



André Malicia Giglio

**Modelo de Previsão de Qualidade de
Coque Metalúrgico para Utilização em
Altos-Fornos Utilizando Produção em
Escala Piloto**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Carlos D'Abreu

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016



ANDRÉ MALÍCIA GIGLIO

**Modelo de Previsão de Qualidade de
Coque Metalúrgico para Utilização em
Altos-Fornos Utilizando Produção em
Escala Piloto**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Carlos D'Abreu
Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio.

Prof. Francisco José Moura

De Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio.

Dra. Karla Ohler-Martins

Thyssenkrupp Steel Europa – TKSE

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio.

Rio de Janeiro, 22 de fevereiro de 2016.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

André Malicia Giglio

Graduou-se em Química na UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) em 2000. Concluiu o MBA em Gestão Empresarial na FGV-RJ em 2012. Ingressou na tkCSA em 2010 durante o período de construção da mesma para iniciar o comissionamento dos laboratórios da referida empresa. Participou ativamente do projeto de desenvolvimento do forno piloto. Atualmente, é responsável pelo planejamento integrado da usina.

Ficha Catalográfica

Giglio, André Malicia

Modelo de previsão de qualidade de coque metalúrgico para utilização em altos-fornos utilizando produção em escala piloto / André Malicia Giglio; orientador: José Carlos D'Abreu. – 2016.

116 f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Siderurgia. 4. Mistura de carvões. 5. Coque. 6. Forno piloto. 6. Coqueria I. Abreu, José Carlos d'. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título

A minha esposa Patrícia e aos meus filhos
Pedro e Lucas, pelo apoio, paciência e confiança

Agradecimentos

À thyssenkrupp CSA, pela oportunidade dada para a realização desta dissertação.

Ao meu orientador Professor José Carlos D'Abreu pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

À CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus pais, pela educação, atenção e carinho de todas as horas.

Aos meus colegas do laboratório e da coqueria da tkCSA, em especial ao Antônio Carlos Correa Ribeiro (Russo), que sem o apoio e a dedicação deles esta dissertação não seria possível.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

A todos os amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam ou me ajudaram.

Resumo

Giglio, André Malicia; D'Abreu, José Carlos. **Modelo de Previsão de Qualidade de Coque Metalúrgico para Utilização em Altos-Fornos Utilizando Produção em Escala Piloto**. Rio de Janeiro, 2016. 116p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

É bem conhecido o alto peso que o coque representa no custo final do ferro-gusa, além do que, as suas propriedades estão intimamente ligadas à performance dos altos-fornos. Portanto, buscar uma qualidade do coque compatível com as necessidades do alto-forno e com o menor custo possível, se transforma em uma tarefa difícil senão se dispuser de ferramentas que permitam uma correta seleção de carvões e testes prévios em fornos pilotos. Dentre as propriedades utilizadas pelos altofornistas para qualificar o coque, se destacam a CSR – resistência mecânica após reação com CO_2 , e a CRI – índice de reatividade, por serem, respectivamente, uma medida direta da reação de Boudouard – “solution loss”, e da associação desta com a resistência do coque. Com isso se torna possível prever o consumo desta matéria prima nos altos fornos e, devido a sua grande influência nos custos da operação, mensurar seu impacto na economicidade do processo. A unidade de coqueificação do processo “heat recovery” da ThyssenKrupp Companhia Siderúrgica do Atlântico – TKCSA, possuindo uma concepção diferente do tradicional “by product coking process”, utiliza um forno piloto próprio, especificamente projetado pela empresa, com o qual se procura simular as condições operacionais das unidades de coqueificação. Entretanto, essa unidade de coqueificação ainda carecia de um estudo experimental específico capaz de permitir uma análise comparativa confiável entre o coque produzido e o das baterias industriais. O objetivo principal desta dissertação foi desenvolver um modelo de previsão da CSR - resistência mecânica do coque após reação com CO_2 , e do CRI através da coqueificação de misturas de carvões, obtidas por diferentes metodologias, em no forno escala piloto e sua comparação estatística com os dados obtidos em escala industrial na ThyssenKrupp Companhia Siderúrgica do Atlântico – TKCSA. O modelo de previsão para o CSR quando obtido através de escala piloto se mostrou bastante aderente aos dados obtidos em escala industrial. Portanto, os procedimentos

utilizados e este modelo desenvolvido mostraram-se adequados, e podendo assim ser usados como ferramenta para auxiliar na seleção e compra de carvões.

Palavras-Chave

Siderurgia; Mistura de carvões; coque; forno piloto; coqueria; alto-forno; índice de reatividade do coque (CRI); resistência mecânica após reação com CO₂ (CSR)

Abstract

Giglio, André Malicia; D'Abreu, José Carlos (Advisor). **Quality Prevision Model of Metallurgical Coke to be Used on Blast Furnaces Using a Coke Test Facility**. Rio de Janeiro, 2016. 116p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

It is well known that coke has a major importance on the final cost of the Hot Metal and besides this fact its properties are closely connected with the performance of blast furnaces. Therefore, seeking a type of coke compatible with the blast furnace technical requirements and at the lowest possible price may become a hard challenge if neither a prediction tool is available to accomplish a correct selection of coals nor previous test were made on coke test facility. Among the properties used by the Blast Furnace specialists to qualify the coke, it can be highlighted CRI – Coke Reaction Index and CSR - Coke Strength after Reaction with CO₂, because they represent a direct measure of the Boudouard reaction – “solution loss”, and its association with the coke strength, respectively. Based on them it is possible to predict the consumption of this raw material in the Blast Furnaces and, due to its high influence on the operational costs, measure its impact on the overall process economy. The Coke Plant unit at thyssenkrupp Companhia Siderurgica do Atlantico – TKCSA follows the coking process known as “heat recovery” and its concepts differ from the traditional one, “by product”. This unit uses its own coke test facility, specifically designed by the company’s experts to simulate the operational conditions at the coke plant industrial furnaces. However, the coke test facility still required further specific experimental study capable of making a reliable comparison analysis between the cokes produced in it with the one from the industrial coke batteries. The main goal of this dissertation is to develop model to predict the CRI – Coke Reaction Index and CSR - Coke Strength after Reaction with CO₂, through the coking process of coal blends, generated by different methodologies, charged on the coke test facility statistically compared with the ones from the industrial Coke plant at thyssenkrupp Companhia Siderúrgica do Atlântico – TKCSA. The prediction of CSR represented when generated through the coke test facility showed good adherence with the values obtained with the industrial scale. Therefore, the current

procedures used on the developed model has proved to be adequate and may be used as a predicting tool to help the purchase of coals.

Keywords

Siderurgy; coal blends; coke; coke test facility; coke plant; blast furnace; coke reaction index (CRI); Coke Strength after Reaction with CO₂ (CSR)

Sumário

1.	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.1	OBJETIVOS (Geral e Específicos).....	16
2.	INTRODUÇÃO	18
2.1	RESERVAS DE CARVÃO MINERAL	18
2.2	GÊNESE DOS CARVÕES	21
2.3	PETROGRAFIA DE CARVÃO	23
2.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA MOLECULAR DOS CARVÕES	27
2.5	COQUEIFICAÇÃO	29
2.5.1	Processos Industriais	29
2.5.2	Reações de craqueamento.....	35
2.5.3	Reações de aromatização.....	36
2.5.4	Consequências da pirólise.....	36
2.5.4.1	Desgaseificação	36
2.5.4.2	Amolecimento	37
2.5.4.3	Zona plástica.....	37
2.5.4.4	Inchamento	37
2.5.4.5	Ressolidificação	38
2.5.4.6	Contração	38
2.6	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE FÍSICA E ESTRUTURAL DE COQUE	40
2.6.1	Mecanismos de fragilização do coque no alto-forno.....	44
2.6.2	Resistência mecânica do coque	47
2.6.2.1	Fissuração.....	49
2.6.2.2	Abrasão.....	50
2.6.3	Reatividade do coque metalúrgico (CRI).....	50
2.6.4	Resistência do coque após a reação (CSR)	53
2.6.5	Métodos de ensaios de CRI e CSR	54
2.7	FATORES QUE INFLUEM NA RESISTÊNCIA A FRIO DO COQUE	56
2.7.1	Índice de fissuração.....	56
2.7.2	Velocidade de coqueificação.....	56
2.7.3	Influência da plasticidade sobre a abrasão	56

2.7.4	Influência da velocidade de coqueificação sobre a abrasão	57
2.8	FATORES QUE INFLUENCIAM A REATIVIDADE DO COQUE	57
2.8.1	Fatores ligados à natureza dos carvões utilizados	57
2.8.2	Fatores operacionais das baterias de fornos de coque	57
2.8.3	Fatores cinéticos	59
2.8.4	Propriedades físicas e químicas do coque	60
2.9	PARÂMETROS DE QUALIDADE RELACIONADOS COM CSR.....	61
2.9.1	Influência da microestrutura do coque no CSR.....	61
2.9.2	Efeito do tempo de super coqueificação	68
2.9.3	Efeito da posição do coque no forno	69
2.9.4	Efeito da britagem dos carvões.....	73
2.10	MODELOS DE PREVISÃO DA QUALIDADE DO COQUE	75
2.10.1	Métodos petrográficos de previsão da qualidade do coque	76
3.	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	78
3.1	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	78
3.1.1	Equipamento para ensaio de IRSID/Micum	78
3.1.2	Equipamentos para os ensaios de CRI e CSR.....	80
3.1.3	Forno piloto de coqueificação.....	82
3.2	METODOLOGIA.....	87
4.	RESULTADOS	88
4.1	PROCEDIMENTOS TÉCNICOS.....	88
4.1.1	Amostragem de Carvões individuais	89
4.1.2	Amostragem de mistura de carvões da coqueria	92
4.1.3	Amostragem e análise de coque da coqueria	93
4.1.4	Amostragem e análise de coque do forno piloto.....	95
4.1.5	Definição dos carvões individuais das misturas	97
4.1.6	Definição dos carvões individuais a serem utilizados na TKCSA	98
4.1.6.1	Misturas de carvão testadas	99
4.1.7	Preparação das amostras a serem enfiadas no forno piloto.....	100
4.1.7.1	Misturas de carvão coletadas na coqueria.....	100
4.1.7.2	Misturas de carvão preparadas no laboratório como na coqueria.....	100
4.1.7.3	Misturas de carvão preparadas no laboratório.....	101
4.1.8	Amostragem e análise de carvões individuais e misturas.....	102

4.1.9	Condições Operacionais do forno piloto.....	102
4.2	COMPARAÇÃO DOS COQUES INDUSTRIAL E PILOTO	103
4.3	EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA MISTURA	110
5.	CONCLUSÕES.....	112
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

Lista de figuras

Figura 1. 1 - Estratificação do custo médio do ferro gusa da TKCSA.....	16
Figura 2. 1 - Principais fornecedores de carvões coqueificáveis do Brasil	20
Figura 2. 2 - Principais fornecedores de carvões TKCSA de 2010 a 2015.....	20
Figura 2. 3 - Estrutura molecular do carvão	28
Figura 2. 4 - Corte em perspectiva dos fornos de coque da TKCSA	34
Figura 2. 5 - Comportamento da carga no processo de coqueificação.....	34
Figura 2. 6 - Esquema dos principais tipos de reação de carbonização	36
Figura 2. 7 - Estágios do processo de coqueificação	40
Figura 2. 8 - Propriedades do coque ao longo da altura do alto-forno.....	41
Figura 2. 9 - Quebra, desgaste e consumo de coque no alto-forno	45
Figura 2. 10 - Transporte de CO e CO ₂ no interior dos poros de coque	52
Figura 2. 11 - Perfil térmico do ensaio de CRI	55
Figura 2. 12 - Influência do “rank” na microtexturas de coque.....	63
Figura 2. 13 - Relacionamento da textura do coque a origem do carvão	65
Figura 2. 14 - Textura isotrópica do carvão.....	66
Figura 2. 15 - Textura mosaico fino do carvão	66
Figura 2. 16 - Textura mosaico grosso do carvão	66
Figura 2. 17 - Textura fibrosa do carvão	67
Figura 2. 18 - Textura inerte, fusita do carvão.....	67
Figura 2. 19 - Textura inerte, anisotrópica do carvão	67
Figura 2. 20 - Textura foliforme ou banda do carvão.....	68
Figura 2. 21 - Fatores responsáveis pela heterogeneidade do coque	70
Figura 2. 22 - CRI em função da posição do coque no forno industrial	72
Figura 2. 23 - CSR em função da posição do coque no forno industrial	72
Figura 2. 24 - Influência da granulometria da mistura na densidade de carga ...	74
Figura 3. 1 - Tambor para ensaios de IRSID/MICUM.....	79
Figura 3. 2 - Tambor para ensaios de ½ IRSID/MICUM.....	79
Figura 3. 3 - Vista frontal do forno de reação, para CRI	80
Figura 3. 4 - Detalhes da retorta	81
Figura 3. 5 - Tambor tipo “I” utilizado para ensaios de CSR.....	82
Figura 3. 6 - Vista frontal do Forno Piloto.....	83
Figura 3. 7 - Vista frontal da câmara de coqueificação.....	84
Figura 3. 8 - Vista frontal da amostras com a mistura de carvões prensada	85
Figura 3. 9 - Vista do coque produzido e do carro de extinção.....	85

Figura 3. 10 - Vista do queimador de gases.....	86
Figura 4. 1 - Amostrador automático (TSU-201) de carvões individuais.....	90
Figura 4. 2 - Carvão individual na pilha	91
Figura 4. 3 - Amostragem de carvão individual na pilha	91
Figura 4. 4 - Fluxo de preparação carvões individuais e misturas de carvões.....	92
Figura 4. 5 - Amostragem de mistura de carvões na coqueria	92
Figura 4. 6 - Amostragem de coque na coqueria	94
Figura 4. 7 - Fluxo de preparação de coque recebidas no laboratório	95
Figura 4. 8 - Procedimento de estabilização do coque do forno piloto	96
Figura 4. 9 - Preparação de amostras de coque produzidos no forno piloto.....	97
Figura 4. 10 - Curva de coqueificação típica do forno piloto	103
Figura 4. 11 - Granulométrica do coque produzido em escala industrial	106
Figura 4. 12 - Granulometria do coque produzido no forno piloto	107
Figura 4. 13 - Granulometria dos coques sobrepostos	108
Figura 4. 14 - CRI e CSR do coque industrial e do forno piloto.....	109

Lista de tabelas

Tabela 2. 1 - Percentual das reservas de carvão mineral no mundo.....	19
Tabela 2. 2 - Comércio mundial de carvão de 2013, média anual.....	19
Tabela 2. 3 - O ensaio de análise petrográfica do carvão	24
Tabela 2. 4 - Classificação petrográfica do carvão para coqueificação	25
Tabela 2. 5 - Propriedades gerais dos litotipos de carvão	26
Tabela 2. 6 - Definição dos litotipos de carvão.....	26
Tabela 2. 7 - Especificação da qualidade do coque na TKCSA	43
Tabela 2. 8 - Características estruturais coque no alto-forno	46
Tabela 2. 9 - Testes de tamboreamento de coque de alto-forno	48
Tabela 2. 10 - Terminologia para as diferentes texturas óticas do coque provenientes de macerais reativos do carvão	64
Tabela 2. 11 - Texturas óticas de coque oriundas de inclusões orgânicas e inorgânicas	64
Tabela 2. 12 - Resultados dos ensaios de reatividade do coque e resistência do coque após a reação de coque de rampa.....	71
Tabela 4. 1 - Mistura típica de carvão utilizado na CSA.....	99
Tabela 4. 2 - Resultados analíticos do coque produzido no forno 16C5 da coqueria da TKCSA e no forno piloto.....	104
Tabela 4. 3 - Qualidade de coque previsto para a mistura MAI1A-15	105

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 OBJETIVOS (Geral e Específicos)

O processo de coqueificação tem grande importância na produtividade e rentabilidade de uma indústria siderúrgica integrada. O coque, que desempenha funções vitais no processo de produção do ferro gusa, é produzido a partir de misturas de carvões metalúrgicos, preparadas para atender tanto as condições operacionais do processo de coqueificação como os requisitos de qualidade especificados pelo alto-forno. Portanto devem-se concentrar os esforços no sentido de melhoria da qualidade do coque compatível com as necessidades do alto-forno e com o menor custo possível.

Em uma indústria siderúrgica integrada, a aquisição de matérias-primas é uma etapa fundamental em termos de estratégia do negócio. Para a siderurgia brasileira este processo é de vital importância, principalmente quando se trata do carvão coqueificável, matéria-prima importada de diversos países e responsável por uma parcela altamente significativa dos custos de produção de aço no país; como se pode observar na Figura 1.1, que mostra a estratificação do custo de produção do ferro gusa da TKCSA.

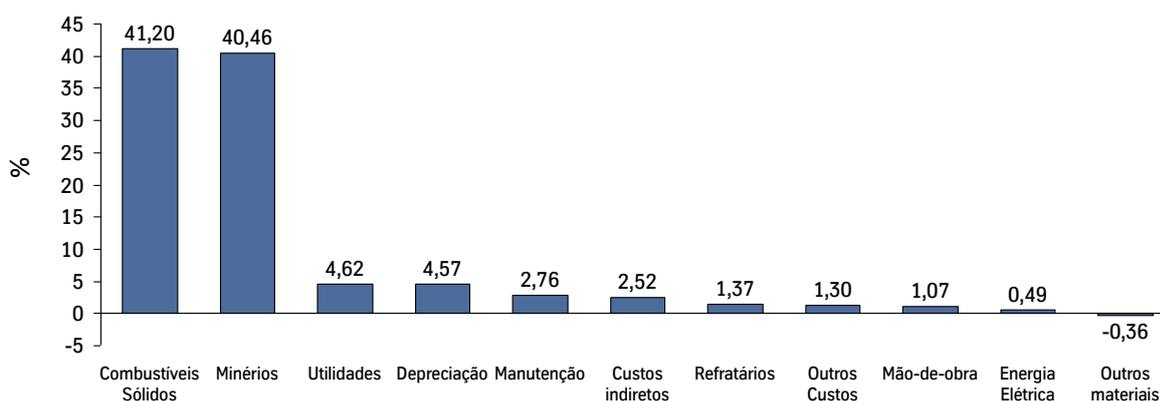


Figura 1. 1 - Estratificação do custo médio de produção do ferro gusa da TKCSA

A partir de 1990, devido às deficiências do carvão nacional, a siderurgia brasileira passou a utilizar apenas carvões adquiridos no mercado externo em

suas misturas para a fabricação do coque. Os carvões de boa qualidade estão escassos, o que indica um futuro sombrio para os países que dependem desta matéria-prima. Apenas aqueles que possuem o domínio do processo é que poderão discutir e propor, adequadamente, modificações no processo, vislumbrando a utilização de carvões de qualidade inferior e a um custo mais baixo, sem prejuízo para a qualidade do coque e produtividade da bateria.

O processo de abastecimento de carvões é bastante complexo, envolvendo muitos fatores nem sempre quantificáveis. Neste processo, a fase de seleção e elaboração do plano anual de compras consiste em decidir que carvões e em que quantidades contratar, entre os ofertados pelo mercado, para uma produção de coque na quantidade e qualidade desejadas, de tal forma que todos os requisitos tecnológicos, operacionais e comerciais da empresa sejam atendidos e que os impactos no custo de produção de aço sejam minimizados. Na seleção dos melhores carvões para uma empresa, devem-se considerar diversos fatores, entre eles: a qualidade intrínseca, disponibilidade de carvões, confiabilidade, flexibilidade dos fornecedores e fatores logísticos (1). Portanto, o modelo de previsão da qualidade de coque é uma das ferramentas que auxiliará na tomada de decisão de compras de carvão coqueificável.

O objetivo principal desta dissertação é desenvolver um modelo de previsão da qualidade do coque (CRI e CSR), através de análises estatísticas de dados obtidos através da coqueificação em escala piloto e os dados industriais na TKCSA. Estes modelos são importantes no aspecto de controle de qualidade, evitando variações na qualidade quando existe a necessidade de fazer alterações na mistura de carvões e também na política de compra de carvões.

2. INTRODUÇÃO

2.1 RESERVAS DE CARVÃO MINERAL

As reservas mundiais estimadas, de todos os tipos de carvão mineral, chegam a 10,6 trilhões de toneladas. As reservas provadamente medidas somam mais de 861 bilhões de toneladas e são recuperáveis economicamente, representando aproximadamente 8% das reservas estimadas, o que projeta para o atual nível de produção e consumo, uma sobre vida de 112 anos para o carvão. Das reservas recuperáveis, 586 bilhões de toneladas são de carvão de qualidade superior e 275 bilhões de toneladas de qualidade inferior. Das reservas recuperáveis cerca de 5% de carvões são adequados à produção de coque de alto-forno, 10% de carvões de baixo poder aglutinante que ainda podem ser usados como aditivos na produção de coque e os 85% restantes correspondem a carvões não coqueificáveis que, em parte, podem ser usados como carvões para injeção em alto-forno(2, 3 e 4). Um grupo de 15 países detém aproximadamente 95% das reservas medidas e recuperáveis de carvão, como apresentado na Tabela 2.1.

Os três maiores produtores de carvão do mundo são China (3,561 bilhão de toneladas/ano), Estados Unidos (904 milhões de toneladas/ano) e Índia (613 milhões de toneladas/ano), que juntos produziram em 2013, ou seja, 66% do total mundial(7,8). Apesar da enorme produção da China e dos EUA (Estados Unidos da América), estes países têm participação relativamente baixa no comércio mundial de carvão, ao contrário da Austrália que exporta mais de 73% da sua produção anual. Isso pode ser explicado pelo forte mercado interno da China e dos EUA, o que faz com que a maior parte do total produzido seja consumido internamente.

Tabela 2. 1 - Distribuição percentual das reservas de carvão mineral no mundo(7)

País	% sobre o total	Bilhões de toneladas	Esgotamento (anos)
Estados Unidos	27,6	237	239
Rússia	18,2	157	471
China	13,3	114	33
Austrália	8,9	76,4	184
Índia	7	60,6	103
Alemanha	4,7	40,7	216
Casaquistão	3,9	33,6	290
Ucrânia	3,9	33,8	390
África do Sul	3,5	30,1	118
Colômbia	0,8	6,7	79
Canadá	0,8	6,5	97
Polônia	0,7	5,7	41
Indonésia	0,6	5,5	17
Brasil	0,5	4,5	não informado
Bulgária	0,3	2,3	64
Total	94,7	814,4	

O comércio mundial de carvão movimentou em 2013 um pouco mais de 1,3 bilhões de toneladas, sendo 1,0 bilhão de toneladas de carvões energéticos e 300 milhões de toneladas de carvões metalúrgicos. A Tabela 2.2 mostra um mercado altamente concentrado, onde apenas cinco países exportadores respondem por quase 80% do total comercializado anualmente.

Tabela 2. 2 - Comércio mundial de carvão de 2013, média anual(7)

Exportação (Mt)		Importação (Mt)	
Carvão coqueificável e energético		Carvão coqueificável	
Indonésia	426	China	77
Austrália	336	Japão	54
Rússia	141	Índia	38
Estados Unidos	107	Coreia do Sul	31
Colômbia	74	Brasil	15
África do Sul	72	Alemanha	8
Canadá	37	Taiwan	7

O Brasil é atualmente o quinto maior importador de carvão coqueificável do mundo. Em relação à demanda de carvão coqueificável no Brasil, é esperado

que a mesma se mantenha estável em torno de 17Mt até 2018 e que haja um aumento eventual para 27Mt até 2035(9), conforme mostra a Figura 2.1.

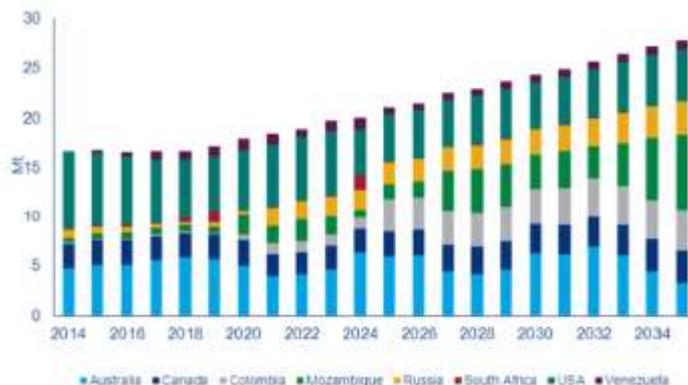


Figura 2. 1 - Principais fornecedores de carvões coqueificáveis do Brasil

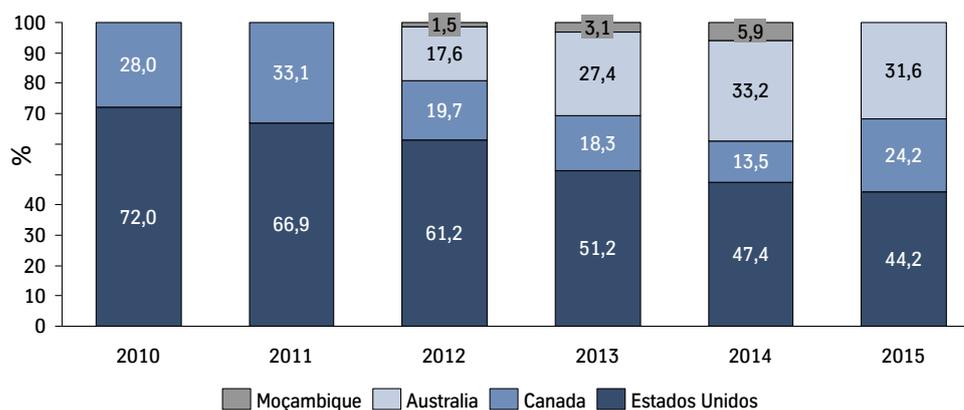


Figura 2. 2 - Principais fornecedores de carvões coqueificáveis para TKCSA de 2010 a 2015

No Brasil as reservas de carvão mineral estão divididas em 5 regiões:

- Alto Solimões;
- Rio Fresco;
- Tocantins – Araguaia;
- Ocidental do Piauí;
- Meridional.

Dentro da diversidade que apresentam os carvões economicamente significativos do Sul do Brasil, há algumas características comuns (6):

- as camadas de carvão estão intercaladas de estéril, o que obriga à lavra conjunta e posterior beneficiamento;
- o teor de cinzas dos carvões “run-of-mine” é sempre elevado;
- as frações de carvão com teor de cinzas relativamente baixo são escassas e de difícil separação ou beneficiamento.

Por outro lado, os carvões de Santa Catarina possuem uma fração com boas características para coqueificação, têm alto teor de cinzas, e possui enxofre apenas aceitável.

Os carvões do Paraná podem ser economicamente lavados até teores de cinzas inferiores a 10%, mas apresentam alto teor de enxofre, na faixa de 1,30%. Os carvões do Rio Grande do Sul, mais diversificados entre si, têm pouco enxofre e alto teor de cinzas; quanto às características plásticas, detectou-se apenas uma fração do carvão da mina do Leão, com inchamento positivo (6).

Economicamente, e no atual estágio de conhecimento, só apresentam condições de lavra as ocorrências da Região Meridional, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná(2). Em resumo, as reservas de carvão mineral do Brasil são de lavras subterrâneas de difícil beneficiamento. Os carvões mesmo depois de lavados apresentam cinza e enxofre altos. Tecnicamente estes carvões poderiam ser utilizados nas misturas, porém economicamente tornaram-se inviáveis por causa de: baixo rendimento do carvão coqueificável, elevados custos de extração, beneficiamento e transporte.

2.2 GÊNESE DOS CARVÕES

Quanto à gênese, os carvões podem ser divididos em quatro grupos, associados ao período de formação (rank), conforme listado a seguir(10):

Turfa: formado no período Cenozóico Quaternário (um milhão de anos aproximadamente);

Linhito: formado no período Cenozóico Terciário (61 milhões de anos aproximadamente);

Hulha: formado no período Mesozóico Primário e Secundário (110 milhões de anos aproximadamente);

Antracito: formado no período Paleozóico (330 milhões de anos aproximadamente);

Todos resultam da transformação da matéria vegetal, submetida à pressão e temperatura elevadas durante milhões de anos e, quanto mais antiga é a formação, maior é a carbonificação do carvão.

Define-se como grau de carbonificação ou “rank”, o grau de evolução de um carvão em seu caminho a partir do vegetal até a grafite. Partindo-se do vegetal em direção à grafite, há um aumento do teor de carbono e diminuição dos teores de oxigênio e nitrogênio. O processo de enriquecimento em carbono é chamado de carbonificação. Esquematicamente, os principais estágios desta transformação são os seguintes(11):

Vegetal ⇒ Turfa ⇒ Linhito ⇒ Hulha (Betuminoso) ⇒ Antracito ⇒ Grafite

Considera-se que o processo de transformação da substância vegetal em carvão se dá em dois estágios:

Estágio bioquímico: neste estágio há a formação de camadas de turfas, pois a matéria orgânica parcialmente decomposta é acumulada pela deposição dos 9 vegetais e da fermentação biológica, pela ação de micro-organismos, bactérias e fungos, auxiliada pela presença de ar e umidade.

Estágio geoquímico: neste estágio se dá a transformação da turfa em carvão, através da coalificação ou metamorfismo (processo de transformação da turfa

em carvão), fenômeno onde o H_2 e o O_2 são retirados da cadeia principal liberando CO , H_2O , CO_2 e CH_4 . Neste processo a proporção relativa de carbono aumenta com o “rank” do carvão.

A decomposição da matéria vegetal é provocada por agentes diversos: oxigênio, cogumelos, bactérias, da qual a atividade depende da presença de certa quantidade de ar (salvo para as bactérias anaeróbicas). A decomposição da celulose em glicose é uma fonte de energia para os micro-organismos. Após a destruição da celulose dos tecidos, a transformação da linhita se torna mais fácil porque ela é então mais acessível ao oxigênio.

A velocidade de decomposição dos tecidos depende da composição do meio ambiente, assim, em presença de compostos nitrogenados, a destruição da celulose e da linhita é acelerada, mas a da celulose torna-se quinze vezes mais rápida do que a da linhita. Essa última pode ser considerada como uma das substâncias iniciais do que levará ulteriormente aos carvões húmicos. A humificação ocorre quando os tecidos húmicos se convertem em ácido húmico durante a formação da turfa. Há uma diminuição do pH (há formação de ácidos) e a ação destrutiva dos microorganismos do solo cessa, havendo acúmulo de húmus. Durante a humificação, a celulose desaparece, enquanto a linhita se converte em ácidos húmicos, ficando preservados os tecidos resistentes da planta.

Assim, pode-se definir carvão como uma rocha sedimentar, combustível, formada a partir de vegetais resultado de uma série de fatores: a natureza da vegetação, o grau e condição de humificação dos depósitos como turfa, e o histórico geológico envolvendo a aplicação de pressão e temperaturas elevadas às camadas de turfa(12).

2.3 PETROGRAFIA DE CARVÃO

A petrografia de carvão é a análise de sua composição usando métodos microscópicos. Sob o microscópio, o carvão é visto como uma substância heterogênea composta de partículas coalificadas de material orgânico.

Os diferentes constituintes microscópicos do carvão são chamados macerais, sendo divididos em grupos, em função de seus comportamentos quando

submetidos ao processo de coqueificação. Macerais são microscopicamente reconhecidos individualmente como os constituintes orgânicos do carvão. São reconhecidos de acordo com sua refletância e morfologia. Um determinado maceral pode diferir na composição e propriedade de um carvão para outro. Para muitos macerais, as variações dependem do “rank” dos carvões.

Para fins práticos, os macerais que apresentam refletâncias aproximadamente vizinhas são reunidos em um dos três seguintes grupos: o grupo da vitrinita com refletância média, o grupo da exinita e o grupo da inertinita com refletância, respectivamente, inferior e superior à da vitrinita correspondente, como mostrado na Tabela 2.3(13). O ensaio de análise petrográfica do carvão é apresentado no Anexo.

Tabela 2. 3 - O ensaio de análise petrográfica do carvão é apresentado no Anexo

Macerais	Definição
Vitrinita	É a mais comum e importante do grupo maceral nos carvões betuminosos. A vitrinita é considerada um reativo maceral, que se torna fluido durante a carbonização. A cor da vitrinita varia de cinza a branco em reflexão. A refletância máxima evolui de 0,6 a 8%.
Exinita	O grupo da exinita que compreende a esporinita, cutinita, e resinita é o mais reativo do grupo maceral dos carvões e contém mais hidrogênio que as vitrinitas. É derivado das plantas, secreções de células, peles e outras sementes e grãos de pólen, sendo normalmente o menor dos componentes macerais dos carvões. A exinita apresenta cor de negra a cinza escuro em luz refletida e refletância bastante inferior à da vitrinita.
Inertinita	O grupo da inertinita é geralmente considerado não reativo do grupo maceral dos carvões. Micrinita, macrinita, semifusinita, fusinita, escleronita e inertodetrinita são os mais comuns não reativos membros do grupo da inertinita. Os macerais do grupo da inertinita são brancos e apresentam refletância mais elevada que a da vitrinita correspondente.

Na siderurgia, a petrografia encontra ampla aplicação, desde o controle de carvões no recebimento até a previsão da qualidade do coque. No recebimento e estocagem de carvões é possível um controle da qualidade e uniformidade de carvões recebidos através da análise de macerais e medidas do poder refletor. Um controle de rotina de análise de macerais para se determinar a quantidade de reativos e inertes presentes em cada carvão é de grande importância para a composição das misturas, visto que estas deverão conter uma quantidade ideal de inertes para se produzir um coque de boa resistência.

Os carvões recebidos podem se encontrar já em fase de oxidação, e sabe-se que carvões estocados nos pátios, por um maior período, podem oxidar-se a baixas temperaturas. É uma reação pouco visível, que pode deteriorar rapidamente as propriedades coqueificantes dos carvões. Esta reação é mais rápida nos carvões alto voláteis do que nos carvões baixo voláteis. Alguns carvões por possuírem microfissuras, pouco visíveis e normalmente espaçados de alguns milímetros, oxidam-se rapidamente devido à difusão do oxigênio no interior destas fissuras(15).

Os carvões podem ser classificados de acordo com o “rank”, composição petrográfica, e também podem ser classificados através da composição e distribuição dos microconstituintes orgânicos e minerais.

A classificação segundo o “rank” baseia-se na medida de propriedades sensíveis ao metamorfismo geológico (%C, %MV e refletância) que refletem a extensão das alterações sofridas pelos macerais. Na Tabela 2.4 é mostrada uma classificação simplificada dos macerais do carvão para coqueificação.

Tabela 2. 4 - Classificação petrográfica do carvão para coqueificação(11)

Característica coqueificante	Classificação macroscópica	Classificação microscópica
Reativo	vitrênio clarênio durênio	vitritina exinita + vitritina exinita + inertinita
Intermediário	transição vitritênio + fusênio	semifusinita
Inerte	fusênio durênio antracito minerais	fusinita exinita + inertinita vitritina argila + pirita etc.

As propriedades gerais dos litotipos (do grego lithos: pedra) do carvão são apresentadas na Tabela 2.5. Os litotipos são leitos distintos a olho nu nas partículas de carvão e que apresentam aspecto mais ou menos brilhante. A Tabela 2.6 apresenta a definição dos litotipos.

Tabela 2. 5 - Propriedades gerais dos litotipos de carvão(13)

Litotipo	Densidade real (g/cm ³)	Cinza (%)	Matéria volátil (%)	Carbono fixo (%)	Poder calorífico (kJ/kg)	Dureza relativa
Vitrênio	1,3	0,5 - 1,0	35,1	64,9	33.608,70	2
Clarênio	1,3	0,5 - 2,0	40,3	59,7	33.985,80	5
Durênio	1,25 - 1,45	01/mai	53,8	46,2	35.780,60	7,5
Fusênio	macio:	5 - 10 ou mais	9,5	90,5	36.388,10	1
	1,35 - 1,4					
	duro: ≥1,6					

Tabela 2. 6 - Definição dos litotipos de carvão

Litotipos	Definição
Vitrênio	O termo vitrênio designa os litotipos constituídos por leitos brilhantes, contínuos, com terminações lenticulares, na maioria das vezes com alguns milímetros de espessura (3 a 5 mm). Quebra-se cubicamente e é bastante friável. O exame ao microscópio revela que o vitrênio é constituído por associações de macerais muito ricos em vitrinita.
Durênio	O termo durênio designa os leitos caracterizados pelo brilho fosco e pela cor que varia de cinza a marrom escuro. O durênio é, como o próprio nome indica, muito duro, e os seus leitos são particularmente coerentes e as fissuras que o percorrem são muito finas e bastante raras. O exame microscópico revela que o durênio é constituído por associações de macerais ricas em exinita e em inertinita.
Clarênio	O termo clarênio designa todos os leitos que apresentam aspecto entre o do vitrênio e o do durênio. O clarênio é constituído por bandas brilhantes e foscas, finamente estratificadas e de espessura inferior a 3 mm. É o componente mais freqüente e o exame microscópico revela que é constituído por proporções variáveis de macerais dos grupos da vitrinita, exinita e inertinita.
Fusênio	É o único litotipo perfeitamente definido. É facilmente reconhecido macroscopicamente pela sua cor (que varia de preta a cinza escuro) e pelo brilho sedoso. É caracterizado por outro lado, pela sua estrutura fibrosa e grande friabilidade. O fusênio é o único constituinte que suja a pele do analista durante o manuseio. Ele pode incluir uma grande proporção de substâncias minerais que o consolidam, a ponto de às vezes perder sua friabilidade.

Podem-se classificar os carvões de acordo com o seu valor para um uso específico utilizando-se dos resultados dos testes físico-químicos significativos para cada processo. Por exemplo, o poder calorífico é um parâmetro importante

para a combustão, a dilatação para a coqueificação e a reatividade ao vapor d'água para a gaseificação.

Os carvões aglomerantes são por definição, os carvões que, quando aquecidos na ausência de ar a altas temperaturas passam por um estágio plástico transiente no qual as partículas se amolecem, decompondo-se com a pirólise, dilatando-se com a liberação de voláteis e finalmente se ressolidificam na forma de um sólido poroso, rico em carbono, o coque.

Os carvões que resultam em coques de alta resistência, compatível para a redução do minério de ferro nos altos-fornos, são referidos como carvões coqueificáveis. Todos os carvões coqueificáveis são aglomerantes, porém nem todos os carvões aglomerantes são coqueificáveis.

2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA MOLECULAR DOS CARVÕES

A matéria orgânica do carvão é constituída principalmente de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre. Outros elementos, tais como o fósforo, também são encontrados, porém em pequenas quantidades (traços).

Neavel(16) defende a tese de que a caracterização, quanto à composição elementar é a chave para a previsão do comportamento de um carvão. É importante o estabelecimento das propriedades características dos carvões para que estas possam ser determinadas e correlacionadas com a composição elementar.

Na análise imediata, o carvão é caracterizado quanto ao carbono fixo, matéria volátil, cinzas e umidade. O teor de matéria volátil ou o carbono fixo de um carvão, base seca permite a sua classificação no sistema ASTM dentro da faixa de "rank" que vai do carvão betuminoso (alto volátil) até o antracito(17).

Os resultados das análises químicas imediatas e elementares revelam muito pouco acerca da "arquitetura" das moléculas do carvão. Muitos esforços têm sido feitos para elucidar a sua estrutura, mas este objetivo é particularmente difícil de ser atingido devido à variedade dos tipos de carvões, ou mesmo, devido à heterogeneidade da substância(18).

Dentre os apresentados na literatura, o modelo de Given(19) é geralmente aceito como uma hipótese razoável. Uma molécula típica de carvão, para um vitrênio de 82% em carbono, é ilustrada na Figura 2.3.

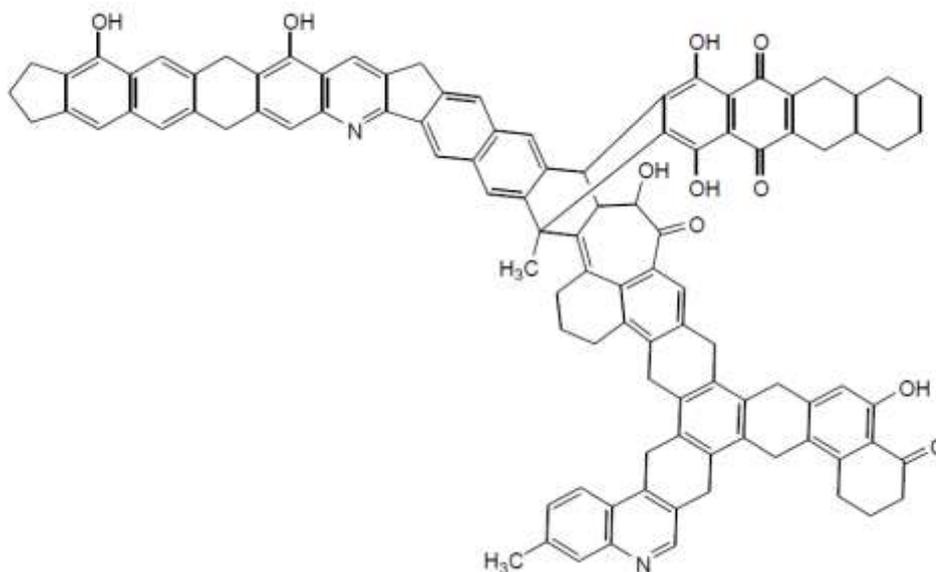


Figura 2. 3 - Estrutura molecular do carvão

O alto grau de aromaticidade é evidente na estrutura, envolvendo 70% de carbono e 20% do hidrogênio, ou seja, a molécula de carvão pode ser descrita como sendo principalmente um conjunto de blocos aromáticos não condensados. O restante de carbono e hidrogênio formam a estrutura de ligações em cadeias hidroaromáticas e radicais aldáticos, caracterizadas por conterem grupos metila(18).

O oxigênio aparece predominantemente nos grupos hidroxila e carboxila; o nitrogênio como substituinte do carbono nos anéis aromáticos formando uma estrutura de azina. O enxofre orgânico se apresenta na forma de grupos funcionais (sulfeto) ligados aos anéis aromáticos.

Os agrupamentos aromáticos e hidroaromáticos são unidos por ligações transversais (cross-links), essencialmente de oxigênio (na forma de ésteres), nitrogênio e enxofre. As pontes de ligação ou “cross-links” são ligações alifáticas transversais, essencialmente de oxigênio (sob a forma de éteres), além de nitrogênio, enxofre e grupos metileno, que unem os blocos aromáticos e hidroaromáticos dos carvões.

As distâncias interatômicas no carvão são de 2 a 3 vezes maiores em uma dimensão do que nas outras, o que indica uma molécula polimérica planar formando uma estrutura de camadas com volume e área de superfície de poros significativa. A estrutura em camadas persiste ainda segundo Hirsch nos carvões de baixo “rank” que possuem um alto grau de estruturas interligadas(18).

Segundo Neavel(16), se vitrinitas de dois carvões distintos tem a mesma composição elementar, provavelmente, serão estes elementos configurados da mesma forma (aromaticidade, funcionalidade, índice de condensação de anéis).

2.5 COQUEIFICAÇÃO

2.5.1 Processos Industriais

Basicamente, o processo de coqueificação consiste em um aquecimento/combustão de carvões coqueificáveis, até cerca de 1.450°C. Ocorre, então, uma decomposição térmica que dá origem aos produtos voláteis e a um resíduo sólido carbonoso, macroporoso e de alta resistência mecânica, chamado coque. A utilização dos produtos voláteis vai depender do tipo de processo de coqueificação empregado.

O coque pode ser produzido em bateria de fornos com frente de coqueificação vertical ou horizontal. Uma bateria é constituída por vários fornos agrupados (visando economizar energia e espaço), formando uma unidade de produção. As baterias de fornos de coque dividem-se entre aquelas que permitem ou não o aproveitamento dos subprodutos. Esses subprodutos líquidos processados originam uma ampla variedade de produtos químicos comercializáveis. Os resíduos e os gases são usados como combustíveis.

No Brasil, tradicionalmente, as usinas siderúrgicas produziam coque no processo “Com-recuperação de Subprodutos” (by-products). Portanto, permitem a coleta, para posterior tratamento, da matéria volátil liberada do carvão durante o processo de coqueificação. Em uma bateria sem-recuperação (non-recovery), como os subprodutos não são recuperados, o processo é chamado de fabricação de coque sem-recuperação e se o gás residual é alimentado em uma caldeira de recuperação de calor que converte o excesso de calor em vapor para

geração de energia, o processo é chamado de “sem-recuperação - com-recuperação de calor” ou non-recovery/heat-recovery – (NRHR). A combustão interna dos hidrocarbonetos no forno elimina as emissões de hidrocarbonetos e, como os fornos trabalham com pressão negativa, não ocorrem vazamentos de quantidades apreciáveis de emissões.

- **Coqueificação convencional ou de subproduto ou em forno slot ou em forno vertical** - é o processo mais usado mundialmente, além da fabricação de coque com o uso de calor externo, produz, como conseqüência, alcatrão, óleo leve, amônia, enxofre e o gás de coqueria, a partir do gás bruto. O gás de coqueria é usado para aquecimento da própria bateria ou para fornos de reaquecimento na siderúrgica.
- **Coqueificação nonrecovery/heat recovery ou em forno horizontal** - em que os voláteis produzidos durante o processo são parcialmente queimados no interior do forno, sendo a queima completada em câmaras de combustão situadas abaixo da soleira do forno. Quando o calor dos gases queimados é usado para a geração de vapor ou energia elétrica a coqueificação recebe o nome de heat recovery. Ou em processos que não há recuperação dos gases da combustão e emitido diretamente para a atmosfera, a coqueificação recebe o nome de nonrecovery.

Na TKCSA o processo de coqueificação industrial é feito através da técnica de heat recovery e seu processo é descrito da seguinte maneira:

O volume efetivo de cada forno é igual a 48,4m³. O enformamento médio é composto por uma carga média de mistura de carvão de aproximadamente 44,5t (base seca) contendo 1 m de espessura compactada a densidade de 1,05t/m³, produz aproximadamente 32,1t de coque em 72h de tempo de coqueificação.

Cada forno é equipado com duas portas, mas não há tampas ou tubos de ascensão para exaustão dos gases gerados, como existem nos fornos de subprodutos.

Ao contrário dos fornos de subprodutos, carvões que geram pressão mais elevada sobre as paredes do forno não têm nenhum impedimento de uso em forno nonrecovery nem impõem limites para o uso de carvões em potencial. Os produtos são o coque de alto-forno, coque de fundição, nut coke e moinha de coque, além de vapor superaquecido de alta pressão, produzido pela captura dos gases queimados em geradores HRSG (Heat Recovery Steam Generator) para geração de energia elétrica na turbina a vapor situada na termelétrica do complexo siderúrgico. Após o desenformamento, o coque é extinto (apagado), classificado e transportado para ser utilizado nos alto-fornos, onde exerce dupla função, atuando como redutor dos óxidos de ferro e como fonte térmica do processo de produção de ferro-gusa.

Carregamento do forno. O carregamento é feito por uma das portas situadas nas extremidades dos fornos, através do carro responsável pelo carregamento dos fornos com carvão e desenformamento do coque, conhecido como o pushing car. A mistura de carvões de granulometria compreendida em aproximadamente 85% menor que 3,35mm é descarregado sobre bandeja horizontal do pushing car em 3 etapas, através da formação de 3 camadas, onde cada uma delas é compactada até q se obtenha uma altura final de 1m e densidade de carga de 1,05t/m³. É possível acomodar várias espessuras de camada de carvão (como o volume da carga não é estrangido pelo volume da câmara do forno, é possível variar a carga por forno com mudanças apropriadas nos tempos de coqueificação) e proporciona o nivelamento do topo da carga ao longo do comprimento e largura do forno. O carregamento começa pela extremidade do pusher side e progride por todo o forno até a porta do coke side.

Coqueificação. Após o forno ser carregado, a coqueificação começa como resultado do calor remanescente do ciclo anterior. Os voláteis liberados da massa de carvão e seus produtos de combustão são parcialmente queimados no interior da câmara sobre a camada de carvão. O ar primário para a combustão é introduzido através de válvulas (manualmente ajustadas) de ar situadas nas portas do forno e dispostas acima do nível de carga (essas válvulas são ajustadas para manter a temperatura adequada na coroa do forno).

Os gases parcialmente queimados deixam o interior da câmara, através de dutos descendentes (downcomers) situados nas paredes em direção ao sistema de câmara de combustão (sole flues) situado abaixo da sola do forno. O fluxo de gás é resultado da tiragem natural ou induzida, e o forno é mantido sob pressão

negativa. A combustão dos gases parcialmente queimados na câmara do forno prossegue no trajeto do gás através dos downcomers e é completada no sistema de câmara de combustão abaixo da sola do forno.

Os gases movem-se sob a sola do forno nesses sistemas de câmara de combustão em que baffles fazem com que eles percorram 4 passos sob a camada de carvão. Essa passagem sinuosa dos gases quentes proporciona o aquecimento da camada de carvão de baixo para cima.

Ar externo pode também ser introduzido nos sistemas de câmara de combustão, comumente apenas na primeira ou duas primeiras horas após carregamento. O sistema de câmara de combustão é projetado para proporcionar o aquecimento da parte inferior da camada de carvão na câmara do forno por condução, enquanto que um fluxo de calor radiante e convectivo é produzido acima da carga de carvão, sendo importante ressaltar que o projeto do aquecimento pela soleira do forno tem como objetivo auxiliar na equalização da taxa de coqueificação do topo e do fundo para produzir de um coque de qualidade uniforme em ambas frentes de coqueificação.

Os gases queimados deixam as câmaras de combustão por dutos ascendentes (uptakes, também situados nas paredes do forno) em direção a um túnel de captação comum a todos os fornos da bateria (ou seja, o túnel se prolonga por todo o comprimento da bateria e está disposto sobre a linha central da bateria, sendo que o número de fornos por chaminé de uma bateria pode ser variado mudando o diâmetro desse túnel). Para determinadas variações da tecnologia heat recovery, os fornos são equipados com dumpers de equilíbrio de vácuo, chamados (uptake damper) que permite o controle individual de temperatura do forno.

Os gases de combustão são direcionados através do túnel comum para a chaminé ou processamento posterior (a chaminé conta com uma válvula que pode ser fechada, se necessário, por razões operacionais ou ser mantida fechada quando co-geração é empregada na bateria).

Controle de final de coqueificação. No final do ciclo de coqueificação, cada forno é inspecionado para assegurar que a coqueificação está completa e que coque verde não será desenfornado. Como o forno é operado sob pressão negativa, o operador pode abrir as válvulas de entrada de ar e observar a massa

de coque, e verificar se a coqueificação já foi completada ou não, verificando **se** há ou não chamas ou fumaças obscurecendo a extremidade oposta do forno.

Esse procedimento de inspeção não pode ser realizado na bateria de subprodutos, pois ela é operada sob pressão positiva.

A TKCSA utiliza o controle de tiragem como maneira indireta de controlar a temperatura, ou seja, controlar um dos principais fatores do processo de coqueificação em termos de qualidade do coque, a taxa de coqueificação. Esse controle de tiragem é aplicado em cada forno.

O controle de processo das baterias de coque heat recovery da TKCSA é feito através: i) do monitoramento da temperatura da coroa, ii) monitoramento da temperatura da soleira, e iii) ajuste dos dumpers de ar primário/secundário do sistema de câmara de combustão.

O ciclo de coqueificação de 72 horas é continuamente monitorado pelo computador de controle central, que recebe os dados de temperatura dos termopares localizados na coroa e nos sistemas de câmara de combustão de cada forno. Um operador em inspeções regulares programadas (heater) faz os ajustes necessários das válvulas de controle de tiragem e válvulas dos dumper de ar primário / secundário e sistemas de câmaras de combustão de cada forno para controlar o processo de coqueificação.

Os ajustes são considerados previsíveis e repetitivos, pois cada forno é operado em um mesmo ciclo de 72 horas e a carga enforada é, geralmente, a mesma ou bastante similar. Ou seja, a variação da taxa de liberação de gás e as necessidades de ar induzido são conhecidas e o perfil de temperatura para um forno individual como resultado da variação da taxa de liberação de gás e ajustes adequados feitos pelo operador em suas inspeções é também bastante repetitivo.

Na Figura 2.4, pode-se observar um corte em perspectiva dos fornos de coqueificação do tipo Heat-Recovery semelhantes aos da TKCSA, sendo construída pela CITIC.

O processo de coqueificação inicia-se assim que o carvão é introduzido no forno, como pode ser notado pela evolução de gases durante o enforamento. Na primeira etapa do processo, o fluxo de calor na direção da massa de carvão leva à perda de sua umidade, e eliminação de sua matéria volátil, e início da

decomposição. A uma temperatura em torno de 350°C, o carvão coqueificável passa para um estado plástico transiente, permanecendo assim até a temperatura de ressolidificação, em torno de 500°C, conforme pode ser observado na Figura 2.4.

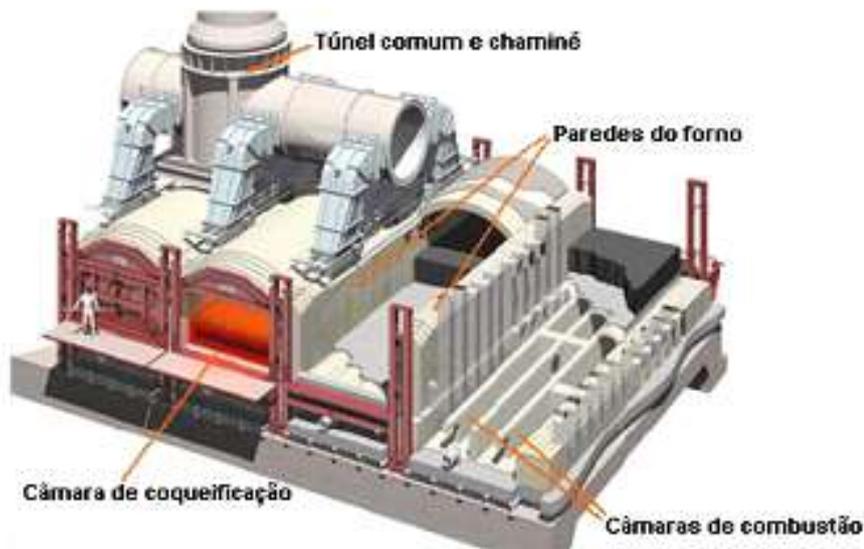


Figura 2. 4 - Corte em perspectiva dos fornos de coque da TKCSA

A direção do fluxo de calor é vertical e é transmitido por condução através do contato do carvão com a soleira do forno, na base inferior do bolo, assim como por radiação e convecção, na parte superior do bolo, e sendo assim, duas zonas plásticas são formadas (definidas pelas temperaturas de início de amolecimento e de ressolidificação da carga). Elas avançam a partir base e do topo do bolo de carvão, em direção ao centro de carga do mesmo(20), conforme representação esquemática apresentada na Figura 2.5.

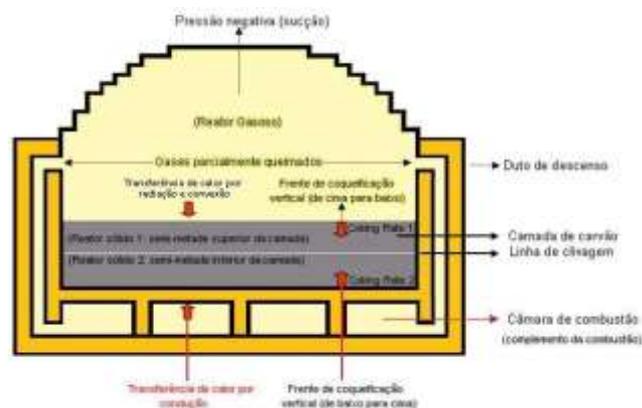


Figura 2. 5 - Representação esquemática do comportamento da carga no processo de coqueificação

Passando pelo ponto de ressolidificação, o semicoque é formado, já em estado sólido. A estrutura final neste ponto praticamente já está definida. Mudanças significativas não mais ocorrem e as reações de pirólise levam finalmente ao coque, com o aumento na densidade. Durante a coqueificação, o esqueleto de carbono se enrijece em formas estruturais termicamente estáveis. O processo ocorre em quatro etapas características.

Durante a primeira etapa, entre 300 e 350°C, ocorre uma quebra parcial das ligações macromoleculares e conseqüentemente a evolução de produtos de baixo peso molecular. A estrutura básica do carvão ainda não se modificou.

Na segunda etapa, até aproximadamente 600°C, a substância é decomposta em uma grande extensão e centros de cristalização bidimensionais são formados, os quais crescem lentamente a anéis poliméricos, orientados preferencialmente nestas duas dimensões.

A conversão continua na terceira etapa até 700°C. A estrutura de carbono forma então grandes unidades. Após 700°C, o sistema de carbono é caracterizado por um alto grau de ordenação entre as camadas individuais, com uma estrutura semelhante à grafite(22).

Ao final do processo, tem-se um produto sólido, carbonoso, cujas propriedades devem ser compatíveis com as exigências de qualidade impostas pelo alto-forno, disponibilidade de carvões e metodologia de produção da coqueria(20).

2.5.2 Reações de craqueamento

As reações de craqueamento consistem na ruptura das ligações carbono-carbono. Abaixam o grau de polimerização da estrutura do carvão que com o aquecimento progressivo torna-se fluido. A saturação dos dois radicais formados pela ruptura das ligações C-C exige a presença de hidrogênio que será fornecido pelas reações de condensação(15), conforme se pode ver na representação esquemática da Figura 2.6.

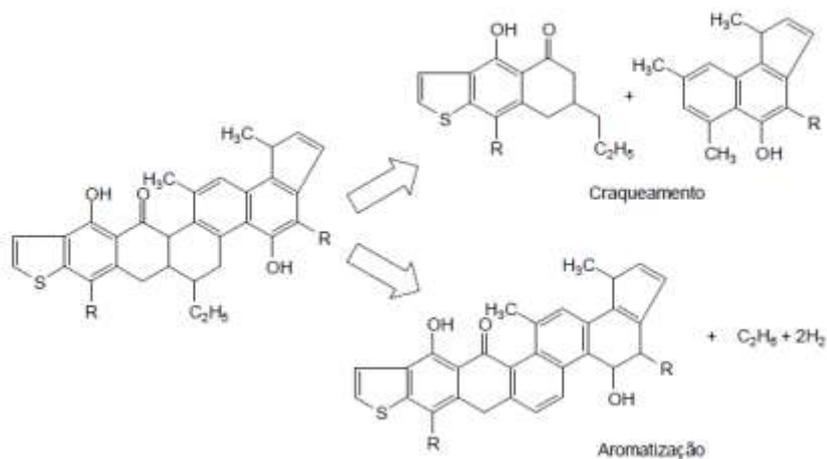


Figura 2. 6 - Esquema dos principais tipos de reação de carbonização

2.5.3 Reações de aromatização

Nestas reações são formados os grupos aromáticos através da desidrogenação dos ciclos saturados e crescimento dos blocos através da formação de ligações C-C aromáticas.

Tais reações liberam o hidrogênio e conduzem a formação de um resíduo sólido do carvão, a partir da estrutura inicial do carvão ou da massa fluida formada pelas reações de craqueamento(15).

2.5.4 Consequências da pirólise

2.5.4.1 Desgaseificação

A decomposição se dá inicialmente com o rompimento das pontes de ligação (cross-links) e a formação de gases de baixo peso molecular, principalmente o CH₄ e H₂O.

Com o aumento da temperatura, as reações de craqueamento começam a produzir as substâncias de peso molecular variado (alcatrão), com uma alta taxa. As mais voláteis passam para a fase gasosa e as menos voláteis (maior peso molecular) formam a mesofase carbonácea ou estado líquido cristalino formado

durante a carbonização no estado líquido de materiais orgânicos que podem ser pirolisados e tratados termicamente ao estado grafitico.

2.5.4.2 Amolecimento

Alguns autores defendem a hipótese de que o início do amolecimento é um processo puramente físico, correspondendo a fusão de um material termoplástico, e, portanto independente da pirólise. Este fato foi comprovado experimentalmente, verificando-se a reversibilidade do processo neste estágio.

O ponto de amolecimento depende quase que inteiramente da composição petrográfica, sendo tanto menor quanto maior a porcentagem de vitrinita do carvão. A temperatura de amolecimento seria então independente da temperatura de início da decomposição térmica(23).

2.5.4.3 Zona plástica

As reações de craqueamento produzem substâncias de peso molecular variado. As de maior peso permanecem por certo tempo no estado líquido, em função da ação do calor, e formam em conjunto um agente dispersor da massa de carvão, denominado mesofase carbonácea. As mesofases carbonáceas formadas durante a fase plástica retêm suas propriedades óticas após a ressolidificação e exibem formas variadas e crescentes de anisotropia, constituindo a matriz de coque.

A duração da fase plástica, desde o amolecimento até a ressolidificação, é determinada pela competição entre as reações de craqueamento e as de polimerização. É, portanto função tanto da composição petrográfica como da composição química do carvão(23).

2.5.4.4 Inchamento

O inchamento do carvão na zona plástica é devido a evolução dos gases produzidos pela pirólise, que não conseguem escapar rapidamente, devido a

baixa permeabilidade da massa plástica. Portanto, bolhas de gás com altas pressões internas podem se formar localmente, expandindo a massa viscosa. A pressão de gás diminui lentamente através da formação de poros de desgaseificação(23).

2.5.4.5 Ressolidificação

Excedendo a temperatura de ressolidificação, a massa plástica se converte irreversivelmente ao estado sólido do semicoque. Este processo é estritamente associado a decomposição térmica, e depende mais da constituição química do carvão do que da estrutura petrográfica. A influência do “rank” é somente indireta sendo determinada pelas diferenças na composição química dos vários tipos de carvão.

A estrutura básica do coque é formada antes da ressolidificação e, portanto, mudanças significativas não mais ocorrem, a menos de um aumento na intensidade de anisotropia (grau de ordenação), acompanhada por um aumento da densidade(23).

2.5.4.6 Contração

O produto obtido durante a coqueificação após a ressolidificação é usualmente chamado de semicoque. As propriedades do coque são quase que evidentes, entretanto um aumento adicional na temperatura é necessário para completar a formação do coque.

No decorrer do processo, a contração do semicoque ocorre como um resultado das reações da pirólise. Este fenômeno pode ser medido através de métodos adequados em pequenas amostras para testes. No forno industrial, a contração se dá tanto na direção horizontal quanto na vertical e resulta no aparecimento de fissuras.

A contração total é independente da taxa de aquecimento, entretanto, o curso da contração depende e muito da temperatura, podendo ser descrito pelo coeficiente de contração, a_1 , como pode-se ver na equação (2.1)(23).

$$\alpha_1 = \frac{1}{L_0} \cdot \left(\frac{dL}{dT_1} \right) \quad (2.1)$$

Onde:

α_1 = coeficiente de contração [$^{\circ}\text{C}^{-1}$];

L = comprimento da amostra [m];

L_0 = comprimento inicial da amostra [m];

T_1 = temperatura [$^{\circ}\text{C}$].

A Figura 2.7 ilustra as fases de processo de coqueificação de acordo com a evolução da temperatura para condições típicas de coqueificação a partir da parede de aquecimento para o centro da carga, representando-se também os vários estágios do processo.

Geralmente, as temperaturas tomadas em diferentes pontos da semi-largura do forno convergem para valores próximos no final do processo de coqueificação, sendo que a temperatura do ponto central se mantém inferior à temperatura do ponto próximo à parede de aquecimento. Pode-se explicar diferenças localizadas de temperaturas onde a temperatura do centro é superior à temperatura da parede, pela entrada de ar nos momentos finais da coqueificação. Os momentos finais do processo de coqueificação são propícios para entrada de ar, pelas portas do forno, principalmente, próximo das partes inferiores das portas. A entrada de ar leva à combustão de coque, e originar temperaturas mais altas do que as reinantes no forno.

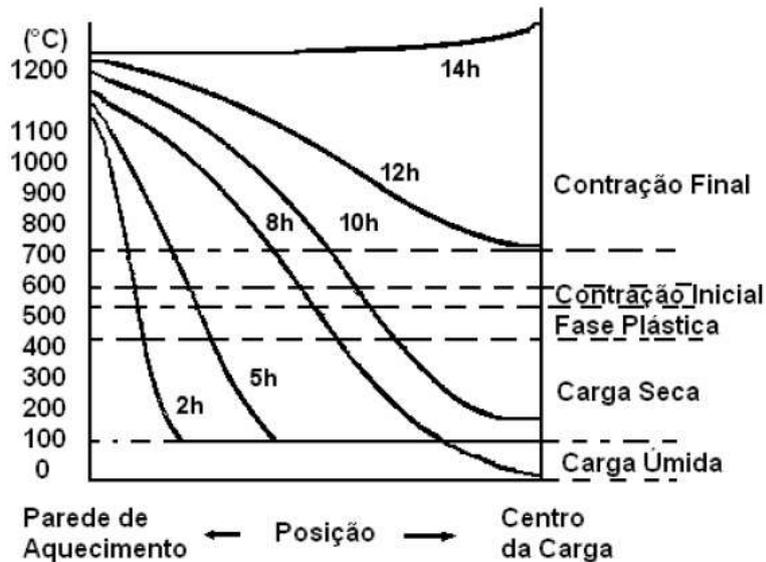


Figura 2. 7 - Estágios do processo de coqueificação

2.6 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE FÍSICA E ESTRUTURAL DE COQUE

Problemas surgidos no alto-forno e atribuídos ao coque nem sempre podem ser explicados pela resistência a frio do coque ou pelos índices operacionais da coqueria. Os estudos de dissecação de altos-fornos japoneses mostraram que os requisitos de qualidade do coque deveriam levar em conta outros mecanismos de degradação, além dos meramente físicos, que atuam sobre o coque no interior do alto-forno, em especial, os de natureza termo-química. Dentro dessa linha, passou-se a estudar com grande interesse a velocidade de reação do carbono do coque com o CO_2 , denominada como reatividade ao CO_2 , e sua influência sobre os mecanismos de degradação do coque no alto-forno. A reação de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, $\Delta H_r = + 41,10\text{kcal/mol}$) origina um enfraquecimento da textura do coque e deterioração gradual de sua resistência (20 e 24).

Os resultados obtidos nos estudos de dissecação de altos-fornos japoneses, iniciados no final da década de sessenta, mostram que à medida que o coque aproxima-se das regiões de altas temperaturas e de altas pressões, sua reatividade ao CO_2 aumenta, seu tamanho médio (TM) de partícula e sua resistência mecânica diminuem, conforme se pode ver na Figura 2.8, e o coque fino pulverizado, oriundo da degradação mecânica, química e térmica, acumula-

se acima e em frente à zona de combustão, esse acúmulo, se excessivo, afeta a permeabilidade da carga, o fluxo gasoso pode tornar-se periférico na cuba e o gotejamento de metal e escória são afetados(20).

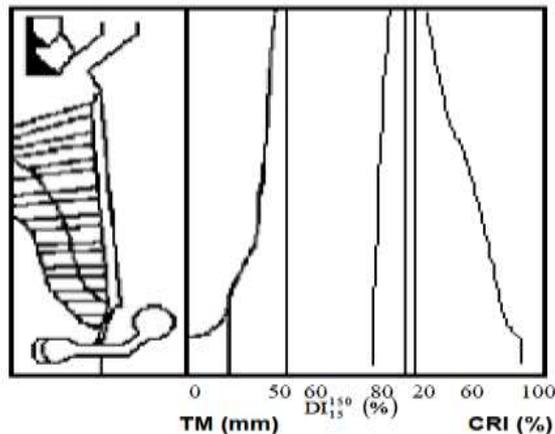


Figura 2. 8 - Variação das propriedades do coque ao longo da altura do alto-forno

A qualidade metalúrgica do coque pode ser definida como sendo a sua capacidade de preencher os requisitos básicos dele exigidos no alto-forno, sendo determinada a partir da avaliação dos papéis que ele desempenha no processo e/ou fatores que atuam sobre ele durante a sua passagem pelo reator(25).

As exigências de qualidade do coque são mais severas para altos-fornos operados com altas taxas de injeção de carvão pulverizado. A injeção de carvão provoca aumento da relação carga metálica / coque e do tempo de residência do coque no alto-forno, tendo como efeitos, o aumento das ações mecânicas e térmicas, do nível da reação de gaseificação com CO_2 e do ataque alcalino sobre o coque. As ações operacionais comumente indicadas para o coque de alto-forno podem ser divididas em dois tipos: i) ações voltadas para melhoria da qualidade do coque e ações voltadas para proteção do coque no interior do alto-forno. As ações de melhoria da qualidade do coque, geralmente indicadas, são: adequação de características químicas, aumento do tamanho, aumento da estabilização mecânica, melhoria da eficiência do peneiramento, aumento da resistência ao impacto e à abrasão, diminuição da reatividade do coque (diminuição do CRI ou aumento do CSR), carregamento de coque com granulometria média de 25 a 40 mm, em substituição ao coque com

granulometria fina de 5 a 25 mm, na carga metálica, redução do carregamento de álcalis e melhoria da eficiência de remoção de álcalis no alto-forno(24).

O coque metalúrgico, produto da coqueificação, exerce três papéis principais no alto-forno:

Papel físico. Os materiais portadores de ferro mudam suas propriedades físicas e químicas quando passam da zona granular até o cadinho, como consequência da redução, amolecimento e fusão, o coque é o único que permanece sólido abaixo da zona de fusão dos materiais portadores de ferro. O coque tem que garantir a permeabilidade nas três partes do forno: para o gás do forno na região seca acima da zona de amolecimento e fusão, na zona de amolecimento e fusão em si e para gás e produtos fundidos no cadinho. Um importante papel é creditado ao coque na zona de amolecimento e fusão, onde o amolecimento e a fusão dos materiais portadores de ferro formam camadas impermeáveis, separadas por camadas de coque permeáveis ou janelas. O coque na zona de amolecimento e fusão também suporta parte do peso da carga sobreposta. Essa é a causa da operação sem coque não ser possível em uma base puramente física.

Papel químico. O coque supre o carbono para a produção de gases redutores e gera CO_2 para a reação de Boudouard na zona de alta temperatura do forno. Ele também atua como redutor para a redução direta dos óxidos de ferro, para a redução dos elementos de liga como o silício e manganês e pelo menos, mas não finalmente, ele é responsável pela carburização do metal quente, que é necessária para diminuir a temperatura de fusão do ferro.

Papel térmico. O carbono do coque e dos injetantes suprem a maior parte (~80%) do calor requerido pelo processo. Os 20% restantes são supridos pelo sopro quente.

Os papéis térmico e químico do coque podem ser assumidos, em parte, por outros combustíveis, por exemplo, pelo carvão na operação com injeção de carvão pulverizado. O papel físico do coque é considerado de primordial importância para uma operação eficiente do alto-forno e não pode ser assumido por nenhum outro combustível(25).

Para cumprir com as funções de combustível, redutor, carburante e permeabilizador do processo de alto-forno, o coque deve apresentar as seguintes características:

- Máximo teor em carbono e mínimos teores em cinza, enxofre e umidade;
- Adequados valores de reatividade ao CO_2 e H_2O ;
- Faixa granulométrica, ao ser carregado, estrita e adequada;
- Altos valores de resistência a degradação de origem mecânica, térmica e química.

Na descida da carga no alto-forno a estabilidade e dureza devem ser suficientes para obter um bom comportamento do coque na zona superior do alto-forno, enquanto que uma adequada resistência do coque após a reação (CSR) assegura uma boa permeabilidade na zona baixa do alto-forno(26). A Tabela 2.7 mostra as especificações de algumas dessas propriedades do coque utilizadas na TKCSA.

Tabela 2. 7 - Especificação da qualidade do coque na TKCSA

Parâmetro	Meta
Matéria Volátil (%)*	$\leq 21,50$
Cinza (%)*	$\leq 11,5$
Enxofre Total (%)*	$\leq 0,90$
Fósforo (%)*	$\leq 0,045$
Umidade Total (%)	$\leq 9,0$
> 120mm (%)	0 máx
Tamanho Médio (mm)	≥ 46
Irsid I_{40} (%)	≥ 58
CSR (%)	≥ 62

* Medidos em base seca

Pode-se dizer que o coque deve ser avaliado por:

Aspecto físico:

Resistência à fragmentação e a abrasão, no caso da TKCSA, faz-se a análise do IRSID, denominada resistência mecânica do coque;

Granulometria.

Aspecto metalúrgico:

CRI = coke reactivity index ou índice de reatividade do coque.

CSR = coke strength after reaction ou resistência do coque após a reação.

Nas usinas da Nippon Steel Corporation, os principais parâmetros de qualidade do coque controlados são, pela ordem de importância, o CSR, o DI e a granulometria. A obtenção dos valores de CSR e DI são atribuídas, entre 80% e 90% à qualidade dos carvões que compõem as misturas e o restante a fatores operacionais das coquearias, nos quais incluem a temperaturas dos fornos e o TSC - tempo de super coqueificação(28). O TSC é a medida de tempo entre o término de coqueificação e o desenformamento.

2.6.1 Mecanismos de fragilização do coque no alto-forno

No alto-forno pode ser assumido que o tamanho do coque se degrada à medida que ele se torna poroso e frágil pelo efeito da reação de gaseificação seletiva de componentes da textura do coque e pelo efeito da elevação da temperatura e é submetido à abrasão durante a descida no forno e ao impacto mecânico na zona de combustão(29).

A resistência do coque às diferentes solicitações a que é submetido, durante a sua passagem pelo alto-forno é essencial para que ele mantenha o seu tamanho e a sua distribuição de tamanhos, condição essencial para que se tenha um bom desempenho em seu papel como permeabilizador(24).

A Figura 2.9 mostra quais as forças de degradação do coque no interior do forno. Estes fatores são: tensões mecânicas que originam quebra volumétrica por

impacto e por compressão, desgaste superficial por abrasão, gaseificação, ataque alcalino, temperaturas elevadas, reações carbono-cinza, grafitização catalítica por ferro metálico, impacto do sopro quente e carburização.

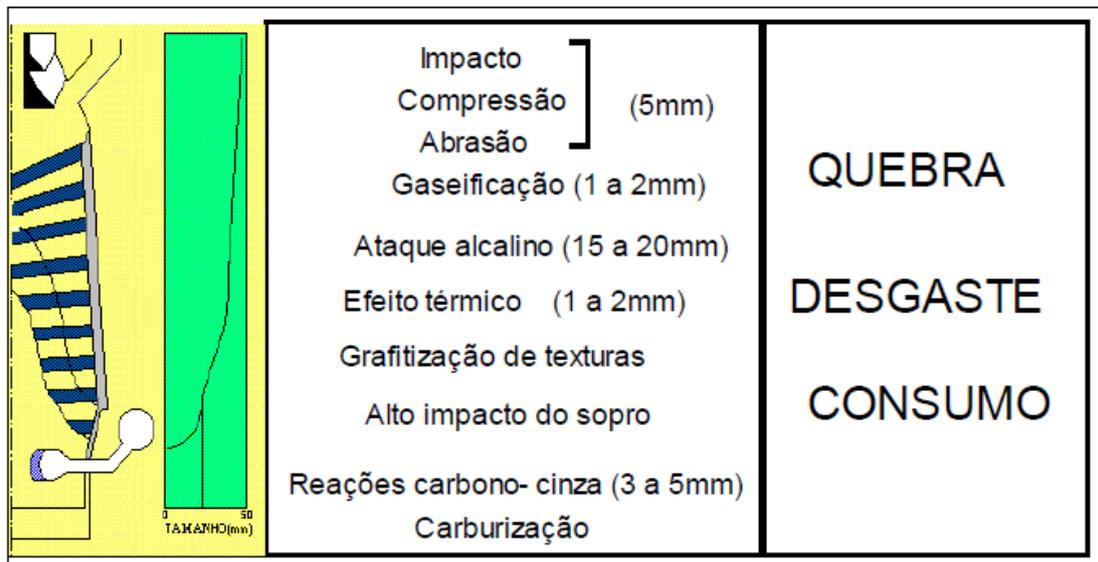


Figura 2. 9 - . Mecanismos de quebra, desgaste e consumo de coque no interior do alto-forno(24)

Ações mecânicas desde a zona granular aumentam a estabilidade e reduzem o tamanho médio do coque em cerca de 5 mm, que se aproxima do tamanho sem fissuras.

Aumento de reatividade por carbonatos alcalinos depositados no coque de 800 a 850°C, mas pouca reação ocorre, não afetando o tamanho ou resistência do coque.

Como resultado da reação de gaseificação do coque o carbono da superfície é consumido e o tamanho do coque diminui. Além disto, o tamanho dos poros interiores é aumentado e a parede dos poros torna-se mais fina. Estes fenômenos causam a degradação da macro-resistência e a formação de finos. A reação de Boudouard começa a 900 - 950°C, em função da alta energia de ativação necessária para que está reação ocorra. O início do ataque do CO₂ é controlado pela reatividade e o nível (20 a 30%) pelas condições de operação do alto-forno, sendo responsável por 1 a 2 mm de redução em tamanho do coque.

A Tabela 2.8 mostra as características estruturais do coque, resultantes da gaseificação, em várias partes do alto-forno, baseadas em resultados de dissecação de altos-fornos(30).

Tabela 2. 8 - Características estruturais coque em diversas regiões do alto-forno (30)

Localização da amostra		Características
Cuba	Alta	Não modificado
	Média	Partes das texturas anisotrópicas e isotrópicas são deterioradas pela reação de Boudouard. Esta deterioração é confinada a superfície já que não foi encontrada nenhuma deterioração a cerca de 3 mm da superfície.
	Baixa	A superfície do coque é pesadamente deteriorada devido à reação de Boudouard e, além disso, grandes poros são produzidos na região da superfície até 3 mm que é seletivamente submetida a reação de Boudouard.
Rampa		Além da região superficial que é pesadamente deteriorada, a textura anisotrópica é seletivamente perdida junto com a textura isotrópica, e uma cavidade é formada na matriz do coque, tornando a estrutura extremamente sensível a impactos.
Ventaneiras	Entre as ventaneiras	O grau de deterioração é virtualmente o mesmo da rampa, mas, ao contrário, a textura isotrópica aqui apresenta uma textura salinada, proveniente da volatilização do SiO após redução.
	Em frente as ventaneiras	O coque existente na zona de combustão é seletivamente privado de carbono, tornando-se poroso e fraco.
Cadinho		A matriz do coque torna-se mais fina e a escória se infiltra através dos poros do coque.

Os efeitos térmicos entre 1100 e 1500°C reduzem o tamanho do coque em 1 a 2 mm e também reduzem a resistência à abrasão, tornando o coque suscetível de redução em tamanho por ação mecânica. À medida que a temperatura aumenta, a reação carbono-cinza penetrante internamente torna-se mais importante, sendo responsável pela redução de 3 a 5 mm no tamanho do coque. Na deterioração pelo efeito térmico do coque as microfissuras aparentemente pequenas, dentro de certo limite, desenvolvem-se em microfissuras devido a diferenças de expansão ou contração entre as texturas óticas anisotrópicas da matriz de coque. Alguns autores consideram que o decréscimo da resistência a quente foi resultado da formação de microfissuras devido ao inchamento não uniforme das diferentes texturas do coque(25).

A presença de álcalis no alto-forno pode ter um efeito danoso para a estrutura do coque de duas maneiras. Primeiro, os álcalis podem catalisar excessivamente a reação de Boudouard do carbono do coque e, em segundo lugar, podem ocasionar a desintegração da substância do coque através de excessiva expansão volumétrica de certas texturas, induzida pela adsorção de álcalis, provocando microfissuras. Por exemplo, o potássio pode reagir com a fase carbono do coque e formar compostos de intercalação, levando ao aumento de volume e degradação da matriz do coque. Vapores metálicos alcalinos reagem com o carbono do coque a 1100 - 1450°C, reduzindo a resistência à abrasão, tornando o coque suscetível de redução em tamanho por ação abrasiva. Este é o principal fator causador da redução do tamanho do coque e pode produzir de 15 a 20 mm de redução de tamanho(24 e 25).

Na zona de combustão, o coque desintegra-se sob as condições de energia de alto impacto. As características de drenagem do cadinho dependem da distribuição de tamanhos de coque.

2.6.2 Resistência mecânica do coque

A resistência mecânica do coque ou resistência a frio do coque é definida como sendo a sua capacidade em resistir à fragmentação por solicitações mecânicas, impacto e/ou abrasão, em um tambor rotativo. Determina-se a extensão de sua redução granulométrica após ser submetido a um número fixo de revoluções em tambor de características padronizadas.

A Tabela 2.9 apresenta as características dos testes de tamboreamento que são usados na determinação de resistência do coque de alto-forno, sendo que dois tipos de parâmetros são usados para expressar seus resultados: i) um que considera a quantidade de finos produzidos (passante em uma determinada malha) e que corresponde à resistência à abrasão e ii) outro expressando a quantidade de coque graúdo (retido) remanescente do tamboreamento, indicando a resistência ao impacto(31).

Tabela 2. 9 - Características dos testes de tamboreamento de coque de alto-forno(31)

Tambor	Micum	IRSID	JIS	ASTM
Norma	M03-046	M03-046	K2151	D294-64
Granulometria do coque (mm)	>60	>20	>25	51-76
Peso da amostra (kg)	50	50	10	10
Dimensões do tambor (m)	1,0 x 1,0	1,0 x 1,0	1,5 x 1,5	0,914 x 0,457
Velocidade de rotação (rpm)	25	25	15	24
Total de revoluções	100	500	150	1400
Malhas (mm)	60, 40 e 10	40, 20 e 10	50, 25 e 15	25 a 6
Furo das malhas	redondo	redondo	quadrado	quadrado
Expressão dos resultados	M40 e M10	I40, I20 e I10	DI ₁₅ ¹⁵⁰	Estabilidade (+25 mm) Dureza (+ 6 mm)

Na TKCSA, o teste de tamboreamento que é utilizado para avaliar a resistência mecânica à frio do coque é o ½ IRSID modificado, seguindo os mesmos padrões da nossa matriz na Alemanha, em Duisburg. A modificação do método teve como princípio o entendimento de que o coque metalúrgico consumido nos alto-fornos é peneirado em tela de 35mm antes de ser efetivamente carregado nos mesmos. Por este motivo, optou-se por modificar a preparação da amostra previamente ao ensaio e se compor as frações granulométricas que fariam parte da amostra final a partir de 40mm, ao invés de 20mm, conforme previsto na norma internacional. O I40 equivale ao retido na malha de 40mm após tamboreamento, por exemplo, no caso da TKCSA este valor é de 59-63%, para o coque amostrado no amostrador semi-automático. O teste é realizado no tambor

de ensaio de dimensões (comprimento e diâmetro), que é girado a 25rpm durante 500 revoluções. A quantidade de coque, 25kg, é pequena em comparação com as dimensões. Além disso: 1) as 500 voltas reduzem apenas parcialmente os efeitos da variância de amostragem e 2) a separação em 40mm é ambígua(32), pois o retido e o passante nessa malha não refletem exatamente as resistências à abrasão e à fragmentação (cujo efeito é maior). O teste de tamboreamento IRSID é usado para o coque após estabilização do mesmo, conforme pode ser observado na Tabela 2.9.

A resistência do coque depende, sobretudo da refletância média (parâmetro de rank) e da fluidez máxima (parâmetro de aglutinação) da mistura de carvões, que apresentam efeitos diretos, principalmente, sobre a textura e estrutura do coque, respectivamente. Outro fator relacionado à natureza do carvão, também considerado como influente na resistência do coque e a distribuição de refletância dos carvões componentes(31).

O teste tradicional de tamboreamento Micum é ainda aplicado. Ele pode ser realizado em tambor de um metro ou de meio metro de comprimento e tem como expressão de resultados o M40 (retido na malha de 40 mm) e o M10 (passante na malha de 10 mm). Esse teste é considerado, por muitos especialistas, como obsoleto. Alguns indicam, por exemplo, que a amostra-teste não cobre toda a distribuição granulométrica do coque de alto-forno (embora outros apontem a não necessidade de testar frações inferiores a 60 mm, que já estariam suficientemente estabilizadas) e de que há grandes dificuldades de se encontrar relações com parâmetros de controle operacional de alto-forno(24).

A caracterização das resistências de um coque para altos-fornos é feita de maneira puramente empírica, onde o produto é submetido maiores ou menores solicitações mecânicas e procura-se então através das degradações, caracterizar os dois estados de degradação física de uma massa de coque: fissuração e abrasão.

2.6.2.1 Fissuração

Pode-se afirmar que quanto maior a refletância, melhor será o índice de fissuração do coque produzido.

Os carvões coqueificáveis se comportam de forma aditiva, ou seja, a mistura de um carvão de baixa refletância (alto índice de fissuração), com um carvão de alta refletância (baixo índice de fissuração) se comporta aproximadamente igual quanto à fissuração, que um carvão unitário da mesma refletância.

2.6.2.2 Abrasão

Para que o coque apresente alta resistência à degradação por abrasão, é necessário que a mistura a coqueificar apresente um valor mínimo de fluidez, abaixo do qual a aglomeração não é satisfatória. Entretanto, uma vez conseguido este valor mínimo, aumentos posteriores da fluidez, não trazem melhoras sensíveis ao índice de abrasão, pelo contrário, podem prejudicar.

Assim para que o coque apresente índice de resistência dentro do objetivado, é necessário que tanto a refletância efetiva, quanto à plasticidade da mistura sejam iguais ou superiores aos limites estabelecidos. Tais limites dependem da natureza, das características da bateria e da velocidade de coqueificação.

2.6.3 Reatividade do coque metalúrgico (CRI)

A reatividade intrínseca do coque é definida como a taxa ou a velocidade na qual o carbono do coque reage com um gás oxidante (O_2 , CO_2 , H_2O , etc.)⁽²⁹⁾. Pode-se avaliar a reatividade do coque pela perda de peso sofrida por uma amostra de coque submetida a um fluxo de CO_2 .

A reação de Boudouard origina um enfraquecimento da textura do coque e deterioração gradual de sua resistência. Baseando-se nessa interpretação, foram desenvolvidos diversos testes de resistência de coque após reação com CO_2 , sendo o da NSC - Nippon Steel Corporation o mais aplicado atualmente no controle de qualidade do coque de alto-forno^(20 e 24).

A reação com o CO_2 na parte mais alta do forno é fortemente dependente do tipo de coque e consome aproximadamente 25 a 30% do coque enforado, além de influir decisivamente na performance do alto-forno.

Nos altos-fornos a utilização de coque de alta reatividade reduziria a temperatura da zona de reserva térmica, alterando as condições termo-químicas de pré-redução do leito de fusão ao estado wustita. Tais alterações seriam desfavoráveis no que se refere à cinética de redução, acarretando maior consumo de coque.

Além disso, uma alta taxa de reação do carbono do coque com o CO_2 , provocaria queda acentuada na resistência mecânica do coque, com alterações granulométricas significativas e prejuízos para a permeabilidade da carga, principalmente, nas regiões de altas temperaturas(20).

Esta reação, comumente chamada reação de gaseificação do coque, reação de “solution loss” ou reação de Boudouard, é fortemente endotérmica ($\Delta H = + 41,10$ kcal/mol) e é representada pela seguinte equação:



De um modo geral, nesta reação destacam-se:

- Consumo de carbono no processo;
- Perda de calor no processo pelo aspecto endotérmico das reações;
- Diminuição do tamanho do coque, prejudicando a permeabilidade na zona coesiva.

No interior dos poros do coque ocorrem dois fluxos de gases, conforme podem ser observados na Figura 2.10 (32):

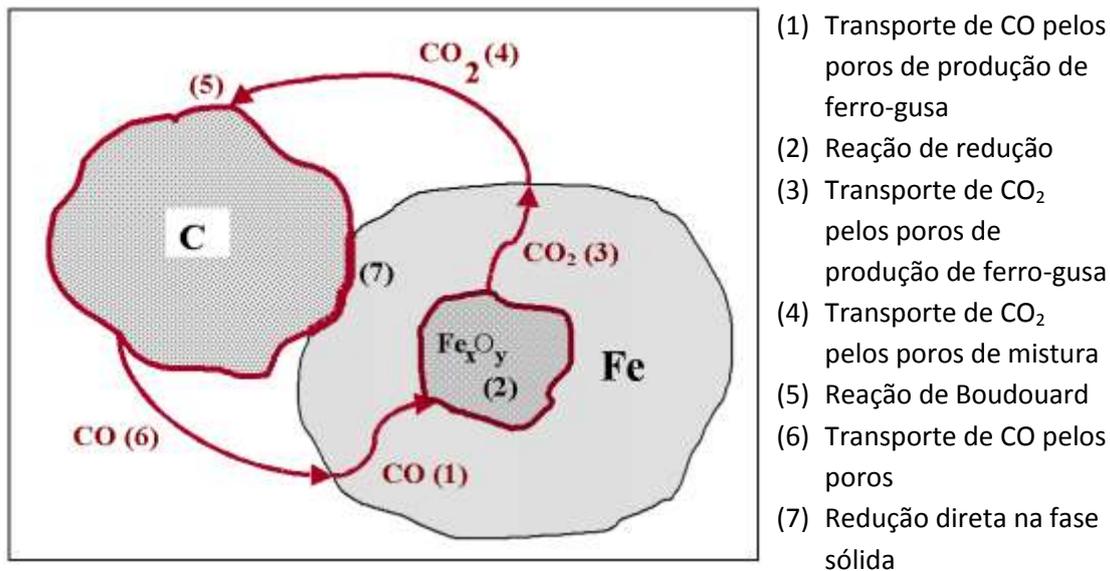


Figura 2. 10 - Transporte de CO e CO₂ no interior dos poros de coque

A saída do CO(g) dificulta a penetração do CO_{2(g)} no centro dos poros do coque. Temperaturas mais altas facilitam a reação, aumentam a concentração de CO(g) e dificultam a presença do CO_{2(g)} no centro da amostra. Portanto, em temperaturas elevadas a reação é basicamente superficial, acarretando o aumento do CSR.

Se a reação ocorre a temperaturas inferiores, como por exemplo, 1100°C o CO_{2(g)} penetra com maior facilidade nos poros, e ocorre reação mais acentuada e representativa.

Estudos realizados na NSC mostraram que o maior nível de reação ocorre na faixa de 1100° a 1200°C, para temperaturas inferiores ou superiores a reação é menos significativa. Assim, a NSC patenteou o ensaio de reatividade do coque adotando a temperatura de 1100°C, pois não há diferença significativa quando os ensaios são feitos com temperaturas superiores ou inferiores a 1100°C devido à ocorrência de reação apenas superficial.

Pode compreender os efeitos da utilização nos altos-fornos de coques que apresentem grande suscetibilidade de reagir com o CO₂ formado nas regiões inferiores dos fornos.

A reatividade ao CO₂ é provavelmente o parâmetro mais importante usado para assegurar a qualidade do coque metalúrgico. Tem-se dado grande atenção aos controles das técnicas de coqueificação e/ou qualidades dos carvões visando

conferir ao coque, qualidades metalúrgicas compatíveis com a operação dos altos-fornos(27).

2.6.4 Resistência do coque após a reação (CSR)

A resistência do coque após a reação, CSR, é avaliada submetendo-se a massa de coque, após o ensaio de reatividade (CRI), a 600 rotações durante 30 minutos em um tambor tipo "I" (vide Figura 3.5, página 68), seguido de peneiramento na malha de 9,52 mm.

A estabilidade, dureza e resistência do coque após a reação são obtidas na coqueria. Isso se obtém com uma operação estável das baterias de coque, tratamento das matérias-primas e como fator preponderante, a seleção dos carvões que compõem as misturas, a seleção deve estar orientada de forma que as propriedades física, químicas e metalúrgicas especificadas sejam alcançadas com o menor custo de produção possível, para isto é necessário dispor de ferramentas que permitam uma gestão adequada para as misturas de carvões(26).

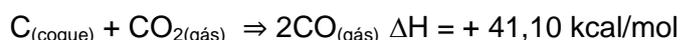
Durante a coqueificação se produzem ligações importantes nos minerais que compõem as cinzas, ligações que continuam quando o coque se põe em contato com o CO₂ a alta temperatura.

A resistência do coque após a reação pode ser calculada a partir do CSR característico de cada carvão componente da mistura, conforme sua participação percentual. Nesses modelos devem-se acrescentar fatores de correção das condições de escala piloto para o coque industrial, e algumas das propriedades dos carvões, como a refletância das vitrinitas, inertes, plasticidade, índice de basicidade das cinzas, bem como parâmetros operacionais das coquearias, tais como: tempo de super coqueificação, temperatura média, entre outros(28).

2.6.5 Métodos de ensaios de CRI e CSR

O método utilizado para determinar a reatividade do coque (CRI) metalúrgico quando reagido com o CO₂ a elevadas temperaturas e a sua resistência após a reação com CO₂ (CSR) avaliada em um tambor tipo "I", foi patenteado pela NSC. Este método foi padronizado pela ASTM(14).

A perda de peso do coque é representada pela reação de Boudouard.



A reação de gaseificação ocorre sob as condições indicadas na Figura 2.11 e avaliadas segundo as condições descritas a seguir(28):

- Tempo de reação: 120 minutos;
- Temperatura de ensaio: 1100°C ± 5°C;
- Quantidade de amostra: 200 ± 2 g;
- Granulometria da amostra: 20 ± 1 mm, peneira de chapa perfurada, malha quadrada;
- Injeção de 5 NI/min ± 1,0% de CO₂, com pureza mínima de 99,99%, na fase de reação;
- Injeção de 5 a 10 NI/min de gás N₂, com pureza mínima de 99,99%, na fase anterior e posterior à reação.

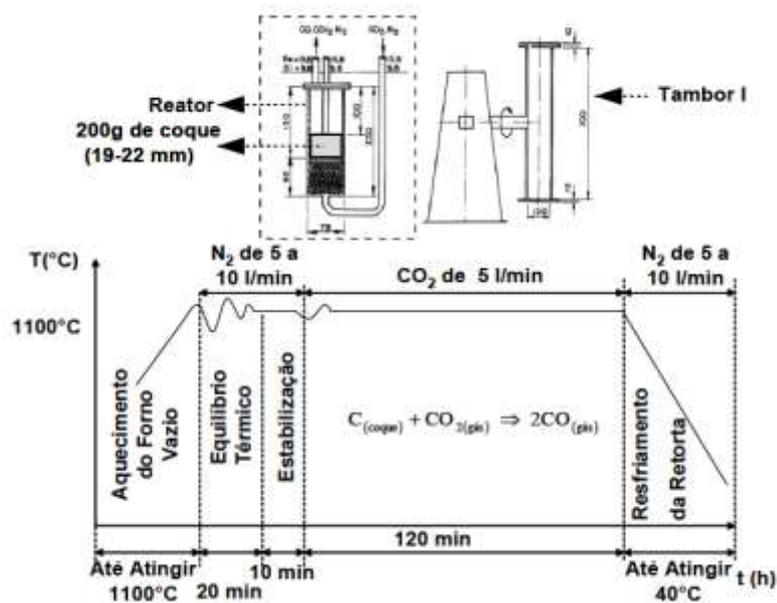


Figura 2. 11 - Perfil térmico do ensaio de CRI

O índice de reatividade do coque é determinado pela equação (2.2).

$$CRI = \frac{M_i - M_r}{M_i} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Onde:

CRI = índice de reatividade do coque [%];

M_i = massa inicial da amostra [g];

M_r = massa reagida da amostra [g].

A amostra obtida após o ensaio de reatividade (utilizada para a determinação do CSR) é colocada no tambor tipo "I", e submetida a 600 rotações, durante 30 minutos, e finalmente peneirado na malha de 9,52 mm. O CSR é dado pelo percentual do coque retido nessa malha, conforme equação (2.3).

$$CSR = \frac{M_{rm}}{M_r} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Onde:

CSR = resistência do coque após a reação [%];

Mr = massa reagida da amostra [g];

Mrm = massa retida na malha de 9,52 mm [g].

2.7 FATORES QUE INFLUEM NA RESISTÊNCIA A FRIO DO COQUE

2.7.1 Índice de fissuração

Durante a coqueificação, devido à baixa condutividade térmica da massa há formação de zonas de diferentes temperaturas e grandes diferenças de velocidade de contração, o que facilita a formação de trincas no coque, caso se sobrepele o limite de ruptura.

2.7.2 Velocidade de coqueificação

Quanto mais rápida for a velocidade de coqueificação, maior o gradiente térmico e, portanto maiores as tensões que se desenvolvem na massa. Assim, a piora produzida por uma maior velocidade de coqueificação deverá ser compensada com o aumento do “rank”. Isto é, o “rank” mínimo necessário para que não se produza fissuração deverá ser aumentado quando houver acréscimo na velocidade de coqueificação.

2.7.3 Influência da plasticidade sobre a abrasão

Para se obter um coque com bom índice de abrasão é necessário que a mistura não tenha descontinuidade no “rank” dos carvões componentes, e ainda tenha uma gama contínua de proporções, tais que, assegurem a existência de uma quantidade de material fundido e de fluidez suficiente, para que seja capaz de aglomerar o conjunto de grãos sólidos.

2.7.4 Influência da velocidade de coqueificação sobre a abrasão

Como o aumento da velocidade de coqueificação de um carvão tem como efeito, aumentar a máxima fluidez do mesmo, e para conseguir uma boa aglomeração é necessário ter um mínimo de fluidez, é evidente que quanto mais rápida a marcha das baterias, menor será o valor da fluidez (plasticidade) que deve ter a mistura(32).

2.8 FATORES QUE INFLUENCIAM A REATIVIDADE DO COQUE

2.8.1 Fatores ligados à natureza dos carvões utilizados

A reatividade do coque é principalmente ditada pela composição química, “rank” e tamanho de partícula dos carvões que compõem a mistura e em menor escala pelas condições de carbonização.

O comportamento do coque quanto à gaseificação, mantidas todas condições de temperatura, pressão, tamanho de partícula, constantes, é principalmente determinada pela natureza do carvão ou misturas de carvões, ou seja, dependendo da sua natureza estes carvões conduziram a formação de diferentes texturas do carbono. A taxa de gaseificação destas texturas é tanto maior, quanto mais baixa for a anisotropia do carbono. Portanto, carvões que, como resultado da coqueificação, produzem alta anisotropia darão coques menos reativos.

2.8.2 Fatores operacionais das baterias de fornos de coque

Simultaneamente a desvolatilização ocorrem reações secundárias que resultam em um resíduo sólido, rico em carbono, conhecido como semicoque. Com a continuação da decomposição térmica, para temperaturas da ordem de 950°C, o resíduo carbônico passa a tender a uma estrutura semelhante a do grafite. Neste ponto, a energia fornecida ao sistema é utilizada essencialmente para rearranjos

cristalinos. Portanto, o aumento da temperatura de coqueificação favorece a grafitização do coque, o que por sua vez diminui a reatividade do coque.

A temperatura da câmara de combustão das baterias de coque determina a mais elevada temperatura que pode ser alcançada pelo coque. O aumento da temperatura da câmara de combustão aumenta a temperatura máxima que poderia ser obtida pelo coque e, também, o tempo de permanência. O resultado será um coque mais grafitizado e com reatividade mais baixa. Este efeito é mais pronunciado de acordo com a posição do coque no forno. O coque torna-se mais reativo da parede para o centro do forno, pois a temperatura e a taxa de aquecimento são mais altas na parede do que no centro do forno.

O programa de desenformamento do coque afeta a reatividade, principalmente por causa da influência do tempo de permanência previsto para o coque. Efetivamente, a maior influência sobre a reatividade, associada ao programa de desenformamento se verifica quando ocorrem muitos atrasos na operação, como por exemplo, nas paradas para manutenção preventiva; durante tais atrasos o coque fica mais quente devido ao longo tempo de permanência. Portanto, o coque mais quente terá uma reatividade mais baixa. O prolongamento do tempo de super coqueificação provoca redução da produtividade, aumento do consumo de calor e pode danificar o material refratário.

Alguns carvões simplesmente transferem mais calor do que outros; o que provavelmente é devido à natureza diferente destes carvões. Assim, pela temperatura da câmara de combustão verifica-se que alguns tipos de carvões se coqueificam mais lentamente que outros, ou seja, tem uma baixa velocidade de coqueificação. Esta baixa velocidade de coqueificação induzirá a um menor tempo de permanência, mantido o programa de desenformamento, e, portanto, produzirá um coque, relativamente, de baixa reatividade.

A densidade de carga também tem influência na reatividade do coque e na operação da coqueria, porque um aumento na densidade da carga diminui a velocidade de coqueificação e, conseqüentemente, reduz o tempo de permanência e a temperatura de coqueificação. Portanto, o aumento da densidade aumenta a reatividade, mantido o programa de desenformamento.

A densidade de carga é fundamentalmente influenciada pela granulometria e umidade da mistura e pela compactação da carga. A pulverização do carvão aumenta a percentagem de espaços vazios, portanto, menor densidade ocorre

com partículas de dimensões menores e desiguais. Os dados industriais mostram claramente que aumentado o teor de umidade do carvão (granulometria: 81 a 84% < 3,36 mm) a densidade da carga diminui e que quanto mais fino o carvão menor será a influência da umidade. Este efeito é atribuído às partículas finas que por influencia da umidade se aderem às superfícies das partículas maiores, ocasionando vazios e impedindo o deslizamento destas partículas entre si, o que resulta em menor densidade.

2.8.3 Fatores cinéticos

A interpretação dos dados de taxa de reação carbono-CO₂ é complicada pelo fato de que uma parte predominante da interface reagente pode estar no interior dos poros do coque. As etapas envolvendo a reação carbono-CO₂ são mostradas a seguir:

1. Transporte de CO₂ para a superfície exterior do coque;
2. Difusão do CO₂ para o interior dos poros do coque;
3. Adsorção química do CO₂ na superfície dos poros bem como na superfície externa;
4. Reação de superfície;
5. Desadsorção química do CO₂, o produto da reação;
6. Difusão do CO no interior dos poros do coque;
7. Transporte do CO da superfície para a fase gasosa.

As etapas 3, 4 e 5 se referem aos aspectos químicos da reação enquanto que as etapas 1, 2, 6 e 7 são etapas de transporte físico. As etapas 1 e 7 são etapas que correspondem a transporte de massa externo ou difusão através de um “filme” gasoso e as etapas 2 e 6 correspondem a transporte de massa ou difusão interna nos poros(29).

Quando a reação é controlada pela cinética química, a taxa de reação por unidade de massa por unidade de tempo é independente do tamanho de partícula. Na medida em que a difusão nos poros torna-se importante no controle da reação, o tamanho de partícula passa a ter influência na taxa de reação. Portanto, quanto maior o tamanho de partícula mais as taxas se desviam dos valores intrínsecos, para as mesmas condições de reação(29).

2.8.4 Propriedades físicas e químicas do coque

É um fato aceito que a presença de impurezas do coque afetam a cinética da reação de gaseificação, e que o carbono puro oxida a uma taxa mais baixa. As impurezas agem como catalisadoras da reação.

Consideram-se como impurezas as substâncias inorgânicas do coque. As principais substâncias inorgânicas que são reconhecidas como catalisadoras da reação de gaseificação do coque são os metais: sódio, potássio, ferro, cálcio e magnésio. O teor destes metais no coque é determinado pela concentração de óxidos destes metais na cinza do coque.

Os álcalis do carvão não se volatilizam durante a coqueificação e passam para o coque, que é uma das principais fontes de álcalis nos altos-fornos. Os álcalis e seus compostos (K, KCN, K_2SiO_3 , K_2CO_3 , Na e Na_2O) são vaporizados na parte inferior da zona de elaboração e se condensam em regiões superiores do forno, originando perturbações operacionais como desgaste de refratários, redução do tamanho e aumento do consumo de coque (por acelerar a reação de gaseificação e favorecer a sua fragilização), formação de cascão etc. Assim, é importante o controle de álcalis ($Na_2O + K_2O$) do coque como ferramenta auxiliar no controle do input de álcalis no alto-forno, sendo considerados adequados valores inferiores a 0,20% (algumas siderúrgicas controlam o K_2O em valores inferiores a 0,18%)(24).

Os poros, segundo se supõe, são resultantes de vazios causados pela evolução dos gases, de vazios remanescentes nas inclusões orgânicas (macerais inertes). A correspondência da porosidade obtida através da análise do coque no microscópio apresenta melhor correspondência com o "rank" do carvão do que com a porosidade calculada. Os carvões baixo voláteis apresentam porosidade (estrutural) mais baixa do que os carvões alto voláteis. O coque com paredes

mais espessas, baixa porosidade, e poros pequenos tende a ter baixa reatividade devido à resistência à penetração do CO₂ no interior do coque. Este tipo de estrutura reduz a área superficial do coque, e dificulta a difusão nos poros, limitando a reatividade(29).

Shapiro, N. et Alli(32) afirmaram que a reatividade do coque depende da porosidade, que depende da qualidade do carvão que originou o coque. Carvões de baixa qualidade (baixo voláteis) produzem coques de porosidade alta e, conseqüentemente, de reatividade alta.

2.9 PARÂMETROS DE QUALIDADE RELACIONADOS COM CSR

2.9.1 Influência da microestrutura do coque no CSR

A degradação de natureza termo-química é dependente de fatores diversos, dentre os quais podem ser citados aqueles relacionados às características estruturais do coque (tamanho de poros, espessura das paredes celulares, texturas óticas, entre outros), que a ele são conferidos pelo carvão de origem, preparação da carga e/ou processo de coqueificação. Assim, a análise microscópica do coque vem merecendo atenção especial, não só pelo fato de que certas propriedades como, por exemplo, a sua reatividade ao CO₂, é influenciada pelas suas características estruturais, mas também por ser a mesma uma ferramenta importante no estudo do processo de coqueificação e avaliação da qualidade do coque(20).

A matriz de coque é formada por carbonos que podem ser classificados em(20):

- Anisotrópicos, constituídos por pequenas unidades estruturais, similares aos “cristais” no metal, e que sob luz polarizada apresentam a característica de variar as suas aparências em função das suas orientações em relação ao plano de vibração da luz;
- Isotrópicos, que não variam sua aparência. A textura isotrópica pode ser dividida, em isotrópica fundida (oriundas de carvões “soft” de baixa fluidez) e isotrópica não-fundida (oriunda de carvões “soft” sem fluidez).

As inclusões orgânicas, formadas pelos constituintes do carvão que não se tornam fluidos durante o aquecimento, podem ser classificadas em:

- Inertes, são aquelas que durante a coqueificação não se alteram significativamente em termos de formato;

Semi-inertes, são as que apesar de apresentarem alterações em termos de formato, não perdem completamente a identidade pela assimilação na matriz de coque.

As inclusões inorgânicas permanecem praticamente inertes durante o processo de coqueificação e são bastante similares na aparência aos materiais inorgânicos do carvão; as mais comumente encontradas no coque são minerais argilosos, pirita, carbonatos e quartzo(20).

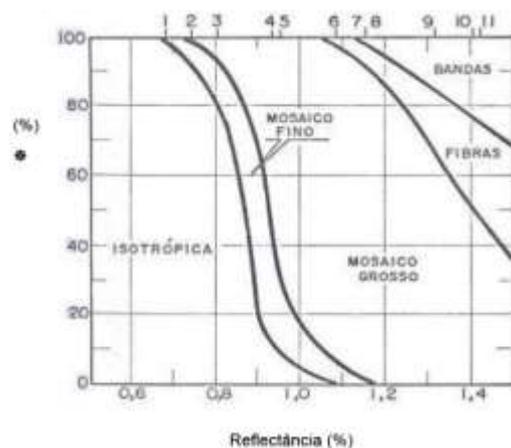
A morfologia global dos “cristais” (tamanho e orientação, entre outros) define o que se chama de textura ótica do carbono do coque, considerada por muitos, a mais importante característica estrutural.

A textura ótica do coque pode ser influenciada por:

- Fatores inerentes ao tipo de carvão de origem, ou seja, “rank” e composição maceral;
- Fatores relacionados às condições de coqueificação tais como, a velocidade de aquecimento, pressão;
- Outros fatores diversos, tais como a oxidação do carvão, a hidrogenação.

Dos fatores citados, o “rank” do carvão é o mais importante e o seu relacionamento com a textura ótica do coque apresenta o formato típico mostrado na Figura 2.12. À medida que o “rank” aumenta, os domínios de anisotropia tornam-se mais extensos e o tamanho das texturas anisotrópicas

umenta (atingindo a ordem de alguns micra), conforme observado na Figura 2.12.



*Livre de inertes (inerte, inerte anisotrópico e matéria mineral)

Figura 2. 12 - Influência do "rank" do carvão sobre a composição de microtexturas de coque

O "rank" da Figura 2.12 está expresso em refletância máxima média (em % de luz refletida). A refletância máxima média era usada na década de 70 e início dos anos 80 para indicar o "rank" do carvão, sendo depois substituída pela refletância media valor medido atualmente pela TKCSA.

A textura ótica do coque é comandada pelo "rank" do carvão, fluidez do carvão e taxa de aquecimento. Assim, considerando uma taxa de aquecimento das amostras constante, testa-se carvões de diferentes "ranks" e diferentes níveis de fluidez e produzindo suas amostras de coque/semicoque. Após as análises de textura de cada amostra, cujos resultados são expressos em % em volume, plotam-se os resultados de cada carvão e traçam-se as curvas referentes aos limites de cada uma das texturas distintas no coque. A terminologia para as diferentes texturas do coque provenientes de macerais reativos e inertes do carvão original é mostrada nas Tabelas 2.10 e 2.11.

Tabela 2. 10 - Terminologia para as diferentes texturas óticas do coque provenientes de macerais reativos(31) do carvão

NATUREZA DA TEXTURA		DEFINIÇÃO E/OU CRITÉRIO PARA CLASSIFICAÇÃO
TEXTURA ÓTICAS PROVENIENTE DE MACERAIS REATIVOS	Isotrópica	Oriunda de vitrinitas de refletância entre 0,7 e 0,8%, que passam por estágio plástico durante a coqueificação e formam uma rede de matéria porosa, em que não se pode identificar anisotropia ótica em microscópio de luz polarizada.
	Mosaico Fino	Oriunda de vitrinitas de refletância de 0,8 a 1,0%, constituídas por unidades esféricas anisotrópicas, com tamanho inferior a 1,5 μ m. Os pequenos domínios não têm orientação definida e seus planos de empilhamento variam de uma unidade para outra.
	Mosaico médio	Oriunda de vitrinitas de refletância de 1,0 a 1,2%, correspondendo a domínios anisotrópicos constituídos por unidades de tamanho entre 1,5 e 5 μ m.
	Mosaico grosso	Oriunda de vitrinitas de refletância de 1,2 a 1,4%, correspondendo a domínios anisotrópicos formados por unidades isocromáticas de tamanho entre 5 e 10 μ m.
	Fibrosa	Oriunda de vitrinitas de refletância de 1,4 a 1,7%, constituída por domínios de forma alongada e extremidades afiladas (comprimento > 10 μ m e largura < 10 μ m).
	Foliforme	Oriunda de vitrinitas de refletância de 1,4 a 1,7%, com domínios de forte anisotropia muito extensos (comprimento > 10 μ m e largura > 10 μ m), a reflexão da luz incidente varia de maneira similar ao escoamento de um fluido quando a platina é girada entre nicóis cruzados.

Tabela 2. 11 - Texturas óticas de coque oriundas de inclusões orgânicas e inorgânicas(31)

TEXTURA ÓTICA PROVENIENTE DE MACERAIS INERTES	Inerte Anisotrópica	Domínio oriundo de fusinita, semifusinita ou micrinita, apresentando forte anisotropia.
	Fusita	Domínios oriundos de fusinita ou semifusinita, apresentando ligeira anisotropia.
	Fragmentar	Domínio oriundo de esclerotinita, micrinita e de fragmentos de outros inertes, apresentando ligeira ou nenhuma anisotropia.
	Isotrópica e Anisotrópica	Domínio isotrópico ou parcialmente anisotrópico, proveniente de vitrinitas anômalas (pseudo-vitrinitas e vitrinitas envelhecidas), que podem apresentar algum poder de aglutinação.
	Carbono pirolítico	Oriunda do craqueamento dos gases formados durante a decomposição primária, devido ao curso natural dos gases no interior do forno de coqueria.

Inclusão inorgânica	Domínio de origem mineral com pirita, carbonatos, argilas, quartzo, entre outros. Após a coqueificação alguns destes minerais transformados podem ainda ser reconhecidos na matriz do coque.
---------------------	--

Em termos de influência de “rank”, coques oriundos de carvões de baixo poder refletor ($< 0,80\%$) são quase totalmente isotrópicos. A partir de carvões com $0,80\%$ de refletância, a anisotropia do coque passa a se manifestar e na faixa de $0,85\%$ a $0,90\%$ de refletância (R0) ela é quase total. À medida que o “rank” aumenta, os domínios de anisotropia tornam-se mais extensos e o tamanho das texturas anisotrópicas aumenta, atingindo a ordem de alguns micra, tais possibilidades estão esquematizadas na Figura 2.13.

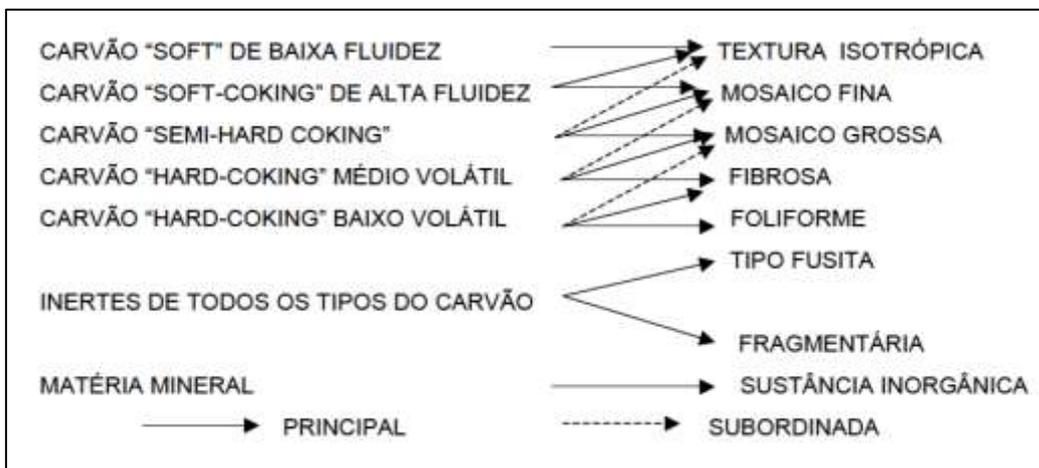


Figura 2. 13 - Relacionamento da textura ótica do coque com o “rank” do carvão de origem

O relacionamento da reatividade com a textura ótica do coque apresenta pontos ainda controversos e indefinidos. A tese mais aceita é de que a reatividade do coque é influenciada pela sua textura ótica e, em geral, as texturas anisotrópicas são menos reativas que as isotrópicas(20).

Usando microscopia a luz refletida com uma placa de compensação, geram-se cores na imagem refletida de uma superfície de coque ou outro tipo de carbono polido. A cor é dependente, sobretudo da orientação cristalográfica em relação ao plano da luz polarizada. A variação em cor, formato e tamanho das áreas isocromáticas, constitui a textura ótica. As Figuras 2.14 a 2.20 mostram os diferentes tipos de texturas óticas do carvão, obtidas através de fotomicrografias, com aumento de 400 vezes.

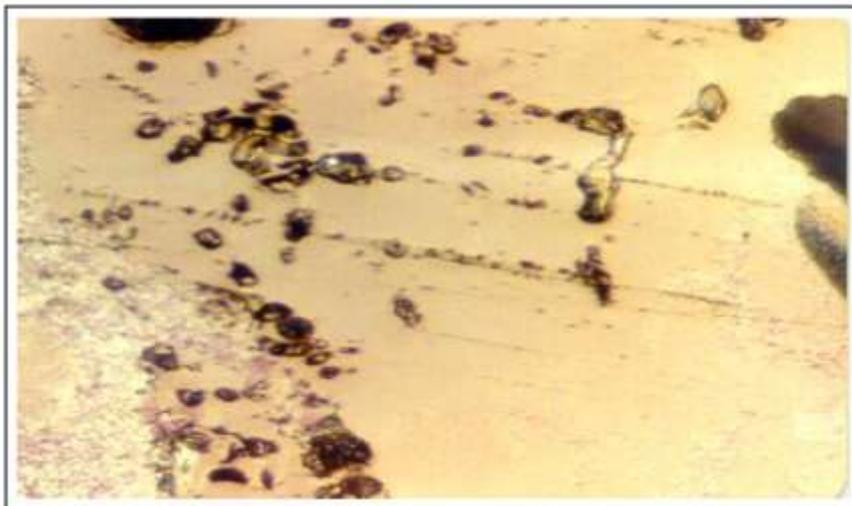


Figura 2. 14 - Textura isotrópica do carvão

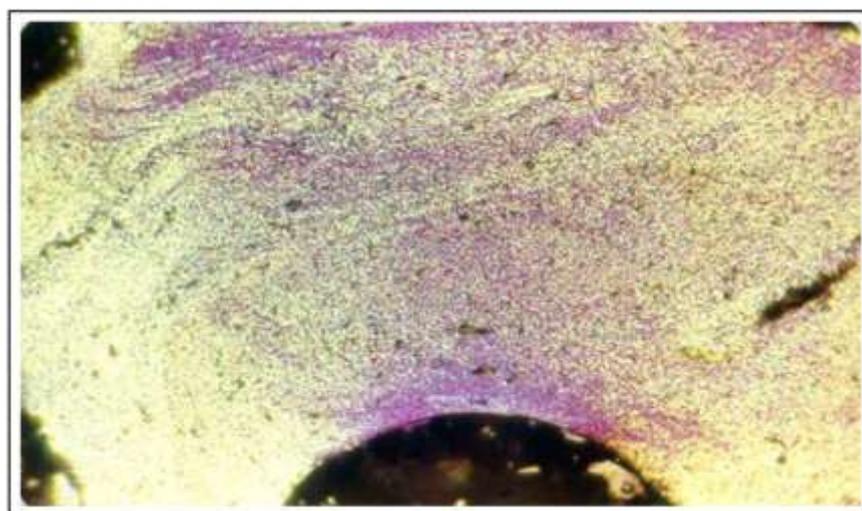


Figura 2. 15 - Textura mosaico fino do carvão

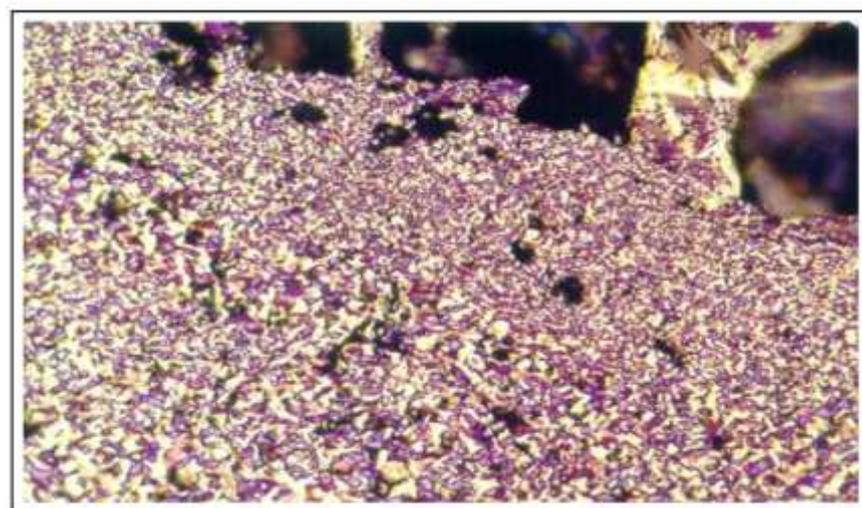


Figura 2. 16 - Textura mosaico grosso do carvão

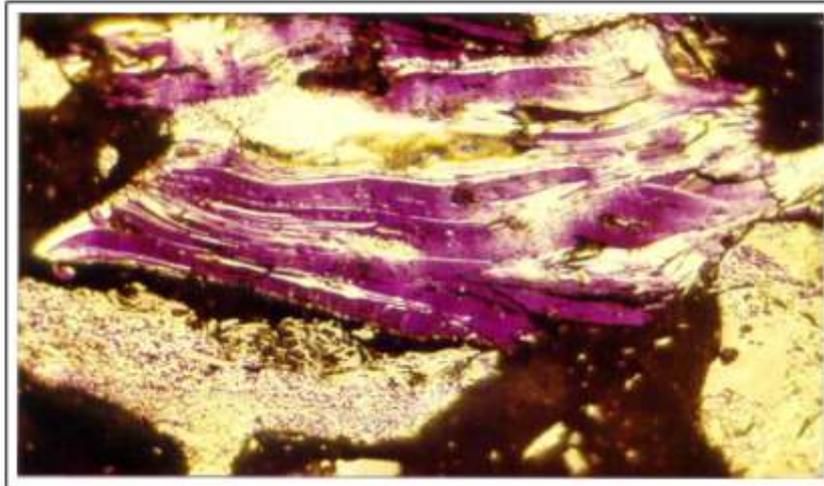


Figura 2. 17 - Textura fibrosa do carvão

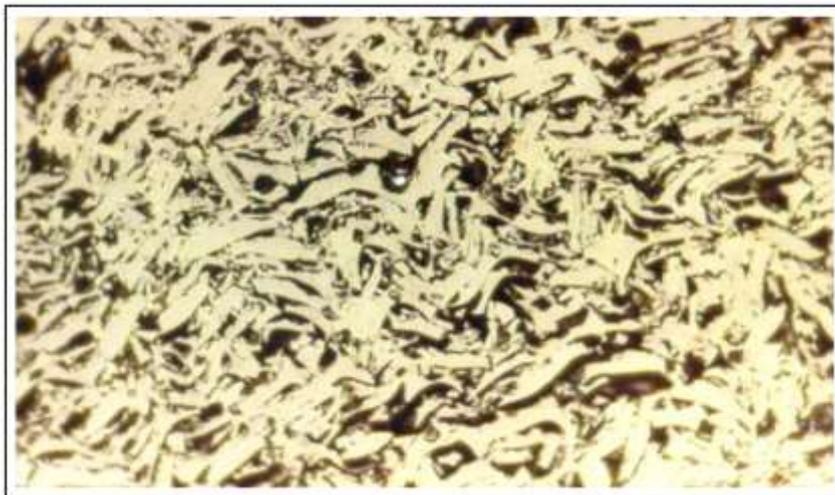


Figura 2. 18 - Textura inerte, fusita do carvão

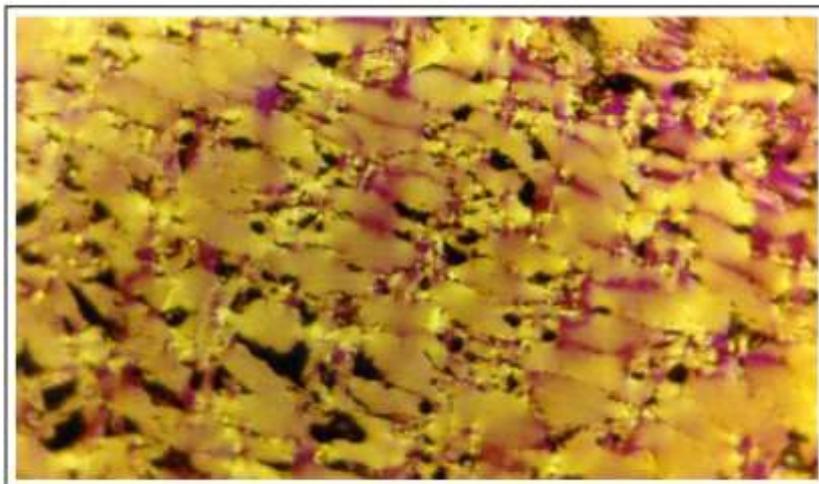


Figura 2. 19 - Textura inerte, anisotrópica do carvão

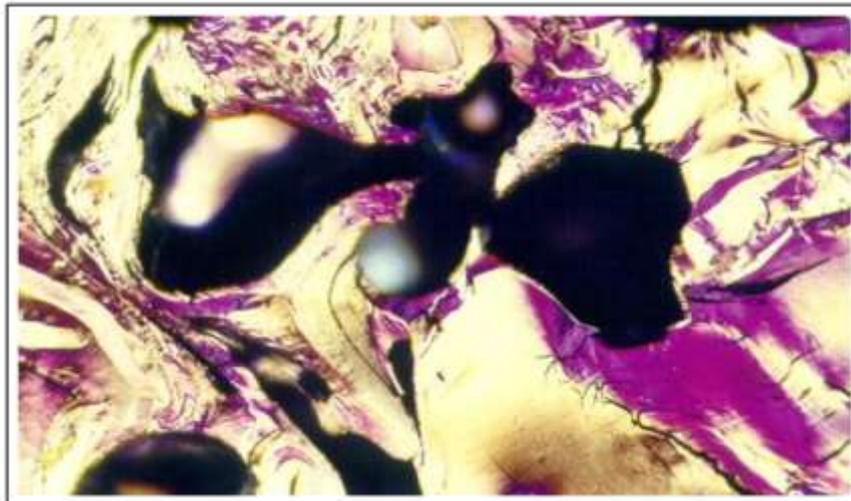


Figura 2. 20 - Textura foliforme ou banda do carvão

Durante o processo de coqueificação, especialmente na fase intermediária de 300 a 500°C, a fluidez do carvão ou da mistura é fator que determina a qualidade do coque. É desejável que os carvões que compõem a mistura apresentem o início, o final e o ponto de máxima fluidez coincidentes ou próximos. Normalmente nas misturas que tem um grande número de carvões participantes (15 a 20 carvões) há divergência nesses pontos.

Após a fase plástica, ocorre a recristalização, cujo nível determina a qualidade do coque. Se a recristalização é fraca, acentua-se a presença da estrutura isotrópica que prejudica o índice de resistência após reatividade(28).

2.9.2 Efeito do tempo de super coqueificação

O aumento de uma hora no tempo de super coqueificação – TSC melhora o CSR em 1,0%. O aumento da super coqueificação reduz a porosidade do coque, e sua estrutura torna-se mais compacta, aumentando também o CSR(28).

O tempo de super coqueificação não é causador de engaiolamentos, podendo até contribuir para desenformamentos mais fáceis por garantir a contração completa da carga. O TSC é limitado pelo balanço de depósito e queima de carbono nas paredes, se for muito elevado, pode ser eliminado o carbono das paredes, havendo vazamentos. O TSC também é limitado pelo índice

operacional da bateria, que é a relação, em percentual, entre o número de fornos produzidos por dia e o número total de fornos da bateria. Quanto maior o índice operacional menor o TSC.

$$IO = \frac{NE}{NT} \cdot 100$$

Onde:

IO = Índice de operação da bateria [%];

NE = Número de enforamentos por dia;

NT = Número total de fornos da bateria.

2.9.3 Efeito da posição do coque no forno

O carvão mineral é uma substância heterogênea, cujos componentes petrográficos e/ou faixas granulométricas apresentam diferenças significativas em propriedades físicas, químicas e aglutinantes. As misturas utilizadas nas coquearias são compostas por carvões de diferentes graus de carbonização. Assim, desde que se parta de componentes individuais heterogêneos, é de se esperar que, mesmo se todas as condições exigidas pelo processo de coqueificação, em forno horizontal enforado por gravidade, sejam satisfeitas, um coque com uma certa heterogeneidade será obtido(34 e 35). A Figura 2.21 procura sintetizar os fatores responsáveis pela heterogeneidade inerente ao coque ou por variações do grau de heterogeneidade.

Tabela 2. 12 - Resultados dos ensaios de reatividade do coque e resistência do coque após a reação de coque de rampa(34)

	Material	CRI	CSR
Coque do "LC"	Região da parede	26	60,2
	Região intermediária	28,8	53,5
	Região central	28,9	51
Coque do "CF"	Região da parede	23,8	67
	Região intermediária	29,9	58,6
	Região central	31,9	50,9
Coque do "LM"	Região da parede	23,8	66
	Região intermediária	26,6	60,4
	Região central	29,3	56,5
Desvio padrão		2,8	5,9

Onde: "LC" é o lado coque; "CF" é o centro do forno; e "LM" é o lado máquina desenformadora.

No sentido da parede para o centro do forno - (CF), os valores de reatividade (CRI) tendem a crescer e, conseqüentemente, os de resistência após a reatividade (CSR) tendem a decrescer. Este comportamento é resultante tanto do aumento de porosidade quanto da diminuição da temperatura de coqueificação, da parede para o centro do forno. Como se pode observar nas Figuras 2.22 e 2.23.

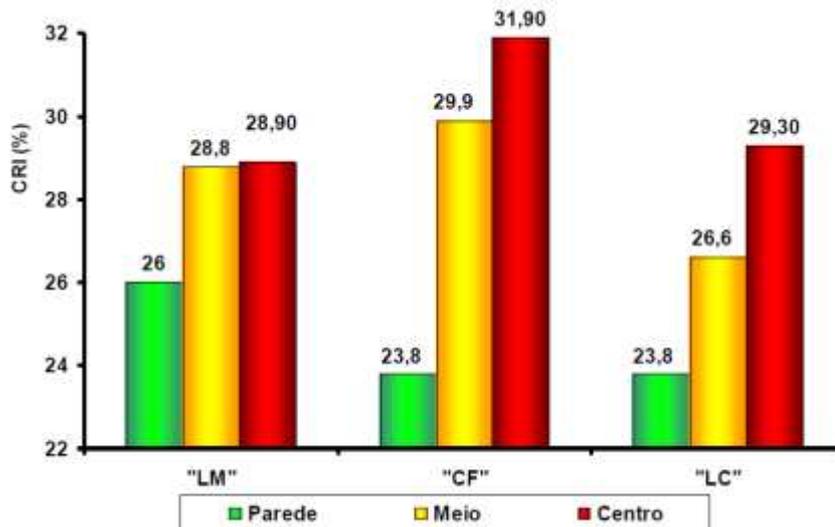


Figura 2. 22 - Diferença de CRI em função da posição do coque no forno industrial

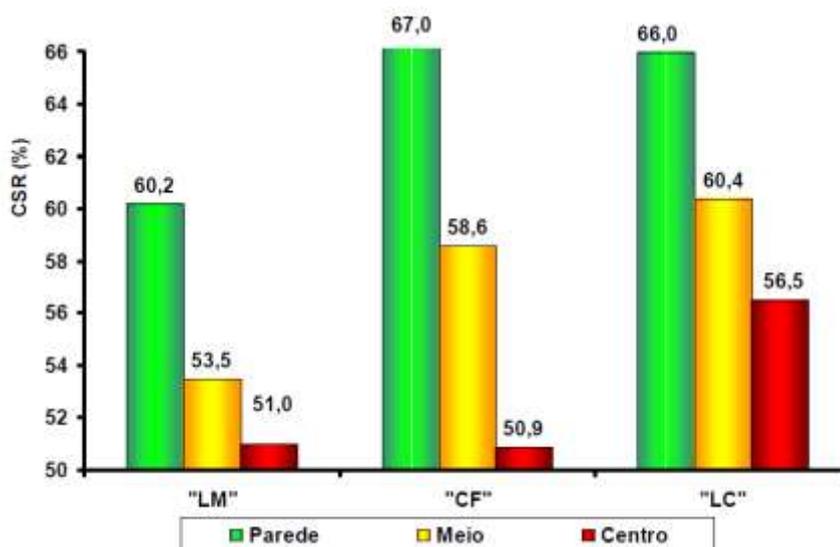


Figura 2. 23 - Diferença de CSR em função da posição do coque no forno industrial

Nas regiões de maiores temperaturas, as maiores velocidades de coqueificação causam tempos de supercoqueificação mais prolongados, que resultam no acréscimo do CSR e redução do CRI do coque aí localizado.

Como a temperatura ao longo do comprimento dos fornos da coqueria não é constante, a variação da qualidade do coque produzido torna-se inerente ao processo de coqueificação. Sob esse aspecto, torna-se previsível um avanço na tecnologia do processo que venha a solucionar essa deficiência.

O TSC contribui significativamente na melhoria do CSR, ou seja, na redução da diferença entre a qualidade do coque da parede e do centro, há benefícios para o coque produzido em temperatura baixa.

2.9.4 Efeito da britagem dos carvões

O CSR, o IRSID e a produtividade da coqueria são dependentes de parâmetros ligados à natureza da mistura de carvões, basicamente o seu “rank” e suas propriedades aglutinantes, e dos fatores de fabricação relacionados com o processo de coqueificação forno horizontal carregado por gravidade. Dentre esses fatores, a granulometria da mistura de carvões é um dos mais importantes, com sua influência posta em evidência na prática industrial, em que é fácil reconhecer que a britagem de um carvão a uma granulometria mais adequada e uma maior consistência da granulometria concorrem de maneira significativa sobre o CSR, IRSID e homogeneidade do coque com ganhos de rendimento de coque de alto-forno e redução do coke rate (quantidade de coque para produzir uma tonelada de ferro gusa)(38).

O efeito da britagem e misturamento mecânico do carvão no CSR, cujo objetivo inicial é aumentar a homogeneidade da carga dos fornos de coque e tem por consequência a obtenção de um coque menos heterogêneo e de estrutura mais contínua, pode ser assim explicado:

- Em geral, a granulometria mais grossa da mistura aumenta a densidade da carga na coqueria, Figura 2.24, e em consequência aumenta o CSR;
- Carvões com maiores níveis de inertes devem ser britados mais finos, para melhorar o CSR;
- Pulverização excessiva pode prejudicar as propriedades plásticas e aglutinantes dos carvões;
- Misturas de fluidez elevada, acima de 3,0 (logddpm), não necessitam de britagem excessiva;
- Quanto mais fina a mistura, em geral, melhor o valor obtido do IRSID.

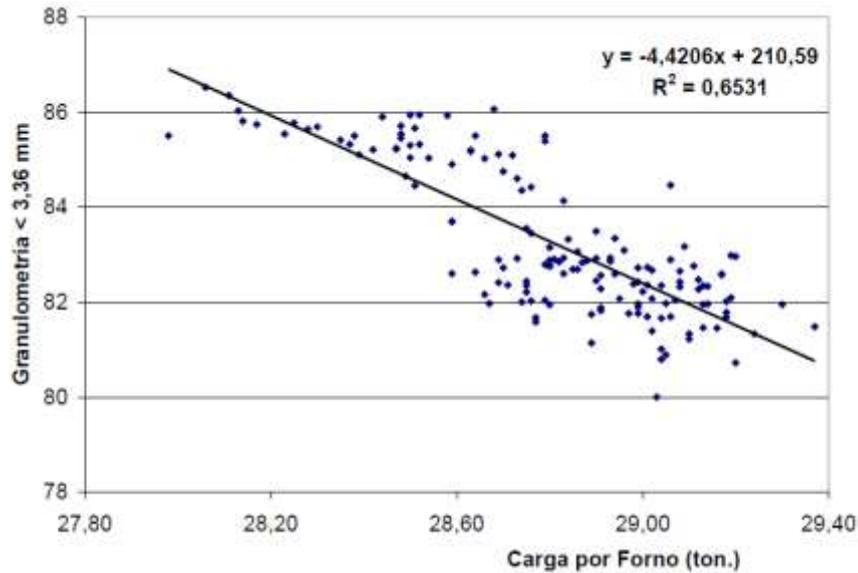


Figura 2. 24 - Influência da granulometria da mistura na densidade de carga

A avaliação da natureza dos constituintes macroscópicos e microscópicos do carvão é importante para compreender as razões da influência da granulometria nas características do coque. O carvão consiste de camadas estratificadas cujos componentes petrográficos apresentam diferenças importantes em propriedades físicas, químicas e aglutinantes.

O carvão apresenta diferenças marcantes de dureza entre os seus constituintes macroscópicos, visto que o fusênio apresenta resistência mecânica muito baixa, o vitrênio apresenta grau de resistência mais alto do que o fusênio, o durênio é muito duro e perfeitamente compacto e o clarênio tem resistência intermediária entre o vitrênio e o durênio.

Além disso, os componentes minerais do carvão são, em geral, muito duros, e de comportamento distinto durante o processo de coqueificação entre esses constituintes macroscópicos, já que frações de vitrênio e clarênio ricas em vitrinita possuem boas propriedades aglutinantes, o durênio apresenta propriedades aglutinantes inferiores às do vitrênio e clarênio e o fusênio não tem, virtualmente, nenhuma propriedade aglutinante.

Como consequência das diferenças de resistência entre os constituintes, os carvões apresentam, geralmente, tendência de concentração dos constituintes mais duros, e de propriedades aglutinantes mais baixas, nas frações

granulométricas mais grossas e essas frações podem apresentar diferenças marcantes em propriedades aglutinantes em relação às mais finas.

O carvão é um material heterogêneo, pois suas partículas apresentam valores distintos para uma determinada característica, por exemplo, o seu teor de cinza ou de constituintes inertes. Assim a britagem do carvão é muito importante, pois a britagem poderá torná-lo menos heterogêneo, embora ainda apresentando valores distintos para as características consideradas, estarão distribuídas com maior regularidades através de toda a massa da carga de um forno(36).

2.10 MODELOS DE PREVISÃO DA QUALIDADE DO COQUE

Com a evolução nos campos de caracterização das propriedades físicas, químicas, petrográficas e aglutinantes de carvão e melhor conhecimento da qualidade do coque, foi possível o desenvolvimento de estudos de previsão de parâmetros de caracterização física e físico-química de coque, principalmente para o IRSID e para o CSR. Como resultado desses estudos de previsão de qualidade do coque foram desenvolvidos modelos de otimização de misturas de carvões, usados tanto na seleção de carvões quanto na formulação de misturas cada vez mais complexas, dando um enfoque mais científico a essas tarefas(37).

Podem-se utilizar modelos de previsão que consideram o CSR ou CRI a serem obtidos, como a média ponderada do CSR ou CRI característicos dos carvões componentes da mistura, conforme sua participação percentual. Nesses modelos deve-se acrescentar fatores de correção das condições de escala piloto para o coque industrial e introduzidos dados de plasticidade de carvões, misturas, e parâmetros de controle operacional das coquearias, tais como a fluidez máxima, a dilatação máxima, o tempo de super coqueificação e a temperatura média da bateria, conforme exemplificado na equação 2.4(28).

$$\text{CSR (ou CRI)} = f \left\{ \sum \text{CSR (ou } \sum \text{CRI)}, \log \text{ ddpm, DM, T, TSC} \right\} + \alpha \quad (2.4)$$

Onde:

CSR ou CRI = índice previstos para o coque industrial

SCSR ou SCRI = média ponderada do CRI ou CSR de cada carvão da mistura, obtido com o coque produzido em escala piloto;

logddpm = logaritmo da média ponderada da fluidez dos carvões;

DM = média ponderada da dilatação máxima dos carvões.

TSC = tempo de super coqueificação;

T = temperatura média da bateria;

α = constante.

Outras propriedades, tais como: refletância, o nível de inertes da mistura, a composição microestrutural do coque e a composição química da cinza também exercem influências no CSR e CRI, podendo-se desenvolver modelos baseados nesses parâmetros. Outro modelo de previsão do CSR poderia ser elaborado a partir do conhecimento dos valores de porosidade do coque.

2.10.1 Métodos petrográficos de previsão da qualidade do coque

Diversos métodos foram desenvolvidos na Rússia, EUA, Europa e Japão para previsão de índices de resistência mecânica baseando-se nos resultados de: análise petrográfica, análises estatísticas de dados industriais e/ou coqueificação em escala piloto. Os métodos petrográficos de previsão da resistência do coque podem ser classificados em duas categorias. Na primeira categoria classificam-se aqueles baseados nos diferentes comportamentos térmicos dos macerais no curso da carbonização. Os mais conhecidos são(14):

- Método do Índice de Inertes.
- Método Australiano.
- Método Polonês.

Na segunda categoria classificam-se aqueles baseados no estado plástico do carvão. Entre eles podem-se destacar:

- Método Miyazu.
- Método Bergbau-Forschung.

O método de previsão de maior sucesso foi o método do índice de inertes, sugerido por Ammosov e Eremim, posteriormente, desenvolvido e aplicado por Schapiro, Gray e Eusner(33), para carvões de determinadas regiões dos Estados Unidos obtendo bons resultados na previsão da estabilidade do coque. Entretanto quando este método foi aplicado para carvões de outras regiões os resultados não foram satisfatórios. Diversos estudos foram realizados, por outros pesquisadores, com o objetivo de detectar as causas da não aplicabilidade do método para aqueles carvões. Foi constatado que os carvões daquela região continham certa porcentagem de vitrinita alterada (pseudo-vitrinita) que quando submetidas a coqueificação eram pobremente reativas, e que nos cálculos eram consideradas reativas. As curvas de previsão de estabilidade, traçadas por Schapiro foram aperfeiçoadas e atualmente são utilizadas com pequenas variações em algumas coquearias dos Estados Unidos e do Japão (Nippon Steel Corporation).

Para previsão da estabilidade do carvão ou mistura são determinados dois índices. O primeiro denominado "Composition Balance Index" (CBI) é obtido pela relação entre o total de inertes contido no carvão e a quantidade ótima de inertes que este carvão deveria conter. O segundo índice, denominado "Strength Index" dos diversos tipos de vitrinita (V2 a V20). De posse dos valores de CBI e SI do carvão ou mistura obtém-se em gráfico a previsão da estabilidade do coque, isto é, obtém-se os índices de resistência mecânica do coque, após a coqueificação do carvão ou mistura sob determinadas condições.

3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

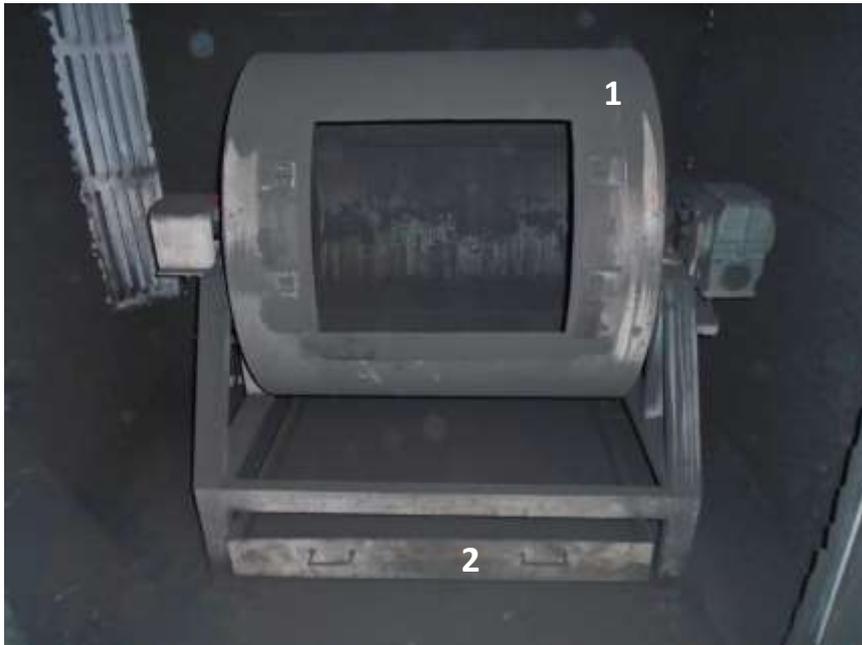
3.1.1 Equipamento para ensaio de IRSID/Micum

A TKCSA possui dois tambores para realização de análises de resistência mecânica à frio do coque, sendo um IRSID/MICUM convencional e outro ½ IRSID/MICUM duplo. O IRSID/MICUM convencional foi construído com chapa de aço de 9,52mm de espessura, diâmetro interno de 1000mm, largura de 1000mm cilíndrico, equipado com 4 aletas de 50mm de altura e 10mm de espessura, como mostrado na Figura 3.1. O tambor é acionado por conjunto moto-redutor de velocidade com inversor de frequência regulável, de forma a se obter 25 rpm e dispõe de um contador de giros, que desliga o equipamento ao serem concluídos os 500 rotações, durante 20 minutos. O mesmo encontra-se instalado dentro de uma caixa de isolamento acústico para minimizar o excesso de ruído durante o seu funcionamento. Este equipamento foi utilizado para desenvolver e calibrar o ½ IRSID/MICUM e atualmente não está em operação.

O ½ IRSID/MICUM foi construído com chapa de aço de 9,52mm de espessura, diâmetro interno de 500mm, largura de 1000mm cilíndrico, cada tambor, equipados com 4 aletas de 50mm de altura e 10mm de espessura, como mostrado na Figura 3.2. O tambor é acionado por conjunto moto-redutor de velocidade com inversor de frequência regulável, de forma a se obter 25 rpm e dispõe de um contador de giros, que desliga o equipamento ao serem concluídos os 500 rotações, durante 20 minutos.

O tambor de ½ IRSID duplo tem instalado ao seu redor uma borracha espessa com o objetivo de abafar o excesso de ruído durante o seu funcionamento. Além disso, o tambor tem instalado uma talha elétrica para o carregamento das amostras em seu interior, assim como tem acoplado um conjunto de peneiras vibratórias, onde a classificação granulométrica das frações de coque geradas após as 500 revoluções é realizada em sequência ao descarregamento das mesmas, com o objetivo de minimizar o esforço físico dos operadores e também melhorar a ergonomia da atividade. O mesmo foi desenvolvido internamente na

TKCSA. As peneiras utilizadas na determinação do IRSID são de malhas redondas, com aberturas de 10, 20 e 40mm.



- 1 – Tambor de IRSID / MICUM
- 2 – Bandeja coletora de amostras

Figura 3. 1 - Tambor para ensaios de IRSID/MICUM



- 1 – Tambor de 1/2 IRSID / MICUM
- 2 – Peneira vibratória

Figura 3. 2 - Tambor para ensaios de 1/2 IRSID/MICUM

3.1.2 Equipamentos para os ensaios de CRI e CSR

A TKCSA possui um forno elétrico, utilizado para ensaio de CRI, foi adquirido em 2011 da Analógica Instrumentação e Controle Ltda.

Trata-se de um forno com aquecimento resistivo por elementos de carbeto de silício, dividido em três zonas de aquecimento com controle de temperatura independente para cada zona, dotado de carcaça metálica dupla bipartida (abre verticalmente ao meio), isolamento por fibras fibra cerâmica de baixa densidade, baixa condutividade térmica e alta resistência a agentes químicos; e com faixa de operação entre 25 e 1300°C.

O forno de reação possui quatro termopares do tipo N(NICROBELL) posicionados nos centros das zonas quentes. Estes dispositivos garantem uma temperatura uniforme em todo forno. A Figura 3.3 mostra uma vista frontal do forno de reação.



- 1 – Forno de Reatividade
- 2 – Conexão do termopar da retorta
- 3 – Porta retortas para resfriamento após ensaio de reatividade

Figura 3. 3 - Vista frontal do forno de reação, para CRI

O tubo de reação (retorta), mostrado na Figura 3.4 é um dispositivo mecânico, de aço refratário H253MA. A retorta, em toda a sua extensão, fica colocada na região de temperatura uniforme, de 1100°C do forno. "A tubulação de entrada dos gases CO₂ e N₂ é feita de aço refratário com diâmetro nominal de ½", atravessa toda a extensão do forno (de cima para baixo), inclusive a região de 1100°C, penetrando na retorta pela sua base. Os gases CO₂ e N₂ têm seu fluxo e temperaturas homogeneizadas na passagem pelo forno e pelo cilindro. A vazão de CO₂ é constante e igual a 5 NI/min, sendo controlada por fluxômetro de massa. A retorta é utilizada até se danificar, perfazendo normalmente 100 ensaios.

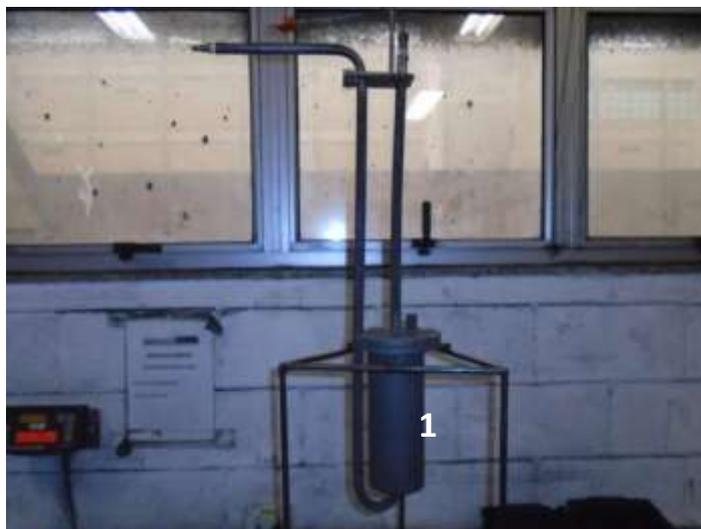


Figura 3. 4 - Detalhes da retorta

O equipamento destinado ao ensaio de CSR consiste de um tambor tipo "1" adquirido pela TKCSA em 2009 da CITIC, cujos detalhes são mostrados na Figura 3.5. O tambor é composto por um tubo de aço 1.020, com 130 mm de diâmetro interno, espessura de 5 mm e 700 mm de comprimento, é acionado por conjunto moto-redutor de velocidade com inversor de frequência regulável, de forma a se obter 20 rpm e dispõe de um contador de giros, que desliga o equipamento ao serem concluídos os 600 giros, durante 30 minutos. Seu funcionamento é avaliado semestralmente, utilizando-se um cronômetro para conferir o número de rotações por minuto, e total.



1 – Tambor tipo “I” para análise de CSR

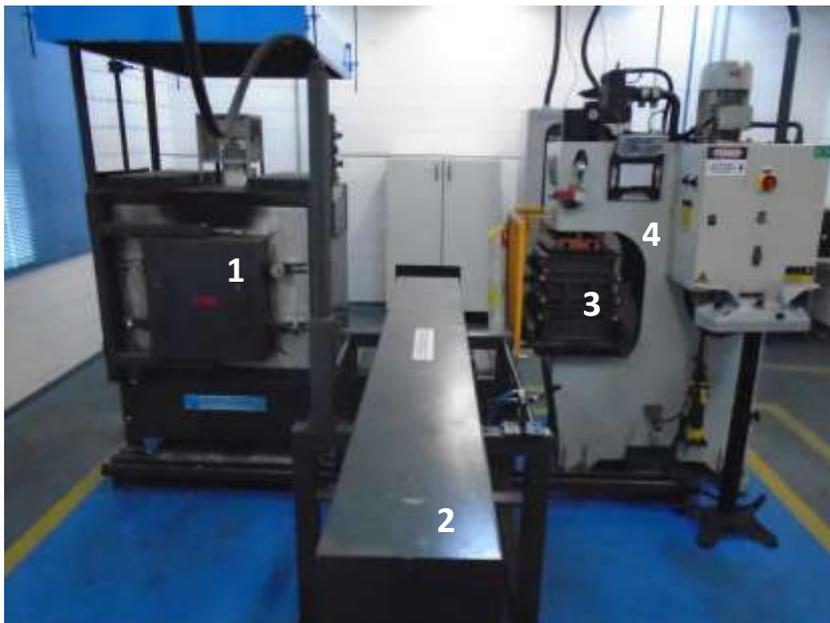
2 – Contador de voltas

Figura 3. 5 - Tambor tipo “I” utilizado para ensaios de CSR

As peneiras de malhas quadradas usadas para o preparo da amostra de coque são de chapas metálicas perfuradas de 19,0 e 22,4 mm. A peneira usada na determinação do CSR é de arame trançado, com malha de 9,5 mm.

3.1.3 Forno piloto de coqueificação

Para avaliação dos carvões individuais e suas misturas, foram realizados experimentos no forno piloto de coqueificação da TKCSA, construído pela Analógica Instrumentação e Controle Ltda. Este forno foi construído sob demanda para a TKCSA com o objetivo de simular as condições operacionais dos fornos existentes nas baterias de heat recovery da planta industrial. Para tal, além do forno propriamente dito, também foram especificados e construídos os equipamentos periféricos que simulassem todo o processo, como por exemplo, a prensa hidráulica, o pushing car, o quenching car e a torre de apagamento, conforme mostra a Figura 3.6.



1 – Forno Piloto

2 – Êmbolo
pneumático

3 – Caixa porta
amostras

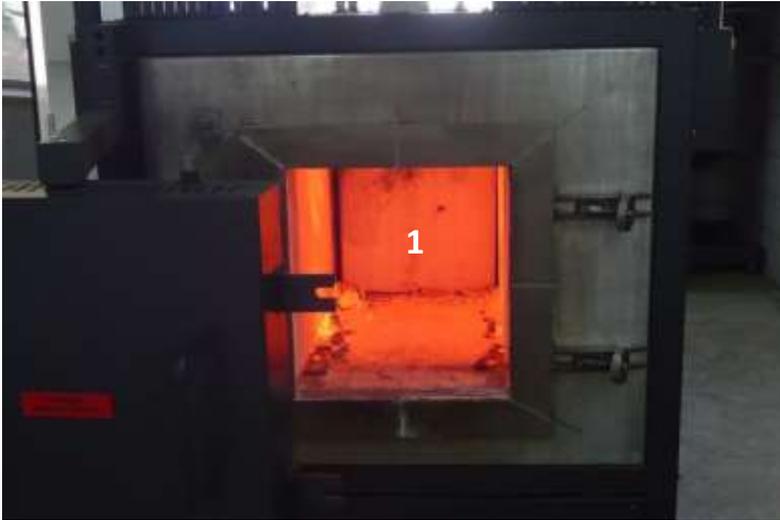
4 – Prensa
hidráulica

Figura 3. 6 - Vista frontal do Forno Piloto

Durante a concepção do projeto do forno piloto e sua execução, uma limitação técnica por parte do fornecedor fez com que não fosse possível instalar as resistências na soleira e no topo do forno devido a, 1) dificuldade de resfriamento da resistência da soleira e do topo e, 2) as possíveis avarias nas resistências do topo devido ao seu contato direto com a chama resultante da combustão do material volátil desprendido da mistura de carvões. Por este motivo, o forno piloto teve suas resistências instaladas nas paredes laterais e é considerado um sistema híbrido de coqueificação, uma vez que, a transferência de calor é feita de forma indireta através das paredes laterais, assim como um forno convencional, e suas paredes são fixas e seu teto é aberto para o meio exterior equalizando a pressão interna com a da atmosfera pelo topo. Desta forma, carvões com altos teores de materiais voláteis podem ser coqueificados no forno piloto devido a não possuir restrições quanto a expansão e queima de voláteis, assim como nos fornos das baterias heat recovery.

As paredes da câmara de coqueificação são fixas e fabricadas de blocos inteiros de carbetto de silício e concreto refratário de alta resistência mecânica. A câmara de coqueificação possui 400mm de largura, 480mm de comprimento e altura de 482mm. O volume útil da câmara é de 0,093m³ e pode receber uma carga de carvão de 40-42 kg, considerando umidade de 10 a 11%. A Figura 3.7 mostra uma vista frontal da câmara de coqueificação. O aquecimento em cada parede

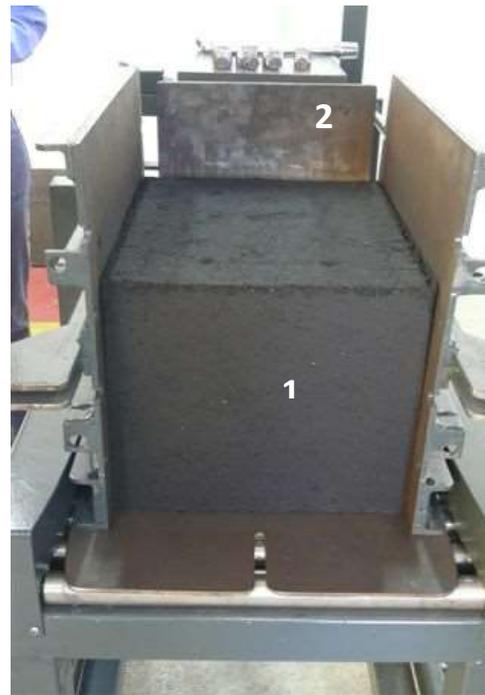
se dá através de resistência de fio metálico embutido no próprio refratário da parede possibilitando operação contínua até 1.200°C.



1 – Vista frontal do Forno Piloto

Figura 3. 7 - Vista frontal da câmara de coqueificação

O forno piloto dispõe de uma prensa hidráulica capaz de aplicar uma pressão de compactação de 122,37kgf/cm², conforme prensagem feita na planta industrial, resultando em uma densidade aparente da mistura de carvão de até 1,05 - 1,20t/m³ e também uma caixa porta amostras. Esta é um recipiente de dimensões fixas utilizado para adicionar o carvão misturado e compactá-lo com forma definida. As dimensões da caixa porta amostras são: 304mm de largura, 384mm de profundidade e 410mm de altura. Para fins de controle de densidade de carga, a largura e a profundidade do bolo de carvão são mantidos fixos, enquanto que a altura do mesmo é reduzida durante a compactação a 300mm, de forma a garantir ao final uma densidade de 1,05 a 1,20t/m³. A Figura 3.8 mostra uma vista frontal da caixa porta amostras com a mistura de carvões prensada.



1 – Caixa porta amostras

2 – Massa de carvão compactada

Figura 3. 8 - Vista frontal da caixa porta amostras com a mistura de carvões prensada

A mistura é introduzida no forno por pela porta frontal existente na estrutura do forno através de um êmbolo pneumático e desenformamento de coque é feito pela outra porta do forno oposta a frontal utilizando-se também o êmbolo pneumático, que desenforma o coque produzido para o carro de extinção (quenching car), conforme Figura 3.9.



Coque antes de desenformar

Coque no carro de extinção

Figura 3. 9 - Vista do coque produzido e do carro de extinção

Os gases gerados no processo de coqueificação são queimados parcialmente na câmara de coqueificação e retirados através de um pequeno duto localizado

no topo do forno sendo posteriormente queimados em sua totalidade no lado externo do mesmo, conforme pode ser visto na Figura 3.10.



1 – Queima de voláteis

2 – Exaustor

Figura 3. 10 - Vista do queimador de gases

A Câmara de aquecimento é composta por teto, soleira e paredes laterais de material refratário de carbeto de silício alta resistência mecânica. O calor necessário para a coqueificação é fornecido por elementos resistivos na forma de barras de carbeto de silício com diâmetro de $\frac{3}{4}$ " posicionados verticalmente nas duas paredes laterais. Os elementos são conectados 4 a 4 em serie, perfazendo um total de 12 elementos. Cada conjunto de 4 elementos é alimentado em 440V e a potencia total instalada é de 25kW.

O controle de temperatura se dá através de 4 termopares, sendo 3 fixos e 1 móvel, dos quais os 3 fixos estão situados um em cada parede lateral e o terceiro no teto do forno e, o móvel, no centro de carga da mistura de carvão compactada, após o seu carregamento no interior do forno. Para melhor conservação do forno, quando fora de operação, sua temperatura é mantida em 1.050°C.

3.2 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do modelo de previsão experimental dos valores de CRI e CSR em escala laboratorial, foram enfiados no forno de coqueificação piloto da TKCSA misturas de carvão idênticas, variando-se apenas suas formas de preparação. As misturas de carvão foram preparadas na unidade industrial da coqueria da TKCSA, assim como no laboratório. Os resultados obtidos para o coque produzido destas misturas foram comparados aos resultados obtidos pelo coque produzido no forno 16C5 da planta industrial, que foi selecionado aleatoriamente para ser utilizado como referência desta dissertação de mestrado. As seguintes atividades foram desenvolvidas:

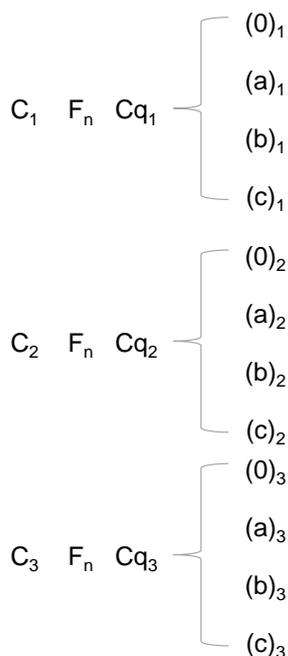
- I. Coleta de amostras de carvões coqueificáveis no pátio de matérias-primas para compor a mistura de carvão no laboratório;
- II. Coleta de amostras de mistura de carvão em cima do carro de enfiamento na coqueria;
- III. Coqueificação da mistura de carvão no forno industrial 16C5 da TKCSA, coleta de amostras de coque industrial e posterior análise das mesmas;
- IV. Coqueificação das misturas de carvão produzidas na forno de coqueificação piloto, coleta de amostras de coque e posterior análise das mesmas;

4. RESULTADOS

4.1 PROCEDIMENTOS TÉCNICOS

O trabalho experimental seguido envolveu a comparação dos resultados de amostras de coque produzidos em um forno 16C5 da bateria da coqueria da TKCSA em dias diferentes e as amostras de coque produzidas no forno piloto a partir de misturas de carvões idênticas, quanto aos percentuais de composição de seus carvões individuais, mas variando a forma de preparação. A preparação das misturas feitas foi da seguinte forma:

- Mistura de carvões produzido na coqueria;
- Mistura de carvões produzida no laboratório, conforme a preparação na coqueria, ou seja, misturando todos os carvões antes e britando-os posteriormente;
- Mistura de carvões produzida no laboratório, conforme preparação do laboratório, ou seja, britando os carvões individualmente e posteriormente, misturando os mesmos;



Onde:

- $C_{1,2,3}$ são representações de uma dada mistura de carvões produzidos na coqueria e coletados em dias diferentes;
- $Cq_{1,2,3}$ são representações dos coques produzidos a partir da mistura de carvões coletadas acima;
- ✓ $(0)_{1,2,3}$ são as representações dos coques produzidos na coqueria em um forno específico para todo o estudo;
- ✓ $(a)_{1,2,3}$ são as representações dos coques produzidos no forno piloto a partir da mistura de carvões produzida na coqueria;
- ✓ $(b)_{1,2,3}$ são as representações dos coques produzidos no forno piloto a partir da mistura de carvões produzida no laboratório, conforme procedimento da coqueria, ou seja, misturando todos os carvões e depois moendo a mistura;
- ✓ $(c)_{1,2,3}$ são as representações dos coques produzidos no forno piloto a partir da mistura de carvões produzida no laboratório, conforme procedimento do laboratório, ou seja, moendo os carvões pertencentes a mistura individualmente e antes de misturá-los;

4.1.1 Amostragem de Carvões individuais

Os carvões individuais que compõem as misturas de carvão que serão utilizadas para a produção de coque na TKCSA podem ser amostrados de 2 maneiras distintas. A primeira e que visa uma melhor representatividade das amostras pode ser feita no amostrador automático (TSU-201) situado na rota de descarregamento do porto, por onde os carvões são recebidos, para o pátio de matérias-primas, conforme pode ser observado na Figura 4.1.



Figura 4. 1 - Amostrador automático (TSU-201) de carvões individuais

A segunda forma, menos representativa, porém importante para a execução do foi a amostragem manual ao redor das pilhas de carvão, após seu conteúdo ter sido descarregado em sua totalidade. Embora a amostragem em pilha não seja normatizada nem reconhecida internacionalmente, existem boas práticas aplicadas que podem aumentar sua representatividade e diminuir sua heterogeneidade, conforme descrito em instrução interna de trabalho IT-3533.

Nas amostragens em pilha, as quantidades de carvões individuais coletados variavam em função do percentual de utilização do mesmo na mistura e o número de repetições de enforamentos planejados no forno piloto. Por este motivo, suas quantidades amostradas variaram de 300Kg a 1.700Kg. De forma a minimizar as variações de amostragens em pilha, foram coletadas para todos os carvões individuais alíquotas ao redor da pilha formada e em posições também variadas de altura, com o objetivo melhorar a representatividade dos mesmos, conforme pode ser observado na Figura 4.2 e 4.3.



1, 2, 3, 4 –
Pontos de
amostragem
ao redor da
pilha de
carvão

Figura 4. 2 - Carvão individual na pilha



Figura 4. 3 - Amostragem de carvão individual na pilha

As alíquotas destes carvões individuais eram colocadas dentro de sacos plásticos devidamente identificados e após o término das amostragens, os sacos plásticos com suas identificações preservadas eram então transportadas para o laboratório através de uma pick-up.

Uma vez no laboratório, os diferentes carvões individuais são homogeneizadas, quarteadas e uma alíquota é retirada para as análises laboratoriais, conforme fluxo abaixo.

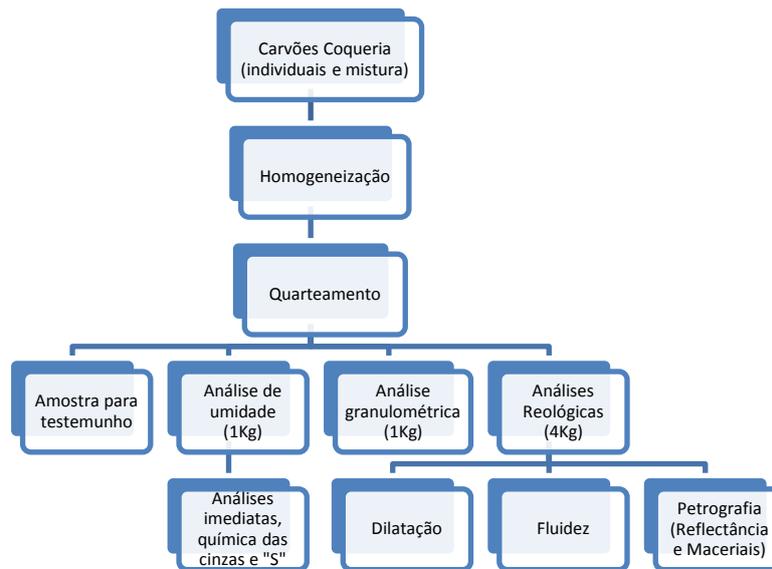


Figura 4. 4 - Fluxo de preparação e análise de carvões individuais e misturas de carvões

4.1.2 Amostragem de mistura de carvões da coqueria

A amostragem das misturas de carvão se deu na coqueira em cima do pushing car no momento exatamente após a prensagem da terceira e última camada e antes do enformamento da mesma. A amostragem foi feita por 2 colaboradores e assistida pelo operador da máquina de enformamento para garantir a segurança da atividade. Entre a preparação de uma camada da mistura e outra, um dos operadores descia na bandeja onde mesma seria compactada e recolhia alíquotas desta mistura para dentro de bombonas devidamente identificadas, conforme mostra a Figura 4.5.



- 1 – Carro de enformamento de mistura de carvão da coqueria
- 2 – Mistura de carvão compactada
- 3 – Coleta de amostra de mistura de carvão na coqueria

Figura 4. 5 - Amostragem de mistura de carvões na coqueria

Após o término da amostragem, as bombonas com suas identificações preservadas eram então transportadas para o laboratório através de uma pick-up. Além da identificação da mistura de carvões, foi também identificado o forno e sua respectiva bateria, uma vez que o coque produzido no mesmo também seria amostrado 72h depois. Uma vez no laboratório, as análises seguiam o fluxo descrito na Figura 4.4.

Uma vez que a mistura de carvões (Coal Blend) que será utilizada pela coqueria é preparada, a mesma é transferida através de esteiras rolantes para os silos de mistura de carvão que vão abastecer os fornos das baterias A, B e C da TKCSA. Estas misturas são então transferidas para os silos pulmões (bins) que fazem parte do sistema de carregamento do pushing car. Antes do carregamento de cada um dos 144 fornos de cada uma das 3 baterias, a mistura de carvão é compactada através de uma prensa hidráulica (stamping machine) de forma a gerar um “bolo” de carvão compactado com densidade aparente entre 1,05 - 1,20t/m³.

4.1.3 Amostragem e análise de coque da coqueria

O coque produzido na coqueria é amostrado na TKCSA em 2 pontos principais, sendo eles no amostrador semi-automático da coqueria e na casa de misturas dos Alto-fornos. Os objetivos das amostragens nos pontos acima citados são distintos, onde para a coqueria é interessante as informações referente as propriedades metalúrgicas do coque, como CSR e, as análises imediatas, como teor de cinzas e material volátil, assim como a química, como o enxofre, principalmente. Com base nestas informações, a operação da coqueira tem informações relevantes de como está o comportamento dos fornos das 3 baterias e a estabilidade da mistura produzida. Por outro lado, a amostragem na casa de mistura dos alto-fornos visa um melhor entendimento da qualidade do coque que está alimentando os altos-fornos referente às propriedades físicas, como por exemplo, a distribuição granulométrica e teor de umidade, químicas, como o teor de fósforo e físico, como o IRSID.

Para a execução deste trabalho, consideramos apenas as amostras de coque coletadas em amostrador semi-automático, localizado dentro da coqueria uma vez que o principal objetivo era encontrar uma correlação, principalmente, entre

CSR do coque produzido em escala industrial e no forno piloto, conforme Figura 4.6.



1 – Amostrador semi-automático de coque

2 – Calha de transporte do coque amostrado

3 – Bombona para coleta de coque produzido na coqueria

Figura 4. 6 - Amostragem de coque na coqueria

Após ter sido desenfundado e extinto, o coque produzido na coqueria é transportado em sua maioria para a casa de misturas dos alto-fornos, via esteiras rolantes. Somente quando os silos da casa de mistura estão cheios ou a rota de coque está parada para manutenção ou é observado algum descontrole de processo de coqueificação através das análises laboratoriais, o coque produzido é então desviado para o pátio de matérias-primas para formação de pilha e consumo posterior nos altos-fornos.

A amostra de coque referente ao forno escolhido para o experimento foi coletada 72h após o seu enfundamento depois de ter sido desenfundada e extinto. Antes de chegar aos silos da casa de mistura, o coque passa pelo amostrador semi-automático e nele são retirados incrementos através do acionamento manual do cortador primário do mesmo e a porção de coque amostrada é direcionada para uma bombona devidamente posicionada no extremidade do chute do referido amostrador. Cada porção recolhida tinha aproximadamente 35Kg de coque e para cada forno foram recolhidos aleatoriamente 10 incrementos primários, perfazendo um total de 350Kg.

Uma vez recebido no laboratório, o conteúdo completo das 10 bombonas é seco em estufa, a 180°C por aproximadamente 6h, à peso constante, para fins de

determinação da umidade do coque recebido. Após secagem, o coque é então classificado granulometricamente e porções são retiradas para os ensaios, conforme fluxo apresentado na Figura 4.7:

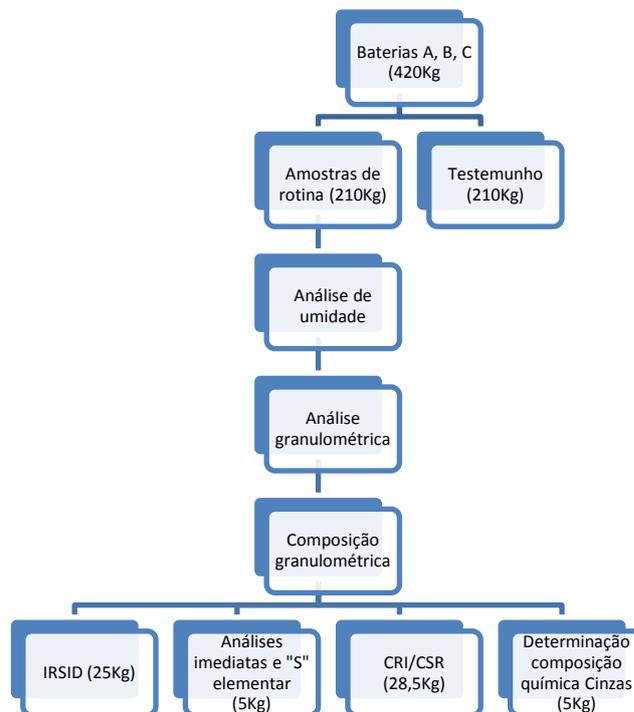


Figura 4. 7 - Fluxo de preparação e análises de amostras de coque recebidas no laboratório

4.1.4 Amostragem e análise de coque do forno piloto

Após ter sido desenfornado e extinto, o coque é transferido manualmente do carro de extinção para as caixas com suas respectivas identificações. Para que se tenha uma massa de coque suficiente para a execução de todos os ensaios é necessário que se combine no mínimo as quantidades produzidas a partir de 2 enforamentos seguidos de uma mesma mistura, uma vez que a massa de coque desenfornada varia de 25 a 30kg. Combinadas as quantidades dos coques produzidos, elas são então secas estufa a 180°C por aproximadamente 6h, à peso constante.

Após secagem, o coque é estabilizado através da queda do seu conteúdo no chão a partir de uma altura de 2m, conforme Figuras 4.8. Este procedimento é repetido 3 vezes com o objetivo de tornar o coque mais resistente fisicamente e evitar que o mesmo venha a ser quebrado durante algum ensaio.



Figura 4. 8 - Procedimento de estabilização do coque do forno piloto

Após sua estabilização, a classificação granulométrica é realizada através das malhas (120mm, 90mm, 75mm, 60mm, 40mm, 35mm, 20mm, 10mm e < 10 mm) e as porções dos ensaios a que serão submetidos são compostas de forma a gerar uma amostra representativa para as respectivas análises, conforme fluxo apresentado na Figura 4.9:

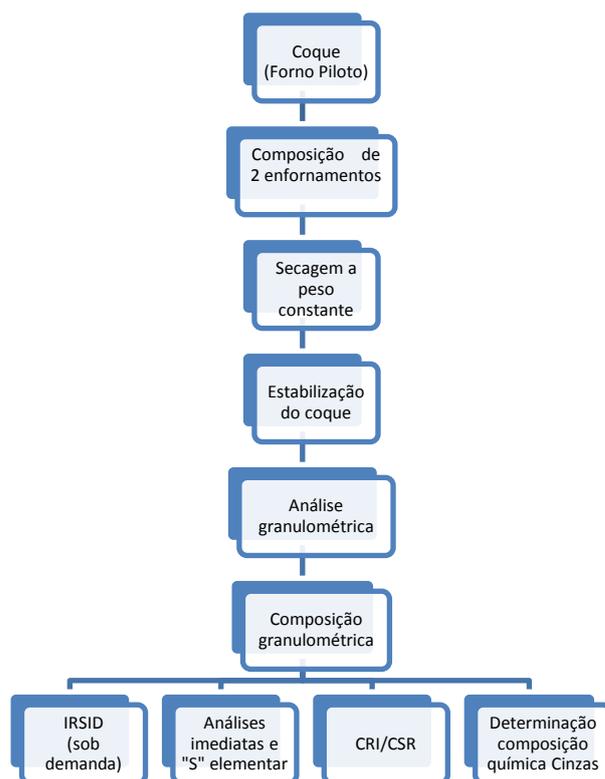


Figura 4. 9 - Fluxo de preparação e análises de amostras de coque produzidos no forno piloto

4.1.5 Definição dos carvões individuais das misturas

Em princípio, todo carvão betuminoso, (seguindo a classificação da ASTM D388) pode ser usado em maior ou menor proporção na fabricação de coque de alto-forno quando definida a sua participação na mistura é feita sobre uma avaliação crua dos resultados das análises e testes convencionalmente usados na prática de coqueificação. Entretanto, muitas vezes essas avaliações e a aplicação de modelos inadequados de formulação incorreta da mistura de carvões, podem levar a seleção/compra de carvões inadequados ao uso para coque.

Outro fator comum é a busca de redução de custos que pode levar, por exemplo, à compra, experimentação ou uso regular de carvões inadequados, como ocorre muitas vezes nas tentativas de usar carvões de PCI em misturas de carvões para coque de alto-forno ou como resultado de oportunidades de negócio no mercado spot de carvão. O resultado final é que a maioria das vezes, tudo que se ganhou em termos de custos mais baixo da mistura de carvões é perdido no manuseio do coque ou no interior do alto-forno, mesmo que todos os resultados de qualidade do coque previstos e obtidos possam ter previsto um

comportamento, pelo menos, indiferente do carvão como componente da mistura.

A política de diversificação tem sempre que considerar a sua influência na qualidade do coque de alto-forno, pois todos os benefícios inerentes a ela podem ser perdidos se houver alguma influência negativa importante no coque produzido.

4.1.6 Definição dos carvões individuais a serem utilizados na TKCSA

A escolha dos carvões individuais que irão compor a mistura de carvões carregado nos fornos das baterias da TKCSA tem por objetivo proporcionar a produção de coque metalúrgico com as características químicas, físicas e metalúrgicas necessárias para atender aos parâmetros de qualidade especificados pela unidade técnica dos altos-fornos e, garantir assim a sua operação com máxima eficiência e taxa de injeção de carvão pulverizado (PCI – Pulverized Coal Injection), assim como reduzir os custos de produção, uma vez que sua contribuição representa aproximadamente 41% do custo total de produção de gusa. As características do coque produzido na TKCSA podem ser verificadas na tabela 2.7.

Além dos parâmetros de qualidade objetivados para o coque metalúrgico, a escolha da mistura de carvões também leva em consideração os preços dos mesmos. Na TKCSA, a compra dos carvões individuais é centralizada na matriz Alemã, na TKSE (ThyssenKrupp Steel Europe), com auxílio do time de compra de matérias-primas da TKCSA, com base em uma cesta de carvões que apresentem o mesmo perfil de comportamento, definidos pela unidade técnica da coqueria, divididos pelo teor de matéria volátil e propriedades coqueificantes, ou seja, carvões do tipo baixo, médio e alto volátil, assim como, carvões coqueificáveis, fracamente ou não coqueificáveis.

Na TKCSA, a definição estratégica da cesta de carvões é concluída antes do início do ano fiscal do carvão (Abril-Março), sendo ela revisada anualmente. Apenas os carvões essenciais para a mistura, em geral os médio voláteis, são comprados através de contrato de fornecimento, enquanto que os demais através de oportunidades, ou como comumente são referenciados, spot.

Atualmente, a relação de volume de compras via contrato e spot é de 40%-60%. Embora o planejamento de compras seja feito de forma anual, através da estratégia de compras e recebimento é possível garantir um estoque físico de pelo menos 45 dias nos pátios de matérias-primas, 3 meses contratados e 3 meses planejados.

As coquearias do tipo heat recovery são conhecidas por não apresentarem nenhuma restrição quanto ao percentual de utilização de carvões que geram pressão mais elevada sobre as paredes dos fornos e tampouco carvões sem contratação que, nas coquearias convencionais podem causar agarramento (sticky). Com isso, é possível utilizar na mistura carvões de diferentes qualidades propiciando ampla flexibilidade para a produção de coque na qualidade requerida pelos Altos Fornos e vapor para a produção de energia elétrica. Além disso, também é possível a utilização de carvões fracamente ou não coqueificáveis para reduzir o custo da mistura. Atualmente, o perfil de mistura utilizado na TKCSA pode ser visto na tabela 4.1 e a é dividido segundo a seguinte proporção:

Tabela 4. 1 - Mistura típica de carvão utilizado na CSA

Tipos de Carvão	Percentual (%)
Alto-volátil	14-16%
Médio-volátil	34-38%
Baixo-volátil	28-30%
Fracamente e não-coqueificável	20%

4.1.6.1 Misturas de carvão testadas

A escolha dos carvões a serem testados no forno piloto foi feita com base na mistura que estava sendo consumida na coqueria no período de amostragem. Neste caso, como o objetivo do trabalho é desenvolver um modelo de comparação entre os parâmetros de qualidade do coque produzido em escala industrial e em escala piloto, a escolha seguiu a mistura que estaria sendo produzida e consumida por um tempo suficientemente longo que permitisse um período de amostragem sem alteração da mistura. Neste caso, foi utilizada a mistura MA11A-15, seguindo o perfil da mistura utilizada na coqueria.

Anteriormente a estes experimentos, também foram experimentados outros tipos de misturas de carvão com o objetivo de desenvolver a curva de coqueificação no forno piloto que melhor representasse o coque produzido na coqueria. Para isso, optou-se por enforar somente amostras de carvões blendados na coqueria e comparar com os resultados encontrados no coque produzido em escala industrial.

4.1.7 Preparação das amostras a serem enforadas no forno piloto

4.1.7.1 Misturas de carvão coletadas na coqueria

As amostras de mistura de carvão coletadas na coqueria que são recebidas no laboratório não tem nenhum tratamento adicional envolvido, ou seja, são apenas compactadas e enforadas. Ao serem recebidas no laboratório, somente a umidade e a granulometria são medidos a fim de garantir que seus valores estão de acordo com o esperado. Por outro lado, o único ajuste que é feito é referente à umidade, enquanto que a granulometria é meramente informativa e não é alterada.

Após esta etapa, a mistura de carvão é transferida para dentro da caixa porta amostras em duas etapas, onde na primeira, aproximadamente 60 a 65% de todo o seu volume e a segunda, com a quantidade remanescente, após sua primeira compactação. A mistura é compactada dentro da caixa porta amostra pela prensa hidráulica, fabricada pela Hidrau-Mac, através da aplicação de uma pressão de compactação aplicada a mistura de carvões para gerar uma densidade da massa de carvão enforada entre 1,05 a 1,20 t/m³, conforme descrito no item 3.1.3.

4.1.7.2 Misturas de carvão preparadas no laboratório conforme na coqueria

Os carvões individuais recebidos no laboratório são pesados de forma a respeitar sua composição percentual, em massa, na mistura final. Em geral, são preparados em torno de 42-45kg de mistura, embora a massa enforada seja

limitada a 40Kg. A mistura é então submetida a uma britagem no britador de mandíbulas (BB200), fabricado pela Retsch Solutions in Milling and Sieving, regulado com abertura de 10mm.

Uma vez ajustada a granulometria a mistura é transferida para dentro de uma betoneira elétrica para homogeneização durante 5 minutos. Uma vez homogeneizada a mistura, a mesma tem sua umidade ajustada para 10 a 11%.

Após homogeneização e ajuste de umidade, a mistura de carvões é peneirada em malha de 3,35mm para fins de controle de granulometria. A partir deste momento, nenhum ajuste granulométrico adicional é feito na mistura até o momento do seu enformamento.

Após esta etapa, a mistura de carvão é transferida para dentro da caixa porta amostra, conforme descrito no item 4.1.7.1.

4.1.7.3 Misturas de carvão preparadas no laboratório conforme procedimento do laboratório

Uma vez recebido no laboratório o carvão individual coletado é peneirado individualmente em malha de 3,35mm. A fração de granulometria inferior a 3,35mm é armazenada em uma bombona devidamente identificada, enquanto que a fração retida na peneira de 3,35mm, ou seja, com granulometria superior a esse valor, é submetida a uma britagem posterior no britador de mandíbulas (BB200), regulado com abertura de 10mm. Após cominuição, esta fração é novamente peneirada em malha de 3,35mm e suas frações são separadas de forma a comporem a mistura posteriormente. Este procedimento visa garantir que todos os carvões individuais terão ao final uma quantidade suficientemente grande em ambas as frações granulométricas para compor as misturas. Assim como na coqueria, a mistura de carvões a ser enformada no forno piloto deve ter sua granulometria ajustada para que 85% de sua massa seja inferior a 3,35mm.

Uma vez ajustada a granulometria a mistura é transferida para dentro de uma betoneira elétrica para fins de homogeneização, ajuste de umidade, controle de granulometria e posterior enformamento, conforme descrito no item 4.1.7.2.

4.1.8 Amostragem e análise de carvões individuais e misturas

Os carvões individuais após terem sido amostrados, conforme os procedimentos descritos no item 4.1.1, e suas misturas preparadas, conforme descrito no item 4.1.7, tem suas amostras coletadas para realização de análises de caracterização físicas, químicas, reológicas e petrográficas, de forma a assegurar a qualidade da sua preparação, conforme fluxo descrito na Figura 4.4.

4.1.9 Condições Operacionais do forno piloto

O maior desafio deste trabalho foi desenvolver as condições de operação ideais do forno piloto que melhor representassem as condições dos fornos industriais. Parte deste desafio vem do fato do forno piloto da TKCSA ser um sistema híbrido que não representa exatamente um forno convencional constituído por paredes lateais móveis, nem um forno do tipo Heat Recovery, onde a transferência de calor ocorre por contato na soleira e radiação no topo, através do contato direto da mistura enfornada com a chama produzida através da queima da matéria volátil presente na mesma, mas sim por convecção das paredes laterais aquecidas. Desta forma, a frente de coqueificação se propaga horizontalmente, enquanto que nos fornos da coqueria da TKCSA, se propaga de forma vertical.

Outro desafio que também merece ser destacado é o fato da câmara de combustão do forno piloto possuir uma capacidade calorífica relativamente elevada em relação a massa da mistura de carvões enfornada fazendo com que a transferência de calor se desse visivelmente em todas as direções partindo-se das extremidades até o centro de carga da massa enfornada, o que pode ser observado pelo formato de “couve-flor” do coque desenfornado no mesmo, independentemente da temperatura inicial e da taxa de aquecimento por minutos da coqueificação, conforme observado na Figura 3.9.

Foram testadas algumas possibilidades de curvas de aquecimento, variando-se a temperatura inicial de coqueificação e taxa de aquecimento, assim como a temperatura final e o tempo de super coqueificação, ou como é comumente conhecido, tempo de encharque. A definição da melhor curva de coqueificação que reproduzisse as condições operacionais da coqueria foi baseada na que

apresentou os melhores resultados de CSR em uma dada mistura enforcada no forno piloto e na coqueria.

Sendo assim, as condições utilizadas no forno piloto foi a de manter a temperatura das paredes fixas em 1.016°C, por 10h de enforcamento. A curva de coqueificação típica obtida pode ser observado na Figura 4.10.



Figura 4. 10 - Curva de coqueificação típica do forno piloto

Onde:

- As linhas amarela e laranja representam as temperaturas das paredes laterais do forno;
- A linha vermelha representa a temperatura de topo do forno;

A linha verde representa a temperatura de centro de carga da mistura de carvão enforcado;

4.2 COMPARAÇÃO DOS COQUES INDUSTRIAL E PILOTO

A tabela 4.2 apresenta os resultados dos coques industriais produzidos no forno 16C5 e no forno piloto utilizando-se a mistura de carvões MA11A-15, para serem encaminhados para os ensaios químicos, físicos e metalúrgicos, para fins de comparação entre os mesmos.

Tabela 4. 2 - Resultados analíticos do coque produzido no forno 16C5 da coqueria da TKCSA e no forno piloto

Ensaio	Cq(0) ₁	Cq(0) ₂	Cq(0) ₃	Cq(a) ₁	Cq(a) ₂	Cq(a) ₃	Cq(b) ₁	Cq(b) ₂	Cq(b) ₃	Cq(c) ₁	Cq(c) ₂	Cq(c) ₃
TMP (mm)	60,5	56,6	57,6	41,0	41,4	39,9	39,9	40,4	40,2	39,8	40,0	40,6
CRI (%)	20,4	21,8	21,7	26,2	27,1	28,9	27,6	29,3	28,0	31,1	30,1	30,9
CSR (%)	72,4	71,6	71,5	61,1	62,4	56,7	58,8	54,2	56,7	52,8	52,4	53,0
I40 (%)	65,2	61,2	55,2	15,6	23,6	15,6	18,0	18,0	19,6	20,8	19,2	22,0
MV (%)	0,78	0,67	0,89	0,79	0,83	0,67	0,79	0,77	0,92	0,53	0,74	0,49
Cinzas (%)	11,19	11,33	12,51	12,25	11,35	11,26	11,50	11,82	10,61	10,26	10,68	9,74
S (%)	0,73	0,82	0,8	0,74	0,81	0,75	0,77	0,76	0,84	0,9	0,87	0,95
ZnO (%)	0,016	0,012	0,015	0,016	0,015	0,01	0,047	0,014	0,008	0,025	0,032	0,016
PbO (%)	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	0,004	0,008	0,003	0,011	0,004	0,001
Fe ₂ O ₃ (%)	7,82	8,56	7,71	7,52	7,86	7,21	7,76	6,87	7,95	10,65	11,28	7,49
SiO ₂ (%)	53,07	53,39	54,2	54,91	53,93	53,69	55,11	53,84	54,06	51,62	51,28	55,22
Al ₂ O ₃ (%)	27,68	27,95	27,25	28,45	28,42	28,22	27,26	27,98	26,56	25,93	25,75	27,91
CaO (%)	3,63	3,58	3,26	2,96	3,48	3,49	2,89	3,83	2,92	3,72	3,40	2,72
MgO (%)	0,90	0,92	0,98	0,89	0,88	0,88	0,76	0,92	0,92	0,97	0,86	0,86
MnO (%)	0,075	0,042	0,058	0,041	0,041	0,034	0,040	0,041	0,046	0,067	0,205	0,050
TiO ₂ (%)	1,76	1,77	1,60	1,73	1,70	1,74	1,66	1,62	1,73	1,90	1,83	1,65
P ₂ O ₅ (%)	1,122	1,238	1,141	1,239	1,131	1,145	1,027	1,277	1,044	1,097	1,063	0,999
K ₂ O (%)	1,58	1,53	1,57	1,54	1,56	1,52	1,47	1,48	1,47	1,52	1,50	1,45
Na ₂ O (%)	0,457	0,443	0,436	0,446	0,442	0,443	0,434	0,456	0,453	0,443	0,447	0,44

Onde:

- **Cq(0)_{1,2,3}** correspondem a amostra de coque produzida no forno 16C5 da coqueria nos dias 17, 20 e 23/05/2015, respectivamente. Neste estudo, estas amostras são consideradas como de referência;
- **Cq(a)_{1,2,3}** correspondem a amostra de coque produzido no forno piloto com a mistura de carvões produzida pela coqueria, coletada no pushing car (Figura 3.15), em frente ao forno 16C5, no momento exatamente anterior aos enforamentos nos dias 17, 20 e 23/05/2015;
- **Cq(b)_{1,2,3}** correspondem a amostra de coque produzido no forno piloto com a mistura de carvões produzida no laboratório, conforme procedimento da coqueria, ou seja, britando a mistura, assim como descrito no item 4.2.7.2;
- **Cq(c)_{1,2,3}** correspondem a amostra de coque produzido no forno piloto com a mistura de carvões produzida no laboratório, conforme procedimento do laboratório, ou seja, britando os carvões individuais antes da mistura, assim como descrito no item 4.2.7.3;

Várias misturas de carvões, com diferentes propriedades coqueificantes foram coqueificadas tanto nos fornos industriais quanto no forno piloto com o objetivo de se desenvolver a curva de coqueificação piloto que melhor representasse as condições industriais. Para isso, fez-se necessária a caracterização das propriedades físicas (granulometria e petrografia), químicas (análise imediata, formas de enxofre e composição química da cinza) e aglutinantes/coqueificantes (plasticidade, dilatação, expansão e aglutinantes).

Segundo o modelo de previsão de qualidade do coque desenvolvido pela Unidade Técnica da Coqueria da TKCSA, a mistura de carvões MAI1A-15 deveria produzir um coque com as seguintes características, conforme pode ser visto na tabela 4.3:

Tabela 4. 3 - Resultados da qualidade de coque previsto para a mistura MAI1A-15

Ensaio	MAI1A-15
Cinzas (%)	10,1
S (%)	0,84
CSR (%)	66,0
CRI (%)	23,0
I40 (%)	57,0

A revisão periódica destes modelos é necessária, principalmente em função da mudança da gama de carvões consumidos para a produção do coque, e também devido à mudança de práticas operacionais.

A qualidade do coque obtida no forno piloto difere parcialmente da qualidade do coque obtido no forno industrial. As maiores razões para isto são devido a diferenças em (34):

- A densidade de carregamento da mistura de carvões que afeta a porosidade do coque;
- O regime de aquecimento, variadas condições de temperatura, os combustíveis utilizados para aquecimento da câmara de coqueificação;
- As diferenças de qualidade do coque ao longo do comprimento e largura do forno;

- A qualidade e quantidade de coque produzido;
- Práticas de estabilização.

Através da Figura 4.11, é possível observar que o perfil granulométrico do coque produzido na coqueria é significativamente mais grosso que o do coque produzido no forno piloto. Isto pode ser verificado pelo seu percentual de 18,3% de coque industrial com tamanho superior a 75mm e apenas 9,8% inferior a 30mm.

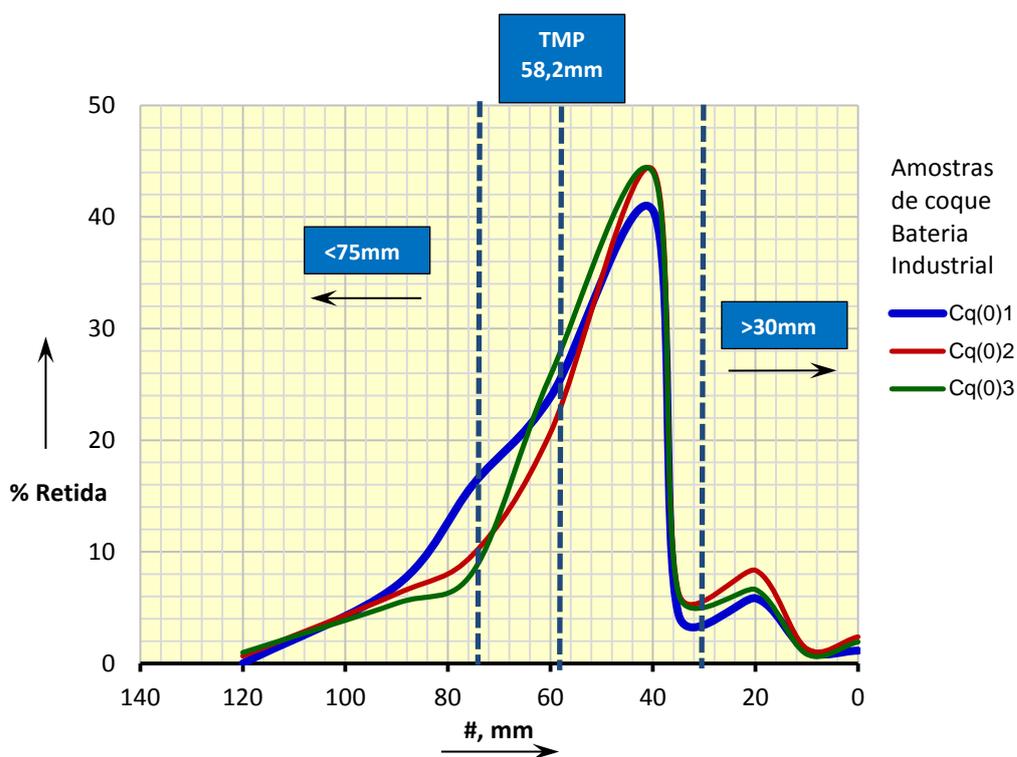


Figura 4. 11 - Distribuição granulométrica do coque produzido em escala industrial

Por outro lado, a distribuição granulométrica obtida para o coque produzido no forno piloto é mais fina e possui apenas 1% do seu total superior a 75mm, enquanto que seu percentual com tamanho inferior a 30mm que é de 34%, conforme pode ser observado pela Figura 4.12.

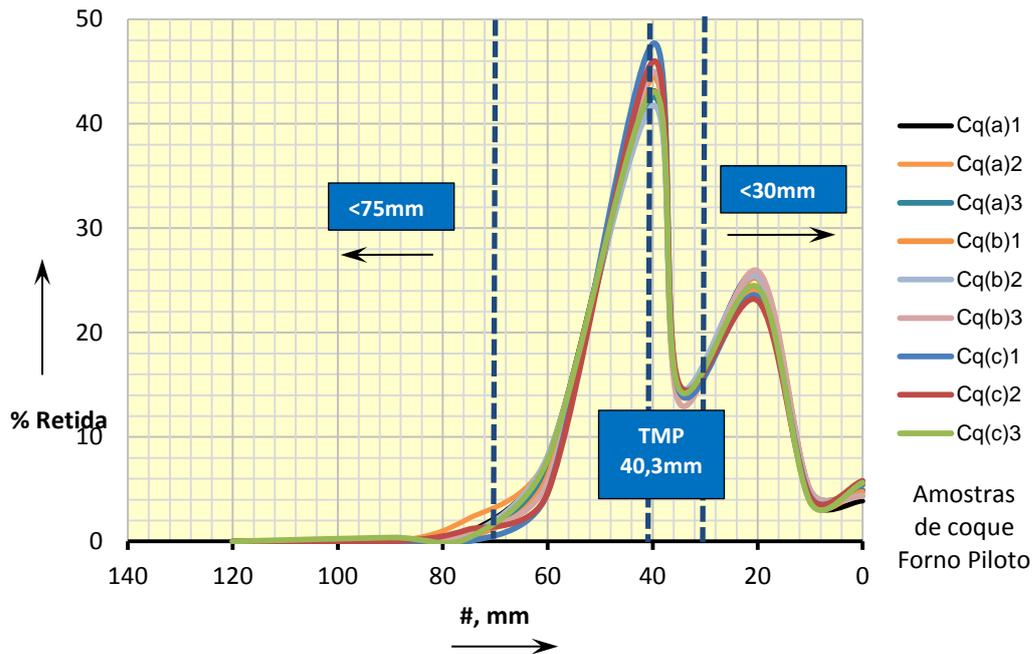


Figura 4. 12 - Distribuição granulométrica do coque produzido no forno piloto

Esta diferença de granulometria também pode ser observada na média dos resultados de Tamanho Médio de Partícula (TMP) dos 3 coques produzidos no forno 16C5, onde seu tamanho médio foi de 58,2mm, enquanto que a média dos resultados obtidos em todos os experimentos obtidos no forno piloto foi de 40,3mm, conforme pode ser observado na Figura 4.13.

Este fato pode ser explicado pela diferença de velocidade de coqueificação, pois quanto mais rápida for a velocidade de coqueificação, maior o gradiente térmico e, portanto maiores as tensões que se desenvolvem na massa. Assim quanto maior a velocidade de coqueificação maior será o grau de fissuração do coque, e, portanto, menor a sua granulometria. Desta forma, Os coques produzidos no forno piloto tendem a fissurar mais em relação ao coque produzido na coqueria. Da mesma forma, pode-se considerar que devido a relação entre a capacidade calorífica e a massa da mistura de carvão enfiada no forno piloto ser significativamente superior a do forno industrial, aqueles possuirão consequentemente tamanho médio menor.

Assim, como a menor granulometria do coque está diretamente ligada a uma maior área superficial é de se esperar, portanto, que o coque produzido em escala piloto possua uma maior reatividade ao CO_2 que o coque produzido na coqueria. Por outro lado, a reação com o CO_2 compromete a matriz do coque,

aumentando a microporosidade e o tamanho dos poros, enfraquecendo-o e alterando em consequência a sua granulometria. Portanto, é de se esperar que para um coque com maior reatividade, seu carbono fixo seja atacado com maior intensidade pelo CO_2 , tornando-o mais frágil e quebradiço que um coque de menor reatividade, submetido às mesmas condições.

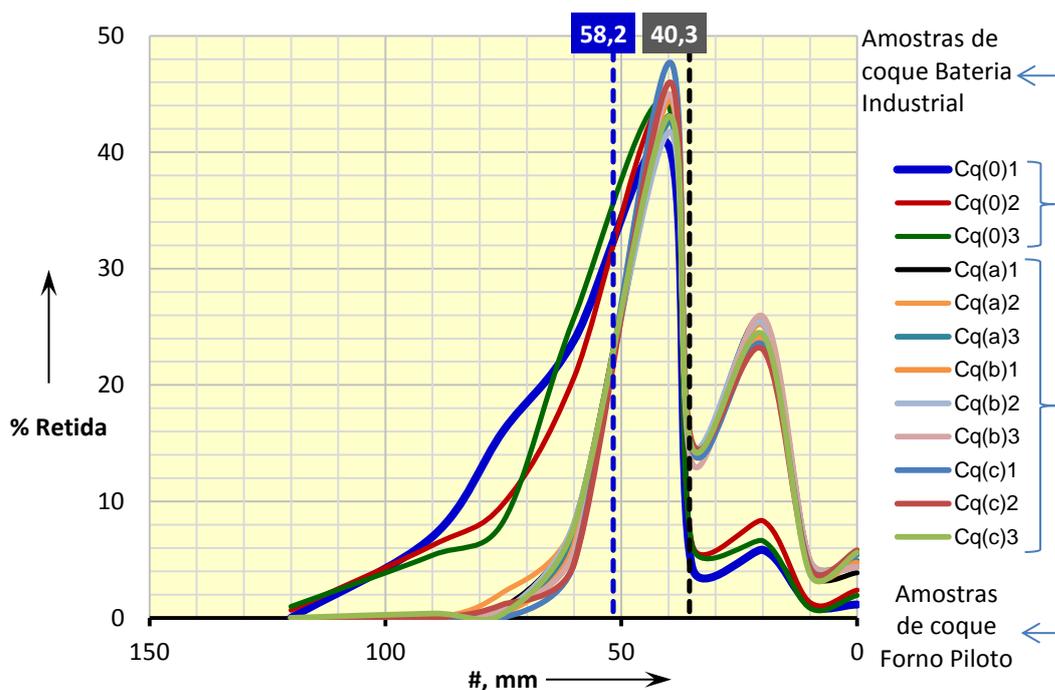


Figura 4. 13 - Distribuição granulométrica do coque produzido em escala industrial sobreposto ao do forno piloto

Por outro lado, a temperatura da câmara de combustão dos fornos industriais aumenta a temperatura máxima que o coque produzido nela pode ser submetido, quando comparado a do forno piloto. Além disso, o tempo de permanência é também maior. Desta forma o resultado será um coque industrial mais grafitizado, possuindo um CRI mais baixo, ou seja, uma reatividade mais baixa, uma média de 21,3% e, conseqüentemente, um CSR maior, média de 71,8%. Estes comportamentos podem ser claramente observados na Figura 4.14, para todas as três condições prévias de misturas estudadas. Observam-se, igualmente, diferentes valores entre os coques produzidos nos mesmos equipamentos.

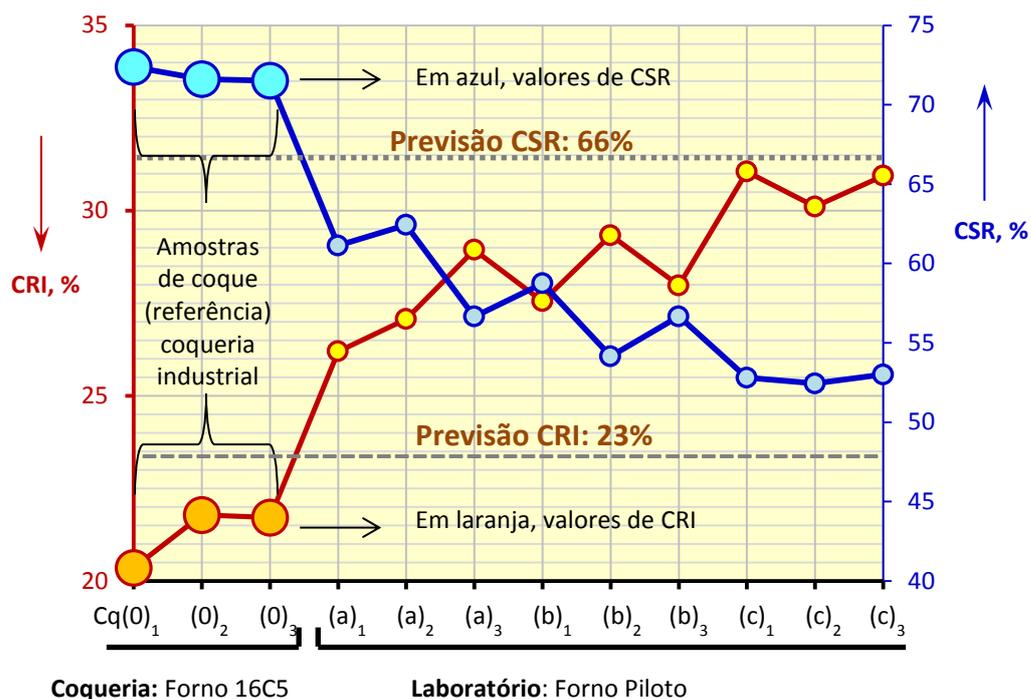


Figura 4. 14 - Resultados de CRI e CSR do coque industrial e do forno piloto

Estes resultados indicam que o coque de alta reatividade (CRI), cuja perda de peso é maior em um dado tempo de reação com o CO_2 , do que um coque de baixa reatividade será também menos resistente quando de sua passagem pelo alto-forno. A correlação também indica que a resistência do coque no interior do alto-forno pode depender tanto da reatividade quanto da resistência inicial deste.

Segundo o método analítico seguido pela TKCSA para a determinação Coke Reactivity Index (**CRI**) and Coke Strength After Reaction (**CSR**), D5341/D5341M – 14, o limite máximo admissível para a repetibilidade entre 2 resultados é de 3,3 pontos percentuais, quando se tratar de uma mesma amostra, analisada em um mesmo laboratório, utilizando-se os mesmos equipamentos. Por outro lado, a reprodutibilidade aceita para dois testes aumenta para 8,5 pontos percentuais, quando se tratar de uma mesma amostra, mas analisada em laboratórios diferentes. Entretanto, não é previsto no mesmo método analítico nenhum limite máximo de diferença entre resultados de diferentes amostras analisadas em um mesmo laboratório.

Observa-se que o CSR dos coques produzidos no forno piloto são inferiores em comparação com o CSR do coque produzido em condições industriais, sendo a diferença média de 11,8% para as amostras de Cq(a), 15,3% para as amostras

de Cq(b) e 19,1% para as amostras de Cq(c). Por outro lado, o CRI dos coques produzidos no forno piloto são superiores em comparação com o CRI produzido em condições industriais diferença média de 6,1% para as amostras de Cq(a), 7,0% para as amostras de Cq(b) e 9,4% para as amostras de Cq(c). Isso significa dizer que devido às características granulométricas do coque produzido em escala piloto e seu grau de grafitização, o mesmo se torna mais reativo ao CO₂ e, conseqüentemente, sua perda de massa “solution loss” é maior quando comparada ao do coque industrial e, como conseqüente, sua resistência após a reação ao CO₂ (CSR) é menor.

Além disso, observou-se também que o CSR previsto pelo modelo de previsão de qualidade do coque produzido na coqueria é inferior ao valor obtido no coque produzido em escala industrial em 5,8% e superior aos obtidos em escala piloto em 5,9%, 9,5% e 13,3%, respectivamente. Isso indica que o modelo de previsão de qualidade do coque apresenta uma boa correlação com os valores obtidos industrialmente.

Neste estudo não foram considerados os resultados obtidos para I40, uma vez que a granulometria dos coques produzidos no forno piloto é muito fina e, por este motivo, não se encontrou nenhuma correlação entre os resultados industriais e os obtidos em escala piloto. Portanto, este trabalho se limitou a comparar os resultados de CSR e CRI dos coques produzidos em escala industrial e piloto.

4.3 EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA MISTURA

Utilizando-se os resultados de CSR e CRI como base de comparação dos parâmetros de qualidade do coque produzido tanto na coqueria (amostra referência) quanto no forno piloto, observa-se que existe uma diferença que pode ser explicada pelos diferentes procedimentos de preparação das misturas de carvão que foram utilizados.

Os resultados que melhor se aproximaram da amostra de referência foram obtidos através da mistura de carvão produzida pela própria coqueria e enfiado no forno piloto. Isso pode ser justificado pelo fato da mistura enfiada em ambas as escalas ser mais homogênea entre elas no que se

refere a proporção de cada um dos carvões individuais presentes na mesma, assim como a granulometria global da mistura.

Especificamente nas misturas produzidas no laboratório, observa-se que o CSR e o CRI obtidos para o coque também variaram em função do procedimento utilizado, o que aumentou ainda mais a diferença entre estes valores e o do coque de referência. Nesse sentido, o procedimento que apresentou maior variação deste parâmetro foi o de preparação da mistura através da moagem dos carvões individuais anteriormente as misturas. Uma possível explicação para este fenômeno pode ser estar associada à dureza de cada carvão individual, ou seja, sua resistência a moagem, ou da sigla em inglês, Hardgrove Grindability Index (HGI). Quanto menor o valor do HGI, mais duro o carvão vai ser e, conseqüentemente, maior resistência à moagem o mesmo terá. Por outro lado, quanto maior a o valor de HGI, mais macio o mesmo será e, conseqüentemente, menor resistência a moagem o mesmo terá.

Dessa forma, acredita-se que através da britagem dos carvões individualmente e ajustando-se suas proporções na mistura de forma a respeitar o percentual de 85% de suas frações granulométricas menores que 3,35mm, não se estaria promovendo uma boa simulação do que realmente acontece na prática industrial e, por este motivo, este procedimento não mais será considerado no laboratório da TKCSA.

Por fim, o procedimento em escala piloto que apresentou os melhores resultados de CSR (56,5%) e CRI (28,3%) foi obtido através da elaboração inicial da mistura, seguido da sua britagem e posterior homogeneização. Sendo assim, este deverá ser o procedimento adotado daqui para frente na TKCSA, para os experimentos futuros.

Através destes estudos, observou-se que além da velocidade de coqueificação, o procedimento de preparação de mistura também foi relevante e decisivo para a obtenção de resultados de CSR e CRI mais representativos e melhor comparáveis aos obtidos em escala industrial.

Para uma previsão dos valores de CSR e CRI de uma mistura testada no forno piloto, deve-se proceder com a preparação da mistura de carvões no laboratório, conforme ao efetuado na coqueria, ou seja, britando a mistura, e adicionando-se um fator aditivo de "+15%" e "-7%" aos valores obtidos para o CSR e CRI, respectivamente.

5. CONCLUSÕES

Pode-se observar que o CSR dos coques produzidos no forno piloto são inferiores em comparação com o CSR do coque produzido em condições industriais, sendo a diferença média de 11,8% para as amostras de Cq(a), 15,3% para as amostras de Cq(b) e 19,1% para as amostras de Cq(c). Por outro lado, observou-se também que o CRI dos coques de escala piloto são superiores aos industriais, sendo a diferença média de 6,1% para as amostras de Cq(a), 7,0% para as amostras de Cq(b) e 9,4% para as amostras de Cq(c).

Comparando-se os resultados do coque produzido em escala industrial com o coque produzido em escala piloto, observa-se que o de escala industrial apresenta um tamanho médio de partícula (TMP) 44,4% mais grosso que o coque produzido no forno piloto, o que representa um coque 17,9mm maior que o produzido em escala laboratorial. Adicionalmente, a fração com granulometria superior a 75mm foi de 18,3% para o coque industrial e de apenas 1% no de escala piloto, enquanto que a fração inferior a 30mm foi de 9,8% no coque industrial e de 34% no coque de escala piloto, o que confirma a tendência do coque de escala piloto possuir menor TMP.

Com base nos resultados obtidos, é possível utilizar o forno piloto com a curva de coqueificação atual para projetar os valores de CSR e CRI que a mistura de carvões vai produzir em escala industrial, aplicando-se ao mesmo o fator de correção aditivo “+15%” e “-7%” aos valores obtidos para o CSR e CRI, respectivamente..

As misturas de carvões são planejadas em longo prazo, levando-se em consideração aspectos como os prazos contratuais dos carvões, custo, previsão de recebimento, disponibilidade de recebimento no pátio de matérias-primas, previsão da qualidade do coque, perfil da mistura de carvões e segurança operacional das baterias. Neste contexto o modelo experimental em escala piloto de previsão de CSR é uma ferramenta que auxiliará na compra de carvões individuais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Não foi possível encontrar nenhuma correlação entre os resultados industriais e os obtidos em escala piloto para I40 e, neste estudo, não foi possível evidenciar nenhuma correlação da resistência mecânica à frio do coque produzido em ambas as escalas. Desta forma, a continuação deste trabalho deve levar em consideração estas correlações. .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RODRIGUES NETO, Tobias. Seleção e formulação de misturas de carvão usando uma abordagem multicritério e programação linear. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, jun. 2003. p.153-182.
2. BRANCO, Wilson. **Abastecimento de carvão coqueificável à siderurgia Brasileira**. Belo Horizonte: Usiminas, 1982.
3. CALDEIRA, J.G.; Figueiredo, N. Carvão aplicado á fabricação de coque de alto forno: abastecimento e mercado de carvão. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, jun. 2003. p.1-46.
4. ULHÔA, Murilo Botelho. Origem e Formação de Carvão. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, jun. 2003. p.10-29.
5. LOPES, S.C.; DUARTE, M.E.S.; ASSIS, C.M.F. **Análise de textura de coque na Usiminas**. 1985.
6. CHAVES, A.P.; Franz, J.C. Beneficiamento dos carvões brasileiros visando seu aproveitamento siderúrgico. In: **IBS Seminário da comissão da tecnologia**, 1977, Rio de Janeiro.
7. **World Coal Association**; www.worldcoal.org.
8. **BP Energy Outlook 2035**, www.bp.com/energyoutlook; #BPstats. 2015
9. Warder, M.; **Metallurgical Coal Market Outlook**, Wood Mackenzie Coal Market Service; www.woodmac.com. 2014.
10. **CARVÃO e coque aplicados á metalurgia**. São Paulo: ABM, 1980, v.1.
11. WILSON, P.J.; WEELLS, J. **Coal, Coke and Coal Chemicals**. Mc Graw Hill, Chemical Engeneerig Series, 1950.
12. **Modelo matemático de otimização de carbones** – Cooperation Técnica ENSIDESA, 1981. 124
13. ULHÔA, Murilo Botelho. Petrografia de carvão. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, jun. 2003. p.47-63.
14. LOPES, S.C.; BORBA, P.E.M.; ULHÔA, M.B. **Aplicações práticas da petrografia de carvão**. 1992.
15. LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. Le Coke: **Principles de fabrication Recherche de la Qualité**. Paris: DUNOD, 1970.
16. NEAVEL, R.C. Coal Science, an Idiosyncratic View. **Fuel**, v.65, n.12, 65, Dec. 1986.

17. **ANNUAL Book of ASTM Standants**. V. 05.06, 2001.
18. HOWARD, J.B. **Chemistry of Coal Utilization** – Secondary Supplementary Volume. 1981.
19. GIVEN, P.H. The Distribution of Hydrogen in Coals and its Relations to Coal Structure. **Fuel**.1960.
20. SOUZA, Luiz Octávio Barros de. **Características de coques oriundos de diferentes condições de coqueificação e suas Influências sobre a reação C-CO₂**.1988. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós – Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais,1988.
21. ULHÔA, Murilo Botelho. Coqueificação em baterias de fornos horizontais. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, jun., 2003. p.183-213.
22. LIA, Luiz Renato Bastos. **Modelo matemático unidimensional do processo de coqueificação**.1987.Dissertação (Mestrado)- Departamento de Ciências de Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1987. 125
23. HABERMEHL, D. et al. **Chemistry of coal utilization** – Second Supplementary Volume, 1963.
24. REIS, H.M.B.; ULHÔA, Murilo Botelho.; CORREA, G. **Qualidade de coque de alto-forno**. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO DA ABM,30; SEMINÁRIO DE CONTROLE QUÍMICO EM METALURGIA,14; SEMINÁRIO DE CARBOQUÍMICOS,10., p.93-110, Belo Horizonte, 1999.
25. CARNEIRO, Rogério Tales da Silva. O papel do coque no alto-forno. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, jun., 2003. p.1-9 .
26. GROSSPIETSCH, K.H; LUNGEN, H.B. **Requisitos de qualidade do coque segundo operadores de altos-fornos europeus**. 1991.
27. **CARVÃO e coque aplicados á metalurgia**. São Paulo: ABM,1983. V.2.
28. S.JUNIOR, N.A.; MELO, A.T.;SILVA, V.G. **Fatores que influenciam na reatividade do coque: a experiência da USIMINAS**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, p.117-132, nov.,1986.
29. QUITES, Eduardo Emery Cunha. **Revisão bibliográfica reatividade do Coque**. São Paulo: Cosipa, 1986.
30. QUITES 1986 **apud** K. Kanbara; A. Shigemi, “Blast Furnace Dissection”, Nippon Steel Technical Report Overseas, 1977.
31. ULHÔA, M.B. Caracterização de carvão para fabricação de coque de alto-forno. In: **Programa de educação continuada**. ABM, jun., 2003. p. 112–142.

32. Senk, D; Gudenau, H. W.; Martins, K. M.: **Reduction behavior of iron ore carbonaceous agglomerates**, Proc. Symposium on Metallurgy & Materials, USTB China, September 2004, 39-48
33. LOPES, S.C., 1985 **apud SHAPIRO, N. et al. Recent developmetes in coal petrography**. Reprinted from Blast Furnace. Coke Oven and Raw Materials. 1961.126
34. ULHÔA, M.B., SOUZA, L.O.B., GIUDICE, F.D.P. **Heterogeneidade de coque de forno horizontal**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 44., São Paulo, v.2 p.287-301, 1989.
35. REIS, H.M.B.; SILVA Júnior, H.R.; CORRÊA, G. **Mapeamento da qualidade de coque em forno horizontal**. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS DA ABM, 32. Vila Velha, p.337-346, 2002.
36. ULHÔA, Murilo Botelho. Preparação de carvão para bateria de coque de fornos horizontais. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, jun., 2003. p. 32-46.
37. ULHÔA, Murilo Botelho. Modelos de previsão de resistência do coque. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, p. 143-152 jun., 2003.
38. SHARMA, M.K et al. Correlation studies on coke quality from pilot oven and commercial oven. **Cokemaking International**, New York, n.2, p.26-29, 2000.
39. DESHENG, Hu. **Control and prediction of coke quality at baosteel**. In: European Coke and Ironmaking Congress, 4th. Paris, p.157-160, 2000.
40. LIA, L.R.B.; MARANHA, S.P.D. **Previsão da qualidade do coque: comparação entre regressões lineares e redes neurais**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 51. Porto Alegre, v.1. p. 197-207, 1996.
41. LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke quality and production** Butterworth & Co (Publishers) Ltda, 1989.
42. CALDEIRA, Jorge G. Teoria da coqueificação. **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, jun., 2003. p. 64-113. II