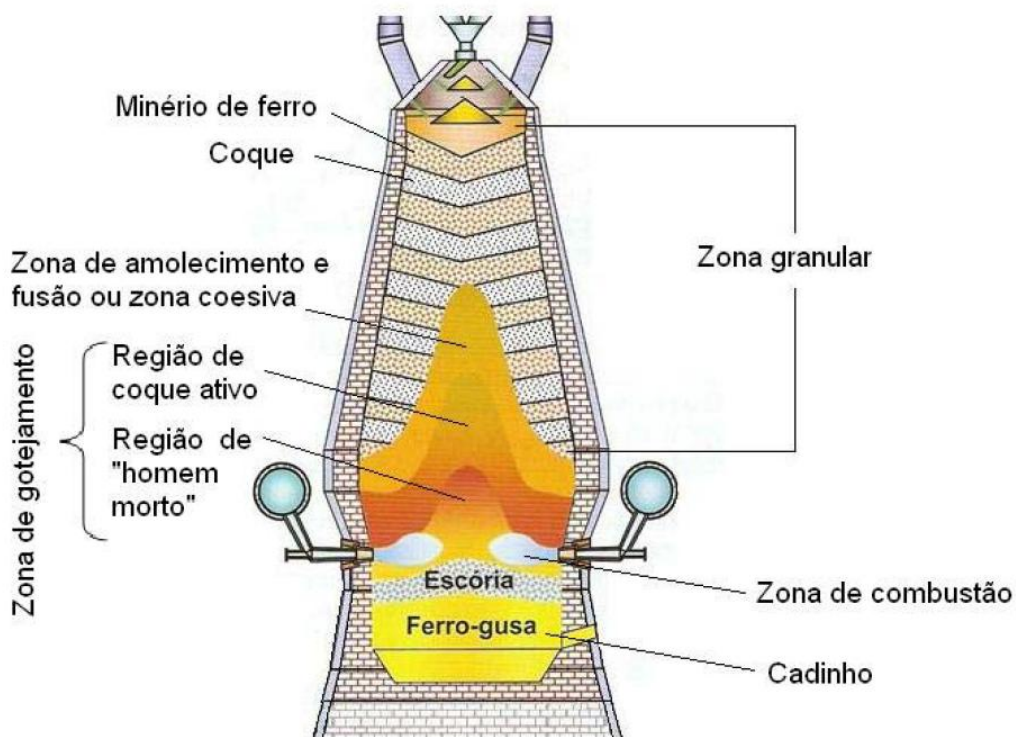
A carga sólida desce no AF por influência da gravidade, até ser reduzida, amolecer e fundir, formando ferro-gusa. Na região inferior do forno, ar quente ($1000\text{-}1300^\circ\text{C}$) é injetado através das ventaneiras. Em frente às ventaneiras, o O_2 presente no ar reage com o coque, produzindo o calor necessário ao processo e monóxido de carbono (CO). O monóxido de carbono, ascende pelo AF, permeando através da carga descendente (em contracorrente), promovendo a redução dos óxidos de ferro a ferro metálico. No cadinho, região abaixo das ventaneiras, ocorre o acúmulo de ferro-gusa líquido e escória. O ferro-gusa é principal produto do alto-forno e consiste em uma liga ferrosa contendo entre 4 e 5% de carbono, além de pequenos teores de outros elementos. Durante o vazamento, o gusa e a escória são separados por diferença de densidade. O primeiro é destinado a carros torpedo e enviado para a aciaria a oxigênio, enquanto a escória segue para ser drenada em potes de escória ou granulada para comercialização.

O ar injetado no AF muitas vezes é enriquecido em oxigênio (1-6%) e pode ser combinado com combustíveis auxiliares, e.g. carvão pulverizado, óleo combustível, alcatrão e plásticos. O uso de carvão pulverizado nas técnicas de injeção substituiu a quantidade de coque necessário pelo processo anteriormente em cerca de 30 a 40% (ISHII, 2000; CARPENTER, 2006);

O AF possui zonas internas características (Figura 2) que foram definidas em estudos de dissecação japoneses, realizados na década de 70 (NAKAMURA et al., 1977), são elas:

- Zona Granular
- Zona Coesiva ou de Amolecimento e Fusão
- Zona de Gotejamento (Região de coque ativo + Região do “homem morto”)
- Zona de Combustão (Raceway)
- Cadinho

Figura 2 – Zonas do alto-forno.



Fonte: MACHADO, 2009.

3.3. Carvão

O carvão é uma rocha sedimentar combustível composta por ao menos 50% de carbono em massa e pode ser encontrada em diferentes estados de conservação (BUSTIN et al., 1983). Ele é composto essencialmente por detritos de plantas litificados, os quais passaram por processos de transformação físicos e químicos durante várias centenas de milhões de anos (SUÁREZ-RUIZ E CRILLING, 2008). Para o processo de produção de aço, o carvão é a principal matéria-prima para a fabricação de coque metalúrgico.

3.3.1. Gênese e Carbonificação

O termo carbonificação refere-se ao processo de transformação progressivo da turfa em linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso até antracito. Esse processo pode ser dividido basicamente em dois estágios (BUSTIN et al., 1983; SUÁREZ-RUIZ E CRILLING, 2008):

➤ Estágio Bioquímico: engloba as transformações que ocorrem desde a formação da turfeira em um pântano até a obtenção de um carvão betuminoso. Consiste na degradação da matéria orgânica por bactérias aeróbicas, fungos e *actinomyces*. Com o

aumento da profundidade da turfeira as bactérias aeróbicas são substituídas por bactérias anaeróbicas e a vida microbiana diminui progressivamente, até se tornar nula. Com o aumento da compactação e progresso das transformações bioquímicas o material orgânico se torna gelificado.

➤ Estágio Geoquímico: é regido pelos processos geológicos, tais como temperatura (gradiente geotérmico), tempo de soterramento e pressão regional. Com o aumento da profundidade ocorre um aumento no teor de carbono e conseqüentemente diminuição de voláteis (H_2O , CO_2 e CH_4).

Substâncias inorgânicas, que se depositam em algum estágio da carbonificação, também podem estar associadas à matéria orgânica, entretanto, ela não participa das transformações citadas.

À medida que a turfa vai sendo soterrada, sua constituição físico-química vai se alterando. O teor de carbono progressivamente aumenta ao mesmo tempo em que os constituintes voláteis (H_2O , CO_2 e CH_4) vão diminuindo. Dessa forma a matéria orgânica vai passando pelos diversos estágios de carbonificação ou rank.

A série evolutiva da matéria orgânica pode ser dividida em cinco categorias: turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito. A turfa e o linhito são considerados sedimentos, enquanto os carvões sub-betuminoso, betuminosos e o antracito são considerados rochas.

O carvão é considerado um material extremamente complexo, heterogêneo e de difícil caracterização. Ele é considerado uma rocha, composta por substâncias orgânicas distintas, chamadas macerais, e entidades inorgânicas em menores quantidades, chamadas minerais. Cada maceral e mineral no carvão apresentam suas próprias características químicas e físicas. Os macerais são as unidades orgânicas básicas que compõem o carvão, mas esses não ocorrem de modo isolado. Eles são encontrados associados uns aos outros, em diferentes proporções e com quantidades variáveis de matéria mineral. Essas associações são conhecidas como microlitotipos e litotipos, dependendo da escala de observação (BUSTIN et al., 1983). Mais informações sobre os litotipos serão apresentadas na seção 5.1.4.

O grupo da liptinita compreende os macerais originados de partes de plantas como esporos, cutículas, casca, resinas e ceras polimerizadas e etc. Esses macerais possuem

grandes quantidades de hidrogênio e contém compostos principalmente de natureza alifática. Ao microscópio, eles são observados na cor preta, portanto sua reflectância (medida da intensidade da luz refletida por um maceral) é a menor dentre os grupos de macerais. Os macerais do grupo da liptinita também apresentam algumas características de fluorescência quando excitados com radiação de curto comprimento de onda. A maioria desses macerais desaparece durante a carbonificação, devido a transformações térmicas, e acaba sendo encontrado em quantidades importantes somente em carvões de baixo rank. Devido a seu alto conteúdo de hidrogênio, os macerais do grupo da liptinita geram grandes quantidades de líquidos e gases durante o processo de carbonização, além de serem geralmente relacionados a elevados valores de fluidez (WINANS e CRELLING, 1984; RYAN, 1997).

O grupo da inertinita compreende os macerais originados de partes de plantas que foram fortemente alteradas e degradadas sobre condições oxidantes antes de serem soterradas, ou processos redox, bioquímicos e químicos no estágio de turfa. Os macerais do grupo da Inertinita possuem alto grau de aromatização com um alto nível de ligações cruzadas. Eles apresentam respectivamente o maior e menor percentual de carbono e oxigênio dentre os grupos de macerais. Sua principal característica quando visualizado ao microscópio é sua estrutura vegetal, além da cor branca ou levemente acinzentada, o que lhe garante a maior reflectância dentre os três grupos (WINANS e CRELLING, 1984; SUÁREZ-RUIZ E CRILLING, 2008). Os macerais do grupo da inertinita são, em sua grande maioria, considerados inertes ao processo de coqueificação, ou seja, não apresentam características de amolecimento ou inchamento. Apesar disso, o uso de uma quantidade ótima de inertinita com o apropriado tamanho de grão, auxilia na formação de coques de alta resistência. O maceral semi-fusinita é uma exceção ao comportamento da maioria dos componentes desse grupo, sendo em geral considerado como 1/3 reativo (SCHAPIRO e GRAY, 1961; AMMOSOV et al., 1959).

O grupo da vitrinita compreende os macerais mais abundantes no carvão, originados principalmente da lignina e celulose. Sua estrutura química é representada por compostos aromáticos e hidroaromáticos em carvões de baixo rank, mas com o aumento do grau de carbonificação, a aromaticidade, condensação e polimerização aumentam. Sob o microscópio, os macerais do grupo da vitrinita apresentam reflectância intermediária (cinza mediano) aos grupos da liptinita e inertinita. Os macerais da vitrinita apresentam características plásticas durante o processo de coqueificação, sendo muito importante para

a formação do coque. As propriedades desses macerais se alteram com o grau de carbonificação, promovendo diferentes comportamentos para um carvão de baixo rank e um de alto rank. A medida da reflectância desse maceral é mundialmente utilizada como índice para a medição do grau de carbonificação da matéria orgânica do carvão (WINANS e CRELLING, 1984; SUÁREZ-RUIZ E CRILLING, 2008).

3.3.2. Caracterização de Carvões para Coqueificação

As propriedades químicas, físicas, plásticas (reológicas) e petrográficas dos carvões possuem influência direta sobre a qualidade do coque produzido. Dentre essas propriedades, as plásticas são de grande importância, pois elas determinam se um carvão, quando aquecido na ausência de ar, será capaz ou não de produzir coque, através dos processos mencionados na seção 3.4. Quando um carvão passa por esses estágios e produz um sólido resistente ele é classificado como um carvão coqueificável. Entretanto, se após os fenômenos plásticos um sólido resistente não é obtido, o carvão é considerado como aglutinante. Considera-se que todos os carvões coqueificáveis são aglutinantes, mas nem todos os carvões aglutinantes são coqueificáveis.

3.3.2.1. Caracterização Química do Carvão

As características químicas do coque produzido tem relação direta com a composição química dos carvões utilizados. As principais análises para a determinação das propriedades químicas do carvão são as análises imediata, elementar e composição das cinzas.

Umidade

A principal razão para a determinação da umidade do carvão, em relação à produção de coque, está ligada ao processo de coqueificação, além de servir como parâmetro para o cálculo das demais porções da análise imediata em base seca. Carvões com altos teores de umidade precisam de mais calor para a vaporização da água. Isso causa um aumento do tempo de coqueificação, diminuindo a produtividade e fazendo com que a qualidade do coque varie amplamente. (RILEY, 2007; NOMURA, 2008 E SPEIGHT, 2005) Uma umidade elevada também interfere nas etapas de transporte, britagem e carregamento do carvão nas baterias de coque.

Diversos tipos de umidade podem ser medidas no carvão, por exemplo, umidade superficial, inerente, de decomposição e como recebido. Cada uma delas possui um método apropriado e normatizado para determinação (ASTM D – 3302). Os testes mais comuns envolvem secagem em uma sala a temperatura ambiente (umidade ao ar) e a secagem térmica, utilizando temperaturas de alguns graus acima da temperatura de ebulição da água (inerente).

Cinzas

As cinzas são o resíduo formado após a combustão do carvão em condições específicas. As cinzas são formadas como o resultado de mudanças químicas que ocorrem na matéria mineral durante a combustão. A sua quantidade pode ser menor, igual ou maior que a quantidade de matéria mineral, dependendo da natureza dos minerais e das reações que ocorrem durante a queima (RILEY, 2007; SPEIGHT, 2005).

A quantidade de cinzas do carvão é um indicativo do teor de cinzas do coque, pois essa não é eliminada durante o processo de coqueificação, permanecendo no material. Alguns dos efeitos causados pela cinza do coque no alto-forno são comentados na seção 3.5.3.

Composição Química das Cinzas

A matéria mineral pode apresentar mais de 60 elementos detectáveis, que juntos formam os vários minerais encontrados no carvão. Esses minerais incluem argilas, pirita, calcita e sílica, entre outros em menor quantidade. A ASTM apresenta um conjunto de oito normas (ASTM D 3682, D 3683, D 4326, D 6349, D 6357, D 1757, D 5016, D 6316) para a determinação da composição química das cinzas, tamanha a complexidade mineralógica e dificuldade experimental desse tipo de análise.

Na coqueificação a composição das cinzas é de interesse para a formulação das misturas para coque. Algumas das impurezas inorgânicas (Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , CaO) podem catalisar a reação do coque com o CO_2 , aumentando sua reatividade e degradação, afetando sua resistência mecânica (PRICE et al., 1994). Os álcalis também podem ocasionar prejuízos ao alto-forno e coque-rate do processo, devido a sua natureza recirculante.

Sob o ponto de vista mineralógico alguns trabalhos tem mostrado que a mineralogia dos compostos e como esses estão associados a matéria carbonosa são os fatores

preponderantes para a identificação de catalise da reação do coque com o CO₂ (GRIGORE et al. 2006, 2008; ADRIOPOULOS N. 2013) .

Matéria Volátil

A perda de massa, excluindo vapor de água, resultante de quando o carvão é aquecido em condições específicas é chamada de matéria volátil. Alguns dos constituintes da matéria volátil do carvão são o hidrogênio, monóxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos, vapores de alcatrão, amônia, dióxido de carbono e água (RILEY, 2007; SPEIGHT, 2005). Em geral, a matéria volátil é determinada pela introdução de um grama de carvão em um forno a 950°C, por exatamente 7 minutos (ASTM – 3175). A saída da matéria volátil é medida através da perda de massa em relação à amostra inicial.

A matéria volátil é um dos parâmetros mais importantes para a classificação de carvões. Na coqueificação, é normal separar os carvões betuminosos de acordo com seu rendimento em matéria volátil. Essa característica pode ser utilizada para a confecção de misturas de carvões para coque, buscando-se um teor de matéria volátil médio entre 20 e 25%, entretanto, ela não deva ser utilizada sozinha, pois isso pode levar a erros grosseiros quanto à previsão da qualidade do coque (LOISON et al., 1989).

O material remanescente após a saída da umidade e voláteis é conhecido como carbono fixo. Ele pode ser utilizado como um indicador do rendimento do carvão, mais cinzas, em coque.

Análise Elementar

A análise elementar tem como objetivo a determinação dos teores de hidrogênio e carbono do carvão (encontrados a partir dos produtos gasosos da combustão completa do carvão), enxofre, nitrogênio e oxigênio por diferença (RILEY, 2007; ASTM D – 5373).

O carbono e hidrogênio são considerados por alguns pesquisadores os constituintes mais importantes do carvão. Praticamente todo o carbono e hidrogênio presentes no carvão ocorrem de forma combinada, formando compostos orgânicos complexos, que compõem o carvão (RILEY, 2007).

Outro elemento muito importante é o enxofre. Ele pode estar presente no carvão em três formas diferentes: (1) orgânico; (2) pirítico e (3) sulfático. O principal uso das diferentes formas de enxofre do carvão está ligado aos processos de lavagem e

beneficiamento do carvão. O enxofre pirítico pode ser removido através de processos gravimétricos, enquanto o orgânico não. Durante a coqueificação, parte do enxofre do carvão é removida durante o processo. A medida do enxofre total (orgânico, pirítico e sulfático) do carvão permite a previsão da quantidade de enxofre que irá estar presente no coque (RILEY, 2007; SPEIGHT, 2005, 2013). Altos índices de enxofre no coque são prejudiciais ao alto-forno, como será comentado na seção 3.5.3.

3.3.2.2. Caracterização Petrográfica

A caracterização petrográfica de carvões consiste basicamente na realização de duas análises em microscópio óptico, análise de macerais e análise da reflectância da vitrinita. A seguir ambas serão abordadas, buscando apresentar os aspectos gerais de cada análise.

Análise de Macerais

Como dito anteriormente (seção 3.3.1), o carvão é um material muito heterogêneo e quando observado em microscópio pode ser dividido em três grupos principais. Esses são conhecidos como o grupo da vitrinita, liptinita e inertinita. Esses grupos englobam uma variedade de macerais e sub-macerais, de acordo com suas reflectâncias, grau de destruição/preservação, presença de estrutura celular, gelificação e aspecto morfológico. Os três grupos de macerais distinguem-se em ambas, composição química e propriedades ópticas, as quais foram comentadas na seção 3.3.1.

A análise de macerais consta basicamente em realizar a contagem dos tipos de macerais presentes no carvão. Para isso, uma amostra é moída e misturada a uma resina, formando um botão. O botão produzido é lixado e polido, produzindo uma superfície plana e adequada para visualização no microscópio. A técnica utilizada é a microscopia óptica de luz branca refletida e imersa em óleo. No decorrer da análise, os macerais são identificados por sua aparência característica (cor e forma) e cada observação é registrada.

A relação entre os macerais reativos (vitrinita, liptinita e 1/3 da semi-fusinita) e inertes (inertinita + 2/3 da semi-fusinita) de um carvão é um importante parâmetro na coqueificação, pois os componentes reativos agem como material ligante para aglutinar as partículas inertes. O resultado da análise maceral é muito utilizado como um meio para confecção de misturas de carvões para coqueificação.

Análise da Reflectância da Vitrinita – Rank

O conceito de rank está ligado ao grau de transformação do carvão em relação a sua fonte original (plantas deterioradas) e é, portanto, uma medida da idade do carvão. À medida que o processo de transformação ocorre, o poder calorífico e o carbono fixo do carvão aumentam e a quantidade de matéria volátil diminui (LOISON et al., 1989).

Diversos parâmetros podem ser utilizados para acompanhar a idade do carvão (carbono, poder calorífico, matéria volátil, análise elementar, etc), mas o melhor dentre todos é a medida da reflectância da vitrinita, pois essa apresenta uma relação quase linear em relação ao rank do carvão. A vitrinita é o maceral escolhido para medida, pois esse é o maceral mais abundante nos carvões (LOISON et al., 1989; RILEY, 2007).

Da mesma forma que para a análise de macerais, a reflectância da vitrinita é realizada para um botão de carvão polido. A medida da reflectância varia de acordo com o ângulo do plano de polimento de cada partícula, e por isso utiliza-se a reflectância média, medida em vários pontos. Para carvões individuais e misturas de carvões usualmente são utilizados 100 e 500 pontos de medição. Os resultados são expressos como um valor de reflectância média e um histograma, onde o número de picos indica a pureza do carvão. Um grande número de picos ou um histograma muito largo ou assimétrico indicam uma mistura de carvões (LOISON et al., 1989).

Junto à análise maceral, o rank auxilia na confecção de misturas e previsão da qualidade do coque. O poder refletor é também utilizado em sistemas de classificação de carvão.

3.3.2.3. Classificação de Carvões

A grande variedade de carvões conhecidos no mundo faz com que, para propósitos de mercado, utilização e propriedades, eles devam ser identificados de acordo com alguma escala sistemática ou rank. Muitos países produtores de carvão apresentam suas próprias classificações, embora em nível internacional exista a classificação da ISO. A maioria das classificações é baseada em análises indicadoras de rank (matéria volátil, carbono fixo, poder calorífico, reflectância) e propriedades aglutinantes dos carvões. Os carvões oriundos de um determinado país, em geral, se adaptam com maior precisão à classificação local. Comercialmente, a classificação americana (ASTM D – 388) tem grande penetração internacional, e é muito utilizada.

3.3.2.4. Caracterização Reológica

A maioria dos carvões betuminosos apresenta algum tipo de característica aglomerante. Isso significa que, quando aquecidos a temperaturas superiores a 300°C, eles podem, desde amolecer até se tornarem altamente fluídos (RILEY, 2007). A seguir serão apresentados alguns dos ensaios capazes de medir essas propriedades.

Índice de Inchamento Livre

O índice de inchamento livre ou FSI (*Free Swelling Index*) é a medida do aumento de volume apresentado pelo carvão quando esse é submetido a uma alta taxa de aquecimento. O aumento de volume pode ser associado às características plásticas do carvão. Carvões que não apresentam plasticidade quando aquecidos, não irão apresentar inchamento.

O teste consiste basicamente em submeter uma amostra de carvão a uma alta taxa de aquecimento. Se o carvão possuir propriedades aglutinantes, ele irá inchar e formar um botão, que será comparado com padrões e um índice lhe será atribuído. Detalhes sobre a realização dessa análise serão dados na seção 4.2.6. Os gases formados pela decomposição térmica do carvão enquanto esse está em condições plásticas ou semiplásticas são responsáveis pelo inchamento. O grau de inchamento depende das seguintes características do carvão: fluidez, espessura das paredes das bolhas de gás formadas e da tensão superficial entre as partículas sólidas e fluidas do carvão (RILEY, 2007).

O FSI para carvões betuminosos geralmente cresce junto ao aumento do rank do carvão, no entanto para um mesmo rank, o FSI pode variar consideravelmente. Usualmente, carvões baixo voláteis (14-22% de matéria volátil) apresentam altos índices de inchamento livre, seguidos por carvões médio voláteis (22-31% de matéria volátil) e por fim, alto voláteis (>31% de matéria volátil) com os menores FSI. Para que um carvão seja caracterizado com boas propriedades aglutinantes, ele deve apresentar um índice de inchamento livre maior ou igual a 4 (SPEIGHT, 2013).

Fluidez – Plastômetro Gieseler

Uma das principais propriedades para a avaliação de um carvão e confecção de misturas para coqueificação é a fluidez. O plastômetro de *Gieseler* é um dos equipamentos mais utilizados para a determinação dessa propriedade.

A técnica consiste em aquecer uma amostra de carvão entre 300 e 550°C (intervalo plástico) enquanto um torque constante é aplicado à amostra. O aquecimento é realizado a uma taxa de 3°C/min, de forma a reproduzir o processo de coqueificação. Durante o aumento de temperatura o carvão irá amolecer, atingir um ponto de fluidez máxima e a partir daí a fluidez irá diminuir até o carvão ressolidificar. A fluidez é medida a partir da velocidade de rotação de uma haste, que fica no interior da amostra de carvão. Maiores detalhes sobre a técnica serão fornecidos na seção 4.2.7.

Os resultados obtidos após um ensaio de fluidez são:

- Temperatura de amolecimento: usualmente a temperatura onde o movimento da haste atinge 1 ddpm;
- Temperatura de máxima fluidez: temperatura onde a rotação da haste atinge um valor máximo;
- Temperatura de solidificação: temperatura onde a haste para de girar;
- Máxima fluidez: velocidade de rotação máxima obtida em ddpm;
- Range plástico: intervalo de temperatura onde o carvão se encontra no estágio plástico. É determinado como a diferença entre a temperatura de solidificação e a temperatura de amolecimento.

Os parâmetros de máxima fluidez e range plástico são algumas das propriedades mais importantes para avaliação das propriedades coqueificantes dos carvões. Assim, as propriedades plásticas são úteis para a previsão de misturas de carvões para a produção de coque. Por exemplo, ao se desejar utilizar um carvão de baixa fluidez máxima para fabricação de coque, pode ser necessário misturá-lo com outro carvão de alta fluidez, para produzir uma mistura com fluidez adequada para a produção de coque de boa qualidade. Usualmente, para carvões betuminosos, a fluidez diminui com o aumento do rank.

Dilatometria

Outro teste para a determinação das propriedades de inchamento de carvões betuminosos é o Dilatômetro. Esse ensaio consiste em confeccionar um lápis de carvão e medir as variações na altura desse lápis quando ele é submetido a um ciclo térmico. A massa do lápis é registrada (carvão mais água) e um pistão é colocado sobre ele para medição da temperatura e variação de altura. A retorta utilizada é aquecida de 315 a 520°C a uma taxa de 3°C/min. A contração é observada devido ao amolecimento das partículas de

carvão, as quais se aglomeram e são comprimidas sobre o peso do pistão. A liberação de matéria volátil compensa esse efeito e causa um aumento de volume em comparação ao volume do lápis no início do teste. A amplitude da contração e da dilatação, junto às temperaturas características onde esses efeitos ocorrem, caracterizam os carvões e facilitam a comparação entre eles (LOISON et al., 1989; RILEY, 2007).

Os resultados obtidos após um ensaio dilatometria são:

- Temperatura de amolecimento (T1): temperatura onde o lápis de carvão contrai 1% a partir da altura inicial registrada, expressa em graus célsius;
- Temperatura de máxima contração (T2): temperatura onde o lápis começa a amolecer. Para carvões que exibem somente contração;
- Temperatura máxima de dilatação (T3): temperatura onde o lápis atinge sua máxima altura durante o inchamento;
- Contração: altura mínima do lápis registrada, expressa em percentagem, com base em uma altura de lápis de carvão inicial de 60 mm;
- Dilatação: altura máxima do lápis registrada, expressa em percentagem, baseada numa altura lápis de carvão inicial de 60 mm;
- Inchamento: variação de altura do lápis, expressa em percentagem, entre a contração máxima e a dilatação máxima.

As informações obtidas para o ensaio de dilatometria são uteis do mesmo modo que o ensaio de fluidez.

3.3.2.5. Caracterização Física

Índice de Moabilidade

O índice de moabilidade mede a facilidade com que um determinado carvão pode ser pulverizado/moído/britado em relação a um carvão escolhido como padrão. Esse índice é utilizado para predizer a capacidade, desempenho e necessidades energéticas dos britadores, assim como para determinar a granulometria de saída do produto da britagem (LOISON et al. 1989).

O teste mais difundido para a determinação desse índice é conhecido como *Hardgrove Grindability Index* (HGI). Esse teste utiliza um moinho de bolas-e-anel com velocidade e pressão controlados, para a moagem de uma amostra de carvão. Após a

moagem, o índice de moabilidade é calculado como o percentual de material passante em uma peneira de 200 mesh (74 μm). Altos valores de HGI caracterizam carvões fáceis de serem moídos, e vice-versa. De modo geral, dentro da faixa de rank dos carvões betuminosos, o HGI aumenta junto ao aumento do rank dos carvões (RILEY, 2007; SPEIGHT, 2013). A Tabela 1 apresenta uma classificação para o grau de dureza dos carvões a partir da determinação dos valores de HGI.

Tabela 1 – Classificação de carvões segundo o seu grau de dureza.

HGI	Grau de Friabilidade
< 37	Muito Duro
38 – 57	Duro
58 – 77	Médio
78 – 98	Macio
99 – 118	Muito Macio

Fonte: Retirado de CHAVES (2002)

3.4. Coqueificação

O processo de coqueificação consiste basicamente no aquecimento, até aproximadamente 1100°C, em ausência de ar, de carvões com características coqueificáveis. O aquecimento leva a decomposição térmica do carvão, resultando na obtenção de produtos voláteis e um resíduo sólido carbonoso que é chamado de coque (LOISON et al., 1989). A seguir serão descritas separadamente as principais etapas que ocorrem com o carvão durante o processo de coqueificação. Para maiores informações consultar LOISON et al. (1989) e VAN KREVELEN (1984).

Desgaseificação

A desgaseificação do carvão junto ao aumento da temperatura ocorre durante todo o processo de coqueificação e possui um papel fundamental na formação do coque. Esse processo pode ser dividido em duas partes principais: (1) desvolatilização primária: que ocorre durante o estágio plástico dos carvões, no intervalo de temperaturas entre 350 e 500°C e (2) desvolatilização secundária: que ocorre a partir do final do estágio plástico (500°C) até o final do processo de coqueificação.

Nas temperaturas entre 100 e 350°C, além da eliminação da água presente no carvão, ocorre a dessorção de gases oclusos na estrutura do carvão, principalmente metano

e dióxido de carbono. Entretanto esses gases são praticamente negligenciáveis se comparados com a evolução que ocorre a partir de 350°C.

A partir de 350°C inicia-se a decomposição térmica do carvão, com a liberação em grande quantidade de hidrocarbonetos formadores de alcatrão, principal produto obtido na desgaseificação primária. Na temperatura de 500°C praticamente todos os produtos condensáveis (alcatrão) já foram obtidos, e esses apresentam composição elementar muito próxima do carvão original. 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. De 350 a 500°C são liberados outros hidrocarbonetos, CO₂, CO e H₂, derivados dos diversos grupos que compõem o material carbonoso.

Amolecimento

O efeito de amolecimento no carvão pode ser observado a partir das temperaturas de aproximadamente 350°C. Esse efeito pode ser explicado com a superposição de quatro fenômenos elementares, os quais ocorrem geralmente entre 350 e 500°C. São eles:

- 1) Amolecimento físico
- 2) Formação de alcatrões líquidos devido a reações de craqueamento
- 3) Volatilização de parte dos alcatrões líquidos formados
- 4) Solvólise (substituição nucleofílica) do carvão pela fração de alcatrão não volatilizada

A desgaseificação do carvão junto ao amolecimento inicia a formação de poros na massa plástica.

Inchamento

Junto ao amolecimento do carvão, a evolução dos gases produzidos pela pirólise promove um inchamento do carvão. As bolhas de gás formadas durante a zona plástica promovem um aumento da pressão interna das partículas de carvão. Devido à baixa permeabilidade da massa plástica de carvão, a pressão induz a um aumento de volume, causando inchamento. No decorrer desse processo, a pressão dos gases se altera junto à viscosidade da zona plástica, formando poros. O inchamento, junto ao amolecimento, promove o contato entre as partículas de carvão fazendo com que elas grudem umas nas outras, formando uma massa relativamente homogênea.

Ressolidificação

A temperatura do processo muda constantemente com uma taxa de aquecimento entre 2 e 5°C/min. 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 aumenta. Na temperatura de solidificação (~500°C), a decomposição térmica do carvão e produtos formados leva a ressolidificação da massa plástica, que a partir desse momento passa a ser chamada semicoque.

No início da zona plástica o carvão é considerado perfeitamente isotrópico e, durante o progresso, anisotropia se forma e coalesce até que a isotropia inicial desapareça. Quando a massa plástica é ressolidificada, as estruturas anisotrópicas são fixadas em tamanho e forma. Com a continuação do processo até 1100°C, a anisotropia e o poder refletor se intensificam e por final há um aumento do grau de ordenação, que é acompanhado por um aumento na densidade do coque.

Contração

Após a ressolidificação, com o aumento de temperatura, ocorre um aumento do grau de ordenação, liberando H₂, o que gera reações de condensação, implicando aumento de peso molecular dos grupos aromáticos, através da formação de ligações carbono-carbono. Para temperaturas acima de 700°C iniciam-se reações de craqueamento, ou seja, quebra das ligações C-C pelo H₂, tornando as estruturas mais estáveis e aumentando a resistência do coque. A partir de 900°C ocorre nova eliminação de H₂, com conseqüente grafitização e diminuição de microporosidade da estrutura. Nessa região o semicoque passa para coque atingindo sua máxima resistência mecânica.

3.4.1. Processo de Coqueificação em Baterias Industriais

Nessa seção será tratado apenas o modelo de coqueiras convencionais (recovery), não sendo abordadas as do tipo non/heat-recovery. Informações básicas sobre as coqueiras non-recovery podem ser encontradas em WAKELIN (1999).

As baterias de coque são constituídas de fornos verticais (30 - 70) intercalados por paredes de aquecimento e câmaras de combustão. As paredes são construídas em tijolos refratários de sílica e são responsáveis pela transferência do calor produzido nas câmaras de combustão para os fornos de coqueificação. O calor necessário para o processo é

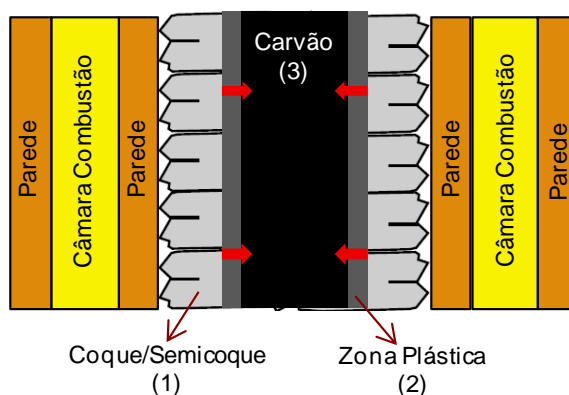
produzido através da queima de gases nas câmaras de combustão. Os gases combustíveis utilizados podem ser o gás de coqueria, gás de alto-forno ou uma mistura de ambos.

Os fornos de coqueificação são estreitos, com largura entre 0,35 a 0,6 m, comprimento de 12 a 17 m e altura de 3 a 8 m. A partir dessa geometria considera-se que a transferência de calor é perpendicular as paredes de aquecimento e vai em direção ao centro dos fornos de coqueificação (ZYMLA, 2013).

O carvão é normalmente utilizado em uma granulometria 80% menor que 3 mm e carregado por gravidade, proporcionando uma densidade de carga entre 750 e 800 kg/m³. Após o carregamento do carvão no forno, inicia-se o aquecimento da carga devido calor transmitido pelas paredes (3°C/min). Devido às características de transferência de calor do processo, há o aparecimento de duas zonas plásticas (de aproximadamente 10 mm de espessura) paralelas que se deslocam das paredes para o centro da carga de carvão.

A Figura 3 apresenta um esquema de um forno de coqueificação, onde das paredes para o centro temos: (1) o semicoque ou coque já formado, (2) a zona plástica se movendo para o centro da carga e (3) a carga de carvão que ainda não sofreu transformações plásticas. As etapas fundamentais da coqueificação (amolecimento, inchamento e ressolidificação), comentadas na seção anterior, ocorrem na zona plástica até o momento em que as duas se encontrem no centro da carga de carvão e reste somente coque no forno de coqueificação (LOISON et al., 1989).

Figura 3 – Zonas observadas no interior de um forno de coqueificação. (1) região onde já existe a presença do coque/semicoque, (2) zona plástica em deslocamento ao centro da carga e (3) carvão.



Fonte: OLIVEIRA (2008).

Após a carga ter atingido sua temperatura final (cerca de 1100°C), o coque é mantido nessa temperatura por mais 1 ou 2 horas. Esse tempo é chamado de

supercoqueificação, e confere uma melhoria à resistência mecânica do coque. Para baterias de coqueificação convencionais, o tempo total de coqueificação varia entre 18 e 20 horas (ZYMLA, 2013). Após o desenformamento, o coque é levado para extinção. O coque pode ser apagado a úmido, pelo uso de sprays d'água, ou a seco, onde o coque é resfriado em um fluxo gasoso de nitrogênio. Esse último apresenta vantagens por aumentar o rendimento térmico do coque e melhorar suas propriedades mecânicas (LOISON et al., 1989).

A temperatura de coqueificação, taxa de aquecimento, densidade de carga, tempo de supercoqueificação são os principais parâmetros operacionais das coquearias. A taxa de aquecimento e densidade de carga tem influência sobre o comportamento plástico dos carvões, afetando diretamente a qualidade do coque. A temperatura de coqueificação e tempo de supercoqueificação regem o nível de grafitização/organização do carbono do coque, influenciando sua resistência mecânica.

3.4.2. Misturas de Carvões

Devido ao alto custo dos carvões atendam as exigências para fabricação do coque, é usual se utilizar uma mistura de vários tipos de carvões, cujo somatório de suas propriedades possibilite produzir um coque de boa qualidade e baixo custo. A crescente escassez de excelentes carvões coqueificáveis, junto à atratividade econômica de carvões com pouca ou nenhuma característica plástica, além da conveniência estratégica da utilização de várias fontes, obrigou os produtores de coque a uma maior diversificação das misturas (LOISON et al, 1989).

Os carvões utilizados são normalmente divididos em três classes principais:

- Carvão baixo volátil (BV): apresenta matéria volátil em base seca e isenta de cinzas (MV_{bsic}) entre 14 e 22%. Esses carvões são responsáveis por aumentar a pressão dentro das câmaras de coqueificação, podendo causar danos às baterias de coque ou até mesmo destruí-las. Entretanto, esses carvões proporcionam um aumento da resistência mecânica do coque, podendo ser utilizados até em torno de 25%.
- Carvão médio volátil (MV): apresenta MV_{bsic} entre 22 e 31%. São os carvões mais utilizados nas misturas, pois geralmente apresentam 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 diferentes carvões da mistura.

- Carvão alto volátil (AV): apresenta MV_{bsic} entre 31 e 40%. São carvões de baixo rank (reflectância entre 0,7 e 1,1%), usualmente apresentando fluidez elevada. Podem aumentar a porosidade do coque, diminuindo sua resistência mecânica.
- Aditivos: além dos carvões coqueificáveis BV, MV e AV, outros materiais carbonosos podem ser adicionados às misturas. Aditivos considerados reativos (alcatrão, óleo, piche, etc), aumentando a fluidez de misturas deficientes em propriedades plásticas. Outros materiais, considerados inertes (antracito, coque de petróleo, moinha de coque) atuam como elementos antifissurantes, diminuindo a contração média do semicoque, e conseqüentemente a formação de fissuras. A diminuição da fissuração acarreta um aumento do tamanho e resistência do coque. Inertes devem ser utilizados como finos em misturas, afim de não causarem problemas de trincas e aglutinação das partículas.

Para que a qualidade do coque seja mantida constante, principalmente com a utilização de vários carvões, os processos de britagem e homogeneização devem ser bem controlados. Devido ao grande número de carvões presentes nas misturas (normalmente 8 ou mais), usualmente utilizam-se modelos matemáticos de previsão de qualidade. Esses modelos baseiam-se nas propriedades dos carvões e através de relações, usualmente lineares, buscam prever a qualidade do coque produzido. As propriedades dos carvões usualmente utilizadas para os modelos de previsão são: poder refletor, composição maceral, matéria volátil, cinzas, composição química das cinzas, enxofre, dilatação, máxima fluidez e FSI. Uma segunda opção é realizar ensaios de coqueificação, para carvões individuais, em escala piloto e utilizar os parâmetros de qualidade de cada coque para prever a qualidade de uma mistura (COSTA, 2012).

3.4.3. Preparação de Carvões para Coqueificação

Usualmente, o processo de preparação de carvões para coqueificação, consiste no uso de britadores de martelo, com o objetivo de se obter uma distribuição granulométrica entre 80 e 90% ≤ 3 mm, para a mistura de carvões. Segundo LOISON et al. (1989), dois tipos básicos de britagem podem ser observados na indústria.

A britagem simples é basicamente a passagem de um determinado carvão/grupo de carvões/mistura por um britador ou um número de britadores em série. Essa técnica pode ser utilizada para um carvão individualmente, para grupos de carvões com propriedades

semelhantes ou para misturas de carvões. Ao se britar carvões individualmente, pode-se realizar um controle de granulometria buscando uma distribuição de tamanhos ideal de acordo com as propriedades de cada carvão. A britagem de um grupo ou misturas de carvões auxilia na homogeneização entre os diversos componentes, o que se torna mais evidente com o aumento do número desses. Depois de efetuada a britagem de carvões na forma individual ou em grupos, esses são ensilados. Para a composição das misturas, os carvões são dosados a partir de seus silos e passam por um processo de homogeneização para após serem utilizados para a fabricação de coque.

A britagem sistemática (também conhecida como seletiva ou petrográfica), consiste basicamente em passar o carvão/mistura previamente em uma peneira, britando o material retido. O carvão é recirculado (circuito fechado) pelas peneiras e britadores, até que todo o carvão transpasse uma a malha desejada. Esse processo efetua uma britagem moderada, onde o peneiramento pode ser utilizado para dividir o carvão em diversas frações com diferentes propriedades. Os cortes são usualmente separados de acordo com o HGI, resultando em diferentes propriedades coqueificantes. Cada corte é submetido ao tratamento mais apropriado, onde até mesmo o descarte de alguma fração pode ser considerado. Esse tipo de britagem pode ser realizado tanto para carvões individuais, quanto para misturas. Ao se utilizar esse processo, um bom controle e acompanhamento do processo são necessários, pois os carvões, usualmente úmidos (8% ou mais) podem gerar dificuldade, especialmente nas etapas de peneiramento.

3.5. Coque

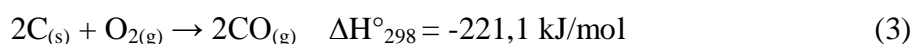
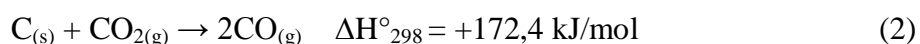
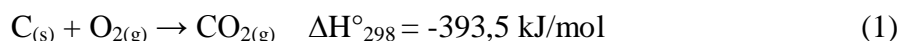
O coque é um combustível rico em carbono, poroso, infusível e de elevada resistência mecânica. Ele é considerado a matéria-prima mais importante e onerosa para o processo e suas propriedades influenciam diretamente o consumo de combustíveis, eficiência do processo e a qualidade do ferro-gusa produzido (HILDING et al., 2005).

3.5.1. Funções do Coque no Alto-forno

A literatura sobre as funções do coque no de alto-forno (AF) é extensa. A seguir será apresentado um resumo com as principais informações relevantes. Maiores detalhes podem ser obtidos em WAKELIN (1999), GEERDES et al. (2009) e YOSHIKI (2012).

a) Coque como combustível:

No alto-forno, o coque fornece calor para o aquecimento da carga metálica, reações químicas endotérmicas (redução do minério de ferro) e fusão do metal e escória formados. O coque chega à região das ventaneiras em torno de 1500°C e encontra o ar injetado em condições de alta turbulência. Inicialmente, a 10 cm da ventaneira, CO₂ é gerado através da Equação 1:



Entretanto, devido à elevada temperatura e a grande quantidade de carbono disponível nas redondezas, o dióxido de carbono (CO₂) produzido não é estável e imediatamente reage com o coque para formar monóxido de carbono (Equação 2). Consequentemente, a combustão do coque no alto-forno pode ser expressa pela Equação 3, obtida da soma das expressões anteriores. Essa reação é a principal fonte de calor para o processo e também produz o gás redutor monóxido de carbono.

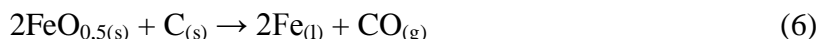
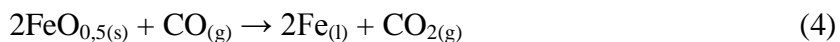
b) Coque como produtor e regenerador dos gases redutores:

Os produtos da combustão do coque na raceway são essencialmente CO, CO₂, H₂ e N₂ com temperatura de aproximadamente 2000°C. A utilização desses gases, principalmente do CO, se dá durante sua ascensão no forno, promovendo o pré-aquecimento da carga, reduzindo os óxidos de ferro e reagindo com o coque.

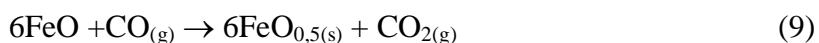
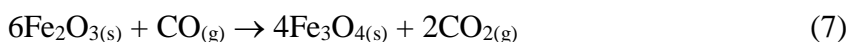
Na região inferior do AF, os gases da raceway ascendem e transferem calor para a carga, de forma que essa funde completamente ao término da zona de amolecimento e fusão. Além disso, o CO promove a redução da Wüstita (FeO) presente nessa região (reação 4). Devido às altas temperaturas (maiores que 1000°C), o CO₂ formado pela reação 4 não é estável e imediatamente reage com o carbono do coque, formando monóxido de carbono (reação 5). Essa reação é conhecida como reação de *Boudouard* (ou *solution loss*) e é responsável pela regeneração de CO no alto-forno.

A soma das reações 4 e 5 produz a reação 6, conhecida como reação de redução direta, pois o carbono do coque é consumido diretamente para a redução da Wüstita a ferro

metálico. Essa reação requer grandes quantidades de energia, que é fornecida pelo calor dos gases formados na raceway.



Os gases perdem calor enquanto ascendem pelo AF, atingindo temperaturas inferiores a 1000°C, acima da zona de amolecimento e fusão. Nessas condições o CO₂ passa a ser estável na presença do coque, e a redução dos óxidos de ferro passa a ocorrer via gás CO. As seguintes reações são observadas:



A redução via gás (reações 7, 8 e 9) também é chamada de redução indireta, porque o carbono está indiretamente envolvido nas reações de redução, atuando como um regenerador de gás redutor através da reação de *Boudouard* (5).

Tendo como referência o fluxo descendente da carga metálica, a redução da Hematita à Magnetita (reação 7) inicia-se por volta de 500°C. A redução da Magnetita à Wüstita (reação 8) ocorre na faixa de temperaturas entre 600 e 900°C, enquanto a redução da Wüstita a ferro ocorre numa região de temperaturas entre 900 e 1100°C. No momento em que se inicia a fusão da carga (1100 - 1150°C), o FeO_{0,5} é único óxido de ferro presente (reação 9), e a partir desse momento as reações de redução direta (4, 5, 6) passam a ocorrer. Aproximadamente entre 60 e 70% do oxigênio redutível da carga metálica é removido através de redução indireta, e o restante pela redução direta.

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

Na zona coesiva e abaixo dela, o coque é o único material sólido presente e, como tal, deve sustentar toda a carga sobrejacente e prover um leito permeável aos gases ascendentes e ao fluxo descendente de metal e escória fundidos. Para esse fim, o coque deve ser carregado em uma estreita faixa granulométrica e sofrer a menor degradação possível no seu transporte até o alto-forno e na descida através do reator. Na zona granular o coque atua facilitando a ascensão dos gases que se distribuem através da carga.

Dos materiais carregados no AF, o coque é sem dúvida o mais permeável. Uma disposição de carregamento em camadas individuais de coque e minério de ferro proporciona uma maior permeabilidade à carga do que quando ambos são misturados.

d) Coque como agente carburante do ferro-gusa

O carbono está presente na composição do ferro-gusa, normalmente em uma porcentagem de 4 a 5%, como Fe_3C . O Fe_3C pode ser introduzido ao gusa pela reação entre o CO e o Fe/FeO ou pela dissolução de carbono do coque no ferro líquido. Normalmente, a carburação do ferro-gusa no AF é constante (45 kg de coque por tonelada de gusa) e praticamente independente da qualidade do coque empregado.

3.5.2. Degradação do Coque

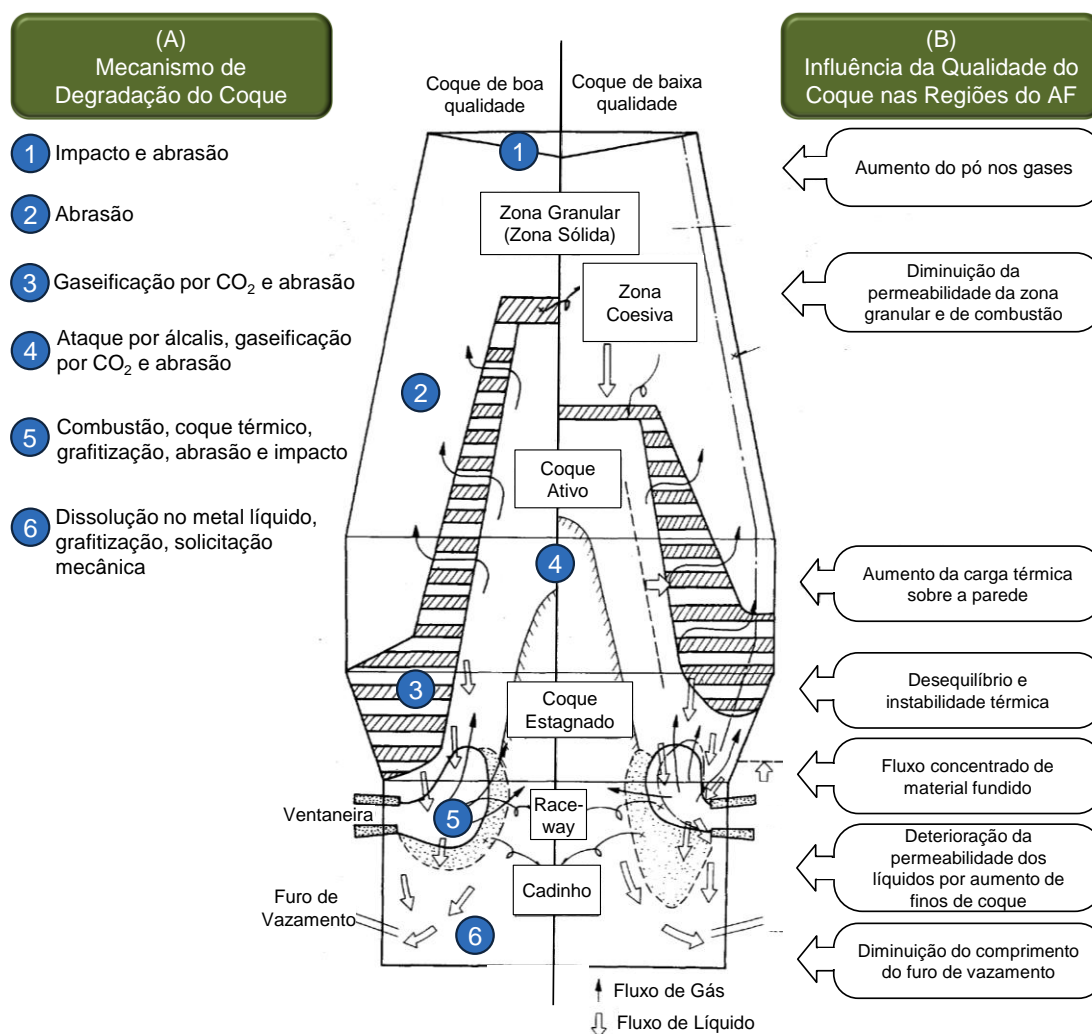
Como visto anteriormente, o coque exerce diversas funções no AF, desde o seu carregamento até sua queima nas ventaneiras ou estagnação no "homem-morto". Durante a descida do coque pelo reator, significativas mudanças em suas propriedades químicas e físicas são observadas. Um entendimento das mudanças ocorridas nessas propriedades é essencial para a estabilização da operação do AF, bem como elucidação da qualidade necessária e controle de produção do coque (NISHI et al., 1987).

Segundo NISHI et al. (1987) a dissecação dos AF japoneses contribuiu com esclarecimentos sobre o comportamento do coque durante sua descida pelo AF. Coques de qualidade inferior diminuem de tamanho devido ao seu carregamento e descida no reator, até serem finalmente consumidos no cadinho. A permeabilidade da carga, que depende da granulometria do coque, diminui, causando um aumento de pressão de gás de topo. Na zona coesiva, a quantidade de finos nas janelas de coque é maior, causando um fluxo de gás irregular e fluidização do coque nessa região. Isso leva a um aumento da resistência à passagem dos gases ascendente na zona de gotejamento, aumentando o fluxo de gás contra

as paredes do AF, na parte inferior da zona coesiva. Na zona de combustão, a deteriorização do coque aumenta ainda mais, diminuindo a penetração da raceway e aumentando o fluxo de gás contra as paredes do forno. Por fim, no cadinho, os finos e cinzas produzidos na raceway fazem com que o gotejamento do ferro-gusa e escória seja heterogêneo, causando vazamento irregular. Todos esses fatores deixam claro que a permeabilidade no AF é essencial e a qualidade do coque é fundamental sobre esse fator.

A degradação do coque é regida pelas propriedades do coque utilizado, i.e., estabilidade mecânica e resistência a ataque químico (*Boudouard*, álcalis e grafitização), e pelas condições operacionais dos altos-fornos. Com o passar dos anos e o aumento das taxas de injeção utilizadas (atualmente maiores que 200 kg/t gusa), a quantidade de coque utilizada no AF diminuiu e conseqüentemente as forças de degradação sobre ele aumentaram. Além dos estudos de dissecação japoneses, a técnica de amostragem de coque através das ventaneiras ajudou a avaliar a extensão da degradação do coque no AF (GEEDERS et al., 2009). A Figura 4 (A) apresenta os diferentes mecanismos de degradação do coque no AF e onde eles ocorrem, enquanto (B) mostra de que forma coques de diferentes qualidades alteram as regiões características do AF.

Figura 4 – (A) Mecanismos de degradação do coque nas diferentes regiões do alto-forno e (B) as mudanças observadas em suas zonas características pelo uso de coques de diferentes qualidades.



Fonte: Adaptado de NAKAMURA (1977).

O uso de coque de baixa qualidade ocasiona a formação de fragmentos de coque que diminuem a permeabilidade da carga, prejudicando a boa operação do forno. Sendo assim, a resistência a frio (antes da reação de *Boudouard*) para a zona granular, a resistência à degradação por reações químicas em temperaturas acima de 1000°C e a resistência à combustão nas ventaneiras são propriedades fundamentais para o coque no AF. A Tabela 2 resume as funções e os mecanismos de degradação do coque de acordo com as regiões do alto-forno demarcadas na Figura 4, apresentando também os requisitos necessários para que o coque cumpra suas funções satisfatoriamente no AF.

Tabela 2 – Funções, mecanismos de degradação e requisitos para o coque para as diferentes regiões do alto-forno. As regiões de 1 a 6 são as apresentadas na Figura 4.

Região do Alto-forno	Função do Coque	Mecanismo de Degradação do Coque	Requisitos para o Coque
Zona de Carregamento 1		- Impacto - Abrasão	- Distribuição granulométrica - Resistência ao impacto - Resistência à abrasão
Zona Granular 2	- Permeabilidade para os gases	- Deposição de álcalis - Solicitação mecânica - Abrasão	- Tamanho e estabilidade - Resistência mecânica - Resistência à abrasão
Zona Coesiva 3	- Suportar a carga - Permeabilidade para os gases - Drenagem de escória e gusa	- Gaseificação pelo CO ₂ - Abrasão	- Distribuição granulométrica - Baixa reatividade ao CO ₂ - Alta resistência após abrasão
Zona de Gotejamento 4	- Suportar a carga - Permeabilidade para os gases - Percolação de escória e metal líquido	- Gaseificação pelo CO ₂ - Abrasão - Ataque por álcalis e reações com as cinzas	- Distribuição granulométrica - Baixa reatividade ao CO ₂ - Resistência à abrasão
Zona de Combustão 5	- Geração de CO	- Combustão - Choque térmico - Grafitização - Abrasão e forças de impacto	- Resistência contra choque térmico e solicitação mecânica - Resistência à abrasão
Zona do Cadinho 6	- Suporte da carga - Percolação de escória e metal líquido - Carburar o metal líquido	- Grafitização - Dissolução no metal líquido - Solicitação mecânica	- Distribuição granulométrica - Resistência mecânica - Resistência à abrasão - Carbono solubilizável

Fonte: Adaptado de GEERDES et al. (2009).

3.5.3. Avaliação das Propriedades do Coque

Com o objetivo de cumprir suas funções no alto-forno, o coque deve apresentar determinadas propriedades químicas e físicas. Essas propriedades irão depender fundamentalmente da qualidade dos carvões utilizados para a obtenção do coque e das condições operacionais de preparação e das baterias de coqueificação (LOISON et al, 1989). A seguir serão apresentadas as principais características físicas e químicas exigidas para o coque e sua importância.

3.5.3.1. Propriedades Químicas

A composição química do coque pode ser determinada basicamente através de análises imediata e elementar. A análise imediata apresenta como resultado as proporções dos produtos obtidos (umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo) quando o material é aquecido em condições específicas. A análise elementar determina a quantidade dos elementos que compõem o material (C, N, H, S, O), sendo o enxofre o mais importante.

Umidade

A umidade do coque é importante como parâmetro em transações comerciais e no controle operacional do alto-forno, onde o coque precisa estar praticamente seco e variações bruscas de umidade devem ser evitadas. Coques com umidade elevada possuem partículas de finas aderidas à sua superfície. Ao ser introduzido e seco no AF, o coque libera esses finos, reduzindo a permeabilidade da carga. Além disso, com uma maior quantidade de umidade, mais energia é necessária para sua evaporação, o que pode tornar o processo termicamente ineficiente (BERTLING, 1999; GRAY, 1990). A umidade do coque depende majoritariamente do modo de extinção utilizado (a seco ou a úmido) (LOISON et al., 1989). No coque, a umidade é geralmente determinada por secagem em estufa até que se atinja uma massa constante (ASTM – D 3173).

Cinzas

A determinação dessa propriedade se dá pela incineração da matéria carbonosa na presença de oxigênio, até que restem somente cinzas (ASTM – 3174). Usualmente os teores de cinzas do coque variam entre 8 e 12%, e dependem apenas da quantidade de matéria mineral dos carvões de origem.

No alto-forno as cinzas do coque são incorporadas pela escória. Um coque com elevado teor de cinzas necessita de uma maior quantidade de fluxantes para compensação de basicidade, além de apresentar uma menor quantidade de carbono disponível para o processo. Esses fatores afetam o desempenho e produtividade dos altos-fornos (LOISON et al., 1989; RILEY, 2007).

Matéria Volátil

A matéria volátil do coque tem sido tomada como um parâmetro de menor importância devido ao seu baixo valor (<1%). Esse índice pode ser utilizado como um

indicador quanto ao nível de carbonização do coque, sendo significativo apenas para valores superiores a 4-5%. A matéria volátil do coque é determinada da mesma forma que para o carvão, conforme apresentado na seção 3.3.2.

O resíduo obtido após a saída da matéria volátil é composto por cinzas e carbono fixo. O carbono fixo, remanescente à saída da matéria volátil, é o carbono o qual participará efetivamente das reações de combustão e gaseificação do coque no AF (RILEY, 2007).

Enxofre

O enxofre do coque pode ser encontrado na matéria mineral e orgânica. Entretanto, a identificação entre os diferentes tipos de enxofre não é realizada para os coques. De modo geral, o enxofre total é suficiente como parâmetro de qualidade.

Teores de enxofre elevados ocasionam problemas no AF, afetando o consumo de energia e a qualidade do ferro-gusa produzido (GUO, 2007). O enxofre é considerado um índice importante da qualidade do coque, mas o único meio de regula-lo é pela escolha dos carvões e planejamento das misturas para coqueificação. O teor de enxofre no coque é normalmente limitado em 1%.

Reatividade ao CO₂

O termo reatividade é normalmente utilizado para se referir à velocidade relativa com que a reação de gaseificação do coque com o CO₂ ocorre (reação de *Boudouard*). O interesse na determinação da reatividade centra-se na ideia de que o seu aumento acarreta em um maior consumo de coque, resultando num mau desempenho do AF. Além disso, a reação de *Boudouard*, afeta a estrutura do coque e conseqüentemente sua resistência mecânica (PATRICK, 1981), tornando-o mais fraco e quebradiço durante sua descida pelo alto-forno, aumentando a geração de finos. A reatividade tornou-se com o passar dos anos um dos ensaios mais importantes para a determinação e controle da qualidade do coque metalúrgico. Pode-se dizer que a reatividade ao CO₂ é influenciada pelas seguintes características do coque:

- Textura óptica carbonosa, (SCHAPIRO e GRAY, 1963; MOCHIDA et al., 1984; OYA et al., 1983; KOBAYASHI et al., 1981);

- Estrutura física (porosidade e área superficial), (SCHAPIRO E GRAY, 1963; KOKA et al., 1981);
- Catálise por impurezas inorgânicas, (CHIU et al., 1985; GRIGORE, 2007; PRICE, 1994; GILL, 1985);
- Tratamento térmico, (PATRICK, 1981).

O principal método para a determinação da reatividade do coque foi desenvolvido pela Nippon Steel Corporation (NSC - Japão). O teste chamado de CRI (*Coke Reactivity Index*) submete uma amostra de coque a um fluxo gasoso de CO₂ na temperatura de 1100°C durante 2 horas. O índice de CRI ou de reatividade é o percentual obtido pela razão da perda de massa apresentada pela amostra entre o início e o final do teste em relação à massa inicial. Nesse ensaio, almeja-se para o coque industrial um índice inferior a 29% (GEERDES et al., 2009; ASTM D - 5341). Junto ao ensaio de CRI, é determinada a resistência do coque após a reação (*Coke Strength After Reaction*), a qual será discutida na seção 3.5.3.2.

Apesar do teste de CRI ser o mais utilizado atualmente, diversos outros foram desenvolvidos com o objetivo de acessar a reatividade do coque (Tabela 3). Dentre eles destaca-se o teste ECE-INCAR, desenvolvido no Instituto Nacional del Carbon (INCAR - Espanha), o qual apresenta uma correlação maior que 0,9 com o índice de CRI. O teste ECE-INCAR apresenta menor tempo de determinação em comparação ao teste NSC, além de usar menores quantidades de amostra e granulometria, facilitando as etapas de preparação (MENÉNDEZ, 1999).

A reatividade do coque também pode ser avaliada por meio de ensaios termogravimétricos em termobalança, o que permite um acompanhamento da perda de massa da amostra com o tempo. Essa técnica pode medir, além da perda de massa, a energia de ativação e taxa de reação. Essas características tornam a termobalança um equipamento importante e flexível para avaliação do coque em diferentes condições (temperatura, vazão e composição de gás, pressão e etc) e o estudo de seu comportamento.

Tabela 3 – Resumo das principais características de alguns testes usados para determinação da reatividade ao CO₂ do coque.

Método	Tamanho de Partícula (mm)	Massa (g)	Gás para reação	Vazão de gás (m ³ h ⁻¹)	T (°C)	Tempo de reação (h)	Resultado	Referência
NSC	19-21	200	CO ₂	0,3	1100	2	% de perda de massa	BRITISH CARB. RESEARCH (1980); ASTM D 5341 - (1999)
NCB	>20	20000	CO ₂	5,4	1069	6 – 8	% de perda de massa	EUR 9013 EN (1984)
Gost 10089-73	3-6	200	CO ₂	0,12	1000	1	% de perda de massa	PINCHUK, S. I. e OSTAPCHE NKO A. V. (1978)
ECE- INCAR	1-3	7	CO ₂	0,072	1000	1	% de perda de massa	PIS et al. (1988) e MENÉNDEZ et al. (1993)
IRSID-CERCHAR	20-30	400	10% CO ₂ + 20% CO + 10% H ₂ + 60% N ₂	2,0	1200	Até 25% de perda de massa	razão	BERNARD et al. (1985)
Okstad and Hoy	425.000-870.000	7	CO ₂	Ajustado para 10% conversão	750 – 1000	10 min	k _m (cm ³ g s ⁻¹)	OKSTAD e HOY (1965)
ECE	1-3	7-10	CO ₂	0,072	1000	15 ou 30 min	k _m (cm ³ g s ⁻¹)	ST-ECE-COAL-12 (1965)

Fonte: adaptado de MENÉNDEZ (1999)

3.5.3.2. Propriedades Físicas

A resistência mecânica é certamente a propriedade mais importante do coque para sua utilização no alto-forno. A alta resistência necessária para sustentar a carga e garantir a permeabilidade do forno é o que faz do coque uma matéria-prima insubstituível. Entretanto, a grande heterogeneidade da estrutura carbonosa e porosa do coque, além das diferenças entre as amostras de coque de diferentes regiões do forno, tornam muito difíceis a avaliação de suas propriedades mecânicas. Os principais ensaios utilizados na indústria siderúrgica não são baseados nas propriedades fundamentais da fratura do coque. Em geral, testes empíricos que medem a resistência à degradação granulométrica do coque sujeito a esforços mecânicos são utilizados (PATRICK et al., 1978). Devido à origem da grande

maioria dos ensaios de resistência mecânica, diversos testes apareceram pelo mundo, cada um sendo mais utilizado em determinadas regiões. Os ensaios mais utilizados são apresentados a seguir.

Distribuição Granulométrica

O tamanho do coque, assim como a forma, tem papel fundamental na permeabilidade das camadas de coque no alto-forno. A distribuição granulométrica irá determinar o volume vazio entre as partículas de coque, sendo fundamental que o coque seja carregado em uma faixa estreita de tamanhos para que a permeabilidade seja mantida (GEERDES, 2009).

A distribuição granulométrica do coque é usualmente determinada por meio de peneiramento. A massa a ser utilizada no ensaio varia de acordo com a procedência da amostra (*Run of oven*, coque estabilizado, etc) e é determinada por norma (ASTM – D 293 – 93). Normalmente o tamanho médio do coque fica entre 48 e 54 mm. (Dados internos COSIPA 1989, retirado de OSÓRIO, 1997)

Resistência Mecânica em Tambor

A resistência em tambor, também conhecida como resistência a frio, mede a resistência do coque para as regiões superiores do AF. Diversas normas para a realização de ensaios de resistência mecânica em tambor podem ser encontradas, algumas delas são: ASTM, MICUM, IRSID, ISO, JIS, GOST. Entretanto, todas utilizam o mesmo princípio: submeter o coque a esforços mecânicos em um tambor com número fixo de voltas. Após o ensaio, o coque remanescente é peneirado em uma determinada malha e o percentual retido em relação ao inicial é calculado. As diferenças que podem ser observadas entre as diversas normas estão no tamanho do tambor, número de revoluções, velocidade de rotação, massa de coque e abertura de peneira (DÍEZ, 2002).

Os ensaios de resistência em tambor submetem o coque a um conjunto de esforços. Num primeiro estágio o coque é submetido à fragmentação, devido ao impacto, onde a quebra ocorre principalmente ao longo dos planos das fissuras do material. Num segundo momento, ocorre abrasão entre as partículas formadas no estágio anterior (PATRICK et al., 1989). A Tabela 4 apresenta os índices de aceitação para as normas IRSID, MICUM e JIS.

Tabela 4 – Índices de resistência em tambor observados para as normas MICUM, IRSID e JIS.

Norma	Índice	Límites Aceitos (Ideal)
MICUM	M ₄₀ (% > 40 mm)	> 80 (87)
	M ₁₀ (% < 10 mm)	< 7 (5,5)
IRSID	I ₄₀ (% > 40 mm)	> 45 (60)
	I ₁₀ (% < 10 mm)	< 20 (16)
JIS	DI ¹⁵⁰ ₁₅ (% > 15 mm)	84 – 85 (85)

Fonte: Adaptado de Geedes (2009).

Resistência após a reação com CO₂

Após os estudos de degradação de coque, considerou-se a importância de um índice de resistência para as regiões inferiores do AF. Com esse objetivo, acoplado ao ensaio de CRI, comentado anteriormente, também é realizado um teste de resistência mecânica do coque. Esse teste é chamado CSR (*Coke Strength after Reaction*), sendo também conhecido como resistência a quente ou resistência após a reação. Ele consiste da introdução do coque residual do ensaio de CRI em um tambor tipo I. Após 600 revoluções (20 rpm), a massa residual acima de 10 mm é medida e seu percentual, referente a massa inicial, é calculado. Nesse ensaio, almeja-se para um coque industrial um índice de CSR maior que 58%. (GEERDES et al., 2009; ASTM D - 5341) Os índices de CRI e CSR apresentam uma forte correlação, normalmente com $R^2 > 0,90$, indicando o efeito da gaseificação do coque sobre a resistência mecânica após a reação.

Microresistência

Atualmente, busca-se cada vez mais a redução dos volumes de amostra gerados nos estudos de coqueificação e qualidade do coque. O uso de testes de carbonização em escala laboratorial tem aumentado significativamente, o que introduz um novo problema em termos de avaliação de resistência mecânica (RILEY, 1940).

Os ensaios de resistência mecânica em tambor utilizam grandes quantidades de amostra, variando entre 10 (JIS) e 50 kg (MICUM/IRSID) (JIS K 2151, ISO 556). O teste de microresistência foi desenvolvido por Blayden e Riley (BLAYDEN et al., 1937; RILEY, 1940) primeiramente para estudar o efeito da carbonização em diferentes pressões sobre a qualidade do coque. Maiores detalhes sobre o equipamento em si serão dados na seção 4.4.4.

Esse teste não é normatizado e a literatura existente indica que a abrasão é o mecanismo de degradação atuante (RAGAN et al., 1981). Devido ao pequeno tamanho de partícula utilizado, a quebra pelos planos de fissuração não é considerada. Algumas tentativas de correlação entre a microresistência e ensaios de tambor foram realizadas ao longo dos anos, mas um consenso não foi atingido (RAGAN et al., 1981; CHING-YI, 1984). Diversos estudos já utilizaram esse ensaio para verificar a influência de aditivos, tratamento térmico entre outros fatores, na resistência do coque (RUIZ et al., 1990; PARTHASARATHY et al., 1995; CHAKRABORTY et al., 1998; RAGAN et al., 1981; IWANAGA, 1991; HIROSHI, 1999).

3.5.4. Estrutura do Coque

A estrutura do coque pode ser dividida em duas partes. A matriz carbonosa do coque, formada por unidades de carbono que compõem a fase sólida e os poros que são os vazios presentes na estrutura. As texturas carbonosa e porosa apresentam diversas características, de acordo com os carvões de origem para a fabricação do coque e as condições de carbonização utilizadas. A seguir são apresentados mais detalhes quanto às características de cada um deles.

3.5.4.1. Microtextura

O coque apresenta uma microestrutura característica que pode ser identificada através de microscopia ótica de luz polarizada. Essas estruturas são chamadas de texturas, e são classificadas como isotrópicas e anisotrópicas, de acordo com: grau de ordenação molecular do material carbonoso, forma e tamanho. Ao incidir-se luz polarizada sobre um carbono isotrópico, não há variação do comprimento de onda refletido. Texturas de carbono isotrópicas originam-se de macerais do carvão que não fundem durante o processo de coqueificação (fusinita e macrinita) e vitrinitas fundidas de baixo rank (0,6-0,7% de reflectância). As texturas de carbono anisotrópicas causam variação no comprimento de onda da luz polarizada refletida, caracterizando que essas texturas são oriundas de macerais fundidos (COIN, 1988).

Diversas nomenclaturas foram criadas com o passar dos anos para distinguir as unidades isotrópicas e anisotrópicas e também separar essa última quanto ao seu tamanho e forma, apesar de todas seguirem o mesmo princípio. A Tabela 5 apresenta a classificação utilizada pela ASTM.

Segundo PATRICK (1979) a anisotropia ótica reflete o grau de organização da matriz carbonosa, formadora das paredes dos poros, na seguinte progressão: isotrópico (sem organização tridimensional), incipiente/circular (formação e crescimento dos grãos anisotrópicos) e lenticular/bandas (organização tridimensional bem desenvolvida). A Figura 5 apresenta exemplos característicos das texturas que podem ser encontradas em coques metalúrgicos, observa-se que de A até E ocorre um aumento do tamanho das estruturas formadas.

Tabela 5 – Classificação dos componentes da textura de coque. (Adaptada de ASTM D – 5061)

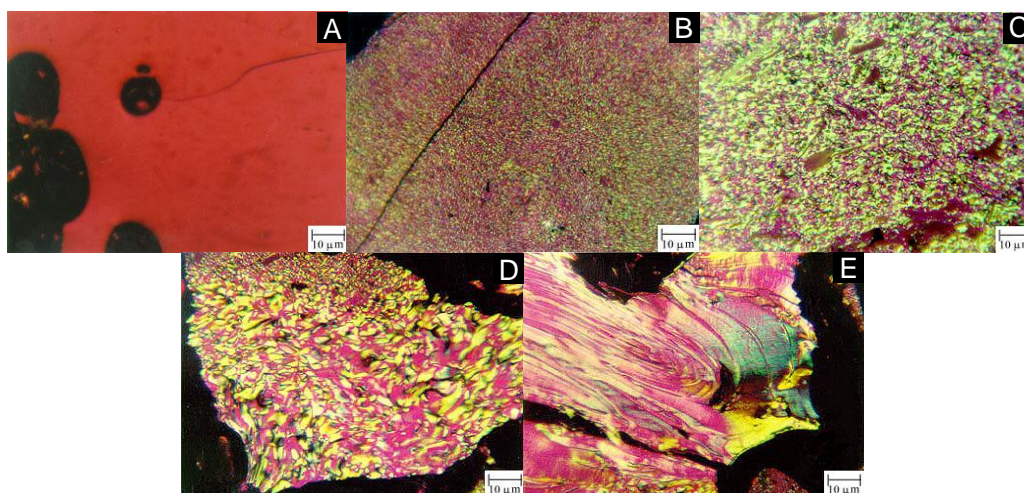
Matriz				
Textura	Dimensões dos Domínios		Vitrinita de Origem (V-Tipos)	Matéria Volátil (Carvão Betuminoso)
	Largura (µm)	Relação Largura(L)/Comprimento(C)		
Isotrópica	0,0	Nenhuma	6, 7	Alto
Incipiente (anisotrópico)	0,5	L = C	8	Alto
Circular (anisotrópico)				
Fino	0,5 – 1,0	L = C	9	Alto
Médio	1,0 – 1,5	L = C	10	Alto
Grosso	1,5 – 2,0	L < C	11	Alto a Médio
Lenticular (anisotrópico)				
Fino	1,0 – 3,0	$L \geq 2C, L < 4C$	12	Alto a Médio
Médio	3,0 – 8,0	$L > 2C, L < 4C$	13	Médio
Grosso	8,0 – 12,0	$L \geq 2C, L \leq 4C$	14	Médio a Baixo
Bandas (anisotrópico)				
Fino	2,0 – 12,0	$L > 4C$	15	Médio a Baixo
Médio	12,0 – 25,0	$L > 4C$	16	Baixo
Grosso	25,0 +	$L > 4C$	17, 18	Baixo
Inclusões				
Tipo	Tamanho (µm)	Maceral Precursor		
Inertes Orgânicos				
Fino	< 50	Micrinita, Macrinita, Inertodetrinita		
Grosso	≥ 50	Semi-fusinita, Fusinita, Macrinita		
Inertes Inorgânicos				
Fino	< 50	Matéria Mineral do Carvão		
Grosso	≥ 50	Matéria Mineral do Carvão		

Fonte: ASTM D – 5061

Nos coques, o tamanho das texturas óticas e a intensidade da anisotropia crescem com o aumento do rank da vitrinita do carvão de origem (V-Tipos - Tabela 5). Em geral um carvão de alto rank carboniza sem significante amolecimento e o carbono resultante é

altamente anisotrópico (Bandas), enquanto carvão de baixo rank tende a formar estruturas desde isotrópica até lenticular fino. Bons carvões coqueificáveis produzem coques com maior tamanho de componentes de textura ótica, indo de circular até bandas (PATRICK et al., 1973,1979; CALDEIRA et al., 1988; MITCHEL et al., 1983).

Figura 5 – Texturas características observadas em coques metalúrgicos através da técnica de microscopia de luz polarizada em óleo (50x). (A) Isotrópico, (B) Incipiente, (C) Circular, (D) Lenticular e (E) Bandas.



Fonte: Adaptado de CRELLING e GRAY, petrographic atlas.

Estudos realizados na busca de uma relação entre resistência e textura relatam que, quando uma ruptura ocorre, ela pode propagar ao longo das fronteiras dos diversos componentes das texturas ou através das texturas anisotrópicas do tipo lenticular e banda (MARSH, 1994). Extensivos estudos foram realizados na busca de uma correlação entre a textura do coque e sua resistência. Embora não haja uma definição clara do tipo de fratura e da ordem de resistência apresentada por cada textura, é bem aceito que coques de boa qualidade apresentam majoritariamente texturas do tipo circular (médio e grosso) e lenticular (fino). (PATRICK, 1985; MORELAND, 1989a, 1989b). Essas texturas teriam uma maior tendência de resistir à propagação de trincas, pois elas seriam absorvidas nos contornos de grão.

Em termos de reatividade ao CO_2 , várias tentativas foram feitas para quantificar as reatividades 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, i.e., área superficial, volume dos poros,

tanto quanto pela reatividade do carbono. Entretanto, foi encontrada que para um mesmo coque, uma tendência de reatividade relativa entre os componentes texturais. Assim, segundo Koba et al. (1981), Fujita et al. (1983) e Chiu (1982) a seguinte ordem decrescente de reatividade ao CO₂, foi encontrada: (Koba et al., 1981; Fujita et al., 1983; Chiu, 1982)

Inerte, isotrópica > circular > lenticular > bandas

A menor reatividade das texturas anisotrópicas em relação às isotrópicas pode ser explicada pela menor área superficial do carbono disponível para reação ou devido a menor reatividade intrínseca do carbono anisotrópico, devido ao menor número de sítios ativos. A reatividade intrínseca é calculada como a taxa de reação por unidade de área da superfície porosa na ausência de efeitos de transferência de massa (Marsh, 1982).

3.5.4.2. Porosidade

O coque possui 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 (nanômetros) até cavidades de alguns milímetros que são visíveis a olho nu. Não há uma técnica simples que consiga cobrir a faixa completa de tamanho de poros. A porosidade do coque é geralmente determinada indiretamente, a partir da razão entre a densidade aparente e real ou diretamente através de porosímetro de mercúrio (Hg). Microscopia ótica acoplada a analisadores de imagem computadorizados também pode ser utilizada. Em geral, coques metalúrgicos apresentam porosidade total em torno de 50% (Loison et al., 1989).

A porosidade do coque é formada durante o estágio plástico da coqueificação, e depende principalmente da fluidez do carvão, outros fatores como pressão e granulometria também podem surtir menor influência (Loison et al., 1989). Segundo Koba et al. (1981), a formação dos poros ocorre em 3 estágios, (1) quando a fluidez do carvão é máxima e a saída de matéria volátil produz uma quantidade de poros muito pequena, (2) com o aumento da viscosidade as bolhas de gás formam macroporos e (3) no final da carbonização, a alta viscosidade próxima a formação de semicoque impede o crescimento das bolhas de gás, resultando na formação de microporos.

Patrick e Walker (1989) estudaram o efeito da porosidade (volume, tamanho de poro, número de poros e espessura de parede) sobre a resistência a tração e reatividade

de coques metalúrgicos. Concluiu-se que a resistência à tração possui correlação com a porosidade, sendo menor para coques mais porosos. Além disso, a reatividade ao CO₂ aumenta com o aumento da porosidade, tamanho de poro, número de poros e diminuição de espessura de parede, pois todos esses fatores geram uma maior área superficial para o ataque do dióxido de carbono. Um aumento da reatividade do coque acarreta em maior consumo de carbono e conseqüentemente uma maior degradação do coque durante descida no alto-forno.

Segundo MIYAZU (1977), a fluidez é responsável pela coesão da estrutura do coque. Uma coesão insuficiente da matriz carbonosa (baixa fluidez) ocasiona uma menor resistência mecânica e maior reatividade. Do mesmo modo, uma fluidez excessivamente alta produz um coque extremamente poroso e com propriedades inadequadas. Isso indica a existência de uma faixa de fluidez ideal, que promova coesão suficiente para a matriz carbonosa e ao mesmo tempo não produza uma quantidade de poros exagerada.

3.6. Efeitos do Tamanho de Partícula do Carvão sobre a Qualidade do Coque

Sabe-se que, a granulometria de um carvão pode alterar tanto parâmetros operacionais como densidade de carga e operação das baterias, quanto as propriedades dos carvões, como fluidez e inchamento. Segundo LYALYUK et al. (2011) e NAKAMURA (1977), a qualidade do coque depende em torno de 70% do número e qualidade dos carvões utilizados, além da forma como as misturas são planejadas. Os 30% restantes são determinados pelas etapas de preparação dos carvões e condições operacionais das baterias de coque. A utilização em grandes quantidades de carvões menos nobres, ou seja, sem boas propriedades coqueificantes, aumenta a importância das etapas de preparação. Um processo de cominuição adequado e estável pode aumentar a qualidade do coque significativamente. Nesse contexto, para um melhor entendimento do efeito da granulometria, serão apresentados os parâmetros que sofrem influência do tamanho de partícula do carvão.

3.6.1. Densidade de Carga

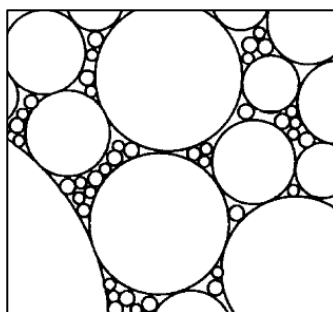
A densidade de carga é usualmente determinada como a razão da massa de carvão carregada pelo volume da câmara de coqueificação. Ela apresenta influência direta sobre a produtividade das baterias e qualidade do coque produzido (STANDISH et al., 1991; LYALYUK et al., 2011; CZAPLICKI e JANUSZ, 2012). Uma maior densidade de carga promove um melhor contato entre os grãos de carvão, melhorando o efeito aglutinante

durante a coqueificação. Segundo FOCH (1973), GREGORY (1975), GOLECZKA (1978), PATER (1978), LOISON et al. (1989), NOMURA (2004) e GULYAEV (2011) uma maior densidade de carga produz um coque com menor porosidade, maior resistência mecânica a frio (tambor) e maior densidade aparente.

A flutuação da densidade de carga entre as diferentes câmaras de coqueificação e no interior delas resulta em um coque com qualidade desigual. De forma a evitar esse tipo de problema e maximizar a qualidade do coque, a densidade de carga deve ser acompanhada com cuidado. Em usinas onde não há o uso de técnicas mecânicas para preparação da carga (*stamping charging* ou briquetagem), a densidade pode ser efetivamente ajustada através do controle do teor de umidade e granulometria das misturas de carvões (KAYE e HORTON, 1975; LOISON et al., 1989, LYALYUK, 2011).

De maneira geral, a densidade de carga diminui junto à quantidade de finos da mistura, ou seja, quanto maior o % < 3 mm de uma mistura, menor a densidade de carga. O efeito do tamanho de partícula está ligado basicamente ao empacotamento dos grãos de carvão. Uma distribuição de tamanhos ótima deve apresentar um arranjo onde os espaços entre as partículas grandes sejam preenchidos por partículas menores, proporcionando uma densidade de carga máxima (Figura 6) (LOISON et al., 1989; LYALYUK, 2010, 2011).

Figura 6 – Diagrama em duas dimensões ilustrando a disposição das partículas de carvão, consideradas como esferas, com diferentes tamanhos.

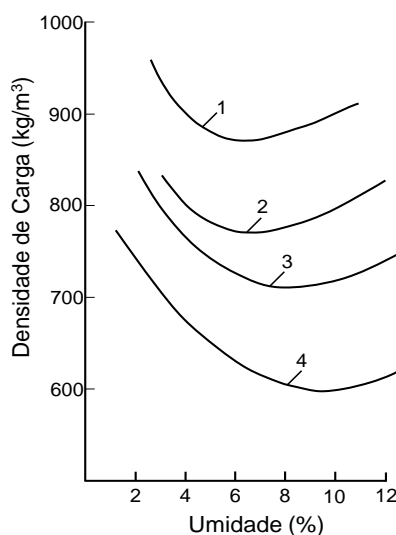


Fonte: Retirado de STANDISH (1991).

Segundo DAS et al. (2013) a densidade de carga atinge um valor máximo para o carvão seco, decresce até um mínimo para valores de umidade entre 6 e 10% (dependendo da granulometria do carvão) e cresce novamente com o aumento subsequente de umidade. A Figura 7 mostra o efeito da granulometria e umidade simultaneamente, de forma que a proporção entre as partículas (grandes, médias e pequenas) necessárias para se atingir a

densidade de carga máxima, altera-se com o teor de umidade. Devido à dependência entre as duas propriedades, em algumas ocasiões o controle da densidade pode ser tornar difícil, especialmente quando fatores climáticos ocorrem. A adição de óleo em pequenas proporções (0,5 - 1%) pode ser utilizada para o aumento da densidade de carga de uma mistura de carvão úmida. Se o carvão estiver seco, o efeito contrário ocorre (LOISON et al., 1989). O óleo atua como um surfactante, diminuindo a tensão superficial da água, aumentando a densidade de carga (NKOLELE, 2004).

Figura 7 – Efeito da umidade sobre a densidade de carga para diferentes tamanhos de carvão (1) 0-35 mm, (2) 0-20 mm, (3) 0-10 mm e (4) 0-3 mm.



Fonte: Retirado de DAS et al. (2013).

3.6.2. Partículas Inertes

Partículas inertes podem ser encontradas naturalmente no carvão na forma de inertinita e matéria mineral, ou ser intencionalmente adicionadas (antracito, coque de petróleo, moinha de coque e etc). A presença de partículas inertes em uma mistura aumenta a fluidez e inchamento necessários para que, durante a fase plástica, todas as partículas possam ser aglomeradas. Independente disso, como será apresentado a seguir, o tamanho de grão dos inertes tem um efeito importante sobre a qualidade do coque (LOISON et al., 1989).

As partículas inertes naturalmente encontradas no coque podem ser de origem orgânica ou inorgânica. As partículas orgânicas são oriundas dos macerais do grupo da inertinita (seção 3.3.1), as quais, em sua maioria, não passam pelo estágio plástico durante

a coqueificação, permanecendo no coque na mesma forma que tinham no carvão. As partículas inorgânicas são oriundas da matéria mineral do carvão e podem ser encontrada na forma de partículas minerais finamente dispersas em escala microscópica ou partículas composta de carvão e matéria mineral. As partículas compostas podem ainda ser separadas em partículas ricas em carvão ou ricas em matéria mineral, essa ultima contendo apenas um pequeno percentual de carvão (LOISON et al., 1989).

Após a ressolidificação da massa plástica, as partículas inertes ficam circundadas por semicoque. Quando a transformação de semicoque para coque ocorre, o semicoque contrai em torno de 11 – 13%, enquanto que as partículas inertes sofrem, ou uma pequena contração (inertinita), ou não contraem, apresentando apenas expansão térmica (partículas de matéria mineral) (LOISON et al., 1989; KAYE e HORTON, 1975). Como resultado dos diferentes coeficientes de contração, ocorre a formação de altas tensões mecânicas no coque, podendo causar trincas de vários milímetros (dependendo do tamanho das partículas inertes). Se as partículas inertes forem pequenas, a elasticidade do coque deve conseguir aliviar a tensão formada, mas esses pontos ainda serão locais preferenciais para fratura durante solicitação mecânica.

Segundo ARIMA T. (2001, citado por UCHIDA et al., 2013) a resistência do coque é controlada por dois fatores: (1) propriedades físicas da matriz carbonosa (textura) e (2) defeitos na estrutura do coque, especificamente poros e trincas. Segundo KUBOTA et al. (2008) o tamanho das trincas geradas no coque é igual ou menor ao tamanho de grão da inertinita e, utilizando-se das teorias de contato de Hertzian e das equações de Griffith, ele determinou um tamanho crítico de 1,5 mm para a inertinita. Para partículas minerais, LOISON et al. (1989) e KAYE e HORTON (1975) consideram um tamanho crítico, respectivamente, de 3 mm e 1,5 mm, o qual afeta significativamente a resistência do coque.

Um dos meios para se controlar o tamanho dos inertes do carvão é através do processo de britagem. Durante a britagem, macerais inertes e cinzas tendem a se concentrar nas frações grosseiras, usualmente maiores que 3 mm (GIUDICE et al., 1988). Dessa forma, o grau de cominuição utilizado ($\% < 3 \text{ mm}$) irá determinar a quantidade de partículas inertes com tamanho crítico para afetar a qualidade do coque. Obviamente, quanto maior a fração grosseira de um carvão, maior o tamanho de inertinita e partículas de matéria mineral presentes. A quantidade de partículas ricas em matéria mineral presentes no carvão irá depender do processo de lavagem e beneficiamento utilizados, além da

granulometria do carvão e etc. Assim, cada carvão deve ser avaliado quanto à presença ou não dessa forma de matéria mineral (LOISON et al., 1989; KAYE e HORTON, 1975).

Deve-se ter em mente que, apesar do aumento de inertes nas frações grosseiras, é importante levar em consideração qual a participação dessas frações no carvão e conseqüentemente nas misturas. No estudo realizado por KUBOTA et al. (2008), 10% de inertinita no coque, com tamanho igual ou superior a 1,5 mm, foi suficiente para afetar a resistência mecânica a frio do coque. Do ponto de vista da matéria mineral, LOISON et al. (1989) e GOLECZKA (1978) observaram uma diminuição significativa da resistência do coque para quantidades de matéria mineral a partir de 1% (tamanho de partícula $\geq 1,5$ mm). Assim, a britagem de carvões é uma ferramenta importante para o controle de tamanho dos inertes que estarão presentes no coque. Para o caso de carvões com elevados teores de cinzas e inertinita um elevado índice de redução é utilizado, ou até mesmo britagem seletiva, para que todo o carvão passe em uma determinada malha (KAYE e HORTON, 1975).

3.6.3. Partículas Reativas

A granulometria dos carvões afeta tanto as propriedades de fluidez, quanto inchamento (FSI e dilatometria), propriedades fundamentais para a obtenção de coque. A seguir serão abordados os efeitos da granulometria sobre as propriedades plásticas dos macerais reativos do carvão.

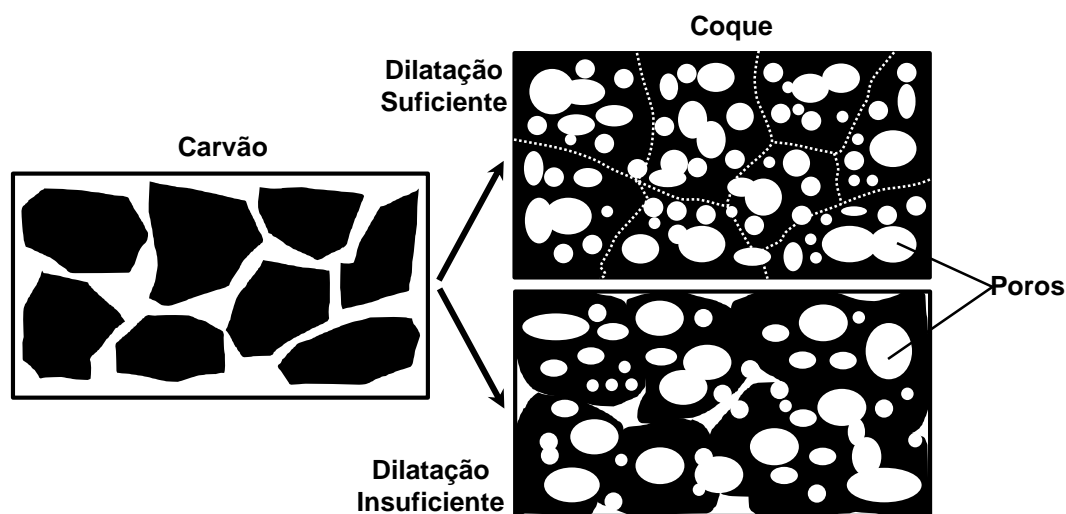
A fluidez é influenciada por fatores como: composição petrográfica (relação entre macerais reativos e inertes), rank, tamanho de partícula, composição elementar, cinzas, composição química das cinzas e oxidação (RYAN, 1997). Em termos de granulometria, em geral considera-se que a fluidez decresce com a diminuição do tamanho de grão do carvão (LOISON et al., 1989; RYAN, 1997; MAROTO-VALER et al., 1997, 1998; SAKUROVS, 2000).

Diversas tentativas de se explicar o efeito do tamanho de grão sobre a fluidez já foram realizadas. Segundo RYAN (1997), a fluidez é afetada por ambos o tamanho das partículas de carvão e pelo tamanho dos macerais presentes nas partículas. Isso ocorre de forma que a relação entre o tamanho de grão do carvão e o tamanho dos macerais desempenha um papel importante em aprimorar ou inibir a capacidade dos macerais reativos agregarem os inertes. Quanto mais fino o carvão, maiores as chances de se obterem partículas de monomacerais (maior área superficial entre reativos e inertes), o que

reduziria a fluidez. De forma semelhante, MAROTO-VALER et al. (1997, 1998), diz que para uma quantidade de material fluído constante (metaplasto), a área superficial das partículas afeta a mobilidade da fase plástica, conseqüentemente diminuindo a fluidez. Usualmente tem-se que ao se diminuir o tamanho de partícula, a área superficial do material aumenta. Em contra partida, LOISON et al. (1989) diz que o efeito do tamanho de partícula se dá na formação do alcatrão primário, o qual escapa facilmente através das partículas finas, diminuindo a plasticidade. Estudos realizados com extração por solvente em carvões, seguido pela medição da fluidez do resíduo obtido (MAROTO-VALER et al., 1997, 1998; SEKI, 1989a, 1989b; GRINT, 1985), mostram a importância da formação do alcatrão primário na fluidez. O aumento da extração por solvente dos carvões leva a formação de líquidos em menor quantidade, reduzindo a fluidez dos carvões.

O inchamento das partículas de carvão ocorre basicamente entre as temperaturas de 350 e 500°C. Dentro dos grãos, bolhas aproximadamente esféricas se formam e crescem, pois os gases gerados no centro do material não possuem um caminho facilitado para escapar. Quanto maior o tamanho do grão, maior a dificuldade do gás difundir até as paredes da partícula. Com o aumento de pressão produzido no interior dos grãos ocorre a formação de poros e o inchamento da partícula (GRAY, 1987; LOISON et al., 1989). O inchamento causa um aumento das forças de contato entre os grãos e reduz/elimina os espaços vazios entre as partículas. A eliminação dos espaços intergranulares promove um máximo contato entre as partículas já amolecidas, e essa é uma condição necessária para a formação de coque com uma estrutura totalmente fundida. Se uma dilatação suficiente não for alcançada, a estrutura formada será pouco coerente e irá ser fraca e friável, pois a união das partículas ocorrerá somente nos pontos de contato dos grãos (NOMURA et al., 2004; PATER 1978). A Figura 8 apresenta o efeito recém comentado da dilatação sobre a coerência do coque. Quando há dilatação suficiente para a aglutinação das partículas de carvão, ocorre a formação de um coque coeso e de boa qualidade. No entanto, quando a dilatação não é suficiente, o que formado possui baixa coerência entre os diversos grãos, o que afeta sua resistência mecânica a frio (LOISON et al. 1989).

Figura 8 – Dilatação do carvão e subsequente coesão dos grãos e formação de poros para diferentes níveis de dilatação.



Fonte: Adaptado de NOMURA et al. (2004).

A dilatação do carvão depende do rank, composição maceral, fluidez, taxa de aquecimento, densidade de carga e granulometria (LOISON et al., 1989; LEEDER et al., 1997). Especificamente em termos de granulometria, partículas muito finas tendem a ter inchamento reduzido, pois o caminho de difusão é muito pequeno e o gás pode escapar do grão sem causar inchamento. Esse efeito foi mostrado com o uso de dilatômetros por GOLECZKA (1978), LEEDER (1997) e PATER (1978). Segundo GOLECZKA (1978) e GIUDICE et al. (1988) o tamanho de grão a partir do qual são mais proeminentes os efeitos de perda de dilatação são, respectivamente, 0,125 mm e 0,2 mm.

Em relação ao índice de inchamento livre, obtido pelo ensaio de *Free Swelling Index* (FSI), poucos dados foram encontrados na literatura. Segundo LEEDER (1997), o FSI de alguns carvões individuais canadenses não apresentou mudanças significativas em relação ao tamanho de grão. Por outro lado, GOLECZKA (1978) encontrou uma variação de 2,5 pontos para uma mistura de carvões baixo e alto voláteis, o que estaria mais relacionado com as diferentes proporções dos carvões nas frações granulométricas da mistura.

Em um estudo realizado por MACKOWSKY (1963), sobre a influência da granulometria e densidade de carga sobre a porosidade do coque, mostrou que para carvões de forte e fraco poder coqueificante, tamanhos de partícula inferiores a 0,2 e 0,5 mm devem ser evitados, respectivamente. Além disso, MACKOWSKY (1963) também

mostrou que partículas grandes (entre 2 e 3 mm), especialmente para bons carvões coqueificantes, apresentam a tendência de formar poros grandes e em maior quantidade, levando a obtenção de um coque muito poroso e de baixa resistência.

Apesar de tudo, as opiniões quanto ao melhor método de preparação para os carvões divergem bastante. De acordo com LOISON et al. (1989), MIROSHNICHENKO (2009) e GAINIEVA (2008), entre outros, o aumento do grau de britagem melhora as características mecânicas a frio do coque. Por outro lado, LYALYUK (2010, 2011) e MARSHAL et al. (1959) dizem que a geração de finos em excesso (<0,5 mm) afeta negativamente as propriedades plásticas dos carvões, diminuindo a qualidade do coque produzido.

3.6.4. Oxidação

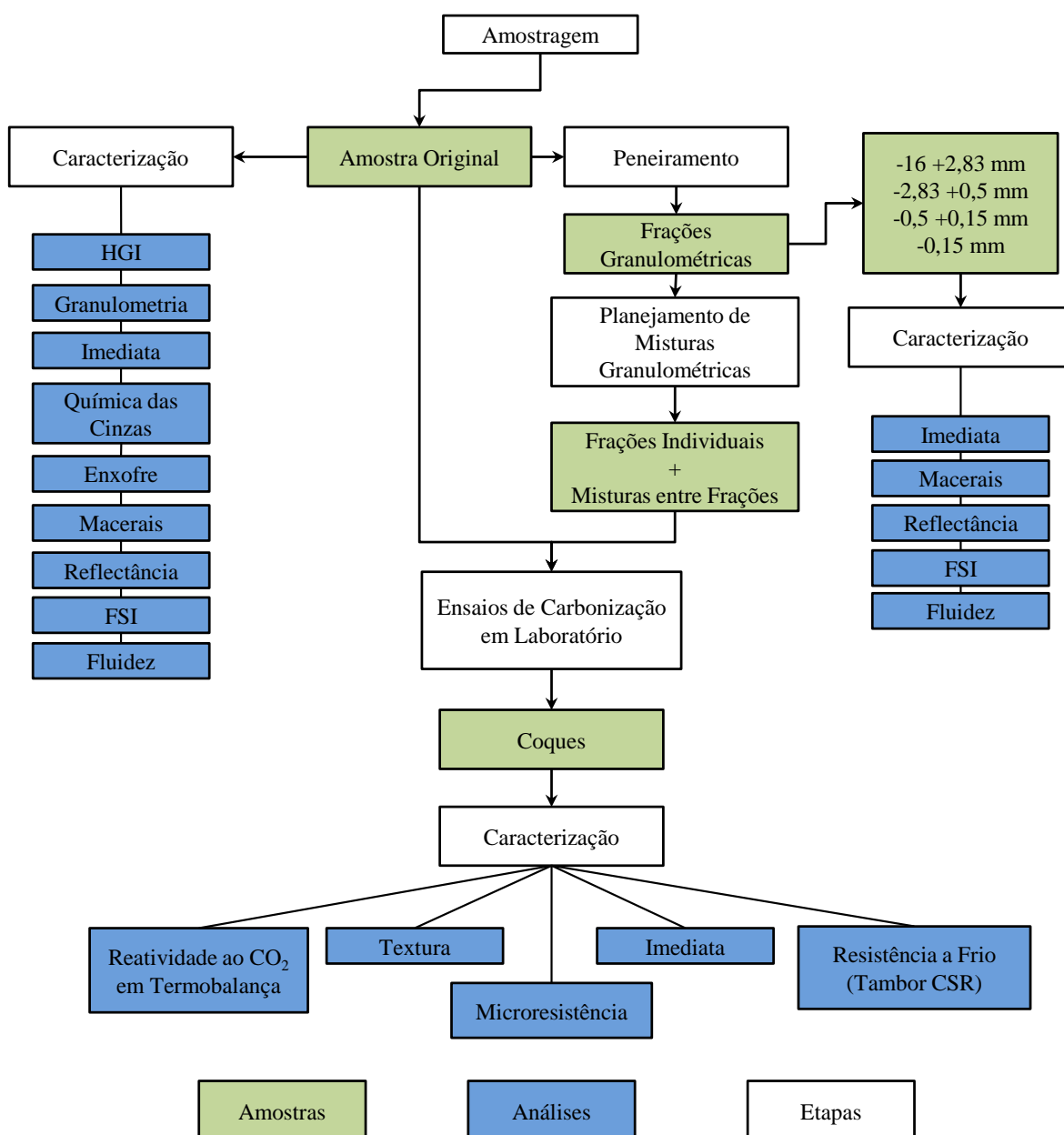
A oxidação do carvão ocorre basicamente para os macerais do grupo da vitrinita (SUÁREZ-RUIZ e CRELLING, 2008). O processo consiste em reações entre o oxigênio da atmosfera e as partículas de carvão, causando uma deterioração das propriedades plásticas (LOISON et al., 1989). Alguns dos fatores que influenciam a oxidação do carvão são o rank, granulometria, temperatura, umidade, pressão parcial de O₂ e etc (WANG et al., 2003). A granulometria é um dos parâmetros mais importantes, pois aumenta a área superficial do carvão, acelerando as reações de oxidação (WANG et al., 2003).

A oxidação do carvão acarreta em perdas de fluidez e deterioração da qualidade do coque produzido (CIMADEVILLA et al., 2005; CASAL et al., 2003). O parâmetro mais sensível à oxidação é a fluidez, embora essa não apresente o melhor custo benefício para esse propósito, outros testes como FSI e extração de álcalis podem ser utilizados (RYAN, 1997). Segundo CIMADEVILLA et al. (2005) carvões oxidados tendem a produzir coques com maior reatividade (CSR) e menor resistência a quente (CSR) e a frio (resistência em tambor).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com os objetivos apresentados na seção 2, o estudo da influência da granulometria sobre as propriedades de carvões após britagem e do coque produzido a partir de diversas distribuições granulométricas foi realizado através das etapas que estão apresentadas esquematicamente na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma das principais atividades realizadas trabalho.



Resumindo a metodologia utilizada nesse trabalho, inicialmente foi realizada a amostragem de 3 carvões, após um sistema de britagem convencional de usinas siderúrgicas integradas. A partir dos carvões amostrados, duas etapas subsequentes foram realizadas. Num primeiro momento, os carvões amostrados foram caracterizados segundo as análises apresentadas no fluxograma acima (Figura 9). Além disso, parte dos carvões amostrados foi separada e peneirada de forma a se obter 4 faixas granulométricas diferentes, as quais foram caracterizadas por análise imediata, petrográfica, fluidez e FSI. Com o objetivo de se investigar o efeito do tamanho de grão dos carvões sobre a qualidade do coque, após a caracterização dos carvões e faixas granulométricas, ensaios de coqueificação em laboratório foram realizados. Para os ensaios de carbonização, foram planejadas misturas de frações granulométricas, de modo a se investigar o efeito de diversos tamanhos de partículas em uma distribuição de tamanhos. Os ensaios de coqueificação foram realizados somente de forma individual, não sendo realizadas misturas entre os 3 carvões amostrados. Após os ensaios de carbonização, os coques produzidos foram caracterizados segundo sua análise imediata, reatividade ao CO₂, textura, microresistência e resistência a frio em tambor de CSR. A seguir, cada uma das etapas e análises realizadas na metodologia desse trabalho é comentada com maiores detalhes.

4.1. Matérias-primas

Para esse trabalho foram selecionados três carvões coqueificáveis importados, os quais foram cedidos pela Gerdau Usina de Ouro Branco. Dois carvões americanos, respectivamente um carvão alto-volátil (A) e um baixo volátil (B), e uma mistura de carvões colombianos (M), a qual é usualmente utilizada pela usina como um carvão médio volátil para a confecção de misturas para coqueificação.

4.1.1. Amostragem

Os carvões foram amostrados a partir de silos de estocagem, os quais armazenam os carvões individualmente após o processo de britagem da usina (britador de martelos reversível). Para a amostragem de cada carvão, aproximadamente 5 toneladas foram dosadas dos silos para as correias transportadoras. Em um determinado ponto, foi realizado um corte no fluxo da correia, o carvão foi carregado em um caminhão e movimentado para uma área onde pilhas foram formadas para a obtenção de uma amostra final. A amostragem final em pilha foi realizada de acordo com a norma ASTM D – 2234.

4.1.2. Preparação de Cortes Granulométricos

As amostras de carvão inicialmente coletadas foram submetidas a operações de quarteamento até que duas amostras homogêneas foram obtidas. A primeira representou o carvão como foi amostrado, com granulometria própria para consumo na usina e foi armazenada para posterior caracterização. As amostras com distribuição granulométrica de consumo foram identificadas como AC, BC e MC. A segunda amostra obtida das operações iniciais de quarteamento foi submetida à secagem em estufa (35°C) por 24 horas e posterior peneiramento mecânico (peneirador denver) para a separação das seguintes faixas granulométricas:

- I1: $-16+2,83$ mm;
- I2: $-2,83+0,5$ mm;
- I3: $-0,5+0,15$ mm;
- I4: $-0,15$ mm.

Assim, com o objetivo de avaliar a influência da distribuição granulométrica sobre as propriedades dos carvões e posteriormente do coque produzido, cada um dos carvões selecionados para estudo, foi separado em cinco amostras (consumo + 4 frações). Cada uma das amostras obtidas foi caracterizada segundo as análises apresentadas na seção 4.2. A nomenclatura dos diferentes carvões e suas faixas foi realizada através de um sistema de até três caracteres. O primeiro caractere representa o carvão de origem (A, B ou M), o segundo representa a granulometria da amostra (C de Consumo para granulometria como amostrada ou I de Individual para as faixas separadas, vide os intervalos apresentados anteriormente). O terceiro dígito representa a série granulométrica. No caso dos cortes granulométricos (I1 até I4), os números de 1 a 4 representam em ordem decrescente, desde a fração grosseira (1) até a mais fina (4). Por exemplo, a fração granulométrica $-0,5+0,15$ mm oriunda do carvão A, foi identificada como AI3. Esse sistema foi utilizado no decorrer de todo o trabalho, e a partir do momento em que novas definições forem introduzidas (misturas) elas serão elucidadas.

4.2. Caracterização das Matérias-primas

A caracterização física (distribuição granulométrica), química (análise imediata e química das cinzas), petrográfica (composição maceral e reflectância) e reológica (Índice de inchamento livre e fluidez) foi realizada para as amostras de carvão. A seguir é apresentada uma descrição das técnicas utilizadas.

4.2.1. Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada para se obter a distribuição de tamanhos de partícula para as amostras de carvões AC, BC e MC. A análise individual de cada fração (I1 a I4) não foi realizada, pois essa pode ser calculada diretamente a partir da distribuição granulométrica dos carvões de consumo.

A análise foi conduzida de acordo com a norma ASTM – D 4749, utilizando-se em torno de 500 g de amostra, previamente seca a temperatura ambiente por 24 horas. O peneiramento foi realizado em um vibrador de peneiras, com frequência de 12 Hz durante 10 minutos. Essa análise foi realizada no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM), no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A Tabela 6 apresenta a sequência de peneiras (malha quadrada) utilizadas para a determinação da distribuição granulométrica dos carvões A, B e M com granulometria de consumo.

Tabela 6 – Série de peneiras utilizadas (malha quadrada) para a determinação da distribuição granulométrica dos carvões A, B e M.

Abertura de Peneira	
Milímetros (mm)	Mesh (Tyler)
15,9	-
8	-
4,75	4
2,83	7
2	9
1	16
0,71	24
0,50	32
0,25	60
0,15	100

4.2.2. Análise Imediata

A análise imediata foi realizada para a determinação dos teores de umidade (NBR 8293), matéria volátil (NBR 8290), cinzas (NBR 8389) e carbono fixo (por diferença). Os resultados obtidos são normalmente expressados em base seca (bs) ou base seca e isenta de cinzas (bsic). O processo analítico utilizado está descrito em detalhes nas normas citadas.

As análises imediatas dos carvões como consumo e seus cortes granulométricos foram realizadas no Laboratório de Siderurgia (LaSid) do Centro de Tecnologia da UFRGS.

4.2.3. Enxofre

O teor de enxofre total dos carvões AC, BC e MC foi determinado via LECO SC 132, segundo a norma ASTM – D 4239. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Matérias-primas da Gerdau Usina Ouro branco.

Os teores de enxofre determinados foram utilizados para o cálculo da matéria mineral dos carvões, a partir da equação de Parr apresentada abaixo. A matéria mineral calculada foi empregada para a obtenção da matéria volátil em base seca e isenta de matéria mineral, utilizada para a classificação dos carvões segundo a norma americana ASTM – D 388.

$$\text{Matéria Mineral} = 1,08.\text{Cinzas} + 0,55.\text{Enxofre} \quad (10)$$

4.2.4. Composição Química das Cinzas

Essa análise foi realizada para a determinação da composição química das cinzas dos carvões, as quais podem afetar a qualidade do coque produzido. A preparação das cinzas e a análise via Espectroscopia de Fluorescência de Raios X foram realizadas segundo a norma ASTM – D 4326. Na análise, os elementos Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na e K são determinados e expressos na forma de seus óxidos mais estáveis. Somente as cinzas das amostras AC, BC e MC foram submetidas a essa caracterização. A determinação da composição química das cinzas foi realizada no Instituto Nacional del Carbón (INCAR) da Espanha.

A partir da composição química das cinzas determinou-se o índice de basicidade (IB), definido como a razão entre os compostos básicos e ácidos. O IB foi calculado segundo a Equação 11 (VALIA, 1990; citado por DIEZ e BORREGO, 2013).

$$IB = \%Cinzas \left(\frac{Fe_2O_3 + CaO + K_2O + Na_2O + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \right) \quad (11)$$

4.2.5. Análise dos macerais e poder refletor da vitrinita

Essas análises foram realizadas para a determinação da composição maceral do carvão, bem como a reflectância da vitrinita para a determinação do rank. Com exceção das faixas granulométricas -0,15 mm, todas as amostras de carvão foram submetidas à

determinação de composição maceral e poder refletor da vitrinita. As amostras mais finas não foram analisadas devido a limitações da técnica para partículas muito pequenas, o que poderia levar a resultados pouco representativos.

A análise dos macerais baseia-se na contagem de 500 pontos, realizados em linhas com intervalos pré-programados (ISO – 7404/3, 1984), para identificação e quantificação dos diferentes macerais e matéria mineral contidos na amostra (ICCP, 1963, 1994, 2000). A contagem é realizada em luz branca refletida e em luz de fluorescência através de excitação usando uma lâmpada de Hg e um filtro azul, com objetiva imersa em óleo. A análise petrográfica é expressa em percentual volumétrico (Vol%). As misturas foram caracterizadas pela identificação de populações de vitrinita, liptinita, inertinita e matéria mineral associadas a diferentes reflectâncias da vitrinita (DAVIS, 2000).

O método para definição do poder refletor de uma amostra de carvão consiste na realização de 100 medidas (250 para misturas) do poder refletor da vitrinita (ISO-7404/5, 1984), para comparação com padrões de reflectância conhecidos. A média aritmética dessas medidas gerará o valor de Reflectância média randômica (Rr) que irá definir o rank do carvão.

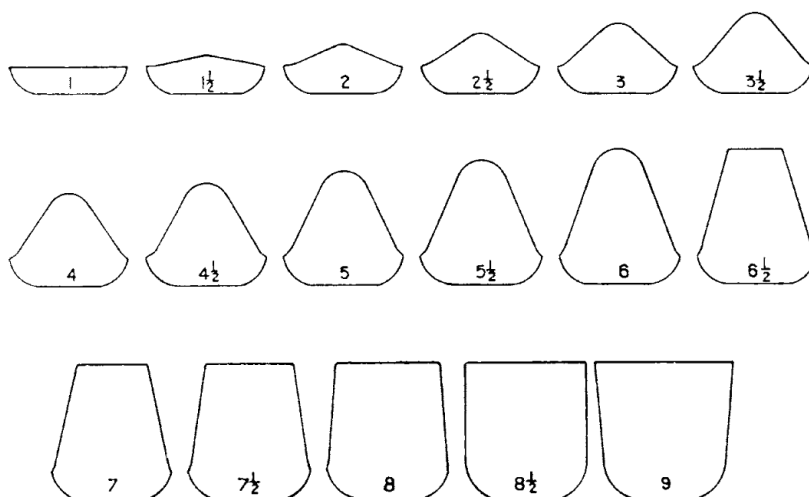
O equipamento utilizado foi um Microscópio Leica DM6000 M de luz refletida, objetiva de 20X, imersa em óleo e oculares de 10X. O padrão usado para análise de reflectância foi de Yttrium – Aluminium – Garnet, com reflectância nominal de 0,895 Rr %. A caracterização petrográfica e determinação do poder refletor da vitrinita nos carvões foram realizadas pelo Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (LACAPETRO), no Instituto de Geociências da UFRGS.

4.2.6. Índice de Inchamento Livre – FSI (*Free Swelling Index*)

A análise de FSI ou índice de inchamento livre foi realizada para a determinação do poder aglutinante dos carvões de consumo e suas frações granulométricas. Para a determinação do FSI segundo a norma ASTM – D720 utilizou-se 1 g de carvão em granulometria menor que 0,250 mm. A amostra, em um cadinho de sílica fechado, é submetida a uma alta taxa de aquecimento em um bico de Bunsen (temperatura de 820°C em 2 minutos e meio). O botão formado pelo inchamento é comparado com padrões (Figura 10), e um índice de 1 a 9 é a ele atribuído. A análise faz uso de pelo menos 3 botões para, a partir da média desses determinar o índice de inchamento livre do carvão.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Siderurgia (LaSid), localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

Figura 10 – Padrões para determinação do índice de inchamento livre, segundo ASTM – D720.

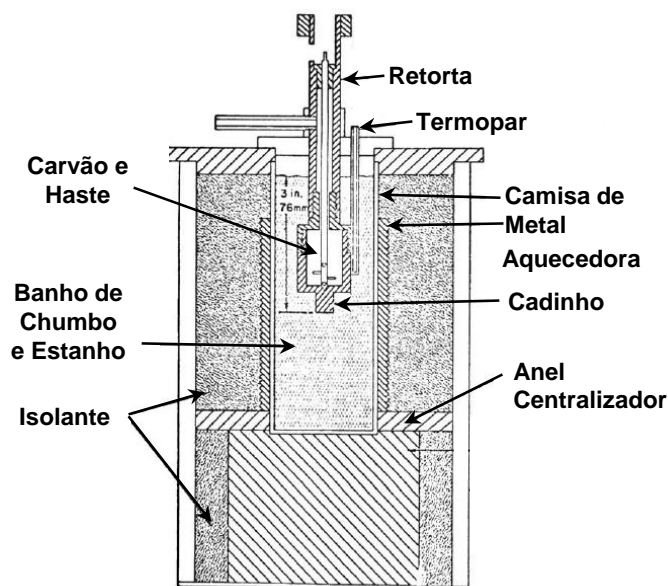


Fonte: Retirado de ASTM – D 720.

4.2.7. Fluidez

O plastômetro de Gieseler foi utilizado para avaliar a fluidez dos carvões como amostrados e suas diferentes frações granulométricas. Para o procedimento (ASTM – D 2639), uma amostra de 5 g de carvão com granulometria inferior a 0,425 mm é compactada junto a uma haste giratória. Em alguns casos, a adição de tolueno foi realizada para facilitar compactação das amostras junto à haste, principalmente para o caso de granulometrias muito finas. Após essa preparação, a amostra é aquecida entre 300 e 550°C a uma taxa de 3°C/min, enquanto um torque constante é aplicado à haste giratória junto à amostra. A Figura 11 mostra o desenho esquemático do plastômetro. Durante o aumento de temperatura, o carvão irá amolecer, levando a uma diminuição da resistência contra o movimento da haste (a torque constante), nesse ponto se inicia o movimento de rotação da haste. A velocidade com que a haste gira, medida em termos de *ddpm* (*dial division per minute* → $100 \text{ dial divisions} = 1 \text{ revolução}$), atinge um máximo onde a fluidez do carvão é máxima, e a partir daí, decresce até zerar (SPEIGHT, 2005, 2013; RILEY, 2007). Durante o aquecimento e mudanças plásticas do carvão, as temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e solidificação são registradas, bem como a máxima fluidez. Os ensaios de fluidez foram realizados pelo Laboratório de Matérias Primas da Gerdau Usina Ouro Branco.

Figura 11 – Desenho esquemático do plastômetro Gieseler.



Fonte: Adaptado de ASTM – 2639.

4.3. Ensaio de Carbonização

4.3.1. Confeção das Misturas Granulométricas

Com o objetivo de estudar a influência da granulometria do carvão sobre as propriedades de coques individuais, diversas misturas de granulometrias foram produzidas e coqueificadas. As misturas são apresentadas na Tabela 7 e serão comentadas a seguir. Com exceção das amostras de consumo, todas as demais misturas foram produzidas a partir de dosagem e homogeneização das 4 faixas granulométricas separadas para cada carvão inicialmente (frações I1, I2, I3 e I4 para os carvões A, B e M).

- Diferenças entre recebimento e consumo: esses testes tiveram como objetivo verificar se existem diferenças na qualidade do coque, quando esse é fabricado a partir de um carvão no estado como foi recebido pela usina ou com granulometria para consumo (após britagem). As granulometrias de consumo (letra C após nome do carvão) na Tabela 7 são os carvões como amostrados. As distribuições granulométricas de recebimento (letra R após o nome do carvão) foram obtidas através de dados históricos da usina que forneceu os carvões. Como já comentado, as amostras de carvão com granulometria de recebimento foram confeccionadas a partir da dosagem e homogeneização dos cortes granulométricos separados para cada carvão.

Tabela 7 – Composição das misturas granulométricas utilizadas para os carvões A, B e M.

A						B						M					
Coque	% -2,83	Granulometria (% mássico retido)				Coque	% -2,83	Granulometria (% mássico retido)				Coque	% -2,83	Granulometria (% mássico retido)			
		-16+2,83 mm	-2,83 +0,5 mm	-0,5 +0,15 mm	-0,15 mm			-16+2,83 mm	-2,83 +0,5 mm	-0,5 +0,15 mm	-0,15 mm			-16+2,83 mm	-2,83 +0,5 mm	-0,5 +0,15 mm	-0,15 mm
AC	81	19,0	45,7	18,5	16,8	BC	90,0	9,7	42,7	25,9	21,7	MC	85	15,2	41,6	23,7	19,5
AR	64	35,6	21,1	37,1	6,3	BR	69,4	30,7	36,0	23,9	9,5	MR	66	34,2	42,3	17,2	6,3
AI1	0	100,0				BI1	0,0	100,0				MI1	0	100,0			
AI2	100		100,0			BI2	100		100,0			MI2	100		100,0		
AI3	100			100,0		BI3	100			100,0		MI3	100			100,0	
AI4	100				100,0	BI4	100				100,0	MI4	100				100,0
AF1	80	20,0	53,6	26,4	0,0	BF1	80,0	20,0	48,0	32,0	0,0	MF1	80	20,0	45,0	35,0	0,0
AF2	80	20,0	28,6	1,4	50,0	BF2	80,0	20,0	23,0	7,0	50,0	MF2	80	20,0	20,0	10,0	50,0
AG1	100	0,0	58,6	31,4	10,0	BG1	100,0	0,0	53,0	37,0	10,0	MG1	100	0,0	50,0	40,0	10,0
AG2	50	50,0	33,6	6,4	10,0	BG2	50,0	50,0	28,0	12,0	10,0	MG2	50	50,0	25,0	15,0	10,0
AB1	80	20,0	60,0	10,0	10,0	BB1	80,0	20,0	60,0	10,0	10,0	MB1	80	20,0	60,0	10,0	10,0
AB2	80	20,0	20,0	50,0	10,0	BB2	80,0	20,0	20,0	50,0	10,0	MB2	80	20,0	20,0	50,0	10,0
AB3	80	20,0	10,0	60,0	10,0	BB3	80,0	20,0	10,0	60,0	10,0	MB3	80	20,0	10,0	60,0	10,0
AP1	100	0,0	49,0	43,6	7,5	BP1	80,0	0,0	57,9	31,2	10,9	MP1	80	0,0	66,9	25,1	8,0
AP2	85	15,0	37,2	40,9	7,0	BP2	85,0	15,0	47,2	27,6	10,2	MP2	85	15,0	56,1	21,6	7,3

- Frações individuais: esses ensaios foram realizados com o objetivo de se verificar a qualidade de cada faixa granulométrica dos carvões estudados. Essas amostras foram nomeadas com a letra I (individual) após o nome do carvão e o número de 1 a 4, representando de forma decrescente o tamanho de partícula do corte granulométrico.
- Influência de partículas finas: essas misturas visaram identificar a influência de partículas super finas ($-0,15$ mm) no carvão sobre a qualidade do coque. Para isso, duas misturas foram preparadas respectivamente com zero e 50 % de partículas inferiores a 0,15 mm. Nesses ensaios os percentuais de partículas grosseiras foram mantidos constantes (20%) e as faixas intermediárias ($-2,83+0,5$ e $-0,5+0,15$ mm) foram calculadas proporcionalmente a partir da distribuição de consumo. Essa série de misturas foi identificada com a letra F (finos) após a letra do carvão de origem. Os números 1 e 2 representam respectivamente a mistura com zero e 50% de partículas menores que 0,15 mm.
- Influência de partículas grosseiras: essas misturas visaram identificar a influência de partículas grosseiras ($-16+2,83$ mm) de carvão sobre a qualidade do coque. Para isso, duas misturas foram preparadas respectivamente com zero e 50 % de partículas $-16+2,83$ mm. Nesses ensaios os percentuais de partículas finas foram mantidos constantes (10%) e as faixas intermediárias ($-2,83+0,5$ e $-0,5+0,15$ mm) foram calculadas proporcionalmente a partir da distribuição de consumo. Essa série de misturas foi identificada com a letra G (grosso) após a letra do carvão de origem. Os números 1 e 2 representam respectivamente as misturas com zero e 50% de partículas grosseiras ($-16+2,83$ mm).
- Balanço de partículas em 0,5 mm: essa série teve como objetivo verificar a influência do ponto de corte no tamanho de 0,5 mm. As misturas foram realizadas de forma a variar os percentuais de partículas acima e abaixo de 0,5 mm, mantendo-se constante os percentuais de partículas grosseiras ($-16+2,83$ mm) e finas ($-0,15$ mm). A variação das frações $-2,83+0,5$ mm e $-0,5+0,15$ mm foi realizada entre 10 e 60% (Tabela 7).
- Simulação de pré-peneiramento: as distribuições granulométricas de recebimento (AR, BR e MR) apresentam valores significativamente grandes de partículas inferiores a 2,83 mm (Tabela 7). Esse fato abre a possibilidade de se realizar um peneiramento do carvão como recebido e efetuar-se a britagem apenas do material grosseiro, retiro na peneira desejada. Nesse intuito, essa série

de misturas teve como objetivo verificar a influência da operação de pré-peneiramento antes da etapa de britagem dos carvões. O pré-peneiramento teria por objetivo permitir somente a britagem das partículas grosseiras do carvão (+2,83 mm), evitando-se a geração exagerada de finos. Para isso, a fração -16+2,83 mm de cada carvão foi britada em britador de rolos (disponibilizado pelo Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM – Centro de Tecnologia) até se obter um material 100% passante a 2,83 mm (Tabela 8). O material resultante da moagem da fração granulométrica -16+2,83 mm foi adicionado à distribuição de recebimento dos carvões de forma a se obter misturas com 100 e 85% de grãos menores que 2,83 mm. Essa série de misturas foi identificada com a letra P (peneiramento) após a letra do carvão de origem. A mistura P1 possui granulometria 100% abaixo de 2,83 mm enquanto P2 apresenta apenas 85%.

Tabela 8 – Distribuição granulométrica obtida da britagem da fração -16+2,83 mm dos carvões A, B e M.

Carvão	Granulometria (%)			
	-16+2,83 mm	-2,83 +0,5 mm	-0,5 +0,15 mm	-0,15 mm
A	0,0	78,4	18,2	3,4
B	0,0	71,3	23,9	4,8
M	0,0	71,9	23,0	5,0

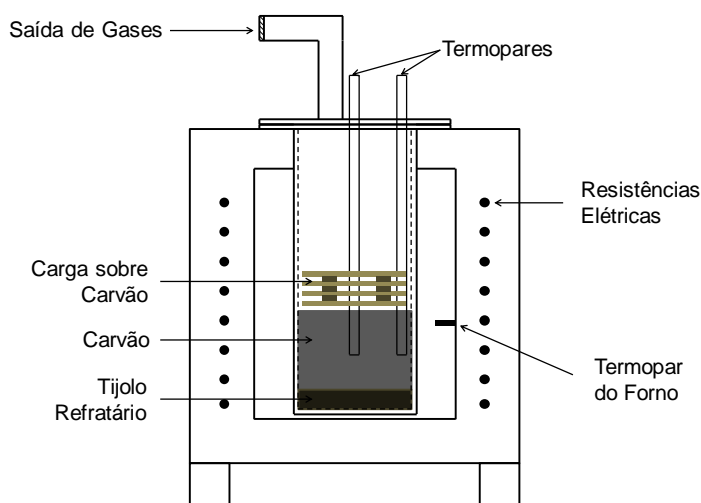
4.3.2. Teste de Carbonização em Laboratório

Devido ao grande número e a dificuldade de preparação da carga desse tipo de ensaio em grandes escalas (piloto e etc), os testes de carbonização foram realizados em escala de laboratório. Para isso, uma retorta de coqueificação foi utilizada. O equipamento consiste em um forno elétrico resistivo ($T_{\max} = 1100^{\circ}\text{C}$), uma retorta fabricada em aço inoxidável, uma caixa de alcatrão e uma saída/exaustão para gases. A retorta utilizada possui 130 mm de diâmetro e 350 mm de altura e orifícios para introdução de termopares para acompanhamento das temperaturas no centro e parede da carga. A Figura 12 mostra um esquema do forno e retorta utilizados.

Para a realização dos ensaios de coqueificação, 1 kg de carvão, com umidade em torno de 8%, foi carregado na retorta. A densidade de carga utilizada foi 800 kg/m^3 (base úmida) e foi calculada através da razão entre a massa de carvão úmido e o volume de carvão ocupado na retorta. Devido a influência da granulometria sobre a densidade de

carga, para se manter a densidade de carga constante entre os diversos ensaios, algumas amostras tiveram de sofrer compactação. Os carvões a serem carregados foram quarteados em quatro partes homogêneas, as quais foram carregadas uma subsequente a outra. À medida que cada parte era carregada, ajustes de altura para a obtenção da correta densidade de carga foram realizados. Além de um melhor controle da densidade de carga esse método de carregamento permite uma melhor homogeneidade da densidade ao longo da altura da carga. As misturas granulométricas grosseiras necessitaram de poucos ajustes, enquanto as misturas finas (menor densidade) necessitaram ser compactadas para se atingir a densidade de carga de 800 kg/m^3 .

Figura 12 – Esquema da retorta e forno utilizados para os ensaios de coqueificação em laboratório.



A retorta foi introduzida no forno já pré-aquecido (500°C), causando uma queda de temperatura. Após reestabelecidos os 500°C iniciais, uma taxa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ foi aplicada até que a temperatura no centro da carga atingisse 1000°C . A retorta foi mantida na temperatura final por mais 1 h (supercoqueificação). Detalhes sobre a determinação dos parâmetros de coqueificação utilizados (densidade de carga, tempo e etc) estão presente no APÊNDICE A.

Decorrido o tempo total de ensaio, a retorta foi removida do forno e o coque imediatamente descarregado. O apagamento do coque foi realizado com água, de forma a molhar somente a superfície do coque, evitando encharque. Após o apagamento, o coque produzido foi colocado em estufa a 105°C por 24 h sendo posteriormente acondicionado para caracterização.

Preparação das Misturas

Para a confecção das misturas cada faixa granulométrica foi quarteada até se obter a massa desejada. As frações quarteadas foram misturadas manualmente por 15 minutos e após, uma amostra foi retirada para medição de umidade em estufa a 105°C por 1 hora. Por fim, água foi adicionada a mistura até um teor de aproximadamente 8% e operações de homogeneização foram realizadas novamente. A mistura homogeneizada foi introduzida na retorta através da metodologia já comentada.

4.4. Caracterização dos Coques

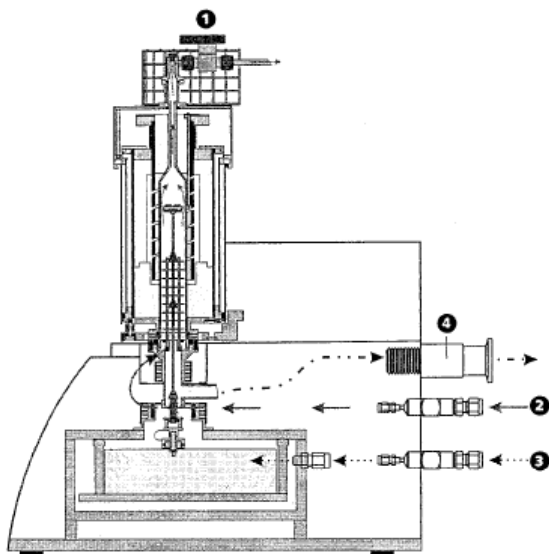
4.4.1. Análise Imediata

A análise imediata no coque foi realizada principalmente para o acompanhamento da matéria volátil e cinzas do material. Todos os coques produzidos a partir das misturas apresentadas na Tabela 7 foram analisados. A matéria volátil, se muito elevada, pode ser um indicador de que o processo de coqueificação não está adequado. A norma NBR prevê somente a análise de carvões, não especificando condições de análise de coque, portanto essas normas foram adaptadas junto aos parâmetros observados pelas normas ASTM – D 3172, 3173, 3174 e 3175. As condições de ensaio entre as diferentes normas se mostraram muito semelhantes, sendo necessário apenas um aumento na temperatura de queima das cinzas do coque, de 870°C para 950°C. As análises imediatas foram realizadas no Laboratório de Siderurgia (LaSid), localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

4.4.2. Reatividade ao CO₂

A reatividade ao CO₂ dos coques foi medida em termobalança NETZSCH modelo STA 409 PC Luxx, com o objetivo de acessar o comportamento dos coques frente à reação com o CO₂. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 13. O forno pode trabalhar desde a temperatura ambiente até 1500°C e a entrada para gases se dá na parte inferior da termobalança, até sua saída na parte superior. No interior do forno, o cadinho de alumina (tipo prato) é sustentado por um termopar Pt-PtRh10%, protegido por um tubo de alumina. O termopar possui em seu envoltório, anéis protetores de radiação e está conectado ao braço da balança analítica, permitindo-lhe registrar durante o teste as variações de massa da amostra em função da temperatura e do tempo.

Figura 13 – Esquema da termobalança Netzsch 409 PC. (1) Saída de gases, (2) Entrada do gás de purga, (3) Entrada do gás protetor para a balança, (4) Sistema de Vácuo.



Os ensaios foram realizados em duas etapas. A primeira etapa constitui-se do aquecimento de 60 mg ($\pm 0,5$ mg) de coque, em granulometria entre 1 e 2 mm, até a temperatura de isoterma de 1100°C em N_2 à vazão de 200 mL/min. Após um tempo de estabilização de 10 minutos na temperatura de isoterma o N_2 foi substituído por CO_2 à mesma vazão, onde a amostra ficou submetida por 1 hora. A perda de massa apresentada pela amostra devido à reação de *Boudouard* (Eq. 5) foi utilizada para o cálculo da conversão (X) segundo a Equação 12.

$$X = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_{cz}} \cdot 100 \quad (12)$$

Onde, m_o é a massa no início da reação de Boudouard, m_t é a massa no instante de tempo t e m_{cz} é a massa de cinzas presente no material. Todos os coques produzidos a partir das misturas apresentadas na Tabela 7 foram analisados em duplicata e a média dos resultados obtidos foi considerada.

Devido às características dos resultados obtidos, a reatividade dos coques foi tomada como a conversão nos tempos de 10, 20 e 30 minutos. A conversão, expressa na forma percentual, é diretamente proporcional à reatividade do material, sendo que para um mesmo tempo de reação, quanto maior a conversão, maior a reatividade do coque. Esse índice expressa a reatividade de forma similar a perda de passa do ensaio de CRI (Coke Reactivity Index), usado rotineiramente no meio industrial. As análises de reatividade ao

CO₂ em termobalança foram realizadas no Laboratório de Siderurgia (LaSid), localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

4.4.3. Textura

A análise de textura foi realizada segundo norma ASTM – D 5061 (Tabela 9). Como amostra, utilizaram-se partículas de coque com tamanho entre 1e 2 mm, idênticas aos ensaios de reatividade, as quais foram embutidas com resina epóxi e polidas. A quantificação dos componentes formadores da textura do coque foi realizada com a leitura de 500 pontos para cada amostra. A determinação dos domínios isotrópicos e anisotrópicos, além dos inertes orgânicos e inorgânicos foi realizada. A caracterização da textura óptica dos coques foi realizada em microscópio óptico de luz refletida com luz polarizada monocromática, placa de retardo e imersão em óleo. A magnificação utilizada foi de 500X. Apenas os coques produzidos das misturas AI1, AI4, BI1 e BI4 foram caracterizados por textura. O microscópio utilizado foi um Leitz modelo Orthoplan com polarizador e placa de retardo, localizado no LACAPETRO, no Instituto de Geociências da UFRGS.

Tabela 9 – Sistema de classificação dos diferentes componentes da textura óptica de coques.

Matriz		
Dimensões dos Domínios		
Textura	Largura (μm)	Relação Largura(L)/Comprimento(C)
Isotrópica	0,0	Nenhuma
Incipiente (anisotrópico)	0,5	L = C
Circular (anisotrópico)		
Fino	0,5 – 1,0	L = C
Médio	1,0 – 1,5	L = C
Grosso	1,5 – 2,0	L < C
Lenticular (anisotrópico)		
Fino	1,0 – 3,0	L \geq 2C, L < 4C
Médio	3,0 – 8,0	L > 2C, L < 4C
Grosso	8,0 – 12,0	L \geq 2C, L \leq 4C
Bandas (anisotrópico)		
Fino	2,0 – 12,0	L > 4C
Médio	12,0 – 25,0	L > 4C
Grosso	25,0 +	L > 4C
Inclusões		
Tipo	Tamanho (μm)	Maceral Precursor
Inertes		
Orgânicos		
Fino	< 50	Diversos macerais do grupo da inertinita
Grosso	\geq 50	

Inertes		
Inorgânicos		
Fino	< 50	Matéria mineral do carvão
Grosso	≥ 50	
Outros		
Carbono		Carbono pirotítico e
Deposicional	...	esferulítico
Carvão		Partículas de carvão não
Alterado	...	coqueificadas

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

$$\text{Índice de Anisotropia} = \sum F_i C_i \quad (13)$$

onde, F_i é a fração de cada uma das diferentes formas de carbono obtidas por contagem em base livre de inertes (orgânicos e inorgânicos), e C_i é uma constante atribuída de forma arbitrada para cada componente de textura de acordo com o seu tamanho. A constante (C_i) atribuída a cada textura óptica aumenta em uma unidade, com o aumento da classe estrutural, variando de 1 para domínios isotrópicos a 5 para bandas, conforme mostra a Tabela 4.4. Critérios semelhantes foram seguidos por Patrick et al. (1979) com fatores que variam de 1 a 6. Assim o índice de anisotropia proposto nesse trabalho é uma maneira numérica de se avaliar a anisotropia do coque, onde o valor pode variar entre 100 e 500.

Tabela 10 - Constantes anisotrópicas atribuídas para cada uma das diferentes formas de carbono encontradas no coque.

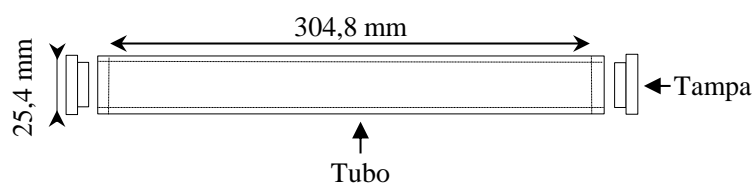
Formas de Carbono	Constante de Anisotropia
Isotrópico	1
Incipiente	2
Circular	3
Lenticular	4
Banda	5

4.4.4. Microresistência

Os ensaios de microresistência foram realizados numa tentativa de se avaliar a resistência mecânica dos coques segundo um teste de pequena escala. Para a avaliação da microresistência dos coques o equipamento desenvolvido por Blayden e Riley foi utilizado (BLAYDEN et al. 1937). O Equipamento consiste basicamente em 2 tubos de aço inoxidável com 25,4 mm de diâmetro interno e paredes de 6,35 mm de espessura. Os tubos possuem as paredes internas polidas e as extremidades são fechadas com tampas

rosqueadas, a prova de pó. A distância entre as duas faces internas das tampas, quando essas estão em posição, é de exatamente 304,8 mm. Os dois tubos são firmemente montados em uma moldura que é fixada a um motor. A Figura 14 apresenta um esquema dos tubos e da montagem utilizados.

Figura 14 – Esquema dos tubos e montagem do equipamento utilizado para os ensaios de microresistência.



Para o ensaio, dois gramas de coque foram preparados com granulometria entre 1,18 mm (14 mesh) e 0,6 mm (28 mesh) e colocados em cada tubo junto a 12 esferas de aço com diâmetro de aproximadamente 8 mm. Os tubos foram fechados, montados na moldura e rotacionados a uma velocidade de 25 rpm por 800 revoluções. O resultado do ensaio é determinado através de um cuidadoso peneiramento do material resultante. Os seguintes índices são obtidos após o peneiramento das amostras:

- Índice R1: percentual em massa de material retido na peneira de 0,6 mm (14 mesh) em relação à massa inicial;
- Índice R2: percentual em massa de material retido na peneira de 0,212 mm (65 mesh) em relação à massa inicial;
- Índice R3: percentual em massa de material passante na peneira de 0,212 mm (65 mesh) em relação à massa inicial.

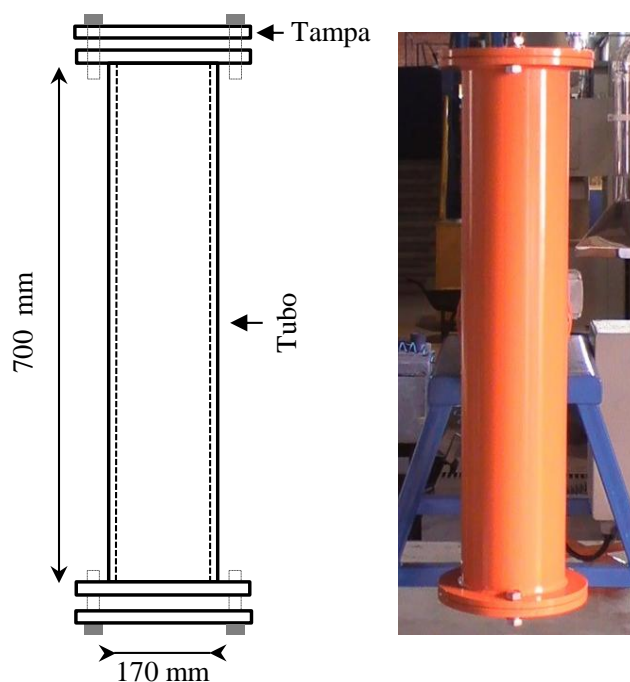
Todos os coques produzidos a partir das misturas apresentados na Tabela 7 foram analisados. Os testes foram realizados em duplicata, simultaneamente, e a média entre os

resultados obtidos foi realizada para a obtenção dos índices R1, R2 e R3. O Índice de microresistência (IMR) considerado para a comparação entre os diferentes coques foi a soma dos índices R1 e R2. As análises de microresistência foram realizadas no Laboratório de Siderurgia (LaSid), localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

4.4.5. Resistência a Frio em Tambor de CSR

Na tentativa de se avaliar a resistência mecânica a frio do coque em uma escala maior que a microresistência, foram realizados testes em um tambor tipo I, nas mesmas condições do ensaio de CSR (ASTM – D 5341). Todos os coques produzidos a partir das misturas de carvão apresentadas na Tabela 7 foram analisados. O equipamento consiste basicamente em um tubo de aço com 170 mm de diâmetro interno e 700 mm de comprimento (ver Figura 15). Para a realização do ensaio, uma amostra de 150 g de coque com granulometria entre 19 e 21 mm foi submetida a 600 revoluções a 20 rpm. O material resultante foi peneirado em malha (quadrada) de 9,48 mm e o resultado, chamado de Índice de Resistência a Frio (IRF), foi dado como o percentual mássico de material retido na peneira, em relação à massa inicial. As análises de resistência a frio em tambor de CSR foram realizadas no Laboratório de Siderurgia (LaSid), localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS.

Figura 15 – Esquema do tambor utilizado para os ensaios de resistência a frio.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos Carvões

5.1.1. Análise Granulométrica e HGI

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam as distribuições granulométricas dos carvões como recebidos (AR, BR e MR) em comparação com os de consumo (AC, BC e MC). As distribuições granulométricas de recebimento foram obtidas através de dados históricos da usina que proveu os carvões para esse estudo.

Inicialmente, chama-se a atenção de que em cada figura estão presentes as distribuições granulométricas das amostras, bem como suas representações no diagrama de Rosin-Rammler e seus respectivos índices (RR): R – coeficiente de correlação da regressão linear em relação aos pontos experimentais; n – coeficiente de dispersão da distribuição e TME – tamanho médio estatístico de Rosin-Rammler. Os parâmetros n e TME são determinados a partir da seguinte equação:

$$R(d) = 100 \cdot e^{\left(-\frac{d}{d'}\right)^n} \quad (14)$$

Onde $R(d)$ é o percentual acumulado de material retido, d é a abertura da peneira, d' é o tamanho médio de partícula (parâmetro de tamanho) e n é a medida da dispersão dos tamanhos de partícula (parâmetro de distribuição). O tamanho médio estatístico (d'), chamado de TME nesse trabalho, pode ser determinado ao classificar-se um material com abertura de peneira (d) igual ao TME, ou seja, $d = d'$ na Equação 14. Ao realizar-se essa substituição, se obterá uma constante de material retido [$R(d)$] igual a 36,79 %. A partir da regressão linear obtida para os pontos experimentais o TME é determinado onde a reta que representa os pontos cruza o valor de $R(d)$ igual a 36,79 % de material retido (ao considerar-se o material passante, $R(d) = 63,21$ %). Quanto maior o TME, mais grosseiro o material e vice-versa. Da mesma forma, a linearização da Equação 14 torna n o coeficiente angular da regressão obtida, e quanto menor o valor de n mais larga é a distribuição de tamanhos do material. A representação das distribuições no diagrama de Rosin-Rammler e seus índices (n e TME) foram obtidos com a ferramenta “MATLAB® tool for plotting Rosin-Rammler size distribution diagram” desenvolvida por BREZÁNI (2010) e disponível gratuitamente para a plataforma Matlab.

Nota-se nas Figuras 16 a 18, que todas as amostras de recebimento (AR, BR e MR) apresentam quantidades semelhantes de partículas inferiores a 2,83 mm, com valores entre 64,5 e 69,4%. Essa granulometria é relativamente próxima das desejadas para o processo de coqueificação (80 - 90 % < 2,83 mm), sendo necessárias apenas pequenas operações de britagem para a obtenção dos percentuais almejados. As regressões obtidas para as distribuições granulométricas apresentaram excelentes coeficientes de correlação (R), superiores a 0,9 em relação aos pontos experimentais. De acordo com o tamanho médio estatístico de Rosin-Rammler (TME), observa-se para os carvões como recebido, a seguinte ordem decrescente: MR (3,3) > BR (2,4) > AR (2), sendo a amostra MR a mais grosseira e AR a mais fina.

Após a britagem dos carvões como recebidos, obtém-se os carvões de consumo AC, BC e MC, os quais apresentaram % -2,83 mm respectivamente de 81, 90 e 85%, valores usualmente observados na indústria. O TME desses carvões seguiu a mesma tendência observada para o % -2,83 mm e foi menor que os valores obtidos para AR, BR e MR. Pelos valores encontrados, observa-se que dentre os carvões na granulometria de consumo, AC (1,4) é o carvão mais grosseiro, seguido por MC (1,1) e BC (0,9). Esses resultados confirmam que os carvões estudados seguem a distribuição de Rosin-Rammler.

Figura 16 – Distribuição granulométrica (% Passante acumulado) e diagrama de Rosin-Rammler para os carvões AC e AR. RR = parâmetros das regressões no diagrama de Rosin-Rammler; R = coeficiente de correlação; n = índice de uniformidade de tamanhos; TME = tamanho médio estatístico de Rosin-Rammler.

Malhas (mm)	AC % Passante	Malhas (mm)	AR % Passante
8	97,5	25	100
4,75	92,1	12,5	100
2,83	81,0	6,30	100
2	71,3	4	74,6
1	53,5	2,83	64,5
0,71	42,3	1,40	63,3
0,50	35,0	0,50	43,4
0,25	25,3	0,25	25,0
0,15	17,0	0,15	6,3

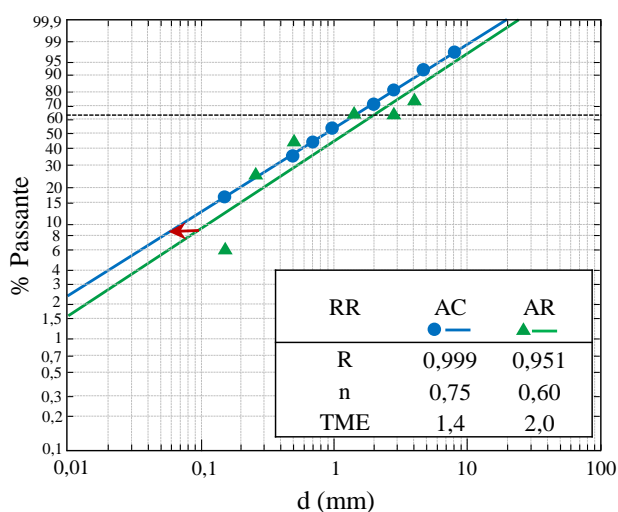


Figura 17 – Distribuição granulométrica (% Passante acumulado) e diagrama de Rosin-Rammler para os carvões BC e BR.

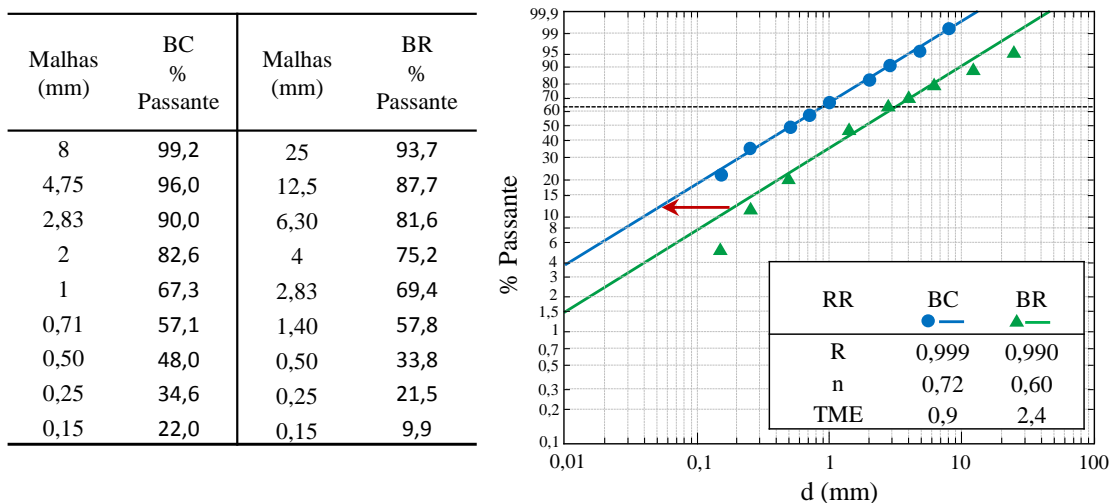
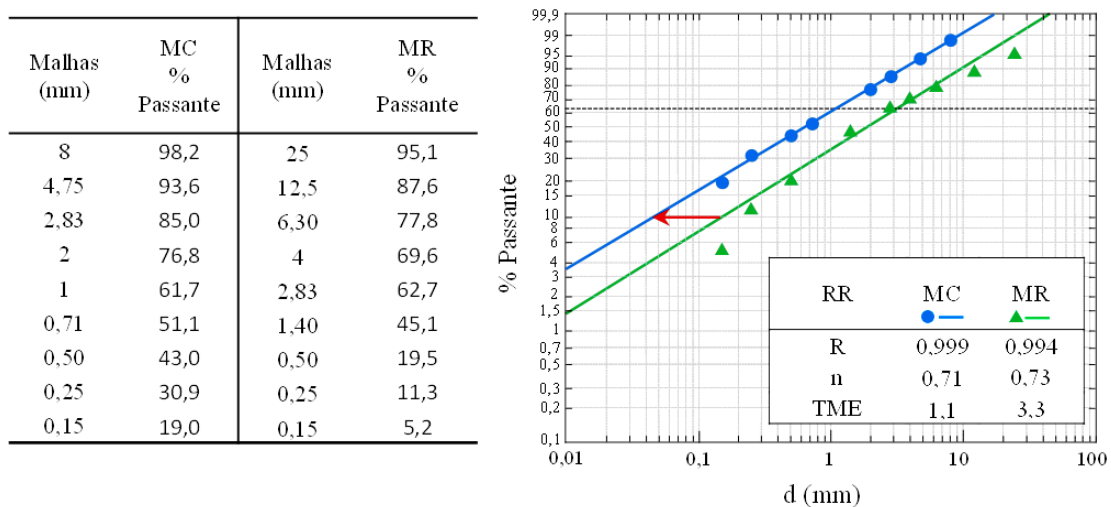


Figura 18 – Distribuição granulométrica (% Passante acumulado) e diagrama de Rosin-Rammler para os carvões MC e MR.



A Tabela 11 apresenta os índices de moabilidade (HGI) para os carvões A, B e M. Da mesma forma que as distribuições granulométricas dos carvões de recebimento, esses valores foram retirados de dados históricos da usina que forneceu os carvões para estudo. Como comentado anteriormente na seção 3.3.2 da revisão bibliográfica, o HGI mede a facilidade com que um carvão pode ser moído e seu valor cresce junto ao aumento do rank, dentro da faixa de reflectância de carvões betuminosos. Pelos valores apresentados na Tabela 11, constata-se que o carvão A possui um grau de friabilidade médio, seguido pela mistura M e por fim pelo carvão B, ambos considerados macios.

Tabela 11 – Índices de moabilidade (HGI) determinados para os carvões A, B e M.

Carvão	HGI	Grau de Friabilidade
A	67	Médio
B	95	Macio
M	80	Macio

O HGI pode ser relacionado com as granulometrias apresentadas pelas amostras AC, BC e MC. Usualmente, na planta de britagem da usina, o carvão A (mais duro) é submetido a uma britagem mais agressiva (maior r.p.m. dos britadores) do que os carvões B e M (RELATÓRIO INTERNO, 2013). Devido ao seu menor HGI, observa-se que mesmo tendo AR apresentado o menor TME (2,0 mm), após a britagem ele produz o carvão para consumo mais grosseiro (TME = 1,4 mm), indicando o baixo nível de redução de AR para AC.

Pode-se observar nos diagramas de Rosin-Rammler (Figuras 16, 17 e 18) que o espaçamento produzido entre as retas de recebimento e consumo (indicado por seta), para as amostras de A, foi significativamente menor que o observado para B e M. Nesse caso, esse espaçamento indica a redução granulométrica produzida durante a britagem das amostras, sendo que o coeficiente angular (n) entre recebimento e consumo teve pouca variação. O TME, observado como o diâmetro (d) referente à quantidade de 63,2% (linha horizontal tracejada – Figuras 16, 17 e 18) de material passante, pode ser acompanhado nos diagramas de Rosin-Rammler. Os carvões BC e MC, ambos considerados macios, após a britagem mostram TME semelhantes, respectivamente de 0,9 e 1,1. Dessa forma, o grau de friabilidade se mostra como o parâmetro mais importante para esses carvões. Outros fatores como a granulometria de alimentação (recebimento) são semelhantes e não alteram de forma significativa a granulometria obtida para consumo.

A Tabela 12 apresenta as distribuições granulométricas e TME das frações granulométricas (I1, I2, I3 e I4) separadas a partir de cada um dos carvões AC, BC e MC. Essas distribuições foram calculadas a partir das distribuições apresentadas para AC, BC e MC nas Figuras 16, 17 e 18. Percebe-se pela Tabela 12 que as distribuições das frações separadas para os 3 carvões são bastante semelhantes. Observa-se que para as frações grosseiras (I1 –16+2,83 mm), a maior parte de suas partículas encontra-se entre –8 e +2,83 mm e o TME encontrado para os 3 carvões foi semelhante, variando entre 4,78 e 4,81 mm. As frações I2 (–2,83+0,5 mm) também são muito parecidas entre si e apresentaram uma

quantidade ligeiramente superior de partículas na faixa de $-2+1$ mm em comparação com as outras malhas avaliadas. Os TME observados para essas faixas foram mais uma vez semelhantes, variando de 1,42 a 1,55 mm. As frações I3 ($-0,5+0,15$ mm) apresentam granulometria bem distribuída entre as malhas utilizadas, aproximadamente 50/50, e o TME obtido foi idêntico entre os 3 carvões. A redução do tamanho de grão dos intervalos granulométricos leva evidentemente a uma diminuição dos valores de TME obtidos.

Tabela 12 – Distribuição granulométrica obtida para os cortes granulométricos obtidos de A, B e M.

Malha (mm)	Cortes Granulométricos (% retido acumulado)		
	AI1	BI1	MI1
15,9	0	0	0
8,00	13,2	7,8	12,3
4,75	41,5	40,1	42,8
2,83	100	100	100
TME	4,80	4,78	4,81
-	AI2	BI2	MI2
2,00	21,0	17,6	19,5
1,00	59,8	54,1	55,6
0,71	84,1	78,4	80,6
0,50	100	100	100
TME	1,55	1,42	1,48
-	AI3	BI3	MI3
0,25	54,0	51,5	50,3
0,15	100	100	100
TME	0,26	0,26	0,26
-	AI4	BI4	MI4
-0,15	100	100	100
TME	0,15	0,15	0,15

O TME apresentado para cada fração foi determinado da mesma forma que para as distribuições de recebimento e consumo. Como peneiras inferiores a 0,15 mm não foram utilizadas, considerou-se o valor de 0,15 mm para representação do tamanho médio das frações granulométricas I4 ($-0,15$ mm).

5.1.2. Análise Imediata

A Tabela 13 exibe os resultados da análise imediata para os carvões AC, BC, MC e suas faixas granulométricas. Além disso, o teor de enxofre total e matéria volátil em base seca e isenta de matéria mineral é apresentados para os carvões AC, BC, MC.

Nota-se pela tabela que a mistura MC apresenta o maior teor de cinzas (9,5) dentre as amostras de consumo, seguido por AC (6,5) e BC (5,6). Ao se tratar da matéria volátil

(MV), o carvão AC (37,6) apresentou o maior percentual de MV, seguido por MC (27,5) e finalmente por BC (20,4).

Tabela 13 – Resultados da análise imediata para os carvões (AC, BC e MC) e faixas granulométricas, e teores de enxofre e matéria volátil em base seca e isenta de matéria mineral para os carvões de consumo.

Amostras	Cz (% bs)	MV (% bsic)	CF (% bsic)	Enxofre (% bsic)	MV (% bsimm)
AC	6,5	37,6	62,4	0,96	38,0
AI1	7,5	39,1	60,9	-	-
AI2	6,4	38,4	61,6	-	-
AI3	5,6	36,8	63,2	-	-
AI4	8,6	35,6	64,4	-	-
BC	5,6	20,4	79,6	0,73	20,6
BI1	10,3	20,5	79,5	-	-
BI2	5,5	20,4	79,6	-	-
BI3	4,7	20,7	79,3	-	-
BI4	6,0	21,0	79,0	-	-
MC	9,5	27,5	72,5	0,97	27,9
MI1	12,5	29,1	70,9	-	-
MI2	9,3	27,7	72,3	-	-
MI3	8,1	26,6	73,4	-	-
MI4	8,3	26,1	73,9	-	-

Cz: cinzas, MV: matéria volátil, CF: carbono fixo, bs: base seca,

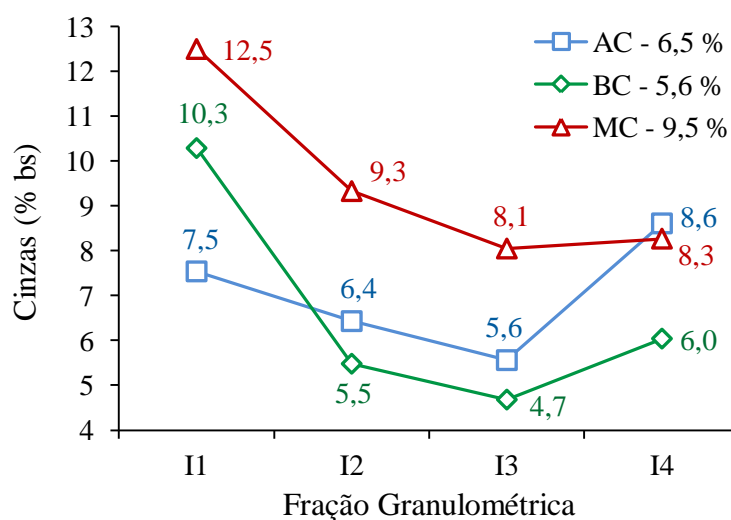
bsic: base seca isento de cinzas, bsimm: base seca e isenta de matéria mineral

Como dois dos carvões utilizados nesse trabalho são oriundos dos Estados Unidos da América, a classificação de carvões americana (ASTM – D 388) foi utilizada. Através dos teores de MV_{bsimm} , obtidos com a matéria mineral calculada pela equação de Parr (seção 4.2.3, p. 71), os carvões foram classificados da seguinte maneira: AC como um carvão betuminoso alto volátil A; BC como um carvão betuminoso baixo volátil e MC como um carvão betuminoso médio volátil. Para essa classificação considerou-se a mistura MC como um carvão individual. A classificação encontrada está de acordo com o esperado para os carvões amostrados.

A Figura 19 ilustra o comportamento das cinzas (Tabela 13) em relação às faixas granulométricas separadas para cada carvão, ou seja, a variação do teor de cinzas com a distribuição de tamanhos de partícula do carvão. Observa-se que as cinzas tendem a se concentrar de forma significativa nas frações grosseiras (AI1, BI1 e MI1). No caso de BI1

nota-se um acréscimo no teor de cinzas de 5 % em comparação com BC. Como foi dito na seção 3.6.2, partículas grosseiras de matéria mineral são pontos de nucleação de trincas no coque e causam uma diminuição de sua resistência mecânica. A concentração de cinzas nas partículas grosseiras aumenta o risco da presença de matéria mineral com tamanho suficiente ($\geq 1,5$ mm) para afetar a qualidade do coque (GOLECZA, 1978 e LOISON et al., 1989).

Figura 19 – Variação dos teores de cinzas (% bs) de acordo com as faixas granulométricas dos carvões AC, BC e MC.

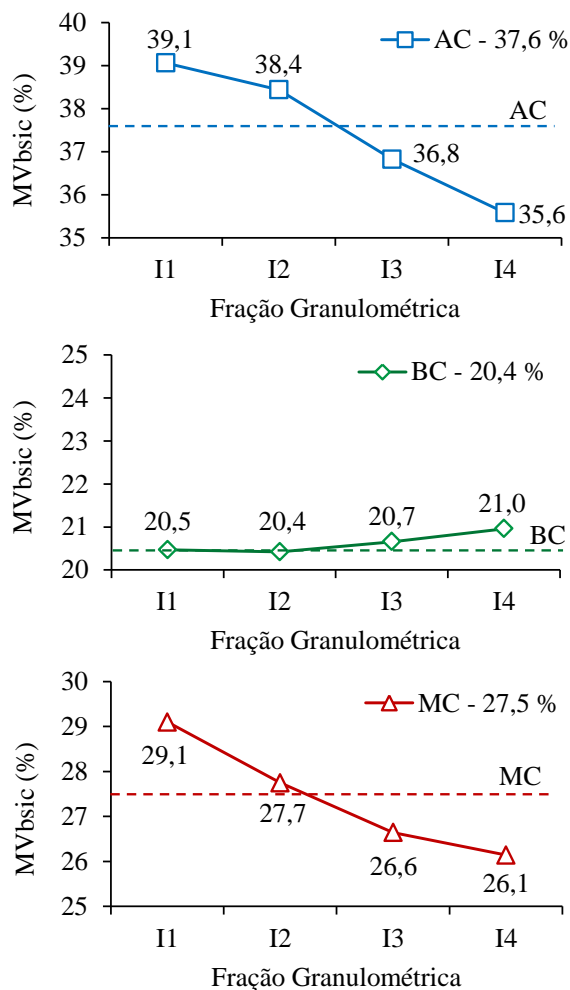


O teor de cinzas teve como comportamento geral, foi elevado nas partículas grosseiras (I1), decresceu até um mínimo, levemente inferior às cinzas obtidas para as distribuições de consumo, em torno de $-0,5+0,15$ mm (I3) e a partir desse ponto crescer novamente nas frações mais finas (I4). Esse mesmo comportamento foi observado por MARSHALL et. al (1958) e LAHIRI et. al (1959) para carvões individuais. Ao se tratar de misturas de carvão, a tendência observada na Figura 19 se repete, como foi constatado por PARTHASARATHY et. al (1995) e SILVA et. al (2009) para misturas preparadas por britagem individual simples, seguida por homogeneização. O comportamento das cinzas para com as frações granulométricas está ligado as diferentes formas em que a matéria mineral pode ocorrer no carvão (finamente dispersa ou partículas grosseiras ricas em matéria mineral), a moabilidade dos diferentes minerais e da associação da matéria mineral com os diversos litotipos no carvão (GIUDICE et al., 1988; ULHÔA, 1991).

A Figura 20 ilustra o comportamento da MV_{bsic} observado para as faixas granulométricas dos carvões. Observa-se para as frações de AC e MC uma variação de MV de respectivamente 3,5 e 3%, sendo a MV decresce das frações grosseiras até as finas. De

forma contrária as frações de BC praticamente não mostraram variações. A linha tracejada, que representa o teor de MV dos carvões AC, BC e MC, se mostrou num ponto médio para os 3 carvões analisados.

Figura 20 – Variação dos teores de matéria volátil (%bsic) de acordo com as faixas granulométricas dos carvões.



Os resultados encontrados para as frações de AC e MC estão de acordo com LOISON et al.(1989), que diz que uma variação de 2 a 5 pontos percentuais pode ser observada entre frações grosseiras e finas. Além disso, MARSHALL et al. (1958) encontrou a mesma tendência para carvões individuais e GOLECZKA (1978), PARTHASARATHY et al. (1995) e SILVA et al. (2009) para misturas. A variação da matéria volátil com a granulometria está principalmente ligada com as características petrográficas dos carvões e será discutida na seção 5.1.4.

Na Tabela 14 são mostrados valores de cinzas, matéria volátil e carbono fixo, experimentais e calculados para os carvões AC, BC e MC. Os parâmetros da análise imediata calculados foram determinados através da seguinte equação:

$$Cz, MV, CF = \sum_{i=1}^4 \%I_i \cdot \%PI_i / 100 \quad (15)$$

Onde $\%I_i$ é a quantidade em percentual dos cortes granulométricos (I1, I2, I3 e I4 - Figura 16, 17 e 18) na distribuição de tamanhos de um determinado carvão e PI_i é a quantidade em percentual do parâmetro escolhido para cálculo (Cz, MV ou CF), com i variando de 1 a 4, representando cada faixa granulométrica. Os resultados da análise imediata calculados por essa equação se mostraram praticamente idênticos aos determinados experimentalmente. Isso mostra que as propriedades químicas, nesse caso cinzas, matéria volátil e carbono fixo, são aditivas, diferente de outras características como a fluidez (LOISON et al, 1989; SAKUROVS, 2003).

Tabela 14 – Resultados da análise imediata experimental e calculada para os carvões AC, BC e MC.

Amostras	Cz (% bs)	MV (% bsic)	CF (% bsic)
AC	6,5	37,6	62,4
AC Calc.	6,8	37,8	62,2
BC	5,6	20,4	79,6
BC Calc.	5,9	20,6	79,4
MC	9,5	27,5	72,5
MC Calc.	9,3	27,4	72,6

Os resultados apresentados referentes à análise imediata dos carvões e suas faixas granulométricas reforçam o caráter heterogêneo do carvão, onde as propriedades de AC, BC e MC na realidade são uma combinação dos diferentes parâmetros observados em relação com a granulometria. Isso também levanta a importância das etapas de homogeneização das misturas, a qual pode ser facilitada ao se trabalhar com menores tamanhos de partículas.

5.1.3. Composição Química das Cinzas

A Tabela 15 apresenta a composição química das cinzas para os carvões AC, BC e MC. Como já era esperada, a composição das cinzas apresentou como compostos majoritários os óxidos de silício, alumínio e ferro, totalizando mais de 80 % dos compostos observados. Entretanto, a composição das cinzas do carvão BC se destaca dos demais pela presença em maior quantidade de óxidos de ferro e cálcio, que totalizam em torno de 30%

de sua composição. Em comparação, as cinzas dos carvões AC e MC apresentam em torno de 9% de óxidos de ferro e cálcio.

O índice de basicidade (IB) calculado como a relação entre a quantidade dos compostos básicos e ácidos (seção 4.2.4, p.71) se mostrou muito mais elevado para o carvão BC (5,81), em comparação as amostras AC (0,98) e MC (1,28). Segundo DIAZ e BORREGO (2013), de modo geral carvões ricos em óxidos ácidos (Al_2O_3 e SiO_2 ; baixo IB) produzem coques menos reativos do que carvões ricos em óxidos básicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O e K_2O ; alto IB). Os óxidos básicos presentes nas cinzas dos carvões catalisam a reação de *Boudouard* (maior consumo de carbono pelo CO_2), aumentando a reatividade do coque e conseqüentemente gerando maior degradação (DIAZ e BORREGO, 2013). A partir dos resultados de IB encontrados, espera-se que os coques produzidos a partir de BC apresentem uma reatividade mais elevada que o usualmente observado para carvões de mesmo rank.

Tabela 15 – Composição química das cinzas e índice de basicidade (IB) para os carvões AC, BC e MC.

Componentes (% massa)	AC	BC	MC
SiO_2	53,9	33,7	58,5
Al_2O_3	28,9	20,4	24
Fe_2O_3	7,5	14	7,1
CaO	1,5	15,3	1,6
K_2O	2	1,6	1,2
Na_2O	0,6	0,5	0,6
MgO	0,9	1,6	0,6
IB	0,98	5,81	1,28

Uma análise específica para a determinação dos compostos mineralógicos presentes nas cinzas dos carvões (difração de raios X - DRX) não foi realizada neste trabalho. Segundo PRICE et al (1994) compostos ferrosos como: pirita, siderita, hematita, magnetita e bauxita, aumentam consideravelmente a reatividade ao CO_2 do coque. Além desses, compostos formados por cálcio como: cal (CaO), calcita, gipso e apatita, também catalisam a reação de *Boudouard*. Os compostos siderita, pirita, apatita e calcita são comumente encontrados em minerais associados com o carvão (PRICE et al., 1994).

Outros ensaios realizados por PRICE et al. (1994) revelaram que a adições de óxidos ácidos (SiO_2 e Al_2O_3) ao carvão, reduz de forma significativa a reatividade do

coque produzido. Assim, até certo ponto, pode-se dizer que os compostos mineralógicos apresentados concordam com o IB e o caráter ácido/básico dos óxidos em relação à reatividade do coque. Da mesma forma que os minerais compostos por ferro e cálcio, os óxidos básicos Fe_2O_3 e CaO (determinados por FRX) também são considerados como compostos catalíticos da reação de Boudouard.

5.1.4. Análise Petrográfica

Análise Maceral

A Tabela 16 apresenta a análise de macerais realizada para os carvões AC, BC, MC e seus cortes granulométricos. Como dito anteriormente, a petrografia das frações $-0,15$ mm não foi realizada. Dentre os carvões de consumo, a mistura MC é a que apresenta a maior quantidade de macerais do grupo da vitrinita (81%), seguido por BC (73%) e AC (68%). O carvão AC (11,6%) apresentou os maiores teores de macerais do grupo da liptinita, seguido por MC (1,3%) com uma leve quantidade desses macerais. O carvão de maior rank (BC) não apresentou macerais desse grupo. Quantidades significativas de liptinita são usualmente encontradas em carvões de baixo rank, pois as transformações térmicas devidas ao processo de carbonificação acabam eliminando esses macerais em ranks mais elevados (WINANS e CRELLING, 1984; RYAN, 1997).

Tabela 16 – Análise maceral realizada para os carvões como consumo e suas faixas granulométricas, com exceção do corte granulométrico $-0,15$ mm.

Amostras	AC	AI1	AI2	AI3	BC	BI1	BI2	BI3	MC	MI1	MI2	MI3
Grupo da Vitrinita*	68,2	56,9	67,2	72,9	72,9	66,3	72,6	81,5	80,9	68,5	71,4	77,6
Grupo da Liptinita*	11,6	17,0	9,5	7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	1,2	0,4	0,6
Grupo da Inertinita*	20,2	26,1	23,3	19,4	27,1	33,7	27,4	18,5	17,8	30,3	28,2	21,8
Semifusinita*	3,4	8,0	4,8	3,8	9,8	13,5	9,5	5,1	-	-	-	-
Matéria Mineral (%)	6,8	2,2	0,6	1,0	6,4	2,2	0,8	1,4	3,6	2,8	2,8	1,8
Reativos*	81,0	76,5	78,3	81,9	76,1	70,8	75,7	83,2	82,2	69,8	71,8	78,2
Inertes*	19,0	23,5	21,7	18,1	23,9	29,2	24,3	16,8	17,8	30,2	28,2	21,8
Reativos/ Inertes	4,3	3,3	3,6	4,5	3,2	2,4	3,1	5,0	4,6	2,3	2,5	3,6

*Unidade: Vol % em base isenta de matéria mineral.

Em relação aos macerais da inertinita, todos os carvões analisados apresentaram quantidades moderadas. O carvão BC possui o maior percentual de macerais desse grupo (27%), seguido por AC (20,2%) e MC (17,8%). A semifusinita, maceral do grupo da inertinita, possui propriedades parcialmente fusíveis e de maneira em geral é considerado como 1/3 reativo e 2/3 inerte. Os teores de semifusinita foram superiores para BC (9,8%), seguido por AC (3,4%). O maceral semi-fusinita não foi contabilizado para a mistura MC, pois a análise foi realizada de forma a determinar somente os grupos de macerais principais.

Na Tabela 16 também se observa as variações dos grupos macerais da vitrinita, liptinita e inertinita com a mudança da granulometria das faixas obtidas a partir dos carvões de consumo. Para as três séries de faixas granulométricas analisadas (A, B e M), os macerais do grupo da vitrinita apresentam um percentual mínimo nas frações grosseiras (-16 +2,83 mm - I1). A partir desse ponto, a quantidade de vitrinita aumenta com a redução do tamanho de grão, até alcançar um valor máximo na fração mais fina analisada (-0,5 +0,15 mm - I3). No que se refere ao grupo da inertinita, o comportamento contrário da vitrinita é observado. Os macerais inertes apresentam uma quantidade máxima para as frações grosseiras, a qual decresce com a redução do tamanho de grão até atingir um mínimo nas frações mais finas. O grupo da liptinita, mais significativo para as frações do carvão AC, segue a mesma tendência da inertinita, se concentrando na fração AI1 (-16 +2,83 mm) e decrescendo até um valor mínimo para a fração fina AI3 (-0,5 +0,15 mm). Esse mesmo comportamento geral dos macerais foi observado por MIURA (1981).

Portanto, para carvões individuais (AC e BC) e misturas (MC) preparadas com o uso de britagem simples, observa-se a concentração de macerais inertes e de liptinita em frações granulométricas grosseiras, enquanto os macerais do grupo da vitrinita tendem a apresentar teores mais elevados para as frações granulométricas mais finas. Como comentado anteriormente na seção 5.1.2, esses resultados também destacam a natureza heterogênea do carvão, e a importância das etapas de preparação e homogeneização das misturas para a coqueificação.

Como já abordado na revisão bibliográfica (seção 3.6.2), a quantidade e tamanho das partículas inertes no carvão são de grande interesse, pois essas partículas tornam-se pontos para a nucleação de trincas no coque, reduzindo sua resistência mecânica a frio. A partir dos resultados apresentados, percebe-se que a quantidade de macerais inertes tende a ser superior nas frações grosseiras. Isso adverte que cuidado deve ser tomado ao se

considerar a quantidade de inertes orgânicos de um carvão como fonte de trincas, pois na realidade a quantidade de inertes com tamanho crítico ($\geq 1,5$ mm) irá depender dos métodos de preparação dos carvões. Pode-se tomar como exemplo as amostras MC e MI1, onde o teor de inertes passa de 17,8 % para 30,3 %. Fazendo-se uma simulação rápida utilizando-se o percentual de partículas acima de 2,83 mm (15% para MC) e o teor de inertes de MC e MI1, obtém o seguinte:

- A partir do teor de inertes de MC (17,8 %), espera-se 2,67 % de partículas orgânicas inertes acima do tamanho crítico nesse carvão, considerando-se que a inertinita se distribua igualmente entre as faixas granulométricas;
- A partir do teor de inertes de MI1 (30,3 %), espera-se 4,55 % de partículas orgânicas inertes acima do tamanho crítico.

Com esse cálculo simples como exemplo, percebe-se que diferenças significativas podem ser observadas ao levamos em consideração a concentração de inertes para as frações grosseiras. No caso da mistura MC, houve um aumento de 70% na quantidade de inertes esperada, teoricamente com tamanho acima do tamanho crítico. Considerando que pequenas variações na quantidade de partículas inertes com tamanho crítico podem alterar de forma significativa a resistência mecânica a frio do coque (KUBOTA et al., 2008), o efeito de concentração de partículas inertes nas frações mais grosseiras, apresenta grande relevância.

As diferentes quantidades dos grupos macerais para com a granulometria dos carvões ocorre principalmente devido ao comportamento dos litotipos frente à britagem. Os litotipos, conhecidos como vitrênio, clarênio, fusênio e durênio, são estruturas macroscópicas que apresentam diferentes combinações de macerais e matéria mineral, tendo conseqüentemente diferentes propriedades químicas, físicas e aglutinantes. Segundo CHAVES e PERES (2009), ULHÔA (1991), BUSTIN et al. (1983) e SUÁREZ-RUIZ e CRELLING (2008) os litotipos podem ser caracterizados de forma geral com as seguintes propriedades:

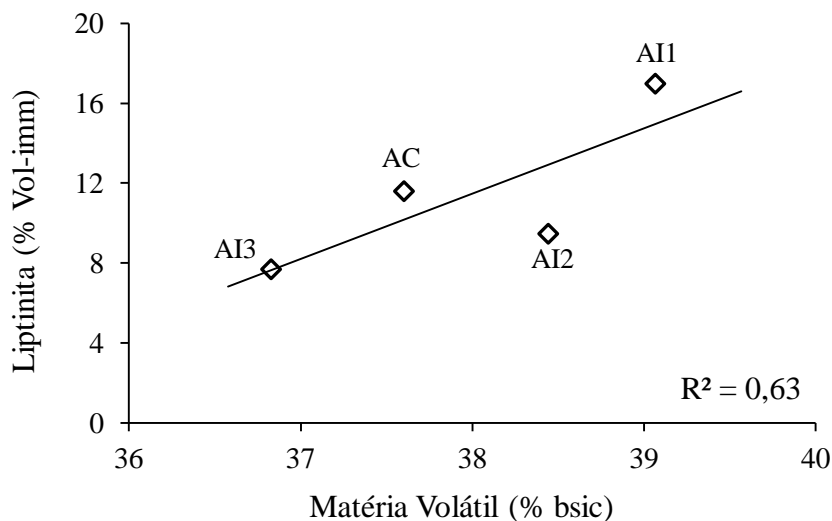
- Fusênio: é basicamente constituído por fusinita, maceral do grupo da inertinita, sendo totalmente inerte. O fusênio é dentre todos os litotipos o mais frágil e é utilizado como base de comparação de dureza relativa (dureza fusênio = 1). Usualmente o fusênio, após processos de cominuição, tende a se concentrar nas frações finas.

- Vitrênio: é o segundo litotipo mais frequente nos carvões, e é constituído por associações de macerais muito ricas em vitrinitas. Ele apresenta dureza relativa 2, e usualmente concentra-se nas frações intermediárias.
- Clarênio: é o litotipo mais abundante nos carvões e é constituído por proporções variáveis de macerais dos grupos da vitrinita, inertinita (menos proeminente) e liptinita. Ele apresenta dureza relativa 5 e usualmente concentra-se nas frações mais grosseiras.
- Durênio: é dentre todos os litotipos o mais resistente e é constituído por associações de macerais ricas em liptinita (menos proeminente) e inertinita. Ele possui dureza relativa 7,5 e concentra-se nas frações grosseiras.

As diferentes durezas dos litotipos fazem com que cada litotipo apresente um comportamento diferenciado durante o processo de britagem. As elevadas resistências mecânicas do clarênio e durênio, bem como sua composição maceral contendo liptinitas e inertinitas, concordam com os resultados de composição maceral encontrados para as frações granulométricas de AC e BC (Tabela 16). Durante a britagem, esses litotipos muito provavelmente concentraram-se nas frações grosseiras (alta inertinita e liptinita) e suas quantidades decrescem com a redução do tamanho de grão (AI3 e BI3). Além disso, o aumento de vitrinitas nas frações intermediárias está possivelmente ligado ao vitrênio, que tende a se concentra nessas frações (CHAVES e PERES, 2009; ULHÔA, 1991).

As variações no percentual dos diferentes grupos macerais com a granulometria dos carvões fazem com que cada faixa granulométrica apresente diferentes propriedades. As variações de matéria volátil observadas anteriormente para as frações de AC (Tabela 13 - p. 90 e Figura 20 - p. 92) estão relacionadas com os teores de liptinita, como pode ser observado pela Figura 21. Os macerais da liptinita apresentam teores de matéria volátil consideravelmente superiores aos grupos da vitrinita e inertinita (VAN KREVELEN, 1984; BORREGO et al., 2000). Para carvões alto voláteis, onde quantidades significativas desse grupo maceral são encontradas, a matéria volátil se correlaciona melhor com a liptinita do que com a vitrinita.

Figura 21 – Relação entre a matéria volátil (bsic) e os teores de liptinita (% vol-imm) para o carvão AC e suas frações granulométricas.



Mudanças apreciáveis de MV não foram identificadas para as frações de BC. Segundo VAN KREVELEN (1984) e BORREGO et al. (2000), os teores de matéria volátil da vitrinita e a inertinita diminuem com aumento do rank, e tornam-se semelhantes em ranks elevados. Esse fato, somado a inexistência de liptinitas em carvões de alto rank, faz com que a variação da composição maceral das frações granulométricas não produzam alterações em termos de matéria volátil.

Relações entre a variação da composição maceral com a matéria volátil se mostraram incoerentes para MC e suas frações granulométricas. A variação da MV para essas amostras deve estar mais relacionada ao efeito de concentração de carvões de diferentes ranks (matéria volátil) durante a britagem. A fração grosseira deve conter uma quantidade superior de algum carvão de maior MV, da mesma forma que as frações mais finas devem apresentar maior quantidade de carvões de menor MV. Mais detalhes sobre esse comportamento serão dados a seguir, durante a discussão dos resultados de reflectância da vitrinita dos carvões.

A Tabela 16 (p. 95) ainda apresenta o percentual de macerais considerados reativos (vitrinita + liptinita + 1/3 semifusinita), inertes (inertinita – 1/3 semifusinita) e a razão entre eles. Os percentuais de reativos e de inertes seguiram os mesmos comportamentos observados respectivamente para os macerais do grupo da vitrinita e da inertinita. A relação entre reativos e inertes foi relativamente menor para as frações I1 e I2, tornando-se mais significativa em I3. De forma geral a relação entre reativos e inertes aumentou com a diminuição da granulometria das amostras.

Reflectância da Vitrinita

As medidas de reflectância média randômica (R_r) das amostras são mostradas na Tabela 17. Os ranks obtidos para os carvões AC, BC e MC, através da reflectância da vitrinita, corroboram a classificação obtida inicialmente através dos teores de MV_{bsimm} (ASTM – D 388), caracterizando AC como um carvão betuminoso alto volátil A e BC como um carvão betuminoso baixo volátil. A mistura MC, se considerada um carvão individual, é classificada como um carvão betuminoso médio volátil. As reflectâncias obtidas para as frações correspondentes de cada carvão concordam com os ranks obtidos para as amostras de consumo, não sendo observada mudança de rank junto aos diferentes tamanhos de partícula medidos.

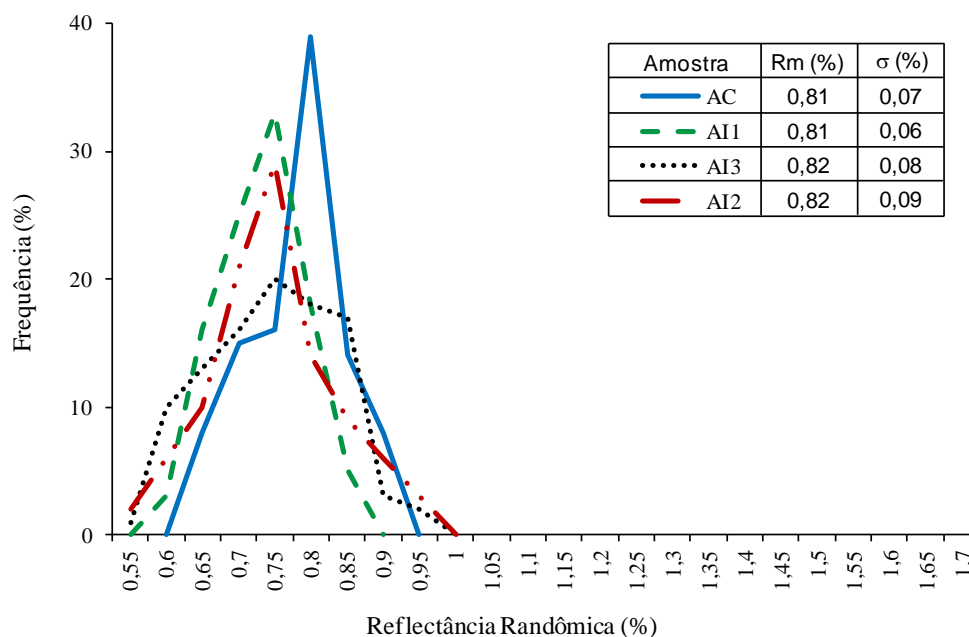
Tabela 17 – Reflectância média randômica obtida para as amostras AC, BC, MC e suas frações granulométricas, com exceção do corte $-0,15$ mm.

Amostras	AC	AI1	AI2	AI3	BC	BI1	BI2	BI3	MC	MI1	MI2	MI3
Reflectância Média (%)	0,81	0,81	0,82	0,82	1,35	1,40	1,42	1,41	1,02	1,01	1,01	1,11
Desvio Padrão (%)	0,07	0,06	0,08	0,09	0,06	0,10	0,06	0,06	0,23	0,23	0,20	0,21

Para evitar que fossem apresentados diversos reflectogramas na forma de barras para a comparação das diferentes amostras de um mesmo carvão, optou-se por plotar os reflectogramas em formato de curvas. Dessa maneira, uma única figura pode apresentar 4 reflectogramas, facilitando a comparação entre os resultados obtidos. Vale salientar que a escala utilizada nos reflectogramas é bastante detalhada (intervalos de 0,05 %), e cuidado deve ser tomado durante a interpretação das curvas.

A Figura 22 apresenta os reflectogramas para as amostras AC, AI1, AI2 e AI3. Pela figura percebe-se que AI1 apresenta um reflectograma levemente mais estreito que AI2 e AI3. De forma contrária, a amostra AI3 é a mais ampla entre as faixas granulométricas avaliadas apresentando um reflectograma com menor intensidade que AI1 e AI2.

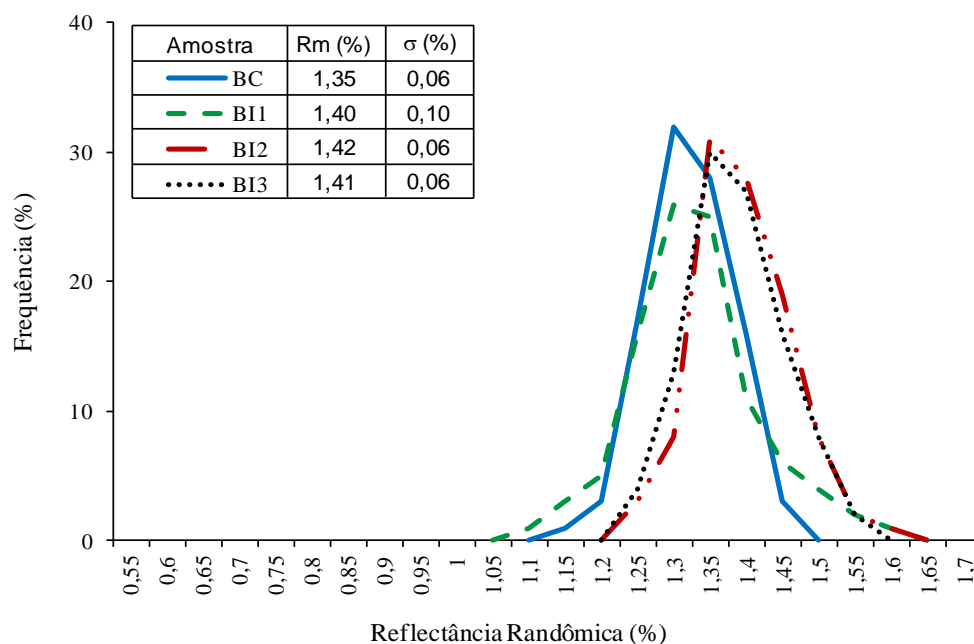
Figura 22 – Reflectogramas do carvão AC e suas faixas granulométricas.



Ao se comparar AC com suas faixas granulométricas nota-se que esse é levemente mais acentuado e estreito que os demais. No entanto, ao levarmos em consideração os desvios padrões de AC e suas frações (Tabela 17), os reflectogramas praticamente coincidem, não sendo observadas diferenças significativas. A forma de gaussiana dos reflectogramas junto a seus estreitos limites de variação são atributos característicos de carvões individuais (LOISON et al., 1989).

Seguindo o que foi observado para o carvão AC e suas frações, a Figura 23 apresenta os reflectogramas para os carvões BC, BI1, BI2 e BI3. Observa-se que BI1 é a amostra com maior dispersão entre as demais, tendo sua reflectância variando aproximadamente 0,55 %, o que concorda com seu maior desvio padrão (Tabela 17). Os demais reflectogramas (BC, BI2 e BI3) variam em torno de 0,3 %. Da mesma forma que para AC e suas frações, os reflectogramas encontrados são considerados característicos de carvões individuais. Ao se utilizar os desvios padrões das amostras, não é possível diferenciar de forma significativa o carvão BC e suas frações. Assim, o processo de britagem não apresentou influência sobre a reflectância e sua distribuição de frequência para carvões individuais. A britagem deve afetar principalmente o tamanho desses macerais, deixando suas demais características inalteradas.

Figura 23 – Reflectograma do carvão BC e suas faixas granulométricas.



A análise de reflectância para misturas (MC e suas frações) pode ser realizada por populações de reflectância, como pode ser observado na Tabela 18, referente ao reflectograma apresentado na Figura 24. Diferente dos reflectogramas obtidos para os carvões individuais, a amostra MC apresenta um formato tipicamente observado para misturas, largo e com múltiplos picos. A presença dos 3 picos no reflectograma indica que essa mistura é composta por pelo menos 3 carvões. Da mesma forma, 3 populações de vitrinitas foram encontradas para essa mistura (Tabela 18).

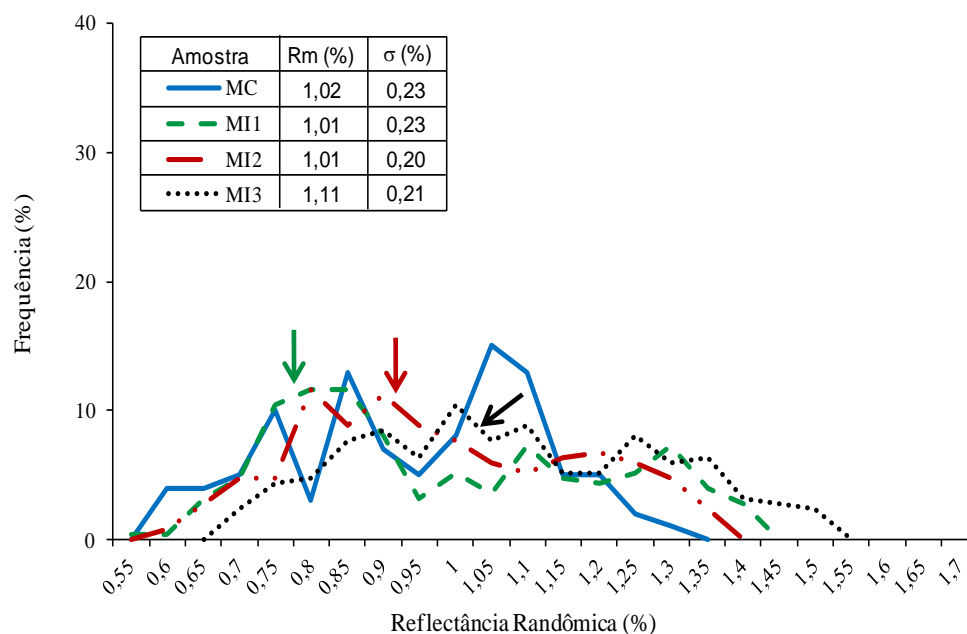
Na Tabela 18 cada uma das amostras foi dividida em 3 populações distintas, com base na frequência de medidas de reflectância obtidas. Observa-se que todas as faixas granulométricas de MC apresentam populações com Rr de aproximadamente 0,8; 1 e 1,3 %. Através do número de observações realizadas para a obtenção da Rr das populações, nota-se que MI1 apresentou maior quantidade de vitrinitas com Rr 0,83 %, MI2 apresentou maior quantidade de vitrinitas com Rr de 0,95 % e MI3 apresentou um número de observações relativamente bem distribuído entre as 3 populações. Esse efeito de concentração de vitrinitas com diferentes reflectâncias médias em determinadas frações granulométricas, também pode ser observado na Figura 24 (indicado por setas). Na figura, em cada curva há a formação de picos de maior intensidade em determinados intervalos de reflectância. Portanto, a britagem de uma mistura de carvões induz a segregação de

diferentes carvões em determinadas frações granulométricas. Esse efeito é o responsável pelas diferenças de matéria volátil apresentadas anteriormente para as frações granulométricas de MC (Figura 20). Dados na literatura para fins comparativos, tanto para carvões individuais e misturas, não foram encontrados.

Tabela 18 – Parâmetros de análise de reflectância por populações, realizadas para MC e suas frações.

Amostras	Reflectância Média (Rr %)	Desvio Padrão (%)	Número de Observações	Frequência (%)	
MC	P1	0,78	0,061	65	26,0
	P2	0,95	0,029	55	22,0
	P3	1,16	0,078	130	52,0
MI1	P1	0,83	0,079	130	52,0
	P2	1,09	0,062	56	22,4
	P3	1,33	0,085	64	25,6
MI2	P1	0,78	0,061	68	26,1
	P2	0,95	0,108	115	44,1
	P3	1,25	0,083	78	29,8
MI3	P1	0,86	0,068	75	30,0
	P2	1,08	0,063	90	36,0
	P3	1,35	0,09	85	34,0

Figura 24 – Reflectograma da mistura MC e suas faixas granulométricas.



O efeito de concentração de vitrinitas (carvões) em certas granulometrias está ligado aos diferentes ranks dos carvões utilizados para compor a mistura MC. Sabe-se que

para a faixa de rank de carvões betuminosos, a moabilidade (HGI) aumenta junto ao aumento do rank, assim carvões de baixo rank são mais duros que carvões de alto rank. Durante a britagem, cada carvão da mistura irá apresentar um comportamento diferente frente ao processo de cominuição, podendo esse ser reduzido de tamanho em maior ou menor módulo, de acordo com o HGI de cada carvão. Como foi observado para as frações de MI1 até MI3, essas características podem levar a concentração de carvões de menor rank nas frações grosseiras enquanto carvões de alto rank se concentram nas frações mais finas. É também preciso levar em consideração o sistema de britagem utilizado. Para um sistema simples, muito provavelmente será observado esse tipo de segregação de carvões, enquanto que para britagem seletiva, todo o carvão será cominuídos abaixo de uma determinada granulometria, reduzindo esses efeitos.

Quanto à relevância desse efeito e suas implicações sobre a qualidade do coque produzido, não foram encontradas informações na literatura. Levando-se em consideração que diversas indústrias siderúrgias utilizam um sistema de preparação de misturas que consiste na dosagem dos carvões seguida pela britagem da mistura, acredita-se que de modo geral esses fenômenos não são considerados prejudiciais. Normalmente, considera-se que esse modelo de britagem melhora a homogeneização da mistura, ajudando na produção de um coque menos heterogêneo. Entretanto, na ocorrência de problemas de causa desconhecida, o efeito de segregação pode ser levado em consideração como possível causador.

Em uma tentativa de se identificar mudanças que possam alterar a qualidade do coque, levou-se em consideração o percentual das populações mais frequente em cada fração e qual sua participação na distribuição granulométrica do carvão de origem. Considerando-se apenas a presença de 3 carvões, um cálculo fazendo uso da distribuição granulométrica de MC, apresentada anteriormente na Figura 18, e das frequências das populações da Tabela 18, se obtém o seguinte resultado:

- Os 52% de MI1 ($R_r = 0,83$ %) representariam em torno de 7,9 % na distribuição de MC.
- Os 44,1% de MI2 ($R_r = 0,95$ %) representariam em torno de 17,6 % na distribuição de MC.
- Os 36 % de MI3 ($R_r = 1,08$) representariam em torno de 8,5 % na distribuição de MC.

Inicialmente, acredita-se que pouca ou nenhuma influência dessas frações deve ser percebida na qualidade do coque produzido. Os resultados da caracterização dos coques produzidos poderão trazer novas informações sobre o tópico.

5.1.5. Fluidez e Inchamento

Os resultados das análises de inchamento livre e fluidez, realizadas para os carvões de consumo e suas frações granulométricas são mostrados na Tabela 19. Os valores de fluidez e suas temperaturas características, apresentados para os carvões de consumo (AC, BC e MC), foram obtidos a partir de um histórico de análises de rotina, realizadas pela usina siderúrgica que forneceu os carvões para esse estudo.

À exceção das amostras MI3 e MI4, que apresentaram uma fluidez bastante reduzida, os resultados de fluidez Gieseler encontrados seguiram um comportamento relacionado ao rank dos carvões. Carvões de baixo rank usualmente apresentam valores elevados de fluidez, enquanto carvões de alto rank apresentam baixa fluidez (LOISON et al., 1987; RYAN, 1997; PEARSON, 1980).

Tabela 19 – Características plásticas e aglutinantes obtidas para os carvões de consumo e suas frações.

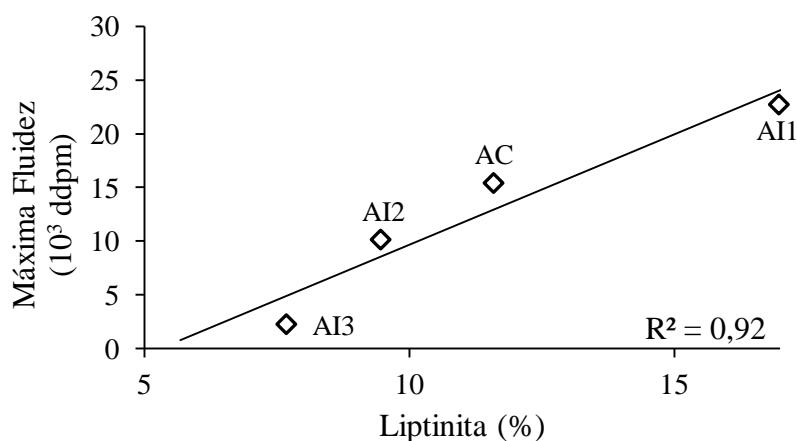
Amostras	Máxima Fluidez (ddpm)	Log ddpm	Temperaturas (°C)			Índice de Inchamento Livre	
			Amolecimento	Máxima Fluidez	Solidificação		Intervalo Plástico
AC	15392	4,2	385	443	482	97	5
AI1	22694	4,4	396	453	486	90	3
AI2	10130	4,0	387	453	490	103	5
AI3	2263	3,4	405	451	481	76	7
AI4	826	2,9	392	448	481	89	9
BC	56	1,7	419	457	471	52	8
BI1	4	0,6	433	461	496	63	3,5
BI2	23	1,4	441	479	514	73	8
BI3	32	1,5	442	486	507	65	8,5
BI4	22	1,3	430	483	508	78	9
MC	102	2,8	387	442	475	88	5
MI1	84	1,9	414	460	489	75	5
MI2	109	2,0	405	455	492	87	5,5
MI3	2	0,3	411	443	479	68	5,5
MI4	9	1,0	424	467	498	74	6

Segundo LOISON et al. (1989) ao se passar de partículas muito finas (0,2 mm) até partículas grosseiras (> 3 mm), a fluidez máxima deve aumentar, não sendo incomum se ver acréscimos por um fator de 10 ou mais. Esse mesmo comportamento pode ser observado para as frações granulométricas de AC, onde a fluidez foi máxima para a fração

grosseira (AI1) e decresceu até um mínimo para a fração AI4. Resultados semelhantes de fluidez foram encontrados para o carvão de Illinois N°6 por MARSHALL et al. (1958) e os autores indicam que a liptinita, mesmo em pequenas quantidades, pode ser a responsável por tal variação. Da mesma forma, RYAN (1997) diz que a fluidez é muito sensível ao teor de liptinita em carvões alto voláteis, e pequenas alterações desse maceral podem explicar mudanças inesperadas em fluidez.

Segundo LOISON et al. (1989), a liptinita em carvões de baixo rank é o maceral reativo com o maior rendimento em matéria volátil (60 – 80 %), sendo esses voláteis constituídos majoritariamente por alcatrão. Além disso, o maior teor de hidrogênio normalmente associado a esse maceral é muito importante para as reações de craqueamento que ocorrem durante a pirólise do carvão. Um aumento no percentual de hidrogênio de um carvão está geralmente associado a ganhos consideráveis em fluidez (LOISON et al., 1989; RYAN, 1997). A Figura 25 apresenta a relação entre a fluidez de AC e suas frações (com exceção de AI4) com seus percentuais de liptinita (Tabela 16). Outras correlações (% de vitrinita, inertinita, reativos e inertes) não foram encontradas. Assim, atribuiu-se a variação da fluidez nas frações de AC, às mudanças de liptinita observadas para as diferentes amostras, onde um coeficiente de correlação de 0,92 foi encontrado. O aumento da quantidade de liptinita na fração grosseira, por exemplo, provavelmente leva a um aumento da formação de líquidos. A maior formação de líquidos irá proporcionar uma maior mobilidade da massa plástica e conseqüentemente maior fluidez (LOISON et al. 1989; SEKI, 1989; GRINT, 1985; GRAY, 1987; MAROTO-VALER, 1997).

Figura 25 – Relação entre máxima fluidez e volume de liptinita para AC e suas frações, com exceção de AI4.



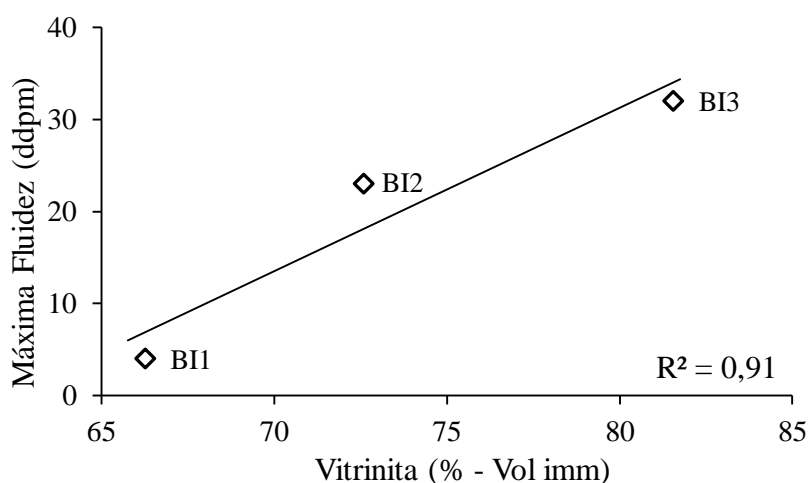
Como as amostras para os ensaios de fluidez foram preparadas segundo norma, utilizando-se granulometria inferior a 425 μ m (40 mesh), as amostras AC, AI1 e AI2 (e demais carvões em mesma granulometria) foram preparadas de modo a evitar a formação de finos em excesso. Para as frações AI3 e AI4, pouca ou nenhuma moagem foi realizada, sendo que as amostras já estavam praticamente abaixo da granulometria limite para o ensaio. O efeito da diminuição da fluidez pelo aumento da área superficial das partículas (seção 3.6.3) devido fina granulometria, junto ao possível efeito de oxidação para essas frações, também devem ser considerados como fatores de diminuição de fluidez para as faixas granulométricas I3 (-0,5+0,15 mm) e I4 (-0,15 mm). Apesar dos possíveis efeitos de oxidação, não foram observadas mudanças de índice de inchamento livre, porque o teste de fluidez Gieseler possui sensibilidade muito maior a esse efeito em comparação ao FSI (SEN et al., 2009).

Para as frações granulométricas de BC, a fluidez apresenta um valor mínimo para a fração grosseira (BI1) que aumenta com a diminuição do tamanho de grão, salvo a amostra BI4 que apresentou uma queda de fluidez. Segundo RYAN (1997), em geral, a fluidez é controlada pelas proporções relativas de componentes plásticos (vitrinita + liptinita) e inertes (inertinita + cinzas). O caso apresentado para o carvão AC e frações sugere que, para carvões alto voláteis e com teores significativos de liptinita, o controle da fluidez se dá majoritariamente pela liptinita, fazendo com que a vitrinita e inertes não geram grande influência. Por outro lado, para o carvão BC e suas frações granulométricas a vitrinita e os inertes se mostram significativos.

A Figura 26 apresenta a relação entre a máxima fluidez e os teores de vitrinita para as frações granulométricas de BC. Novamente a fração fina não é apresentada, pois sua análise petrográfica não foi realizada. A figura mostra a tendência de aumento de fluidez devido ao aumento na quantidade de vitrinita (reativos) nas frações granulométricas mais finas (Tabela 16 – p. 95). A fluidez praticamente nula para a fração AI1 é atribuída a seu maior teor de inertinita (33,7 % Vol) e cinzas (10,3 % Massa). Da mesma forma que a inertinita, a matéria mineral usualmente atua como material inerte, embora alguns compostos também possam apresentar influência química sobre a fluidez (PRICE et al. 1992; citado por RYAN, 1997). Com a redução da granulometria, os teores de cinzas e de inertinita (Tabela 13 – p. 90; Tabela 16 – p. 95) diminuem ao mesmo tempo em que o teor de vitrinita aumenta. Dessa forma, a maior proporção de macerais de comportamento plástico junto à diminuição de partículas inertes (menor viscosidade da massa plástica) são

responsáveis pelas alterações de fluidez das amostras BI1, BI2 e BI3. A fração BI4 apresenta uma redução de fluidez, após o máximo atingido em BI3. Isso possivelmente deve-se a granulometria muito fina, que provavelmente causa um aumento da área superficial (maior viscosidade). Por outro lado, efeitos de oxidação no FSI novamente não foram constatados.

Figura 26 – Relação entre a máxima fluidez (ddpm) e o teor de vitrinita (% - Vol imm) para as frações granulométricas do carvão BC.



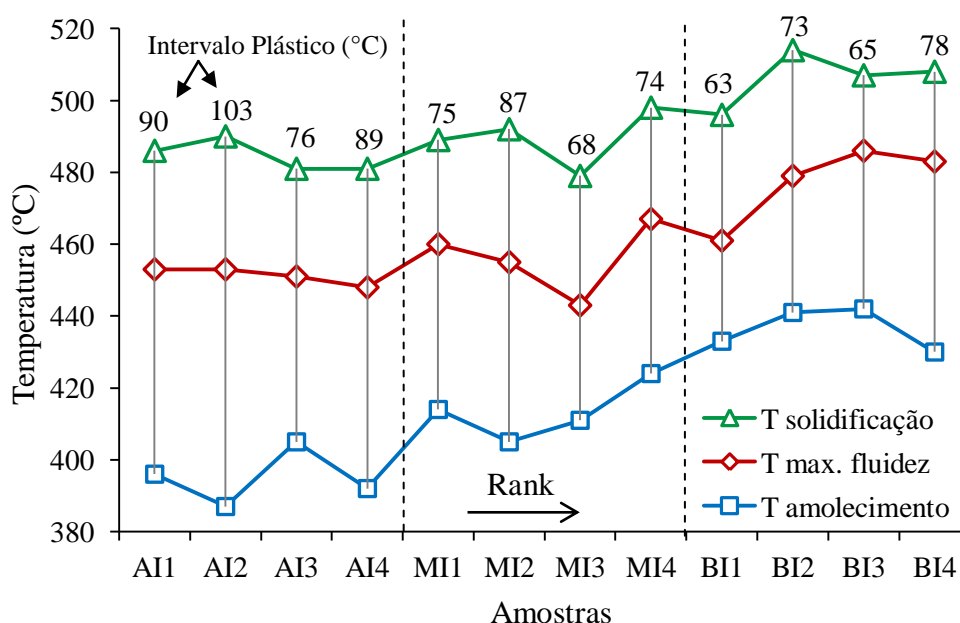
Por algum motivo desconhecido, a fluidez de BC foi consideravelmente superior a de suas frações granulométricas. É possível que o valor de fluidez obtido através do histórico de análises para esse carvão não represente sua fluidez real. Diferente dessa situação, a fluidez obtida para AC e MC é coerente com os valores observados para suas frações granulométricas, indicando que esses dados representam a fluidez real da amostra com certa confiabilidade.

As frações granulométricas de MC apresentaram um comportamento de certa forma semelhante ao observado para as faixas de BC, embora uma queda brusca de fluidez tenha ocorrido para as amostras MI3 e MI4. As frações MI1 e MI2 apresentaram uma fluidez de respectivamente 84 e 109 ddpm. A partir de MI3 observa-se uma queda brusca de fluidez para valores de 2 e 9 ddpm. Ao considerarmos o comportamento usual de carvões coqueificáveis, as frações grosseiras com maior concentração de carvões de menor rank teoricamente deveria apresentar maior fluidez que as frações mais finas, ricas em carvões menos fluidez (maior rank). Esse comportamento foi observado para as frações granulométricas de MC, no entanto acredita-se que a queda de fluidez observada a partir de MI3 foi muito superior ao esperado. Possivelmente alguns efeitos de oxidação, além da

queda de fluidez já esperada pela redução do tamanho de partícula, atuaram de forma a reduzir drasticamente a fluidez dessas amostras.

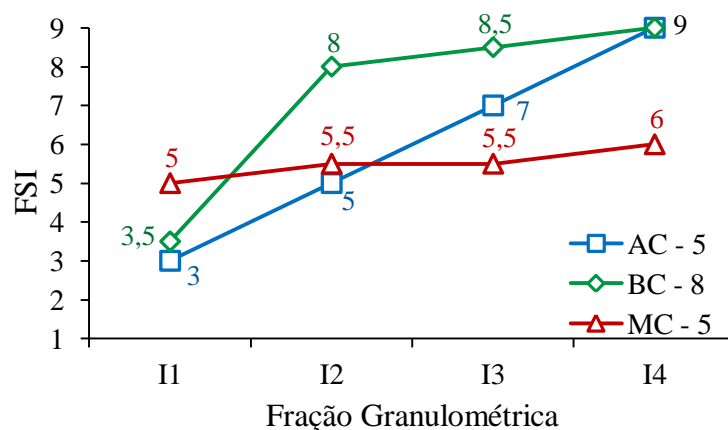
A Figura 27 apresenta as temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e solidificação obtidas através de plastometria Gieseler para as frações granulométricas de AC, BC e MC. As temperaturas de modo geral apresentaram o comportamento esperado, crescendo junto ao aumento do rank das amostras (LOISON et al. 1989; RYAN, 1997). Da mesma forma, o intervalo plástico é máximo para as amostras de AC e mínimo para as de BC.

Figura 27 – Temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e solidificação obtidas através de plastometria Gieseler para as frações granulométricas de AC, BC e MC.



A Figura 28 ilustra os resultados encontrados a partir dos ensaios de inchamento livre (FSI), apresentados na Tabela 19. Com exceção das frações grosseiras AI1 e BI1, as demais amostras apresentaram boas propriedades aglutinantes (FSI > 4), segundo SPEIGHT (2005). Dentre as amostras de consumo, o maior índice de inchamento livre foi encontrado para o carvão BC (8), seguido por AC e MC com o mesmo FSI (5). Em geral, os resultados encontrados para os carvões com granulometria de consumo concordam com o esperado. Em termos gerais, dentro do range de reflectância de carvões betuminosos, o índice de inchamento livre cresce com o aumento do rank do carvão (SPEIGHT, 2005; PEARSON, 1980).

Figura 28 – Resultados de índice de inchamento livre (FSI) encontrados para as frações granulométricas de AC, BC e MC.

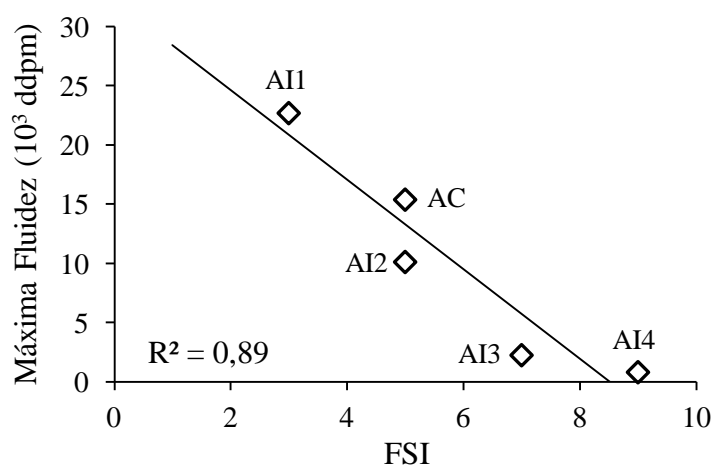


Observa-se que as frações granulométricas de AC apresentaram um crescimento de FSI constante de acordo com a redução de tamanho de partícula das faixas granulométricas. De forma semelhante, a fração BI1 apresentou a menor fluidez dentre os cortes granulométricos de BC e a partir de BI2 os índices de inchamento permaneceram acima de 8. Para as frações granulométricas da mistura MC, praticamente não se observam variações significativas de FSI. Resultados semelhantes aos encontrados para as frações de MC foram apresentados por GOLECZKA (1978) para uma mistura, onde uma variação de FSI foi encontrada apenas para a fração abaixo de 0,125 mm (queda de 2,5 pontos). Ao se tratar de carvões individuais, no estudo realizado por MARSHALL et al. (1958), não foram observadas variações significativas no FSI (± 1 ponto) para as frações granulométricas de um carvão americano de baixo rank e baixa fluidez. Observa-se que existe divergência entre os dados da literatura e também aos encontrados nesse trabalho. Isso indica a complexidade do FSI em relação a cada tipo de carvão/mistura, onde apesar do comportamento usualmente esperado, grandes variações podem ser observadas.

Segundo SPEIGHT (2005), a quantidade de inchamento desenvolvida por um carvão depende dos seguintes fatores: (1) da fluidez do carvão; (2) da espessura das paredes das bolhas de gás formadas durante o aquecimento; e (3) da tensão interfacial entre a massa fluida e as partículas sólidas de carvão. Contribuindo a esses fatores, LOISON et al. (1989) diz que, para que o inchamento ocorra, a plasticidade de um carvão deve ser tal que a massa plástica possa inchar com a formação de bolhas, que irão coalescer e expandir até explodirem. Entretanto, uma fluidez muito elevada não é considerada favorável, pois ela facilita a saída dos gases antes que grandes aumentos de volume possam ocorrer.

O crescimento contínuo de FSI observado para as amostras AI1 até AI4 foi atribuído à fluidez (viscosidade) da massa plástica gerada durante o aquecimento. A Figura 29 apresenta a relação encontrada entre os índices de inchamento livre (FSI) e a máxima fluidez para as frações granulométricas de AC. Em geral, a fluidez dessas amostras é muito elevada, possivelmente gerando uma massa plástica de baixa viscosidade que não retém as bolhas de gás de modo a favorecer o inchamento. Com a diminuição da granulometria das amostras (AI1 até AI4), ocorre a redução de fluidez (Tabela 19), que cada vez mais se aproxima de valores adequados para a obtenção de altos índices de inchamento.

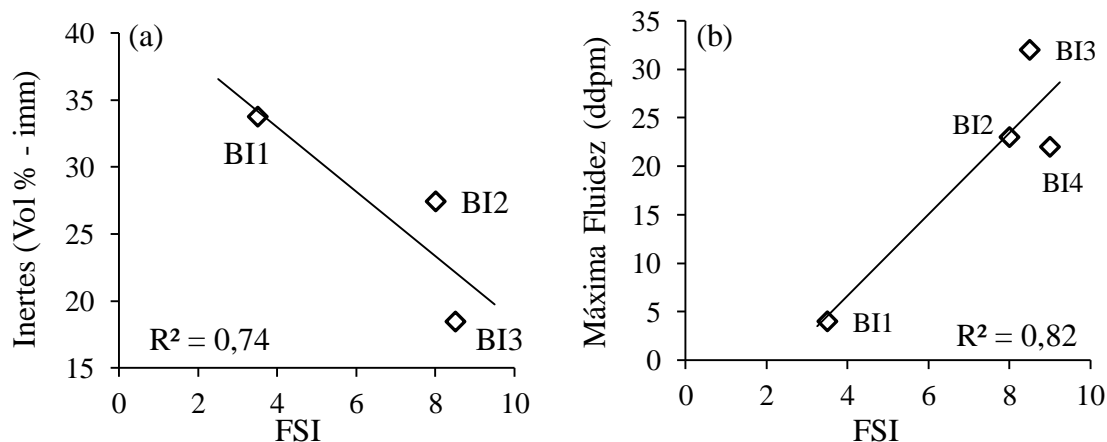
Figura 29 – Relação entre o índice de inchamento livre (FSI) e a máxima fluidez (ddpm) para as frações granulométricas do carvão AC.



Ao contrário das frações de AC, os cortes granulométricos de BI1 até BI4 apresentam baixa fluidez. Nesses casos, um aumento de fluidez é considerado benéfico, podendo aumentar o inchamento (LOISON et al., 1989). Segundo PEARSON (1980), o FSI, além de depender do rank do carvão, é influenciado pelo teor de inertes. O índice de inchamento livre aumenta com a redução do teor de inertes no carvão, considerando-se material inerte como os macerais do grupo da inertinita e a matéria mineral.

A Figura 30, apresenta o comportamento do FSI em relação às mudanças no teor de inertes (Figura 30-A) e fluidez (Figura 30-B) para as amostras de BI1 até BI4. Os inertes foram obtidos através da quantidade de inertinita, convertida para base adequada, mais o percentual de matéria mineral (Tabela 16). A baixíssima fluidez de BI1, somada a maior quantidade de inertes, proporcionam a essa amostra uma redução no índice de inchamento livre. Com a redução da granulometria das amostras (BI2, BI3 e BI4) ocorre um aumento de fluidez e redução no conteúdo de inertes, alavancando os índices de inchamento livre para valores de 8 ou maiores.

Figura 30 - Relação entre o índice de inchamento (FSI) com (a) quantidade de inertes (% Vol) e (b) Máxima Fluidez para as frações granulométricas de BC.



Como já dito anteriormente, não foram observadas variações significativas no índice de inchamento livre entre as frações granulométricas MI1, MI2, MI3 e MI4. Da mesma forma que para a fluidez, de modo geral, a explicação de variações observadas, ou não, para misturas é complexa e difícil identificação. Devido à presença de diversos carvões nessas amostras, e ao efeito de concentração de carvões de diferentes ranks ao longo da distribuição granulométrica de MC e suas frações, de alguma forma os índices de inchamento livre flutuaram entre 5 e 6. A partir da caracterização realizada para as frações granulométricas, não foi possível a identificação do motivo por trás dos resultados encontrados.

5.2. Caracterização dos Coques Produzidos em Laboratório

5.2.1. Análise Imediata

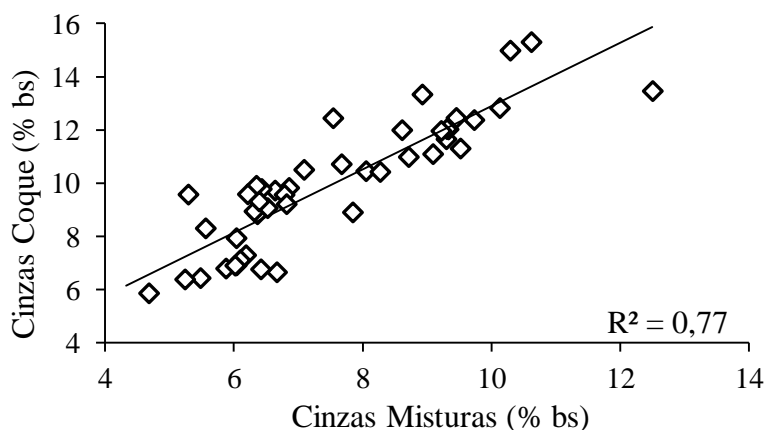
Inicialmente os coques produzidos a partir das misturas apresentadas na Tabela 7 foram caracterizados através de análise imediata (Tabela 20, p. 113). A nomenclatura utilizada para os coques é a mesma das misturas granulométricas de origem, precedidas da letra C. Observa-se que após o processo de carbonização, todos os coques produzidos apresentaram um teor de matéria volátil em torno de 1%, com variação entre 0,2 e 2,8 %, valores semelhantes aos observados para coques produzidos em escala industrial. As misturas produzidas a partir do carvão BC tenderam a apresentar, em média, um teor de matéria volátil superior as demais misturas. Os resultados de matéria volátil encontrados indicam que as condições do ensaio de coqueificação em laboratório utilizado foram adequadas, e se mantiveram estáveis durante a realização dos ensaios de carbonização.

Tabela 20 – Análise imediata dos coques produzidos de misturas granulométricas a partir de carvões individuais.

Coque	Imediata (% bs)			Coque	Imediata (% bs)			Coque	Imediata (% bs)		
	Cz	MV	CF		Cz	MV	CF		Cz	MV	CF
C-AC	9,8	1,0	89,2	C-BC	6,8	1,3	91,9	C-MC	11,7	1,0	87,3
C-AR	9,7	1,1	89,2	C-BR	9,2	2,8	88,0	C-MR	12,8	1,1	86,1
C-AI1	12,4	0,6	86,9	C-BI1	15,0	2,8	82,2	C-MI1	13,5	0,8	85,7
C-AI2	9,8	0,8	89,4	C-BI2	6,4	1,2	92,4	C-MI2	12,0	0,5	87,5
C-AI3	8,3	1,2	90,5	C-BI3	5,9	1,1	93,0	C-MI3	10,5	1,3	88,3
C-AI4	12,0	0,9	87,1	C-BI4	6,9	0,9	92,2	C-MI4	10,4	1,0	88,6
C-AF1	8,8	0,2	90,9	C-BF1	7,3	1,8	90,9	C-MF1	11,3	1,0	87,7
C-AF2	10,7	1,3	88,0	C-BF2	6,7	1,4	91,9	C-MF2	12,0	1,0	86,9
C-AG1	8,9	1,2	89,9	C-BG1	6,4	1,0	92,6	C-MG1	11,0	1,0	88,0
C-AG2	10,5	1,2	88,3	C-BG2	8,9	2,0	89,1	C-MG2	15,3	1,1	83,6
C-AB1	9,6	0,9	89,6	C-BB1	6,8	1,5	91,8	C-MB1	12,4	1,1	86,5
C-AB2	9,1	0,9	90,1	C-BB2	7,1	1,5	91,4	C-MB2	12,0	1,2	86,8
C-AB3	9,9	0,9	89,2	C-BB3	6,9	1,5	91,7	C-MB3	11,1	1,1	87,8
C-AP1	9,6	1,0	89,4	C-BP1	9,6	1,6	88,9	C-MP1	13,3	0,9	85,7
C-AP2	9,3	1,0	89,7	C-BP2	7,9	1,6	90,5	C-MP2	12,5	1,5	86,1

Os teores de cinzas dos coques produzidos variaram entre 5,9 e 15,3 %. Durante o processo de carbonização, ocorre a eliminação da matéria volátil, ocasionando um aumento na proporção de carbono fixo e cinzas no coque produzido. Além disso, a matéria mineral participa de reações químicas durante a pirólise do carvão, causando alterações em sua composição química (GRIGORE, 2007). Apesar das mudanças a que a matéria mineral é susceptível, de modo geral, o teor de cinzas do coque depende da quantidade de cinzas na mistura/carvão de origem. Isso pode ser observado na Figura 31, a qual apresenta a relação entre o teor de cinzas das misturas e dos coques produzidos, onde um coeficiente de correlação de 0,77 foi encontrado. Os teores de cinzas das misturas, apresentados na Figura 31, foram calculados a partir dos teores de cinzas das frações granulométricas de cada carvão e da respectiva participação de cada fração na distribuição granulométrica das misturas. Como mostrado anteriormente, essa propriedade é aditiva e pode ser obtida dessa forma. Pela figura fica claro que carvões ou misturas com um teor de cinzas elevado, irão produzir coques com alto teor de cinzas e vice-versa.

Figura 31 – Correlação entre o teor de cinzas das misturas e coques produzidos.

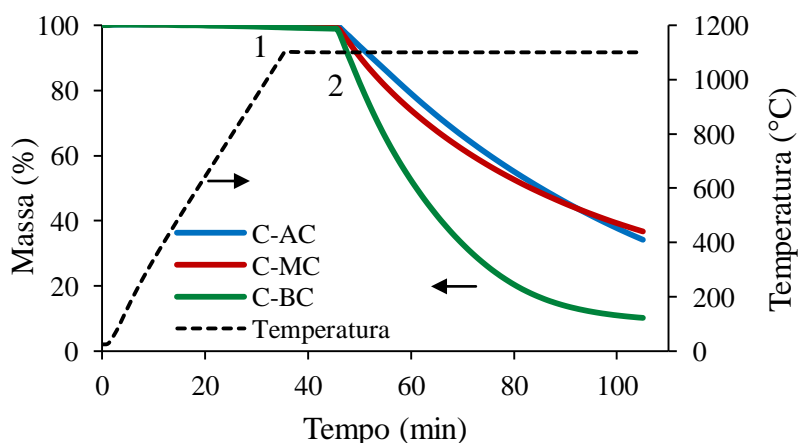


5.2.2. Reatividade ao CO₂ em Termobalança e Textura

A Figura 32 apresenta as perdas de massa obtidas a partir dos ensaios de reatividade ao CO₂ em termobalança para os coques C-AC, C-BC e C-MC. Como comentado anteriormente, esses ensaios se dividiram em duas etapas. Na primeira etapa, é realizado o aquecimento das amostras em N₂ da temperatura ambiente até 1100°C (ponto 1 na Figura 32). Após se atingir a temperatura de isoterma de 1100°C (ponto 1), as amostras foram mantidas em atmosfera inerte por mais 10 minutos, para estabilização (ponto 2 na Figura 32). Após atingido o ponto 2, o gás N₂ foi trocado por CO₂, onde a amostra ficou submetida por 60 minutos, de forma que o coque foi consumido pela reação de *Boudouard*,

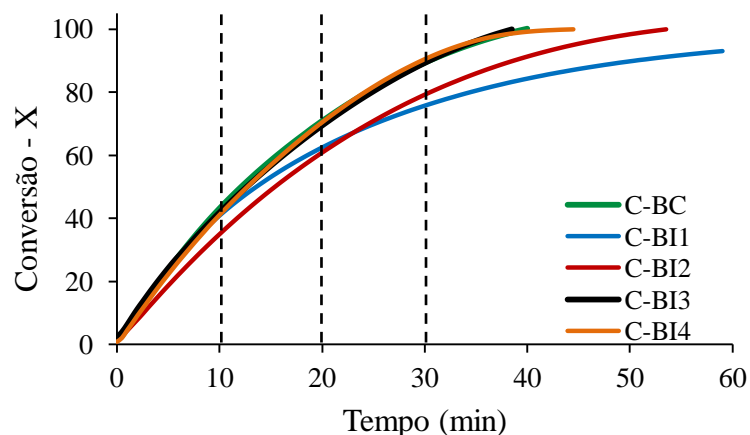
apresentando as perdas de massa observadas. Durante o tempo de aquecimento e estabilização das amostras, foram observadas pequenas perdas de massa, de até 2-3 %, devido à perda de matéria volátil e umidade remanescente nos coques.

Figura 32 - Perdas de massa apresentadas durante o ensaio de reatividade ao CO₂ em termobalança para os coques AC, BC e MC.



A partir das perdas de massa obtidas pelos ensaios de reatividade ao CO₂, as conversões das amostras foram calculadas segundo a Equação 12, apresentada na seção 4.4.2 (p. 79). A Figura 33 apresenta as curvas de conversão dos coques C-BC, C-BI1, C-BI2, C-BI3 e C-BI4. Observa-se que a conversão, parâmetro escolhido como medida de comparação para reatividade, não é constantes com o tempo, e em alguns casos as curvas apresentaram pontos de cruzamento, como pode ser observado para as amostras C-BI1 e C-BI2. Isso mostra a necessidade de se selecionar um parâmetro representativo, com o objetivo de se comparar as reatividades dos diferentes coques produzidos. Dessa forma, decidiu-se utilizar como a medida da reatividade, o grau de conversão para os tempos de 10, 20 e 30 minutos, vide Figura 33. Uma metodologia semelhante foi utilizada por MENÉNDEZ et al. (1998) para coques de petróleo utilizados como aditivos na fabricação de coque metalúrgico.

Figura 33 – Curvas de conversão dos coques produzidos a partir do carvão BC e suas frações granulométricas.



A Tabela 21 apresenta os resultados de reatividade obtidos para os coques produzidos e os respectivos tamanhos médios estatísticos de Rosin-Rammler (TME) das misturas granulométricas de origem. Para a correta avaliação dos resultados de reatividade obtidos, uma análise estatística dos dados foi realizada (análise de variância – ANOVA). Os dados utilizados para essa análise e as tabelas resultantes da análise ANOVA são mostrados no APÊNDICE B. A partir da análise de variância obteve-se os seguintes limites de decisão (Ld) para as reatividades: conversão 10 min – Ld = 3,1 %; conversão 20 min – Ld = 3,8 % e conversão 30 min – Ld = 4,2 %. Dessa forma, a diferenciação dos resultados de reatividade pôde ser realizada, onde uma diferença de reatividades entre duas amostras é significativa somente se a diferença entre os resultados for maior que o limite de decisão.

Num primeiro momento, comparando-se apenas os resultados obtidos entre os coques oriundos de cada carvão (AC, BC e MC), nota-se que de modo geral, os coques produzidos a partir da mistura MC (bloco da direita na Tabela 21) são os menos reativos, seguidos pelos coques de AC (bloco da esquerda na Tabela 21) e por fim pelos coques do

Tabela 21 – Resultados de conversão, nos tempos de 10, 20 e 30 minutos, obtidos para os coques produzidos a partir das misturas granulométricas de cada carvão individual.

Coque	TME (mm)	Conversão			Coque	TME (mm)	Conversão			Coque	TME (mm)	Conversão		
		10 min	20 min	30 min			10 min	20 min	30 min			10 min	20 min	30 min
C-AC	1,46	16,6	31,3	43,9	C-BC	0,89	39,4	64,7	81,5	C-MC	1,13	22,4	37,8	49,6
C-AR	2,03	17,8	33,1	46,3	C-BR	2,36	35,9	61,2	79,3	C-MR	3,31	14,6	26,3	36,2
C-AI1	4,80	18,6	33,3	44,8	C-BI1	4,78	41,0	62,6	75,9	C-MI1	4,81	14,2	24,4	32,6
C-AI2	1,55	15,8	29,6	41,3	C-BI2	1,42	32,8	57,0	74,2	C-MI2	1,48	13,8	24,2	33,3
C-AI3	0,26	20,1	36,9	51,5	C-BI3	0,26	39,0	64,7	83,2	C-MI3	0,26	18,1	33,5	46,6
C-AI4	0,15	25,5	48,0	67,2	C-BI4	0,15	41,3	70,7	90,8	C-MI4	0,15	32,5	57,0	74,8
C-AF1	1,57	17,2	31,4	44,0	C-BF1	1,52	29,0	52,6	70,8	C-MF1	1,49	16,0	28,8	39,9
C-AF2	0,62	23,1	42,4	58,7	C-BF2	0,62	33,9	60,4	80,2	C-MF2	0,56	19,7	36,2	49,6
C-AG1	0,84	18,6	34,9	49,0	C-BG1	0,81	30,0	55,1	74,7	C-MG1	0,78	15,8	28,5	38,9
C-AG2	3,23	18,0	33,7	47,8	C-BG2	3,13	41,0	64,4	80,7	C-MG2	3,17	16,8	30,0	40,6
C-AB1	1,82	16,9	30,9	43,5	C-BB1	1,73	30,6	53,1	70,0	C-MB1	1,77	16,5	29,4	40,7
C-AB2	1,17	18,1	33,6	47,3	C-BB2	0,91	31,2	55,1	72,2	C-MB2	0,92	15,4	29,4	41,7
C-AB3	0,74	18,5	34,7	48,8	C-BB3	0,72	29,9	54,5	73,1	C-MB3	0,73	17,8	32,9	45,3
C-AP1	0,89	17,4	33,1	46,8	C-BP1	0,88	35,4	61,3	80,0	C-MP1	1,05	13,8	26,1	36,8
C-AP2	1,10	18,8	34,7	48,9	C-BP2	1,24	33,9	58,6	75,9	C-MP2	1,44	14,1	25,8	35,7

TME: Tamanho médio estatístico de Rosin-Rammler em milímetros.

carvão BC (bloco central na Tabela 21). Entre os coques produzidos a partir de AC e MC, poucos apresentaram diferenças significativas para conversões em 10 minutos. A partir da conversão em 20 minutos, diferenças significativas em maior número foram observadas. As distribuições granulométricas das misturas realizadas para a produção dos coques podem ser observadas na Tabela 7, página 75.

Dentre os parâmetros de qualidade do carvão que influenciam a reatividade do coque, de acordo com CALDEIRA e SILVA (1988), PATRICK e WILKINSON (1981) e VOGT et al. (1988) o aumento do rank do carvão geralmente provoca uma diminuição da reatividade do coque. Levando esse fato em consideração, percebe-se que apesar do maior rank do carvão BC ($R_r = 1,35\%$), os coques produzidos a partir desse (bloco central) foram os mais reativos, atingindo conversões de até 41% em apenas 10 minutos. Acredita-se que a elevada reatividade desses coques esteja muito provavelmente relacionada com a alta quantidade de óxidos básicos (Fe_2O_3 e CaO), considerados catalisadores da reação de *Boudouard*, presentes nas cinzas do carvão BC (Tabela 15, p. 94). Como dito anteriormente, PRICE et al. (1994) apontam a influência negativa dos compostos minerais a base de ferro e cálcio sobre a reatividade. Além disso, DÍEZ e BORREGO (2013), em seu trabalho, atribuem efeitos catalíticos à presença de óxidos básicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO e álcalis), produzindo altos índices de basicidade (IB). De todo modo, através da caracterização realizada para as cinzas dos carvões, não é possível apoiar com certeza os efeitos catalíticos sugeridos, sendo necessária a identificação dos principais minerais (DRX) presentes não somente nas cinzas do carvão de origem, mas também da matéria mineral dos coques produzidos.

Dentre as séries de misturas granulométricas produzidas, primeiramente realizou-se uma comparação entre os coques produzidos a partir dos carvões com distribuição de consumo (C-AC, C-BC e C-MC) e recebimento (C-AR, C-BR e C-MR). Observa-se que a reatividade do coque C-MC é maior que a de C-MR, indicando que a britagem da mistura de recebimento afeta de forma negativa a reatividade do coque. Em contra partida, esse efeito não foi observado para os coques produzidos a partir dos carvões individuais (C-AC e C-AR; C-BC e C-BR), independente das variações de TME observadas entre as amostras.

A influência da granulometria do carvão sobre a qualidade do coque é estudada com maior afinco em relação às características mecânicas do coque, sendo que poucos trabalhos que levam em consideração a reatividade ao CO_2 foram encontrados na literatura.

Segundo MIROSHNICHENKO (2009) a reatividade do coque diminui ao se realizar a britagem de uma mistura, entretanto, de acordo com PEIRCE e TUCKER (1976) (citado por NATIONAL COAL BOARD, 1984) coques produzidos com diferentes proporções de partículas maiores que 3 mm não apresentaram diferenças de reatividade. Assim, além da escassa literatura encontrada, observa-se que há divergência entre os dados encontrados. Os resultados obtidos para C-AC/C-AR e C-BC/C-BR estão de acordo com o observado por PEIRCE e TUCKER (1976). Por outro lado os coques C-MC/C-MR mostraram um comportamento que não esperado pela literatura encontrada. Isso indica que diferentes carvões tendem a apresentar diferentes comportamentos em relação a sua distribuição granulométrica e qualidade do coque produzido.

Os resultados de reatividade encontrados para os coques produzidos a partir das frações granulométricas dos carvões AC, BC e MC (I1, I2, I3 e I4) apresentaram comportamentos semelhantes. Os coques produzidos a partir das frações I1 e I2, para o mesmo carvão de origem, apresentaram reatividades estatisticamente iguais, e foram os menos reativos dentre as frações coqueificadas. No entanto, a partir de granulometrias menores que 0,5 mm (I3 e I4) se observou um aumento de reatividade significativo, principalmente para os coques produzidos a partir da fração I4 (-0,15 mm). Resultados semelhantes a esses foram encontrados para um carvão individual por BLAYDEN e RILEY (1937), onde a reatividade foi máxima para a faixa granulométrica menor que 0,15 mm. De modo geral, não foi possível relacionar as reatividades obtidas com as propriedades dos carvões e frações granulométricas, indicando que esses efeitos estão mais relacionados com o tamanho de grão. A porosidade dos coques, também influenciada pela granulometria do carvão, poderia ser um dos responsáveis pelas alterações de reatividade.

Com o objetivo de se avaliar a influência das partículas finas (-0,15 mm) sobre a reatividade dos coques produzidos, a série de misturas granulométricas “F” foi realizada. Observa-se na Tabela 21, que a tendência de variação de reatividade para as amostras C-AF1 e C-AF2, C-BF1 e C-BF2, e C-MF1 e C-MF2 foi a mesma. Ao se aumentar de forma significativa a quantidade de partículas menores que 0,15 mm nos carvões, coques de maior reatividade foram produzidos. Os resultados encontrados são coerentes, sendo que a fração individual I4 produziu coques de elevada reatividade para todos os carvões, logo, um aumento dessa fração gera um aumento de reatividade.

De forma semelhante à série de misturas “F”, testes foram realizados para testar a influência da quantidade de partículas grosseiras (-16+2,83 mm) sobre a reatividade dos

coques (Série “G”). A exceção dos coques C-BG1 e C-BG2 (Tabela 21), não foram observadas mudanças de reatividade significativas entre os coques de mesma origem. As diferenças de reatividade entre as amostras C-BG1 e C-BG2 são de magnitude considerável e sugerem que algum efeito diferenciado ocorre para os coques oriundos de BC. Acredita-se que essas diferenças estejam mais uma vez relacionadas aos efeitos catalíticos das cinzas de BC. Os resultados encontrados para os coques AG e MG estão de acordo com o observado por PEIRCE e TUCKER (1976).

A série de misturas “B”, também apresentava na Tabela 21, foi realizada para avaliar de que forma a variação da quantidade de partículas maiores e menores que 0,5 mm ($-16+2,83$ mm e $-0,15$ mm mantidos a valores constantes) afeta a qualidade do coque. Independente do carvão de origem, os coques produzidos apresentaram um mesmo comportamento. As mudanças na proporção entre as faixas granulométricas $-2,83+0,5$ mm e $-0,5+0,15$ mm geraram mudanças de TME consideráveis, entretanto, isso não afetou de forma significativa a reatividade dos coques produzidos.

Por fim, para cada carvão, foram realizados dois testes com o objetivo de simular uma etapa de peneiramento anterior a britagem dos carvões. A primeira mistura (P1), simula o peneiramento numa malha de 2,83 mm e britagem do material retido, de forma que a mistura final apresente uma distribuição granulométrica 100% menor que 2,83 mm. A segunda mistura (P2) considera-se uma britagem menos eficiente do material retido, onde a granulometria final da mistura produzida possui 85% de partículas passantes em 2,83 mm. A simulação do peneiramento produziu por fim, misturas com diferentes proporções de partículas grosseiras ($-16+2,83$ mm) e com menor percentual de finos ($-0,15$ mm) que as distribuições granulométricas dos carvões de consumo (Tabela 7).

Comparando-se as reatividades encontradas para os coques C-AC, C-AR, C-AP1 e C-AP2 percebe-se que, apesar das diferentes granulometrias e TME, não foram observadas diferenças de reatividade significativas entre esses coques. Em relação aos coques produzidos a partir do carvão BC, os resultados foram similares aos encontrados para os coques de AC, tendo C-BP2 se mostrado levemente menos reativo que C-BC. Entretanto, para os coques produzidos a partir de MC, as misturas com simulação de peneiramento apresentaram uma melhor reatividade em relação ao observado para C-MC. Acredita-se que isso esteja relacionado à quantidade de partículas menores que 0,15 mm presentes nas distribuições de MC, MP1 e MP2. Como comentado anteriormente para a série de misturas “F”, a reatividade está relacionada à quantidade de partículas menores que 0,15 mm. A

redução, em mais de 50%, da participação dessa fração nas misturas MP1 e MP2, possivelmente produziu uma diminuição de reatividade. De forma semelhante, as misturas produzidas para AC e BC também geraram uma redução de finos considerável, mas isso não se mostrou tão significativo quanto ao observado para os coques de MC. Assim, o peneiramento e posterior britagem do somente do carvão retido, pode melhorar o coque em termos de reatividade, entretanto, o efeito da técnica irá depender de cada carvão/mistura utilizado.

A partir das reatividades dos coques das frações individuais (Tabela 21) e das distribuições granulométricas das misturas para coqueificação (Tabela 7), foram realizados cálculos para obter-se a reatividade calculada dos coques produzidos. Os cálculos foram realizados segundo a equação 16.

$$X_c = \sum_{i=1}^4 \%I_i \cdot \left(X_{e(I_i)} / 100 \right) \quad (16)$$

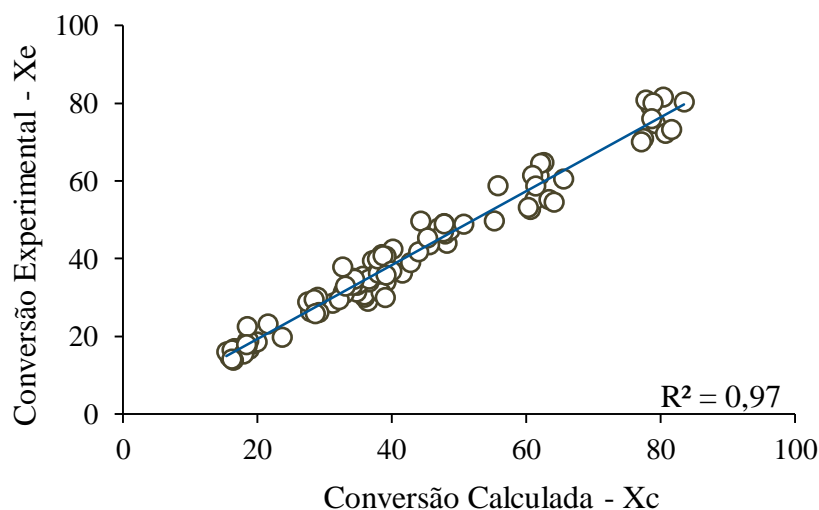
Onde X_c é a conversão calculada, $\%I_i$ é o percentual em massa de partículas na fração granulométrica i dentro da distribuição granulométrica da mistura desejada e $X_{e(I_i)}$ é a conversão, medida experimentalmente, referente a cada fração $\%I_i$, as quais estão presentes na Tabela 21 (C-AI1 até C-AI4, por exemplo). Os valores de i variam de 1 até 4, representando as frações granulométricas I1, I2, I3 e I4, separadas inicialmente para cada carvão e utilizadas na composição das demais misturas.

A Figura 34 apresenta a correlação encontrada entre as conversões experimentais (Tabela 21) e as conversões calculadas a partir da Equação 16, para todos os coques produzidos, com exceção dos coques oriundos das frações granulométricas individuais, utilizados para o cálculo. Para essa correlação, foram utilizados os valores de conversão para os tempos de 10, 20 e 30 min para cada coque, de forma a abordar uma maior faixa de variação de conversão. Observa-se que uma forte correlação ($R^2 = 0,97$) foi encontrada entre a reatividade dos coques calculada e experimental.

Esses resultados corroboram o que foi dito anteriormente, tanto em relação às partículas mais grosseiras não afetarem a reatividade dos coques, quanto ao aumento da reatividade de acordo com a participação da fração I4 nas misturas. Dentre os coques produzidos a partir das frações individuais, os oriundos de I4 se destacam por apresentar uma reatividade significativamente maior que os demais. Dessa forma, ao se aumentar a quantidade dessa fração granulométrica nas misturas realizadas, um aumento de

reatividade é produzido. Assim, através desses resultados, é possível afirmar que as reatividades das frações granulométricas possuem caráter aditivo, e suas reatividades individuais irão determinar a reatividade do coque produzido através de misturas de granulometrias.

Figura 34 – Correlação entre as conversões experimentais e calculadas para todos os coques produzidos.

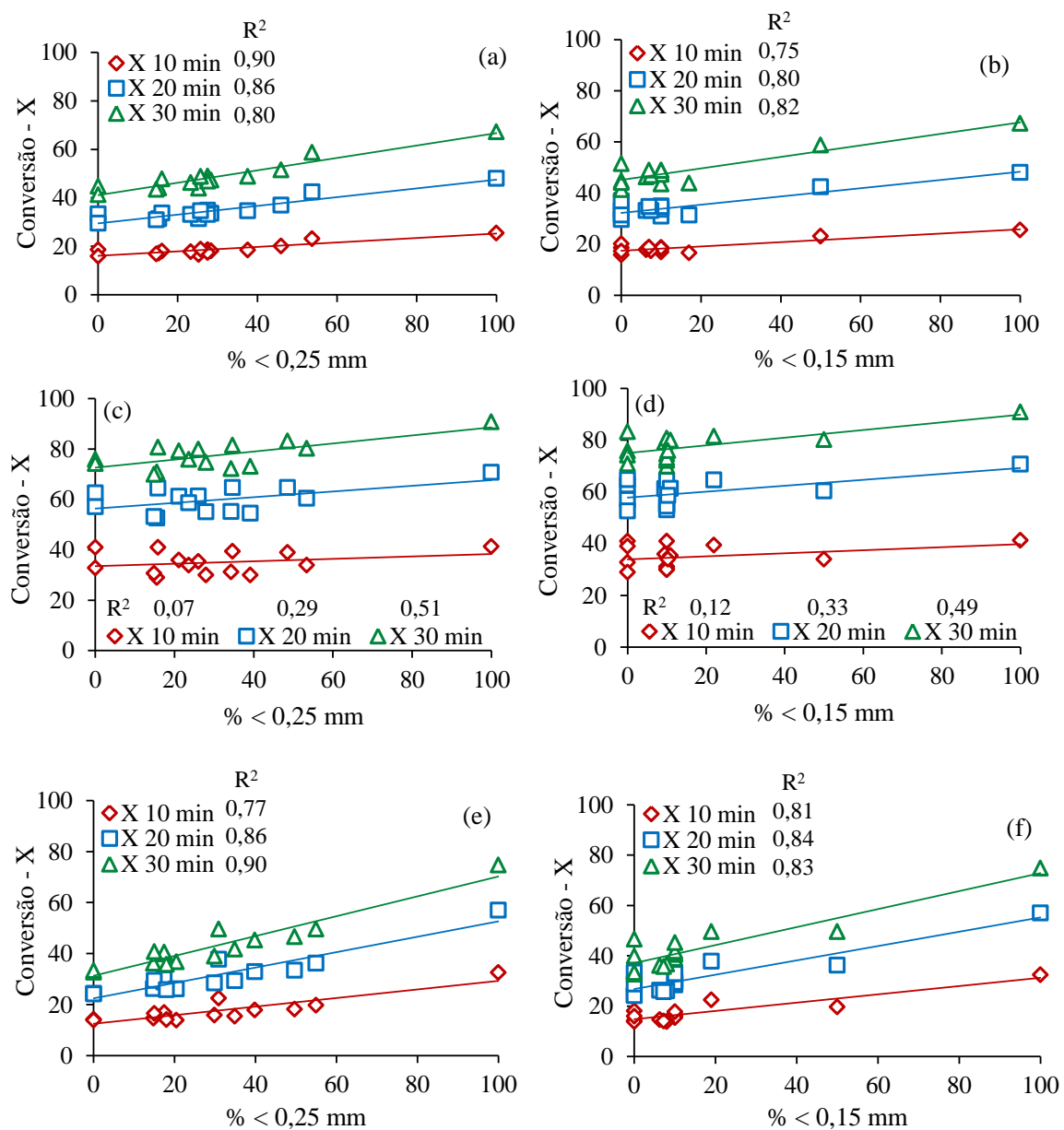


De forma a se buscar em maior detalhe a partir de que tamanho de partícula a reatividade é afetada mais intensamente, além dos grandes intervalos de granulometria utilizados para as frações, correlacionou-se as conversões encontradas para os coques produzidos de cada carvão com o percentual de partículas inferiores a 0,5 mm, 0,25 mm e 0,15 mm, os quais são geralmente considerados finos. O percentual de partículas <0,25 mm foi calculado com base na distribuição da fração granulométrica I3 de cada carvão, presente na Tabela 12. A Figura 35 apresenta as correlações encontradas entre as reatividades dos coques e os percentuais de partículas inferiores a 0,25 e 0,15 mm. As correlações encontradas entre a reatividade e o % <0,5 mm se mostraram mais fracas que as demais, e podem ser encontradas no APÊNDICE C. Correlações lineares com o tamanho médio estatístico (TME) dos carvões também não foram observadas, sendo que praticamente não há variação de conversão entre os tamanhos de grão grosseiros (>0,5 mm).

Através das correlações obtidas (Figura 35), fica clara a influência dos finos sobre a reatividade dos coques. As correlações encontradas para os coques produzidos a partir de BC (Figura 35 - b e c) mostraram os menores coeficientes de correlação dentre os 3 carvões utilizados. A fraca correlação encontrada está possivelmente relacionada às cinzas dos coques, sendo que não somente a quantidade de cinzas se altera dentre as frações do

carvão, mas também ocorrem alterações para diferentes minerais, como foi observado por DA SILVA (2008). Em relação aos coques produzidos a partir de AC (Figura 35 - a e b) e MC (Figura 35 - e e f), os coeficientes de correlação obtidos foram em geral maiores para % <0,25 mm do que para % <0,15 mm. Assim, o índice que melhor representa o efeito do tamanho de partícula sobre a reatividade ao CO₂ é o percentual de grãos abaixo de 0,25 mm.

Figura 35 – Correlação entre as conversões dos coques produzidos a partir de AC (a, b), BC (c, d) e MC (e, f) e o percentual de partículas inferiores a 0,25 mm (a, c, e) e 0,15 mm (b, d, f).



5.2.3. Textura

A análise de textura foi realizada de modo a se verificar se ocorrem mudanças de microtextura em relação à mudança de granulometria. Para isso executou-se a análise apenas para os casos mais extremos, ou seja, para os coques produzidos a partir das frações grosseiras (I1) e finas (I4). A análise foi realizada somente para os coques obtidos a partir de AC e BC. A Tabela 22 apresenta a composição das texturas encontradas para os coques citados.

Tabela 22 – Composição das texturas dos coques C-AI1, C-AI4, C-BI1 e C-BI4.

Textura	C-AI1	C-AI4	C-BI1	C-BI4
Matriz (Vol. % isento de inertes)				
Isotrópico	0,4	1,0	-	-
Incipiente	9,3	19,6	-	-
Circular	62,2	62,0	0,2	1,0
Lenticular	6,9	2,0	24,4	24
Banda	-	-	43,2	62,7
Inclusões (Vol. % isento de matéria mineral)				
Inertes >50 µm	16,2	3,0	29,4	5,6
Inertes <50 µm	5	12,4	2,8	6,8
Inertes total	21,2	15,4	32,2	12,4
Índice de Anisotropia	296	277	463	470

Primeiramente, nota-se que os coques produzidos a partir de BC apresentaram grandes quantidades de estruturas lenticulares e de bandas. Segundo KOBÁ et al. (1981), FUJITA et al. (1983) e CHIU (1982) a ordem decrescente de reatividade das estruturas óticas do coque é a seguinte: Inerte, isotrópica > circular > lenticular > bandas. Levando-se isso em consideração, os coques produzidos a partir de BC deveriam ter sido menos reativos que os de AC. Esses resultados reforçam a possibilidade do efeito catalítico das cinzas desse carvão.

Comparando-se os coques produzidos a partir do mesmo carvão e diferentes granulometrias, as texturas obtidas para a matriz carbonosa foram relativamente próximas.

Esse fato é reforçado pelos Índices de Anisotropia, muito semelhantes para os coques obtidos de um mesmo carvão. Acredita-se que as diferenças observadas não seriam suficientes para produzir a diferença de reatividade mostrada na Tabela 21. Nota-se ainda que os coques obtidos das frações grosseiras apresentam maior quantidade de inertes orgânicos, oriundos da inertinina do carvão. Isso se deve a concentração de inertinina nas frações grosseiras de carvão, como comentado anteriormente. Além disso, observam-se as grandes diferenças entre o tamanho dos inertes obtidos para as frações mais grosseiras. Apesar de uma análise detalhada de tamanhos de inertes não ter sido realizada, isso confirma que as frações grosseiras, além de apresentarem uma maior quantidade, possuem uma inertinina de maior tamanho que as frações I4. Para trabalhos futuros seria interessante não contabilizar os inertes entre maior e menor que 0,5 μm , mas utilizar como ponto de corte o tamanho de 1,5 mm indicado como tamanho crítico por KUBOTA (2008).

5.2.4. Resistência Mecânica

Os coques produzidos tiveram sua resistência mecânica avaliada a partir do índice de resistência a frio (IRF) e índice de microresistência (IMR). O IRF foi utilizado como uma medição de “macro” resistência, em substituição ao usualmente empregado Drum Index (DI), devido às limitações no tamanho de amostra obtidas nos ensaios de carbonização em laboratório. Os testes de microresistência foram utilizados numa tentativa de se acessar a resistência do coque em uma escala reduzida, facilitando testes para coques produzidos em pequenas escalas.

Índice de Resistência a Frio - IRF

A Tabela 23 apresenta os resultados de IRF obtidos para os coques produzidos. Os resultados de resistência mecânica serão apresentados e discutidos no mesmo formato utilizado anteriormente para as reatividades ao CO_2 em termobalança.

De modo geral, comparando-se os blocos da Tabela 23, os coques produzidos a partir da mistura (MC – bloco direito) apresentam em média os maiores índices de resistência a frio, seguidos pelos coques de BC (bloco central) e por fim pelos coques de AC (bloco esquerdo), como os menos resistentes. Nota-se ainda que apesar das diferenças em granulometria e TME entre os carvões de consumo e recebimento, os coques obtidos para o mesmo carvão não apresentaram mudanças de IRF.

Tabela 23 – Índices de resistência a frio (IRF) obtidos para os coques produzidos.

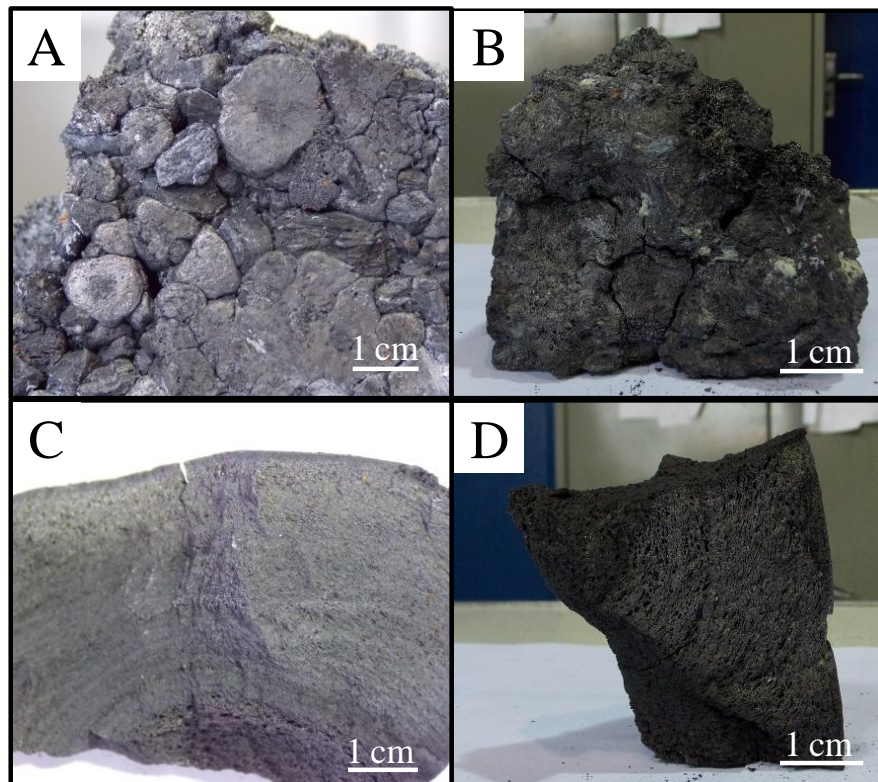
Coque	TME (mm)	IRF (%)	Coque	TME (mm)	IRF (%)	Coque	TME (mm)	IRF (%)
C-AC	1,46	74,6	C-BC	1,13	78,8	C-MC	0,89	81,2
C-AR	2,03	73,9	C-BR	3,31	78,8	C-MR	2,36	81,5
C-AI1	4,80	65,4	C-BI1	4,81	66,6	C-MI1	4,78	69,1
C-AI2	1,55	70,6	C-BI2	1,48	79,0	C-MI2	1,42	80,0
C-AI3	0,26	79,1	C-BI3	0,26	78,2	C-MI3	0,26	85,3
C-AI4	0,15	83,5	C-BI4	0,15	81,6	C-MI4	0,15	84,1
C-AF1	1,57	73,0	C-BF1	1,49	77,8	C-MF1	1,52	83,5
C-AF2	0,62	80,0	C-BF2	0,56	81,2	C-MF2	0,62	82,6
C-AG1	0,84	76,7	C-BG1	0,78	80,0	C-MG1	0,81	84,1
C-AG2	3,23	71,6	C-BG2	3,17	77,4	C-MG2	3,13	79,3
C-AB1	1,82	71,4	C-BB1	1,77	79,9	C-MB1	1,73	80,9
C-AB2	1,17	75,4	C-BB2	0,92	76,6	C-MB2	0,91	83,3
C-AB3	0,74	76,8	C-BB3	0,73	76,0	C-MB3	0,72	84,4
C-AP1	0,89	75,1	C-BP1	1,05	79,5	C-MP1	0,88	80,9
C-AP2	1,10	73,8	C-BP2	1,44	78,4	C-MP2	1,24	78,2

TME: tamanho médio estatístico de Rosin-Rammler (mm); IRF: índice de resistência a frio (%).

Em relação aos coques obtidos a partir das frações granulométricas individuais de cada carvão, o mesmo comportamento foi observado para os diferentes carvões de origem. Os coques produzidos a partir das frações grosseiras (I1) apresentaram os menores valores de IRF. Com a diminuição do TME das frações, observou-se um aumento do IRF. As menores resistências obtidas para as frações grosseiras devem-se principalmente a falta de inchamento e contato entre as partículas de carvão (MARSHALL et al. 1958; LOISON et al. 1989; NOMURA et al., 2004; PATER 1978). A Figura 36 apresenta as diferenças visuais entre os coques C-BI1 e C-BI3, onde a falta de coesão entre as partículas grosseiras pode ser observada para o coque C-BI1 (A e B). A amostra C-BI3 (C e D), produzida de uma fração mais fina (I3), é visualmente mais coerente que C-BI1. As mesmas características dos coques mostrado na Figura 36 também foram observadas para as frações de MC. O coque C-AI1 não apresentou falta de coesão tão aparente quanto aos coques de BC e MC, provavelmente devido a sua elevada fluidez. Dessa forma, a menor resistência de C-AI1 em comparação com as demais frações também pode estar relacionada com a porosidade. Carvões muito plásticos tendem a produzir coques de porosidade elevada, e consequentemente menor resistência mecânica (PATRICK e WALKER, 1989; LOISON, 1989; MIYAZU, 1977). Outro efeito que pode ser significativo para o aumento da resistência a frio devido a diminuição do tamanho de partícula dos cortes granulométricos é a redução do tamanho dos constituintes inertes nessas amostras. Isso causaria uma

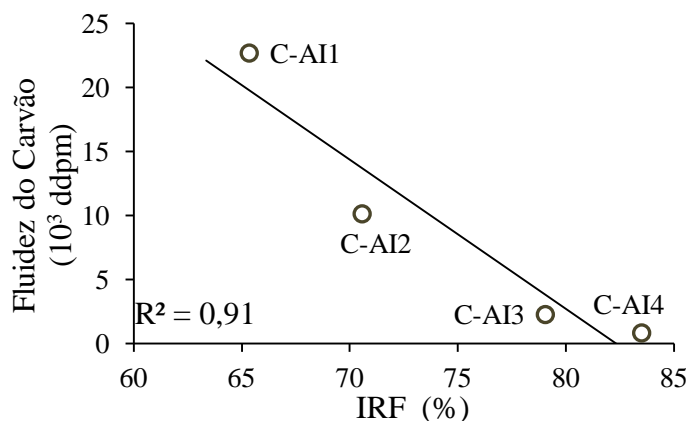
diminuição de possíveis pontos de nucleação de trincas no coque, melhorando sua resistência mecânica.

Figura 36 – Aspecto visual observado para os coques C-BI1 (A, B) e C-BI3 (C, D).



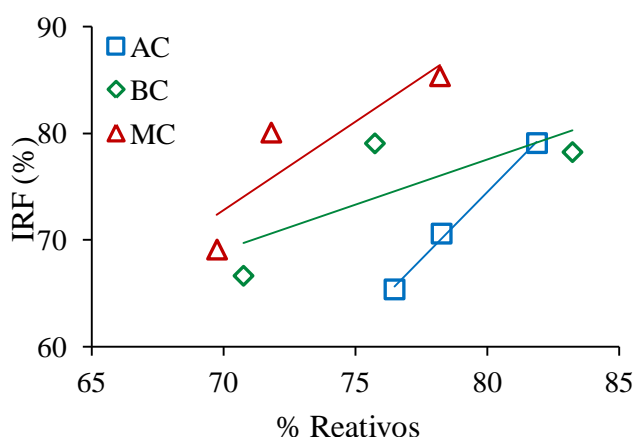
Dentre os modelos existentes de previsão de qualidade para coque, o modelo MOF ou diagrama MOF relaciona a resistência mecânica do coque com a reflectância e fluidez dos carvões (DÍEZ et al., 2002). Para esse modelo, a resistência mecânica máxima é obtida quando a fluidez de um carvão esta entre 200 e 1000 ddpm. Para valores superiores a 1000 ddpm, MIURA (1978), MORISHITA (1986) e MIYAZU (1977), citados por DÍEZ et al. (2002), indicam que uma redução de fluidez causa um aumento da resistência do coque. A Figura 37 apresenta a correlação entre a fluidez das frações granulométricas de AC e a resistência mecânica dos coques dessas produzidos. Os resultados confirmam a dependência entre a fluidez e o IRF para as frações do carvão individual AC. Não foram obtidas correlações significativas para as frações granulométricas dos carvões BC e MC, possivelmente devido a menor faixa de variação de fluidez e à variação incomum para MC, comentada anteriormente.

Figura 37 – Correlação entre o índice de resistência a frio (IRF) dos coques e a fluidez (ddpm) das frações granulométricas de AC.



Além disso, a Figura 38 apresenta para os coques das frações granulométricas individuais, como o índice de resistência a frio (IRF) cresce junto ao aumento do percentual de macerais reativos (Tabela 16, p. 95). Esse é um efeito válido, sendo que a relação entre reativos e inertes é usualmente utilizada em modelos de previsão de qualidade do coque (modelo CBI/SI – SCHAPIRO et al., 1961). Para esses coques, um aumento do percentual de reativos e diminuição da quantidade de inertes levou ao aumento de resistência mecânica.

Figura 38 – Relação entre o percentual de reativos das frações granulométricas dos carvões AC, BC e MC em relação ao IRF (%) dos coques produzidos.



Em termos de literatura sobre a coqueificação de faixas granulométricas de carvão, cuja caracterização mecânica do coque foi realizada, somente um trabalho foi encontrado (MARSHALL et al., 1958). Os resultados obtidos pelos autores foram em grande parte semelhantes aos apresentados na Tabela 23, tendo-se coques de baixa resistência para frações grosseiras e um aumento de resistência para as frações mais finas. No entanto,

MARSHALL et al. (1958) observaram uma queda acentuada de resistência para partículas inferiores a 0,15 mm. Isso indica que, apesar da mesma tendência de crescimento ter sido observada para os carvões utilizados nesse trabalho, diferentes comportamentos poderão ser encontrados de acordo com cada carvão.

As séries de misturas “F” e “G” se comportaram de modo semelhante ao observado para as frações granulométricas individuais dos carvões. Para a série “G”, um aumento no percentual de partículas grosseiras (-16+2,83 mm) causou uma diminuição de resistência mecânica, devido aos mesmos efeitos recém-comentados. Para a série de misturas “F”, um aumento no teor de finos (-0,15 mm) gerou uma melhora de resistência para os coques produzidos a partir de AC e BC, já os coques de MC não apresentaram grandes variações.

Para a série de misturas “B”, com exceção dos coques produzidos a partir de BC, houve uma melhora da resistência mecânica devido ao aumento no percentual de partículas -0,5+0,15 mm. Com base no IRF observado para os coques individuais de BC, onde somente o coque da fração grosseira (C-BI1) mostra uma baixa resistência, esperava-se que os coques C-BB1, C-BB2 e C-BB3 tivessem resistências semelhantes. No entanto, C-BB1 se destacou dos demais, apresentando um IRF de 79,9 %, contra o em média 76,3 % de C-BB2 e C-BB3.

Ao se comparar os resultados obtidos para a série de mistura com peneiramento, nota-se que os resultados foram próximos entre si. Os coques produzidos a partir das misturas com granulometria 100% passante em 2,83 mm (P1) apresentaram maior resistência mecânica do que aqueles com 85% de material passante 2,83 mm (P2). Em relação aos coques dos carvões de consumo (C-AC, B-BC e C-MC) os resultados obtidos indicam que o peneiramento seguido da britagem do material retido não produziu uma melhora significativa da qualidade do coque. De todo modo, a execução dessa técnica leva a uma redução dos custos energéticos de preparação. Segundo LYALYUK et al. (2011), usualmente, cerca de 70% de consumo energético para a preparação dos carvões é devido a britagem.

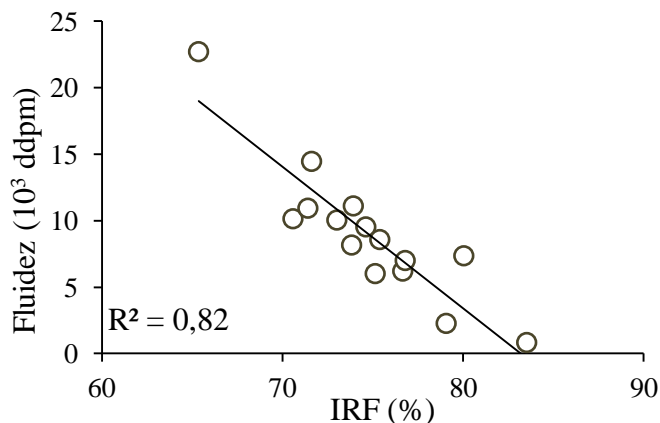
Ao contrário do comentado para as reatividades dos coques, a literatura sobre a influência da granulometria do carvão sobre a resistência do coque é significativamente mais extensa. Segundo LOISON et al. (1989) a britagem para a obtenção de carvões/misturas finas é geralmente aceita como uma forma de se melhorar a qualidade do coque. No entanto, como o próprio autor indica, existe divergência de opiniões sobre o

assunto, sendo que provavelmente seja necessário determinar um grau de britagem ideal para cada caso. Muitas informações relevantes podem ser encontradas LOISON et al. (1989), onde um capítulo é dedicado a preparação de misturas com vistas na resistência mecânica.

De acordo com LOISON et al. (1989), MIROSHNICHENKO (2009), GAINIEVA (2008), LAHIRI e GUPTA (1959) e PARTHASARATHY et al. (1995), o aumento do grau de britagem melhora as características mecânicas a frio do coque. Por outro lado, LYALYUK (2010, 2011) e MARSHAL et al. (1959) dizem que a geração em excesso de finos ($<0,5$ mm) afeta negativamente as propriedades plásticas dos carvões, diminuindo a qualidade do coque produzido. Os resultados obtidos nesse trabalho concordam com os autores primeiro citados, onde o carvão mais fino produz um coque de melhor qualidade. No entanto, salienta-se que os testes de coqueificação realizados nesse trabalho utilizaram densidade de carga constante (800 kg/m^3), de forma a isolar essa variável. Se um carregamento por gravidade fosse utilizado, a densidade de carga para as misturas muito finas, especialmente para grandes participações das frações $-0,5+0,15$ e $-0,15$ mm, seria muito baixa, e provavelmente a resistência do coque apresentaria uma queda significativa (LOISON et al., 1989; NOMURA, 2004; GREGORY, 1975). Com exceção das amostras de carvão I4 e em menor escala, I3, poucas correções de densidade de carga foram necessárias.

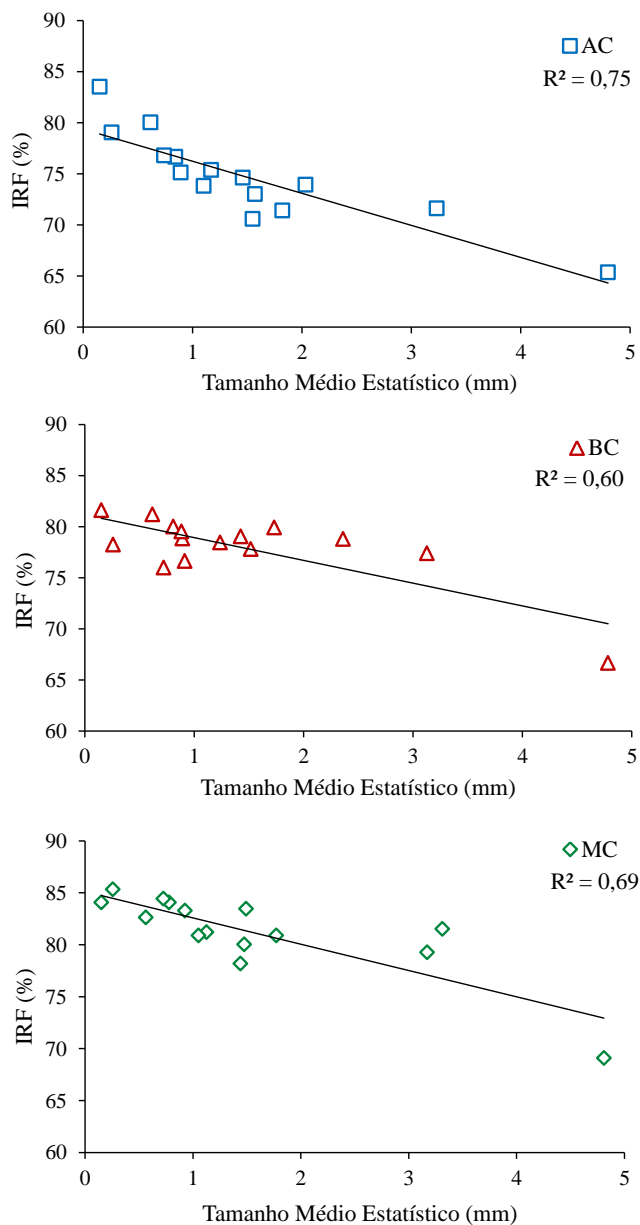
Semelhante ao apresentado na Figura 37, a Figura 39 apresenta a correlação entre a fluidez das misturas granulométricas de AC, calculada a partir dos valores de fluidez obtidos para as frações individuais e seus respectivos percentuais nas misturas, e a resistência mecânica dos coques produzidos. A partir da Figura 39 fica claro o anteriormente comentado, a redução de fluidez para as misturas granulométricas de AC acaba por gerar coques de maior resistência mecânica. A fluidez é geralmente considerada uma propriedade não aditiva (LOISON et al, 1989; SAKUROVS, 2003) ao trabalhar-se com misturas de carvões. No entanto, ao utilizar-se cortes granulométricos com diferentes propriedades e originários de um mesmo carvão inicial acredita-se que um modelo aditivo de fluidez se torna coerente.

Figura 39 – Correlação entre a fluidez (ddpm) das misturas granulométricas de AC e da resistência mecânica dos coques a partir dessas produzidos.



A partir dos resultados apresentados na Tabela 23, foi possível correlacionar os valores de IRF com o TME de cada carvão de origem. A Figura 40 apresenta as correlações encontradas para cada um dos carvões de origem. Uma forte correlação entre os dados foi encontrada para os coques produzidos de AC (0,75) e MC (0,69), enquanto a correlação de BC (0,6) foi moderada. De modo geral o tamanho médio estatístico se mostrou como um bom parâmetro para a representação da resistência mecânica dos coques. Através desses gráficos fica clara a influência tanto de partículas grosseiras (elevado TME), quanto de partículas finas (pequeno TME), sobre a resistência dos coques. A partir da caracterização apresentada para os coques até o momento, é possível dizer que um balanço entre a quantidade de partículas grosseiras e finas deve ser realizado na preparação dos carvões estudados. A quantidade de partículas grosseiras ($-16+2,83$ mm) deve ser controlada para não afetar a resistência do coque, enquanto os finos não devem ser muito elevados para se obter uma reatividade baixa.

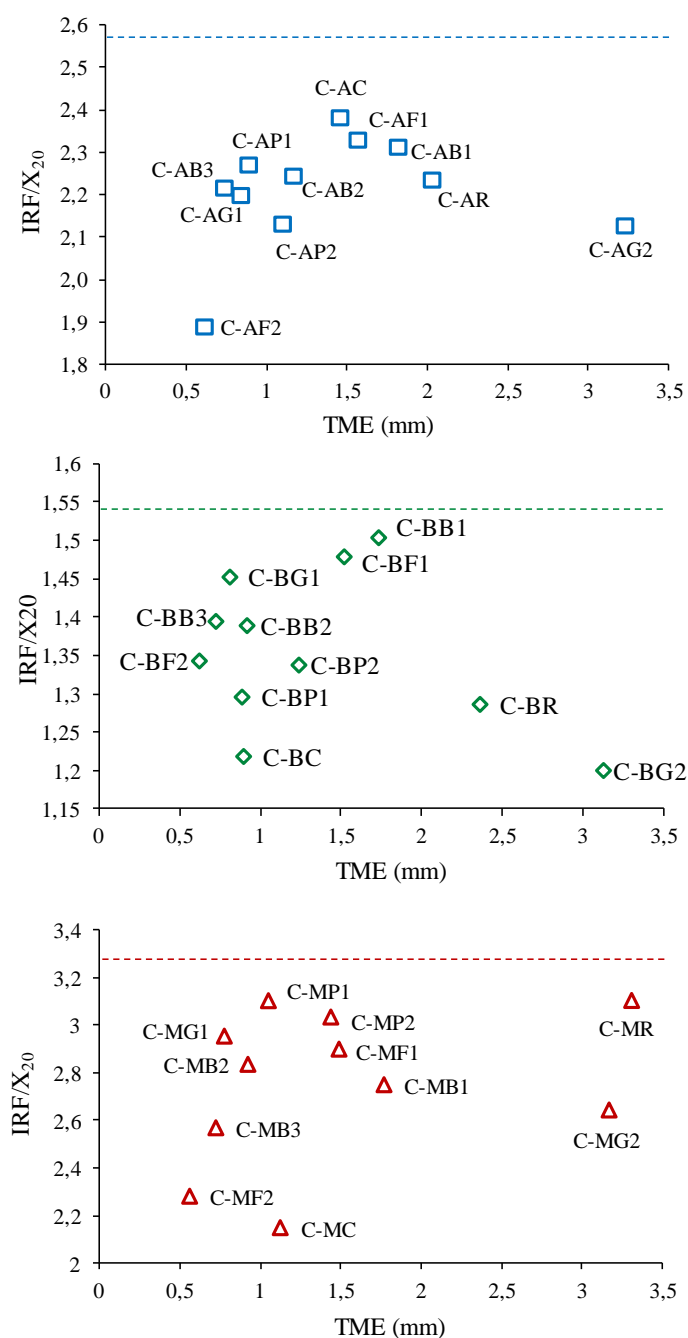
Figura 40 – Correlação entre TME (mm) das misturas granulométricas de AC, BC e MC e do IRF (%) dos coques produzidos.



Sabe-se que um coque metalurgico de qualidade deve apresentar elevada resistência mecânica e baixa reatividade. Como foi observado até o momento nesse trabalho, a reatividade ao CO_2 aumenta com a redução da granulometria do carvão, ao mesmo tempo que a resistência mecânica aumenta. Devido a tendência de comportamento inversa entre a reatividade e a resistência mecânica em relação a granulometria, decidiu-se criar uma relação entre os índices de resistência a frio (IRF) e as conversos dos coques em 20 min (X_{20}). Teoricamente os coques de melhor qualidade apresentariam elevadas reações IRF/X_{20} , possuindo alta resistência e baixa reatividade. A Figura 41 apresenta essa relação junto aos TME das misturas granulométricas. A linha tracejada representa a relação

IRF/X_{20} entre a resistência mais elevada e a reatividade mais baixa para os coques produzidos a partir de um determinado carvão. Observa-se que as misturas granulométricas de AC que produziram os coques com melhor relação entre resistência e reatividade foram AC e AF1. Essas misturas apresentam teores de 20% de partículas maiores que 2,83 mm e um máximo de 35% de partículas abaixo de 0,5 mm, com respectivamente 17 % e zero abaixo de 0,15 mm. Essas misturas apresentaram uma queda de fluidez devido a menor granulometria, propiciando um coque de melhor qualidade em relação aos demais.

Figura 41 – Relação entre o TME (mm) das misturas granulométricas dos carvões AC, BC e MC em relação a razão IRF/X_{20} calculada para os coques produzidos.



Os coques oriundos de BC que apresentaram melhor qualidade foram C-BB1 e C-BF1. Essas misturas apresentam grandes quantidade de partículas entre 2,83 e 0,5 mm, com quantidade de superfinos (-0,15 mm) e grossos (-16+2,83 mm) pequenas. Por fim, os melhores coques, segundo a razão IRF/X₂₀, oriundos da mistura MC foram C-MP1, C-MR e C-MP2. Essas misturas apresentam diversas proporções de partículas, tendo em comum somente os pequenos teores de partículas abaixo de 0,15 mm, em torno de 10%. Esses resultados indicam que cada carvão a ser utilizado irá apresentar uma distribuição granulométrica diferente para a produção de um coque de boa qualidade. Para os coques produzidos a partir dos carvões individuais (AC e BC), as melhores misturas granulométricas apresentaram TME entre 1,5 e 2 mm. Nesse trabalho essas misturas se constituem basicamente de distribuições granulométricas com pequenas quantidades de partículas acima de 2,83 mm e abaixo de 0,15 mm. Os coques produzidos a partir de MC apresentaram um intervalo de TME elevado, entre 1 e 3,5 mm. Para a obtenção de granulometrias semelhantes as identificadas como adequadas nesse trabalho. durante a prática industrial deve-se levar em consideração o HGI dos carvões, granulometria de alimentação e condições de britagem. Dependendo das características do processo e de alimentação, possivelmente seriam necessárias etapas de pré-peneiramento ou outro tipo de classificação de forma a se obter uma granulometria final com elevado grau de redução e baixa quantidade de partículas finas.

Microresistência – IMR

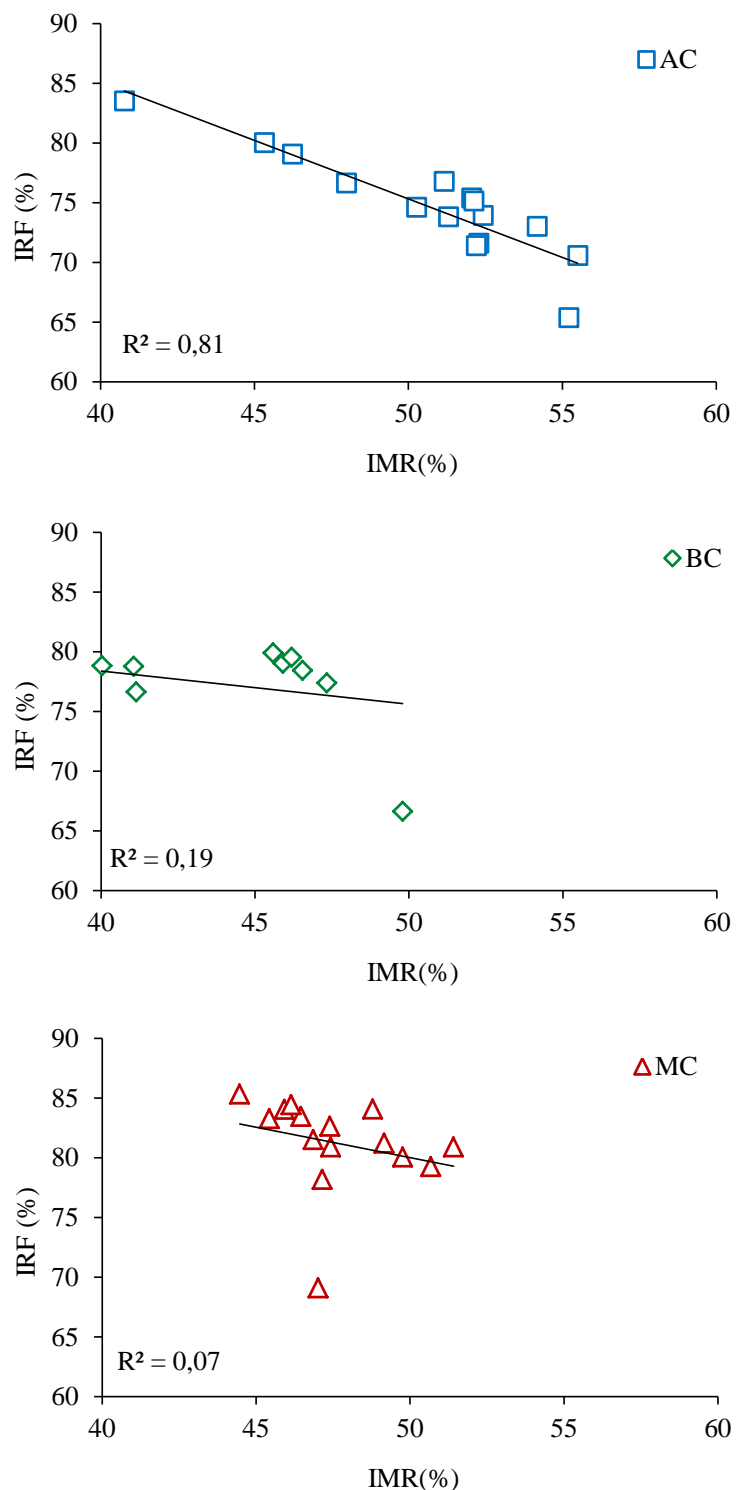
A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos para coques através dos ensaios de microresistência (seção 4.4.4). Primeiramente, nota-se que o comportamento anteriormente observado para os ensaios de IRF se mostra invertido para os testes de microresistência. Os IMR obtidos para as misturas com altos teores de partículas grosseiras (I1, G2) foram os mais elevados dentre os coques produzidos a partir do mesmo carvão. Isso ocorre devido ao tamanho de partícula utilizado para o ensaio (-1,2+0,6 mm), o que possibilita que as amostras preparadas a partir desses coques sejam oriundas de partículas individuais coqueificadas, eliminando o efeito de falta de aglomeração entre os grãos (MARSHALL et al. 1958).

Tabela 24 – Índices de microresistência (IMR) obtidos para os coques produzidos.

Coque	TME (mm)	IMR (%)	Coque	TME (mm)	IMR (%)	Coque	TME (mm)	IMR (%)
C-AC	1,5	50,3	C-BC	1,1	40,0	C-MC	0,9	49,2
C-AR	2,0	52,4	C-BR	3,3	41,1	C-MR	2,4	46,9
C-AI1	4,8	55,2	C-BI1	4,8	49,8	C-MI1	4,8	47,0
C-AI2	1,5	55,5	C-BI2	1,5	45,9	C-MI2	1,4	49,8
C-AI3	0,3	46,2	C-BI3	0,3	31,1	C-MI3	0,3	44,5
C-AI4	0,2	40,8	C-BI4	0,2	33,3	C-MI4	0,2	45,9
C-AF1	1,6	54,2	C-BF1	1,5	39,6	C-MF1	1,5	46,5
C-AF2	0,6	45,3	C-BF2	0,6	38,3	C-MF2	0,6	47,4
C-AG1	0,8	48,0	C-BG1	0,8	38,9	C-MG1	0,8	48,8
C-AG2	3,2	52,3	C-BG2	3,2	47,3	C-MG2	3,1	50,7
C-AB1	1,8	52,2	C-BB1	1,8	45,6	C-MB1	1,7	51,4
C-AB2	1,2	52,1	C-BB2	0,9	41,1	C-MB2	0,9	45,4
C-AB3	0,7	51,2	C-BB3	0,7	36,6	C-MB3	0,7	46,1
C-AP1	0,9	52,1	C-BP1	1,1	46,2	C-MP1	0,9	47,4
C-AP2	1,1	51,3	C-BP2	1,4	46,5	C-MP2	1,2	47,2

Por outro lado, não foi encontrada uma explicação para a diminuição de IMR devido ao aumento da participação de finos nas misturas granulométricas (I3, I4, G1, F2). De modo geral, as tendências em si foram consistentes e as mesmas correlações realizadas para o IRF podem ser obtidas através de IMR, no entanto, com comportamento inverso. Da mesma forma que RAGAN et al. (1981) não observaram uma correlação entre a microresistência e o DI (*Drum Index*), com exceção dos coques produzidos a partir de AC, não foram obtidas correlação entre IRF e microresistência (IMR). A Figura 42 apresenta a correlação encontrada para os coques produzidos.

Figura 42 – Correlação entre os resultados de índice de resistência a frio (IRF) e microresistência (IMR) obtidos para os coques produzidos a partir de AC, BC, MC e suas misturas.



Os resultados da Figura 42 mostram que, independente da interpretação que deve ser utilizada para IMR, a existência ou não de correlação possivelmente depende do tipo de carvão estudado. Para os coques produzidos a partir de uma mistura de carvões (MC) e de

um carvão individual com possíveis efeitos de catálise (BC) não foram obtidas correlações representativas.

Acredita-se que o comportamento antagônico entre os dois ensaios esteja de alguma forma ligada ao tamanho de grão, muito pequeno, utilizado nos testes de IMR. Além disso, há pouca literatura disponível sobre que propriedade do coque esse teste realmente caracteriza e se relaciona. Segundo MARSHALL et al. (1960) o teste de microresistência está mais relacionado a resistência do material carbonoso propriamente dito. Em trabalhos realizados por RAGAN e MARSH (1981, 1983) a microresistência foi utilizada junto à textura de coques produzidos de carvões com piche e alcatrão como aditivos, e o mecanismo de degradação dominante do ensaio seria a abrasão. Por outro lado, ARIMA (2001), citado por CURRAN (2009), diz que o IMR é determinado pela porosidade das partículas, e não possui relação com o grau de carbonização dos carvões. A falta de correlação entre o IMR e o rank dos carvões leva a crer que uma boa relação entre IMR e textura também não deve ocorrer. Segundo PATRICK et al. (1973,1979), CALDEIRA et al. (1988) e MITCHEL et al. (1983), as texturas desenvolvidas durante a carbonização depende do rank do carvão de origem.

Dessa forma, mais estudos se fazem necessários para o correto entendimento das informações obtidas através dos ensaios de microresistência. Acredita-se que um estudo envolvendo a coqueificação em escala laboratorial e piloto, realizando a caracterização do coque produzido através de análises de porosidade, textura e dos testes padrões industriais possa trazer grandes ganhos a técnica de microresistência. Além disso, adaptações de tamanho e número de esferas, e granulometria das amostras podem ser realizados de forma a se buscar melhores resultados. No estudo realizado por CHAKRABORTY et al. (1998) uma técnica semelhante a microresistência é utilizada, a partir do mesmo equipamento, mas com diferentes parâmetros. O teste é chamado de microresistência, método de Gryznov, e utiliza 25 rpm, 1000 revoluções, granulometria do coque entre -6 e +3 mm e 5 esferas de aço com 15 mm de diâmetro. Esse último será avaliado num futuro próximo.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, carvões coqueificáveis foram caracterizados a partir de suas amostras originais e faixas granulométricas principais, coques em escala laboratorial foram produzidos a partir de diversas distribuições granulométricas e o coque obtido foi caracterizado em termos de reatividade ao CO₂ e resistência mecânica.

Os resultados obtidos durante a caracterização dos carvões e suas faixas granulométricas principais levaram as seguintes conclusões:

- Os carvões estudados seguem a lei de distribuição de tamanhos de Rosin-Rammler;
- Independente da distribuição granulométrica dos carvões, os cortes granulométricos realizados apresentaram distribuições de partículas e tamanho médio estatístico semelhante entre si;
- A britagem convencional de carvões e misturas produz a repartição não uniforme de diferentes características (cinzas, matéria volátil e composição maceral) e propriedades coqueificantes (fluidez e FSI) ao longo da distribuição granulométrica produzida;
- Os carvões estudados mostram uma concentração de cinzas em suas frações grosseiras (-16+2,83 mm), a qual diminui junto à diminuição do tamanho de grão até um ponto mínimo, e aumenta novamente para as frações mais finas (-0,15 mm);
- A variação de matéria volátil junto com a granulometria para carvões individuais depende do rank do carvão e de sua composição maceral. O carvão de alto rank, BC, não apresenta variações de matéria volátil. O carvão de baixo rank, AC, mostra variações de matéria volátil relacionadas a seus teores de liptinita;
- A variação de matéria volátil com a granulometria para a mistura, MC, depende da concentração de diferentes carvões ao longo da distribuição granulométrica da mistura. Carvões de baixo rank se concentram nas frações grosseiras de MC, enquanto carvões de alto rank se concentram nas frações granulométricas mais finas;
- O teor de matéria volátil, cinzas e carbono fixo são propriedades aditivas e para misturas essas características podem ser calculadas a partir da caracterização de seus componentes;
- O carvão baixo volátil, BC, apresentou o maior índice de basicidade (IB) com os maiores teores de Fe₂O₃ e CaO;

➤ 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;

➤ Os carvões estudados foram classificados como: (AC) carvão betuminoso alto volátil A, (BC) carvão betuminoso baixo volátil e (MC) uma mistura de carvões com caráter de um carvão betuminoso médio volátil. Não foram observadas mudanças de classificação, segundo a reflectância da vitrinita, entre os carvões originais e suas frações granulométricas;

➤ A fluidez dos carvões e mistura variou de acordo com suas frações granulométricas. A diminuição de fluidez para as frações de AC estão relacionadas aos teores de liptinita. O aumento de fluidez para as frações de BC estão relacionadas ao respectivo aumento e diminuição de vitrinita e inertinita;

➤ Os índices de inchamento livre dos carvões individuais e suas frações granulométricas estão relacionados às variações de fluidez (AC) e composição maceral (BC);

Os resultados obtidos da caracterização dos coques produzidos em laboratório a partir de diversas distribuições granulométricas levaram as seguintes conclusões:

➤ Os coques produzidos a partir do carvão individual BC apresentaram as maiores reatividade ao CO₂, possivelmente devido aos efeitos catalíticos das cinzas desse carvão;

➤ A reatividade dos coques produzidos está relacionada com a quantidade de partículas finas (-0,15 mm) presentes nas misturas granulométricas dos carvões, sendo maior para uma maior quantidade de finos;

➤ A reatividade ao CO₂ dos coques se mostrou uma propriedade aditiva em relação às reatividades obtidas para as frações granulométricas individuais de cada carvão;

➤ O percentual de partículas inferiores a 0,25 mm foi considerado como o melhor índice para a representação da reatividade em relação à granulometria dos carvões e misturas;

➤ A análise de textura dos coques comprovou que a inertinita oriunda das frações granulométricas grosseiras dos carvões é maior que as originárias das frações finas;

- A menor resistência mecânica dos coques produzidos a partir de misturas com grandes participações de partículas grosseiras (BC e MC) se deve a falta de coesão entre as partículas, devido às propriedades plásticas insuficientes;
- O aumento de resistência mecânica com a diminuição do tamanho de grão das frações granulométricas de AC, BC e MC se deve ao aumento na quantidade de macerais reativos, e também diminuição de fluidez para AC;
- O tamanho médio estatístico (TME) obtido pela lei de Rosin-Rammler se mostrou um bom indicador para a representação e acompanhamento da resistência mecânica dos coques; Quanto menor o TME da mistura, maior a resistência mecânica do coque;
- As misturas definidas como as que irão produzir coques de melhor qualidade, segundo a razão IRF/X_{20} indicam que cada carvão a ser utilizado irá apresentar uma distribuição granulométrica diferente que produzirá um coque de qualidade;
- Mais estudos se fazem necessários para a compreensão e correta utilização dos ensaios de microresistência;

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da experiência adquirida ao longo desse trabalho, e dos resultados apresentados e discutidos, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar a caracterização elementar dos carvões para que se possa relacionar à variação dos percentuais de carbono e hidrogênio as diferenças de fluidez;
- Realizar uma caracterização das cinzas dos carvões mais completa, levando em consideração a mineralogia para a determinação de efeitos de catálise;
- Realizar a análise petrográfica dos carvões determinando-se não apenas a quantidade de cada grupo maceral, mas seus tamanhos;
- Realizar a caracterização petrológica dos carvões;
- Realizar ensaios de coqueificação a partir de misturas de carvões, sendo cada carvão constituinte utilizado em sua distribuição granulométrica ideal, de forma a verificar se isso produziria um coque de melhor qualidade;
- Realizar ensaios em escala piloto para verificar se a mesma tendência de comportamento ocorre e em que intensidade, caracterizando-se também textura e porosidade;
- Realizar análises de texturas de coque, determinando-se além da composição usual, o tamanho dos inertes oriundos de carvões com diferentes granulometrias;
- Efetuar testes de reatividade e resistência mecânica em maior escala, como por exemplo CRI e DI, para verificar se a mesma tendência de comportamento encontrada em laboratório é observada;
- Caso o mesmo comportamento entre laboratório e indústria seja observado para os ensaios de reatividade e resistência mecânica, correlacionar os diferentes ensaios;
- Realizar estudos para diferentes métodos de britagem, a partir de carvões de recebimento, avaliando-se britagem seletiva, convencional e etc;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D409**: Standard test method for grindability of coal by the hardgrove-machine method. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1757**: standard test method for sulfate sulfur in ash from coal and coke. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2639**: standard test method for plastic properties of coal by the constant-torque Gieseler plastometer. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3173**: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3174**: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3175**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3302**: Standard Test Method for Total Moisture in Coal, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3472**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3473**: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3474**: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3475**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3682**: standard test method for major and minor elements in combustion residues from coal utilization processes. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3683**: standard test method for trace elements in coal and coke ash by atomic absorption. 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 388**: Standard Classification of Coals by Rank. 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4239**: Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4326**: standard test method for major and minor elements in coal and coke ash by x-ray fluorescence. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4749**: Standard Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5016**: standard test method for sulfur in ash from coal, coke and residues from coal combustion using high-temperature tube furnace combustion method with infrared absorption. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5061**: Standard Test Method for Microscopical Determination of Volume Percent of Textural Components in Metallurgical Coke. 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5061**: Standard Test Method for Microscopical Determination of Volume Percent of Textural Components in Metallurgical Coke. 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5341**: Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR). 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5373**: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6316**: standard test method for determination of total, combustible and carbonate carbon in solid residues from coal and coke. 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6349**: standard test method for determination of major and minor elements in coal, coke and solid residues from combustion of coal and coke by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6357**: standard test methods for determination of trace elements in coal, coke and combustion residues from coal utilization processes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, and graphite furnace atomic absorption spectrometry. 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 720**: Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal. 2004.

Ammosov, I.I.; Eremin, I.V.; Sukhenko, S.I.; Oshurkova, I.S. Calculation of coking charges on the basis of petrographic characteristics of coals. **Koks Khim**, v. 2, p. 9-12, 1959.

ARIMA, T. The effect of defects on surface-breakage strength of coke. **Tetsu-to-Hagane**, v. 87, p. 274-281, 2001.

ARIMA, T. The effect of defects on surfasse breakage strength of coke. **Tetsu-to-Hagane**, v. 87, n. 5, p. 60-66, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8289**: carvão mineral – Determinação do teor de cinzas. Rio de Janeiro, 12/1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8290**: carvão mineral – Determinação do teor matérias voláteis. Rio de Janeiro, 12/1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8293**: carvão mineral – Determinação da umidade. Rio de Janeiro, 12/1983.

BASSON, E. **World Steel in Figures**. World Steel Association. Brussels: Worldsteel Commite on Economic Studies, 2013.

BERKUTOV, N. K.; STEPANOV, YU. V.; POPOVA, N. K.; PETRENKO, YU. P.; BELOV, V. V. The relation between coke quality and blast-furnace performance. **Steel in Translation**, v. 37, n. 5, p. 438-441, 2007.

BERNARD, A.; DUCHÈNE, J. M.; ISLER, D. **Rev. Métall.**, Cah. Inf. Tech., Dec., p. 849-860, 1985.

BERTLING, H. **Coal and Coke for Blast Furnaces**. ISIJ International, v. 39, n. 7, p. 617-624, 1999.

BLAYDEN, H. E.; NOBLE, W.; RILEY, H. L. The influence of carbonizing conditions on coke properties. Part I. Mechanical Pressure. *Jour. Iron and Steel Inst.* v. 136, p. 47-76, 1937.

BORREGO, A. G.; MARBÁN, G.; ALONSO, M. J. G.; ÁLVAREZ, D.; MENÉNDEZ, R. Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coals. **Energy & fuels**, v. 14, p. 117-126, 2000.

BREZÁNI, I.; ZELEŇÁK, F. Improving the effectivity of work with Rosin-Rammler diagram by using MATLAB GUI tool. **Acta Montanistica Slovaca**, v.15, n. 2, pp. 152-157, 2010.

BRITISH CARBONISATION RESEARCH ASSOCIATION (BCRA), **Carbonization Research**, Report 91, Chesterfield, 1980.

BUSTIN, R. M.; CAMERON, A. R.; GRIEVE, D. A.; KALKREUTH, W. D. **Coal Petrology – Its Principles, Methods, and Applications**. 3rd ed. Ottawa: Love Printing Service, 1989.

CALDEIRA, J. G.; SILVA, P. H. L. Microscopy as a means to assess coke mechanism and behavior under reactive conditions. **Ironmaking Conference Proceedings**, Toronto, v. 47, p. 357-360, 1988.

CARPENTER, A. M. **Use of PCI in Blast Furnaces**. London: IEA Clean Coal Centre, 2006.

CASAL, M. D.; GONZÁLEZ, A. I.; CANGA, C. S.; BARRIOCANAL, C.; PIS, J. J.; ALVAREZ, R.; DÍEZ, M. A. Modifications of coking coal and metallurgical coke properties induced by coal weathering. **Fuel Processing Technology**, v. 84, p. 47-62, 2003.

CHAKRABORTY, B.; PRASAD, B. N.; GHOSH, N. K.; PARTHASARATHY, L. Microstrength Characteristics of High Ash Coke. **ISIJ International**, vol. 38, no. 8, p: 807–811, 1998.

- CHAVES, A. P. Britagem e Moagem de carvão. Curso da ABM; São Paulo, 2002.
- CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios – Britagem, peneiramento e moagem. v. 3. 4 ed. Editora Signus, 2009.
- CHIU, Y.; HONG, M. Coke reactivity: Effect of Fe_2O_3 and K_2CO_3 addition to the coal charge before carbonization. *Fuel*, v. 64, 1985
- CHIU, Y.F; Study of coke petrography and factors affecting coke reactivity. **Ironmaking and steelmaking**, London, v. 9, n. 5, p.193-199, 1982.
- CIMADEVILLA, J. L. G.; ÁLVAREZ, R.; PIS, J. J.; Effect of coal weathering on the technological properties of cokes produced at different scales. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 809–830, 2005.
- COIN, C. D. A. The carbonization of coal: The relationships between coal macerals and coke microtextures. **Metalurgia Internacional**, v. 1, n. 2, p. 82-93, 1988.
- COSTA, L. C. Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno. Curso, **ABM**, 2012.
- CRELLING, J. C.; GRAY, R. J. Crelling's petrographic atlas of coals and carbons, disponível em <http://www.coalandcarbonatlas.siu.edu/metallurgical-cokes/index.php>.
- CURRAN, J. **Fundamental factors influencing coke strength**. 2009. Thesis. The University of Newcastle. School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Built Environment, Australia, 2009.
- CZAPLICKI, A.; JANUSZ, M. Preparation of coal batch for top loading: experimental research. **Coke and Chemistry**, Zabrze, v. 55, n. 10, pp. 366-371, 2012.
- DA SILVA, G. L. R. **Caracterização química, física e metalúrgica das frações granulométricas da mistura de carvões da Gerdau Açominas**. 2008. Dissertação. Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Ouro Preto, 2008.
- DAS, S. K.; NANDY, A. S.; PAUL, A.; SAHOO, B. K.; CHAKRABORTY, B.; DAS, A. Coal blend moisture – A boon or bane in cokemaking? **Coke and Chemistry**, v. 56, n. 4, pp.126-136, 2013.
- DAVIS, A. Petrographic determination of the composition of binary coal blends. **International Journal of Coal Geology**, v. 44, pp. 325-338, 2000.

DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. **International journal of coal geology**, v. 50, p. 389-412, 2002.

DÍEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. **Fuel**, v. 113, p. 59-68, 2013.

EUR 9013 EN, Report, Bulk Reactivity of Coke, 1984.

FOCH P., Oréparation du mélange de charbons pour la cokerie. Application à l'eenfournement préchauffé. **Communication présentée au colloque sur l'évolution des marchés européens et internationaux du charbon à coke et du coke**, Rome, 26-30, 1973.

FUJITA, H.; HIJIRIYAMA, M.; NISHIDA, S. Gasification reactivities of optical texture of metallurgical cokes. **Fuel**, vol. 62, p. 875–879, Aug. 1983.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VLIET, C.V.D. **Modern Blast Furnace Ironmaking an Introduction**. Second Edition. IOS Press, 2009.

GILL, W. W.; BROWN, N. A.; COIN, C. D. A.; MAHONEY, M. R. The Influence of Ash on The Weakening of Coke. **The Broken Hill Proprietary Company**, Australia, v. 44, p. 233-238, 1985.

GIUDICE, F. D. P.; ULHÔA, M. B.; CONCEIÇÃO, R. A. Britabilidade de Carvões. **Seminário sobre redução de minério de ferro e matérias primas – COMIN/COMAP**, ABM, Rio de Janeiro, 1988.

GOLECZKA, J.; MURRAY, P.S. Study of the effect of coal preheating. In: **Commission of the European communities**, technical coal research, round table meeting “COKE OVEN TECHNIQUES”. Luxembourg, 2 e 3, Outubro, 1978.

GRAY, J. R. **Coke Reactivity and its effect on blast furnace operation**. Warrendale: Iron and Steel Society, 1990.

Gray, R.J. Theory of carbonization of coal. **The first international meeting on coal and coke applied to coke making**. **Brazilian Society of Metals**, ABM, August 9-15, p. 551-579, 1987.

GREGORY, D. H.; FREEMAN, D. T. Influence of preheating on blend composition, carbonization behavior and coke quality. **Commission of the European communities**, Coke oven techniques, information symposium. Luxembourg, 6 e 7, Maio, 1975.

GRIGORE, M. **Factors influencing coke gasification with carbon dioxide**. 2007. Thesis. (Doctor of Philosophy) - University of New South Wales, Sydney, 2007.

GRINT, A.; MEHANI, S.; TREWHELLA, M.; CROOK, M. Role and composition of the mobile phase in coal. **Fuel**, v. 64, p. 1355-1361, 1985.

GULYAEV, V. M.; BARSKII, V. D. Influence of the size distribution of batch components on coke quality. **Coke and Chemistry**, v. 54, n. 2, p.40-46, 2011.

GUO, Z.; FU, Z.; WANG, S. Sulfur distribution in coke and sulfur removal during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**. v. 88, p. 935-941, 2007.

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

INSTITUTO AÇO BRASIL. **A Indústria do Aço no Brasil**. In: CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, Brasília, CNI, 2012.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Anuário Estatístico**, 2013.

INTERNATIONAL COMMITTEE for COAL PETROLOGY, ICCP. 2nd ed. Paris: Centre national de la recherché scientifique, 1963.

INTERNATIONAL COMMITTEE for COAL PETROLOGY, ICCP. The new inertinite classification, **Fuel**, v. 80, p. 459-471, 2000.

INTERNATIONAL COMMITTEE for COAL PETROLOGY, ICCP. The new vitrinita classification, **Fuel**, v. 77, p. 349-358, 1994.

INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION, **ISO 556**, Coke (greater than 20 mm in size) -- Determination of mechanical strength, 1980.

INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION, **ISO 7404/3**, Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Methods of determining maceral group composition, 1984.

INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION, ISO 7404/5, Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite, 1984.

ISHII, K. **Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operation**. 1st ed. A Pergamon Title, 2000.

IWANAGA, Y. Disintegration of coke by mechanical impact under gasification reaction. **ISIJ International**, v. 31, n. 1, p. 32-39, 1991.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD, **JIS K 2151**, Coke – Testing methods, 2004.

KAYE, J. C. A.; HORTON, A. E. Composition and preparation of blends for making metallurgical coke. **Commission of the European communities**, Coke oven techniques, information symposium. Luxembourg, 6 e 7, Maio, 1975.

KOBA, K.; SAKATA, K.; IDA, S. Gasification studies of cokes from coals. The effects of carbonization pressure on optical texture and porosity. **Fuel**, v. 60, p. 1007-1010, 1981.

KUBOTA, Y.; NOMURA, S.; ARIMA, T.; KATO, K. Effects of coal inertinite size on coke strength. **ISIJ International**, v. 48, n. 5, p. 563-571, 2008.

LAHIRI, A.; DAS GUPTA, N. N.; BASU, T. N. Some aspects of preparation of coal for coking. **Indian Construction News**, v. 2, pp. 280-291, 1959.

LEEDER, W. R.; PRICE, J. T.; GRANSDEN, J. F. Western Canadian coking coals – Thermal rheology and coking quality. **Ironmaking Conference Proceedings**, p. 37-44, 1997.

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

LYALYUK, V. P.; SHEREMET, V. A.; KEKUKH, A. V.; OTORVIN, P. I.; PISAR, S. A.; UCHITEL, A. D.; LYAKHOVA, I. A.; KASSIM, D. A. Rational crushing of coal charge for improvement of coke quality for blast-furnace smelting. **Metallurgical and Mining Industry**, v. 2, n. 2, pp. 81-86, 2010.

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.

MACHADO, J. G. M. S. **Estudo de reatividade e combustão de carvões minerais, carvão vegetal e misturas**. 2009. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Porto Alegre, 2009.

MACKOWSKY, M. t. Investigation Into the Effect of Particle Size and Apparent Bulk Density on Coke Structure. **Symposium on petrography of coals, cokes and related materials**, ACS Fuels, v. 7, p. 73-93, 1963.

MAROTO-VALER, M. M.; ANDRÉSEN, J. M.; SNAPE, C. E. In situ H NMR study of the fluidity enhancement for bituminous coal by coal tar pitch and a hydrogen-donor liquefaction residue. **Fuel**, v. 77, n. 9/10, p. 921-926, 1998.

MAROTO-VALER, M. M.; ANDRÉSEN, J. M.; SNAPE, C. E. Quantification by in situ H n.m.r. of the contributions from pyridine-extractables and metaplast to the generation of coal plasticity. **Fuel**, v. 76, n. 13, p. 1301-1308, 1997.

Marsh, H. Metallurgical coke: formation, structure and properties. **Ironmaking Conference Proceedings**, 41, 2-10, 1982.

MARSH, Mechanism of carbonization of coal to metallurgical coke and influences of pitch additives upon properties. In: Congresso internacional de tecnologia metalúrgica e materiais, 1994, SP. Anais, p. 266-273, ABM, 1994.

MARSHALL, C. E.; HARRISON, J. A.; SIMON, J. A.; PARKER, M. A. Petrographic and coking characteristics of coal. **Illinois state geological survey**, Urbana, Bulletin 84, p. 1-120, 1958.

MARSHALL, C. E.; TOMPKINS, D. K.; BRANAGAN, D. F.; SANDERSON, J. L. Note on charging temperature and coke quality: representative study results of American, Australian and Japanese coals. **Symposium on preparation and properties of coals**, New York, September, 1960.

MENÉNDEZ, J. A.; ÁLVAREZ R., PIS, J. J. Determination of metallurgical coke reactivity at INCAR. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 26, n. 2, p. 117-121, Apr. 1999.

MENÉNDEZ, J. A.; ÁLVAREZ R., PIS, J. J. **Rev. Metal. Madrid**, v. 29, n. 4, p. 214-222, 1993.

MENÉNDEZ, J. A.; DÍEZ, M. A.; DE LA PUENTE, G.; FUENTE, E.; ALVAREZ, R.; PIS, J. J. Thermal behaviour and Reactivity of green petroleum cokes used as additives in

metallurgical cokemaking. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 45, p. 75-87, 1998.

MIROSHNICHENKO, D. V. Influence of coal preparation and coking conditions on coke reactivity. **Coke and Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 77-82, 2009.

MITCHELL, G. D.; BENEDICT, L. G. The use of coke petrography as a measure of the behavior and quality of coke. **Ironmaking Conference Proceedings**, Atlanta, v. 42, pp. 347-356, 1983.

MIURA, Y. The Science of cokemaking technology and its development in Japan. **The Coke Oven Managers' Association (COMA) Year-book**, Mexborough, p.292-311, 1978.

MIURA, Y.; YAMAGUCHI, T.; NISHI, T.; YONE, Y. Size control of coal charge (I): Investigation of closed-circuit crushing system. **Journal of the Fuel Society of Japan**, v. 60, n. 9, p. 771-779, 1981.

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.

MOCHIDA, I.; KORAI, Y.; FUJITSU, H.; TAKESHITA, K.; KOMATSUBARA, Y.; KOBAYASHI, K.; MARSH, H. Aspects of gasification and structure in cokes from coals. **Fuel**, v.63, 1984.

MORELAND, A.; PATRICK, J. The texture and strength of metallurgical coke. **Journal of Materials Science**, vol. 24, p. 4350-4354, 1989a.

MORELAND, A.; PATRICK, J.; WALKER, A. Prediction of the tensile strength of metallurgical cokes: alternative texture/strength relationships. **Fuel**, vol. 68, p. 1214-1217, Sept. 1989b.

MORISHITA, N.; TSUKADA, K.; SUZUKI, N.; NEMOTO, K. Development of automatic coal/coke microscopic analyzer and its application to cokemaking. **Proc. 45th Ironmaking Conference**, ISS-AIME, p. 203-209, 1986.

MOURÃO, M. B.; YOKOJI, A.; MALYNOWSKYJ, A.; LEANDRO, C. A. S.; TAKANO, C.; QUITES, E. E. C.; GENTILE, E. F.; SILVA, G. F. B. L.; BOTOLA, J. R.; GONÇALVES, M.; FACO, R. J. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: ABM, 2007.

NAKAMURA, N.; TOGINO, Y.; TATEOKA, M. The Behavior of Coke in the Blast Furnaces. **Coal, Coke and the Blast Furnace**. London: Proceeding, 1977, p. 1-18.

NATIONAL COAL BOARD (NCB), **Technical coal research, Bulk Reactivity of Coke**. Luxembourg: Commission of the European Communities, 1984, 96 p. EUR 9013 EN.

NISHI T; HARAGUCHI, H.; SAKAWA M.; OKUHARA, T. Behaviour of coke in blast furnace and tis evaluation. First **International meeting on coal and coke applied to ironmaking**, v. 1, pp. 337-354, 1987.

NKOLELE, A. Investigations into the reduction of moisture in fine coal by plant tests with surfactants. **The journal of the south African institute of mining and metallurgy**, p. 171-176, 2004.

NOMURA, S.; ARIMA, T. The cause of the uneven carbonization process in wet coal charging in coke oven chamber. **Fuel**, v. 87, p. 3240-3246, 2008.

NOMURA, S.; ARIMA, T.; KATO, K. Coal blending theory for dry coal charging process. **Fuel**, v. 83, pp. 1771-1776, 2004.

OKSTAD, S.; HOY, A. In: **Proc. 2nd Conference on "Industrial Carbon and Graphite"**, Society of Chemical Industry, London, 1965.

OLIVEIRA, E. M. **Avaliação da Influência do Tempo de Estocagem em Pilhas na Qualidade de Carvões Metalúrgicos**. 2008. Dissertação. Universidade Federal de Minas Gerais. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte, 2008.

OSÓRIO, E. **Utilização de carvões da jazida de chico-lomã para a produção de coque**. 1997. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Porto Alegre, 1997.

OYA, A.; QIAN, Z.; MARSH, H. Structural study of cokes using optical microscopy and X-ray diffraction. **Fuel**, v. 62, 1983.

PARTHASARATHY, L.; SHARMA, M. K.; CHOUCURY, A. J.; SHARMA, R. P. Preparation of High Ash Indian Coals for Carbonization. **ISIJ International**, vol. 35, no. 7, p. 819–825, 1995.

PATER, V.J.; WARFORD, F. K. In: **Commission of the European communities**, technical coal research, round table meeting "COKE OVEN TECHNIQUES". Luxembourg, 2 e 3, Outubro, 1978.

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, 1973.

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

PATRICK, J. W.; WALKER, A. Macroporosity in Cokes: Its Significance, Measurement, and Control. **Carbon**, vol. 27, no. 1, p. 117–123, 1989.

PATRICK, J. W.; WALKER, A. Preliminary studies of the relation between the carbon texture and the strength of metallurgical cokes. **Fuel**, vol. 64, p. 136–138, 1985.

PATRICK, J. W.; WILKINSON, H. C. Analysis of Metallurgical Cokes. In: KARR, C. Jr. **Analytical Methods for Coal and Coal Products**. New York: Academic Press, 1978, v.2, cap. 29, p. 339-369.

PATRICK, J. W.; WILKINSON, H. C. Coke Reactivity. **The coke oven managers` yearbook**, p. 191-220. Mexborough U.K., 1981.

PATRICK, W. J.; CLARKE, E. Mechanical properties of coke and composites. In: MARSH, H. **Introduction to Carbon Science**. London: Butterworths, 1989, cap. 7, p. 229–257.

PEARSON, D. E. The quality of western Canadian coking coal. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, V. 73, p. 1-15, 1980.

PEIRCE, T. J.; TUCKER, J. The relationship between coke quality and the carbonization behavior of the coke oven charge. **Conf. Proc.**, Carbon, June-July 1976.

PFEIFER, H. C.; SOUSA, L. G.; SILVA, T. T. **Design of the Charcoal Blast Furnace – Differences to the Coke Blast Furnace**. In: 6th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE SCIENCE AND TECHNOLOGY IN IRON MAKING, 42nd SEMINAR OF REDUCTION & 13th SYMPOSIUM ON IRON ORE OF ABM. Rio de Janeiro: ABM, 2012.

PINCHUK, S. I.; OSTAPCHENKO, A. V. **Coke Chemistry**. USSR, v. 2, p. 59-62, 1978.

PIS, J. J.; CAGIGAS, SIMON, S.; LORENZANA, J. J. Effect of Aerial Oxidation of Coking Coal on Technological Properties of the Resulting Cokes. **Fuel Processing Technology**, v. 20, p. 307-316, 1988.

PRICE, J. T.; GRANSDEN, J. F.; KHAN, M. A.; RYAN, B. D. Effect of selected minerals on high temperature properties of coke. Abstract. **Ironmaking Proceedings**, Iron and Steel Society/American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1992.

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

RAGAN, S.; GRINT, A.; MARSH, H. Strength in metallurgical coke. Correlation of Micro-Strength indices, industrial Drum Test and ultrasonic velocity measurements. **Fuel**, vol. 60, p. 646–647, Jul. 1981.

RAGAN, S.; MARSH, H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 22. Micro-strength and optical textures of cokes from coal-pitch co-carbonizations. **Fuel**, v. 60, p. 522-528, 1981.

RAGAN, S.; MARSH, H. Fracture mechanisms in microstrength testing of carbono artifacts, **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 3712-3720, 1983.

Relatório de dados Internos, **Gerdau usina de Ouro Branco**, 2013.

RILEY, H. L. The strength of carbon. The coke oven managers' yeark-book, p. 312-327, London, 1940.

RILEY, J. T. **Manual 57: Routine Coal and Coke Analysis: Collection, Interpretation, and Use of Analytical Data**. USA: ASTM International, 2007.

RIZZO, E. S. Componentes da Carga do Alto-Forno. Processo de Fabricação de Ferro-Gusa em Alto-Forno. **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, 2009.

RUIZ, O. ROMERO-PALAZÓN, E.; DÍEZ, M. A.; MARSH, H. Co-carbonization of green petroleum cokes with cortonwood coal: influence on structure, Reactivity and microstreghth of resultant cokes. **Fuel**, v. 69, p. 456-459, 1990.

RYAN, B. Fluidity of western Canadian coals and its relationship to other coal and coke properties. **Geological Fieldwork**, British Columbia Geological Survey, 1997.

SAKUROVS, R. Interactions between coking coals in blends. **Fuel**, v. 82, p. 439-450, 2003.

SAKUROVS, R. Some factors controlling the thermoplastic behavior of coals. **Fuel**, v. 79, p. 379-389, 2000.

SATO, H. **Strength of metallurgical coke in relation to fissure formation**. 1999. Thesis. Loughborough University, United Kingdom, 1999.

SCHAPIRO, N.; GRAY, R. J.; EUSNER, G. R. Recent developments in coal petrography. **Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Conference**, pp. 89-112, 1961.

SCHAPIRO, N; GRAY R.J. Relation of coke structure to reactivity. **Blast Furnace and Steel Plant**, Monroeville, p. 273-280, 1963.

SEKI, H.; ITO, O.; IINO, M. Caking properties of coal residues after extraction with mixed solvents. **Fuel**, v. 68, p. 837-842, 1989a.

SEKI, H.; KUMAGAI, J.; MATSUDA, M.; ITO, O.; IINO, M. Fluidity of coal residues after extraction with mixed solvents. **Fuel**, v. 68, p. 978-982, 1989b.

SEN, R. SRIVASTAVA, S. K.; SINGH, M. M. Aerial oxidation of coal-analytical methods, instrumental techniques and test methods: A survey. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 16, p. 103-135, 2009.

SILVA, G. L. R.; DESTRO, E.; BUENO, R. F. D.; OLIVEIRA, J. L. R.; CARIAS, R. D. A.; ASSIS, P. S. Caracterização química, física e metalúrgica das frações granulométricas da mistura de carvão da Gerdau Açominas. 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, Ouro Preto – MG, 2009.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of coal analysis**. V. 166. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Coal**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.

ST-ECE-COAL-12, **Method of Measuring Reactivity of Metallurgical Cokes**, United Nations, New York, 1965.

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.

SUÁREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J. C. **Applied Coal Petrology, The Role of Petrology in Coal Utilization**. 1st ed. California: Academic Press, 2008.

TSAI, C.Y.; CHIU, Y.F.; SPACKMAN, W.; SCARONI, A. W. Correlation of microstrength and industrial drum strength indices of metallurgical cokes. **Fuel**, v. 63, p. 866-868. 1984.

UCHIDA, M.; KUBOTA, Y.; NAKAGAWA, T.; UEBO, K.; NOMURA, S. The influence of coal selective crushing on coke strength. **International Conference of Coal Science & Technology**, p. 1181-1190, 2013.

ULHÔA, M.B. – *Aplicação de petrografia de carvão na siderurgia*. Carvão metalúrgico para a siderurgia – ABM - Volta Redonda – RJ, Out., 1991.

VALIA, H. S. Prediction of coke strength after reaction with CO₂ from coal analyses at Inland Steel Company. In: **Coke reactivity and its effect on blast furnace operation**, AIME, Warrendale, USA, p. 109-19, 1990.

VAN KREVELEN, D. W. *Coal Typology Chemistry Physics Constitution*. 3rd ed.

VOGT, D.; WEBER, J. V.; ROUZAUD, J. N.; SCHNEIDER, M. Coke properties and their microstructure part II: coke carboxyreactivity: relations to their texture. **Fuel Processing Technology**, v. 20, p. 155-162, 1988.

WAKELIN, D. H. **The Making, Shaping and Treating of Steel: Ironmaking Volume**. 11th Ed. AISE Foundation, 1999.

WANG, H.; DLUGOGORSKI, B. Z.; KENNEDY, E. M. Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 29, p. 487-513, 2003.

WINANS, R. E.; CRELLING, J. C. **Chemistry and Characterization of Coal Macerals**. 1st ed. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1984.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel Statistical Yearbook**. Brussels: Worldsteel Commite on Economic Studies, 2013.

YOSHIKI YAMAZAKI. Gasification reactions of metallurgical coke and its application – improvement of carbon use efficiency in blast furnace. In: YONGSEUNG Y. **Gasification for Practical applications**. InTech. 2012. Pp. 51-84.

ZYMLA, V.; **Coqueificação: Fundamentos e Tecnologia**. Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, 2013.

9. APÊNDICE A

Testes para a determinação do perfil térmico dos ensaios de coqueificação em escala de laboratório

Estes testes foram realizados para identificar a carga e altura máxima a serem usadas nos ensaios de coqueificação em laboratório, buscando um perfil térmico homogêneo da carga.

Características Utilizadas:

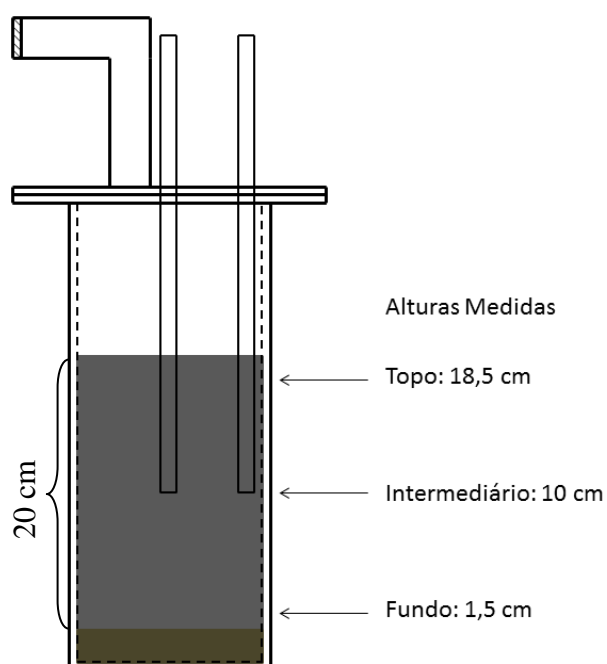
- Carvão: MC
- Massa: 2 kg
- Altura da carga: 20 cm
- Densidade de carga: 750 kg/m³
- Umidade: 5%
- Temperatura de pré-aquecimento do forno: sem pré-aquecimento
- Taxa de aquecimento: 3°C/min
- Temperatura final do forno: 1030°C

Durante os ensaios de coqueificação, a temperatura foi medida por dois termopares, localizados na parede e centro da carga de carvão. Para a determinação do perfil térmico do ensaio 3 testes foram realizados, e a altura dos termopares foi alterada de forma a medir as temperaturas no topo da carga, meio e fundo. A Figura 1 apresenta um esquema da retorta e posições utilizadas para medição.

As seguintes alturas foram utilizadas em relação ao fundo da retorta, lembrando que a altura máxima da carga foi 20 cm:

- Medição temperatura topo: 18,5 cm do fundo da retorta
- Medição temperatura meio/intermediário: 10 cm do fundo da retorta
- Medição temperatura fundo: 1,5 cm do fundo da retorta

Figura 1 – Esquema da retorta e posições de carga e termopares utilizadas.



A partir dos testes realizados, os perfis de temperatura mostrados nas Figuras 2 e 3 foram obtidos.

Figura 2 – Perfil de temperaturas obtidas para o termopar localizado na parede da retorta, nas alturas de topo, intermediário e fundo.

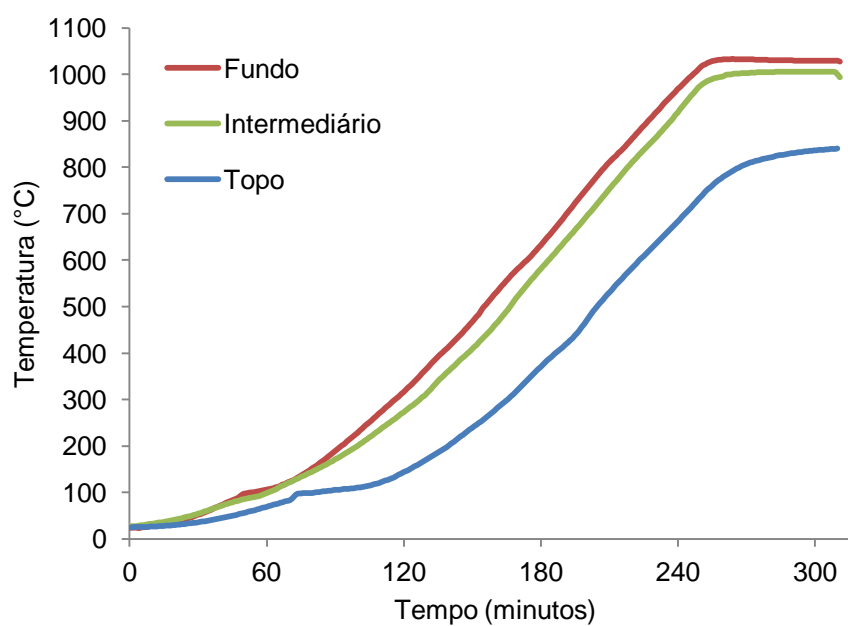
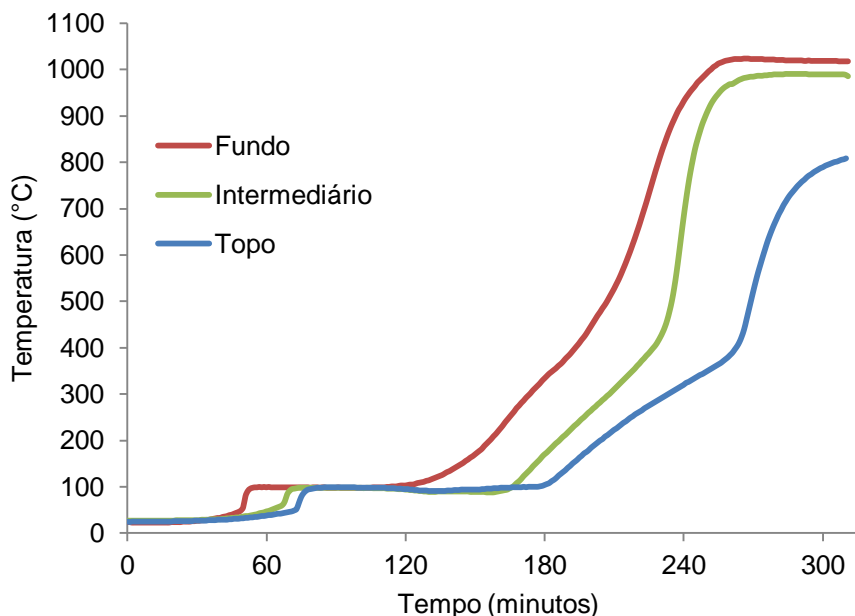


Figura 3 – Perfil de temperaturas obtidas para o termopar localizado no centro da retorta, nas alturas de topo, intermediário e fundo.



Os perfis obtidos mostram que para o topo da retorta apresenta uma grande diferença de temperatura em relação às demais medidas. O perfil de temperaturas do topo da carga apresentou uma menor taxa de aquecimento, e não atingiu a temperatura máxima de ensaio (1030°C). Os demais perfis (fundo e meio) não apresentaram grandes diferenças.

A partir desses resultados decidiu-se realizar um novo teste de coqueificação, desta vez utilizando-se 1 kg de carvão com altura máxima de 10 cm. Para esse teste também se alterou a temperatura de carregamento da retorta para 500°C. As Figuras 4 e 5 apresentam os perfis térmicos, novamente para o fundo e topo da carga, para o novo teste de coqueificação.

O perfil térmico encontrado para o novo teste de coqueificação se mostrou satisfatório de forma que o fundo e topo da retorta atingiram taxas de aquecimento semelhantes. Para a confirmação de que o teste foi homogêneo, o coque produzido foi dividido em 4 partes, são elas:

- Coque CT, coque oriundo do centro e topo;
- Coque PT, coque oriundo da parede e topo;
- Coque CF, coque oriundo do centro e fundo;
- Coque PF, coque oriundo da parede e fundo.

Figura 4 – Perfil térmico de coqueificação obtidos para os termopares localizados no topo da carga de carvão.

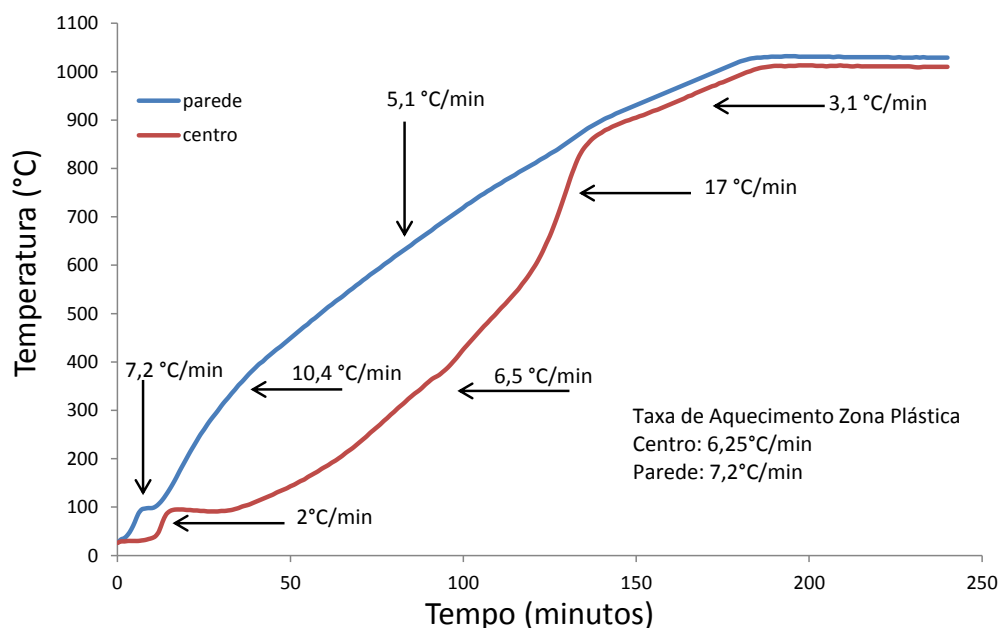
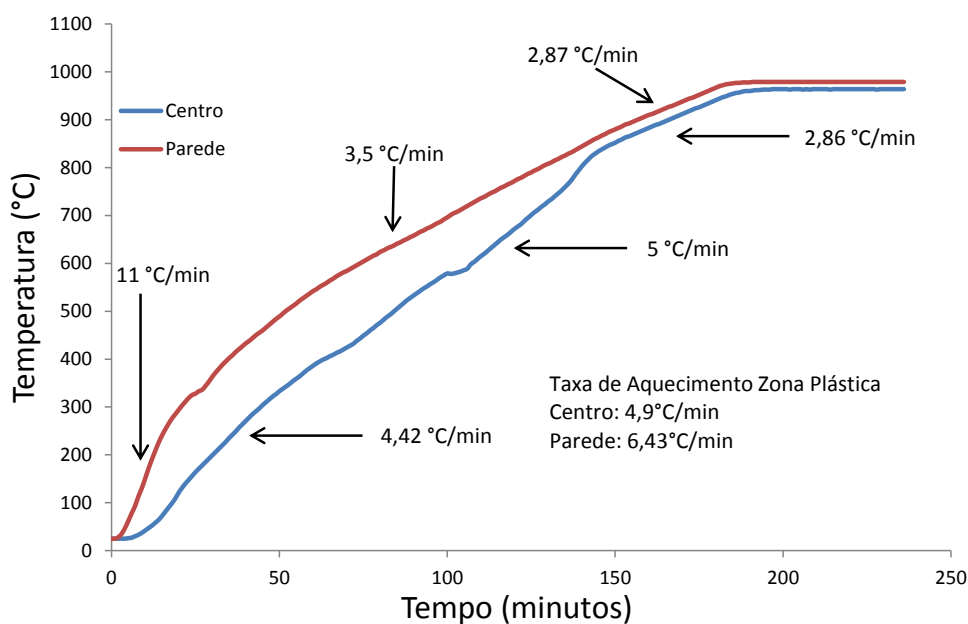


Figura 5 – Perfil térmico de coqueificação obtidos para os termopares localizados no fundo da carga de carvão.



As quatro amostras obtidas do coque produzido foram submetidas à análise imediata. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos. Observa-se que os resultados da análise imediata para as diferentes regiões do coque produzido estão bastante próxima. Os teores de matéria volátil indicam uma boa coqueificação em todas as regiões e o teor de cinzas manteve-se homogêneo.

Tabela 1 – Resultados de análise imediata para as diferentes regiões do coque produzido para determinação de perfil térmico.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%bs)	Matéria Volátil (%bs)	Carbono Fixo (%bs)
Coque CT	0,65	12,34	1,15	86,51
Coque PT	0,69	10,95	0,99	88,06
Coque CF	0,59	11,65	0,51	87,84
Coque PF	0,7	11,78	0,64	87,58

A partir desses resultados determinaram-se as seguintes condições para os ensaios de coqueificação em laboratório:

- Massa: 1 kg
- Altura da carga: 9,54 cm
- Densidade de carga: 800 kg/m³
- Umidade: 8%
- Temperatura de pré-aquecimento do forno: 500°C
- Taxa de aquecimento: 3°C/min
- Temperatura final do forno: 1030°C

A umidade de 8% foi escolhida para simular a umidade normalmente observada na prática industrial. A altura da carga foi alterada de 10 cm para 9,54 de modo a se estabelecer a densidade de carga de 800 kg/m³. O tempo total de ensaio ficou em 4 horas.

10. APÊNDICE B

Tabela 1 – Dados de conversão em 10, 20 e 30 minutos utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fator Controlável	Amostras - Conversão 10 min														
	AC	AR	AI1	AI2	AI3	AI4	AF1	AF2	AG1	AG2	AB1	AB2	AB3	AP1	AP2
Repetições	0,17	0,17	0,19	0,16	0,20	0,26	0,18	0,24	0,19	0,18	0,16	0,17	0,19	0,18	0,20
	0,16	0,18	0,18	0,16	0,22	0,25	0,17	0,26	0,18	0,18	0,16	0,19	0,18	0,17	0,18
	MC	MR	MI1	MI2	MI3	MI4	MF1	MF2	MG1	MG2	MB1	MB2	MB3	MP1	MP2
	0,14	0,22	0,15	0,12	0,17	0,32	0,15	0,20	0,15	0,16	0,18	0,16	0,19	0,14	0,14
	0,15	0,23	0,13	0,15	0,20	0,33	0,17	0,21	0,16	0,17	0,15	0,16	0,17	0,15	0,14
	BC	BR	BI1	BI2	BI3	BI4	BF1	BF2	BG1	BG2	BB1	BB2	BB3	BP1	BP2
	0,43	0,36	0,38	0,32	0,41	0,41	0,29	0,35	0,30	0,40	0,28	0,31	0,30	0,36	0,30
	0,44	0,40	0,44	0,38	0,43	0,41	0,29	0,33	0,31	0,42	0,33	0,31	0,30	0,35	0,34
Fator Controlável	Amostras - Conversão 20 min														
	AC	AR	AI1	AI2	AI3	AI4	AF1	AF2	AG1	AG2	AB1	AB2	AB3	AP1	AP2
Repetições	0,32	0,32	0,34	0,30	0,38	0,49	0,30	0,44	0,36	0,33	0,29	0,32	0,35	0,34	0,36
	0,30	0,34	0,33	0,31	0,40	0,46	0,31	0,47	0,34	0,34	0,31	0,35	0,34	0,32	0,33
	MC	MR	MI1	MI2	MI3	MI4	MF1	MF2	MG1	MG2	MB1	MB2	MB3	MP1	MP2
	0,26	0,38	0,26	0,22	0,33	0,57	0,27	0,37	0,28	0,29	0,31	0,30	0,33	0,26	0,26
	0,27	0,38	0,23	0,26	0,36	0,57	0,30	0,39	0,29	0,31	0,28	0,29	0,32	0,27	0,25
	BC	BR	BI1	BI2	BI3	BI4	BF1	BF2	BG1	BG2	BB1	BB2	BB3	BP1	BP2
	0,71	0,62	0,60	0,58	0,69	0,70	0,53	0,61	0,55	0,63	0,50	0,55	0,55	0,62	0,52
	0,71	0,66	0,65	0,64	0,70	0,71	0,53	0,60	0,56	0,66	0,56	0,54	0,54	0,61	0,58
Fator Controlável	Amostras - Conversão 30 min														
	AC	AR	AI1	AI2	AI3	AI4	AF1	AF2	AG1	AG2	AB1	AB2	AB3	AP1	AP2
Repetições	0,45	0,45	0,45	0,42	0,53	0,69	0,42	0,60	0,51	0,47	0,41	0,46	0,49	0,49	0,50
	0,43	0,47	0,45	0,43	0,55	0,65	0,43	0,64	0,47	0,48	0,44	0,49	0,49	0,45	0,46
	MC	MR	MI1	MI2	MI3	MI4	MF1	MF2	MG1	MG2	MB1	MB2	MB3	MP1	MP2
	0,36	0,50	0,34	0,31	0,46	0,74	0,38	0,50	0,39	0,40	0,42	0,42	0,45	0,37	0,36
	0,37	0,50	0,31	0,35	0,49	0,75	0,41	0,54	0,39	0,41	0,39	0,42	0,45	0,37	0,35
	BC	BR	BI1	BI2	BI3	BI4	BF1	BF2	BG1	BG2	BB1	BB2	BB3	BP1	BP2
	0,89	0,80	0,74	0,76	0,89	0,90	0,71	0,80	0,75	0,79	0,67	0,71	0,75	0,80	0,69
	0,90	0,85	0,77	0,83	0,90	0,91	0,71	0,80	0,76	0,83	0,73	0,72	0,72	0,80	0,75

Tabela 2 – Tabela ANOVA construída a partir dos dados de conversão das amostras em 10 minutos.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,760	44	0,0173	79,09	2,740E-31	1,64
Dentro dos grupos	0,010	45	0,0002			
Total	0,770	89				

$$S = 0,01045 \text{ Ld} = S*3*100 = 3,1 \%$$

Tabela 3 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de conversão das amostras em 20 minutos.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,899	44	0,0432	133,76	2,512E-36	1,64
Dentro dos grupos	0,015	45	0,0003			
Total	1,914	89				

$$S = 0,01270 \text{ Ld} = S*3*100 = 3,8 \%$$

Tabela 4 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de conversão das amostras em 30 minutos.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2,775	44	0,0631	162,10	3,524E-38	1,64
Dentro dos grupos	0,018	45	0,0004			
Total	2,793	89				

$$S = 0,01395 \text{ Ld} = S*3*100 = 4,2 \%$$

11. APÊNDICE C

Figura 1 – Relação entre conversão e tamanho de partícula menor que 0,5 mm para os coques produzidos a partir de AC, BC e MC.

