

ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE CARVÕES NO DESENVOLVIMENTO PLÁSTICO DE MISTURAS CONTENDO CARVAO NACIONAL *

Alessandro Gums¹
Bruno Deves Flores²
Anderson Azevedo Agra¹
Guilherme L. R. da Silva³
Antônio C. F. Vilela⁴
Eduardo Osório⁴

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar as possíveis interações durante o intervalo plástico entre o carvão da camada Barro Branco e outros carvões coqueificáveis, através de testes de plastometria Gieseler com misturas binárias visando comparar os resultados obtidos a valores de fluidez estimados através de um modelo aditivo. Além disso, avaliar o impacto da fluidez mediante a substituição do alto volátil americano pelo carvão nacional em misturas tipicamente industriais contendo ou não um aditivo inerte (coque de petróleo). A inserção do carvão Barro Branco tanto em misturas binárias quanto nas misturas tipicamente industriais alargou o intervalo plástico de ambas as misturas, bem como aumentou a máxima fluidez delas, exceto nas misturas binárias de carvão nacional e carvão alto volátil americano com valores acima de 20% para o carvão nacional, as quais a máxima fluidez se manteve constante. Em contrapartida, a adição de coque verde de petróleo reduziu a máxima fluidez e o intervalo plástico. Os desvios entre os dados estimados e os experimentais foram negativos para a maioria das misturas estudadas, constatando-se uma formação de maior quantidade de fase fluida que a média ponderada dos carvões que as compunham.

Palavras-chave: Carvão Nacional; Mistura; Fluidez; Modelo Aditivo

STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN COALS IN THE PLATIC DEVELOPMENT OF BLENDS CONTAINING BRAZILIAN COAL

Abstract

The objective of this work was evaluate the possible interactions during the plastic interval between the carbon of the Barro Branco layer and other coking coals, by means of Gieseler plastometry tests with binary mixtures, in order to compare the obtained results with estimated fluidity values through an additive model. In addition, to assess the impact of fluidity by replacing the high American volatile by brazilian coal in typically industrial blends containing or not an inert additive (petroleum coke). The insertion of the Barro Branco coal in both binary blends and in the typical industrial blends widened the plastic range of both, as well as increased their maximum fluidity, except in the binary blends of brazilian coal and high volatile American coal with values above 20% for the brazilian coal, with maximum fluidity remaining constant. In contrast, the addition of green petroleum coke reduced maximum fluidity and plastic range. The deviations between the estimated and the experimental data were negative for most of the mixtures studied, with the formation of a greater amount of fluid phase than the weighted average of the coals.

Keywords: Brazilian coal; Blend; Fluidity; Additive model

¹ Engenheiro, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Doutor, Gerdau Ouro Branco, Ouro Branco, MG, Brasil.

⁴ Professor Dr., Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a produção de coque é realizada totalmente a partir do uso de carvões importados, mesmo que possua em seu território carvões com propriedades coqueificantes. Isso se deve às dificuldades no aproveitamento dos carvões nacionais, as quais estão relacionadas aos elevados teores de cinzas e enxofre desses carvões [1], de modo que mesmo após beneficiamento, permanecem superiores aos de carvões importados com fins siderúrgicos. No entanto, isso não impede que carvões nacionais possam ser utilizados como componentes em mistura, quer na coqueificação ou para injeção. No contexto da coqueificação, é interessante destacar que o carvão da camada Barro Branco, pertencente à Jazida Sul Catarinense, possui uma plasticidade elevada [2], o que pode contribuir positivamente para as misturas.

Uma das questões importantes na decisão de quais carvões usar em uma mistura para fabricação de coque é se os componentes selecionados irão interagir, ou agir de forma independente durante sua conversão em coque [3]. A possibilidade de que essas interações ocorram é concedida majoritariamente durante o intervalo termoplástico, pois é nesse período que ocorrem as principais transformações químicas e físicas dos carvões, as quais resultam na formação da estrutura do coque. Dependendo do nível de interação dos carvões, propriedades importantes, como fluidez, podem ser alteradas, impactando diretamente na qualidade do coque, conforme estabelecido em modelos preditivos [4-6]. Diversos autores avaliaram a magnitude das interações entre os carvões durante o intervalo termoplástico baseando-se na fluidez dos carvões individuais e de suas misturas. A ideia é comparar a fluidez experimental dessas misturas a valores estimados, que são obtidos assumindo-se que a fluidez é uma propriedade aditiva [7-9]. Assim, valores de fluidez que desviam da aditividade são atribuídos às interações entre os componentes da mistura.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a existência de interações entre o carvão da camada Barro Branco e outros carvões coqueificáveis durante a coqueificação. Para isso estudou-se a plasticidade de misturas binárias entre o carvão nacional e os demais carvões, buscando-se comparar os resultados obtidos a valores de fluidez estimados através de um modelo aditivo. De forma complementar, o trabalho visou avaliar o efeito da interação dos carvões em misturas tipicamente industriais, nas quais se realizou a substituição de um carvão importado pelo carvão Barro Branco e se fez adições de variados teores de coque de petróleo.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A Tabela 1 mostra a composição dos carvões utilizados neste trabalho segundo análises imediata (ASTM D 5142), petrográfica (ISO 7405/5, ISO 7403-3) e plastometria Gieseler (ASTM D 2639). O carvão AV-CB é proveniente da camada Barro Branco, na região Sul de Santa Catarina. Esse carvão foi previamente beneficiado para a geração da fração metalúrgica (carvão com 17% cinzas) utilizada nesse estudo. Os outros carvões são de origem americana e canadense, tipicamente utilizados na produção de coque no Brasil, com teores de voláteis variando de alto a médio. Esses 3 carvões importados foram utilizados para compor misturas binárias com o carvão nacional, conforme será detalhado a seguir. Para compor misturas com propriedades semelhantes a prática industrial foram selecionados e caracterizados também uma mistura de carvões oriunda da colômbia (MI-CO) e uma amostra de coque de verde de petróleo (CVP) de origem nacional.

Tabela 1- Composição dos carvões de estudo

Carvões	Imediata (bs%)			Rm %	Vit	Lip %vol.imm	Ine	TA	TMF °C	TR	IP	MF ddpm
	MV(bsic)	Cinzas	Cfixo									
AV-CB	31,5(38,0)	17,0	51,5	0,84	80,0	4,0	16,0	345	436	491	146	168308
AV-US	34,0(36,4)	6,5	59,5	0,85	69,9	12,4	17,7	394	438	476	82	8308
MV-CA	20,7(23,0)	10,0	69,3	1,22	66,7	0,0	33,3	447	462	487	40	2
MV-US	19,8(21,8)	9,0	71,2	1,29	87,3	0,0	12,7	424	468	501	77	112
MI-CO	26,0(28,6)	9,1	64,9	1,05	84,5	0,4	15,1	408	449	486	78	2
CVP	11,2(11,2)	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

MV - Matéria volátil, Cfixo - Carbono fixo, Rm - refletância randômica média, Vit - vitrinita, Lip - Liptinita, Ine - inertinita, TA - temperatura de amolecimento, Tmf - temperatura de máxima fluidez, Tr - temperatura de ressolidificação, IP - Intervalo plástico(Tr – Ta) MF - máxima fluidez, bsic - base seca isenta de cinzas, bs - base seca, imm - isenta de matéria mineral, ddpm= dial division per minute.

2.2 CARACTERIZAÇÃO PLÁSTICA DAS MISTURAS

Misturas binárias

Foram produzidas misturas binárias entre o carvão da camada Barro Branco e os 3 carvões coqueificáveis, de acordo com os seguintes percentuais mássicos: 10/90, 20/80, 30/70 e 50/50.

Misturas industriais

Para avaliar a inserção do carvão nacional em misturas com composições próximas às industriais, foram produzidas misturas contendo diversos carvões, conforme mostra a Tabela 2. Partiu-se primeiramente de uma mistura somente composta de carvões importados, intitulada de mistura base (MB). A inserção de carvão nacional nessa mistura foi estabelecida, de modo a substituir outro carvão com características semelhantes. De acordo com a Tabela 1, o carvão AV-US tem composição semelhante ao carvão Barro Branco e desempenha o papel de promover plasticidade a mistura. Assim, a inserção do carvão nacional foi realizada por meio da substituição parcial (50 % em massa) ou total do carvão americano AV-US. Devido ao maior teor de cinzas do carvão nacional em relação ao carvão importado

AV-US, foi necessário adicionar de forma complementar coque verde de petróleo nas misturas em teores de teores de 5, 15 e 30% em massa.

Ensaio de plastometria Gieseler

Os testes de plastometria dos carvões individuais e das misturas foram realizados em condições padrão, conforme especificado na norma ASTM D 2639. Em síntese, o teste consiste na compactação de uma massa de 5 g de carvão pulverizado (granulometria < 0,425 mm), juntamente a uma hélice agitadora. A amostra é aquecida a uma taxa de 3 °C/min entre 325-500 °C. O movimento do agitador no interior da massa carbonosa é registrado e o resultado da análise dado em divisões de “dial” por minuto - ddpm. Os parâmetros retirados desse teste são a temperaturas de amolecimento (T_A - momento em que se mede 1 ddpm), temperatura de máxima fluidez (T_{MF}), temperatura de ressolidificação (T_R) e máxima fluidez (MF). Além disso, calcula-se a diferença entre as temperaturas de ressolidificação e amolecimento, fornecendo o intervalo plástico (IP).

Tabela 2- Composição das misturas de carvões industriais

% em massa	MB	M ₅₀₋₀	M ₁₀₀₋₀	M ₀₋₅	M ₅₀₋₅	M ₁₀₀₋₅	M ₀₋₁₅	M ₅₀₋₁₅	M ₁₀₀₋₁₅	M ₀₋₃₀	M ₅₀₋₃₀	M ₁₀₀₋₃₀
AV-CB	0	10	20	0	9.5	19	0	8.5	17	0	7	14
AV-US	20	10	0	19	9.5	0	17	8.5	0	14	7	0
MI-CO	40	40	40	38	38	38	34	34	34	28	28	28
MV-CA	20	20	20	19	19	19	17	17	17	14	14	14
MV-US	20	20	20	19	19	19	17	17	17	14	14	14
CVP	0	0	0	5	5	5	15	15	15	30	30	30

Nomenclatura das misturas: Mi-j ; i-percentual mássico de substituição do carvão americano de alto volátil (AV-US) pelo barro branco (AV-CB) ; j- percentual de adição de coque verde de petróleo (CVP) nas misturas.

Método de previsão de fluidez por aditividade

No intuito de verificar a interação dos carvões, os resultados obtidos experimentalmente foram comparados aos valores de fluidez estimados. Nesse trabalho, o método de Sakurovs (9) foi utilizado para medir a interação dos carvões. Os dados de fluidez obtidos experimentalmente via plastometria para carvões/misturas não são gerados em intervalos regulares de temperatura. Desse modo não é possível de se obter uma curva de plasticidade aditiva, uma vez que a fluidez é função da temperatura. Para a obtenção dos valores de fluidez das misturas e dos componentes individuais em intervalos regulares de temperatura, os dados experimentais foram interpolados com ajuste de spline cúbico para intervalos regulares de 1 °C. A partir desse ajuste, o logaritmo da fluidez de uma mistura, para uma dada temperatura, pode ser estimado a partir do somatório dos produtos dos percentuais mássicos (x_i) pelo logaritmo da fluidez de cada um de seus componentes ($\log F_i$), conforme a Equação (1).

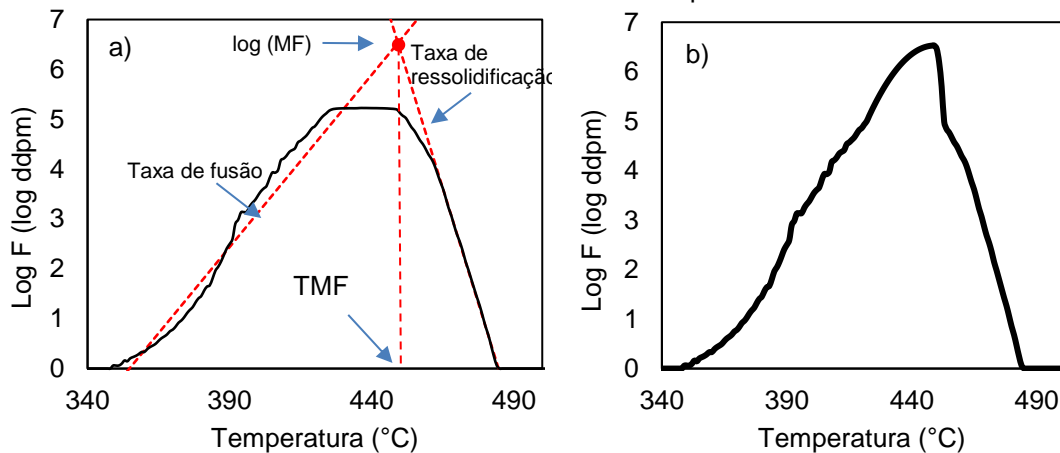
$$\text{Log } F(T)_{\text{mistura}} = \sum_{i=1}^n x_i \log F_i(T) \quad \text{Equação (1)}$$

Modelo de reconstrução gráfica da curva de plastometria para o carvão nacional

Devido ao carvão Barro Branco apresentar fluidez acima do limite de detecção do plastômetro usado nesse estudo, utilizou-se um método matemático para a

estimativa de sua fluidez máxima, e a partir desse valor realizou-se a reconstrução do seu plastograma. O método utilizado para a estimativa da máxima fluidez do carvão Barro Branco foi estabelecido por Lloyd et al. (8). O método estima a fluidez máxima do carvão a partir das taxas de fusão e ressolidificação durante o estágio plástico. Essas taxas podem ser calculadas a partir dos seguimentos relativamente lineares: crescentes (fusão) e decrescentes (ressolidificação) da função $\log F(T)$, conforme mostra a Figura 1a. Logo, as taxas de fusão e ressolidificação do carvão nacional foram calculadas no intervalo entre 1 ddpm ($\log = 0$) e 2/3 da máxima fluidez do carvão ($\log = 3,48$). O logaritmo da máxima fluidez (6,53) e a temperatura de máxima fluidez (449 °C) foram obtidos a partir do ponto em que as retas de fusão e ressolidificação se interceptam, de acordo com a Figura 1a.

Figura 1 - Reconstrução gráfica da curva de plastometria do carvão Barro Branco. a) estimativa do $\log MF$ a partir das taxas de fusão e ressolidificação, b) reconstrução da curva de plastometria para valores acima de 10000 ddpm.



A Equação 1 utilizada na estimativa da máxima fluidez das misturas binárias faz o somatório de fluidez em função da temperatura, logo, necessita dados de fluidez para todo o intervalo plástico dos carvões. Assim, fez-se a reconstrução gráfica do perfil de fluidez do carvão Barro Branco para valores acima de 100000 ddpm ($\log F = 5$). Para isso equações parabólicas para o segmento crescente (Equação 2) e decrescente (Equação 3) de fluidez foram utilizadas, resultando no plastograma da Figura 1b. As Equações 2 e 3 foram originalmente propostas por Guelton (7), que utilizou o método para a reconstrução total de curvas de plastometria, cujo $\log F(T)$ é o valor de fluidez na temperatura T e $\log MF$ e TMF são os valores de máxima fluidez e temperatura de máxima fluidez estimados pela intersecção das retas de fusão e ressolidificação. Nesse estudo, as temperaturas $T1$ (valor usado 393) e $T2$ (valor usado 457) foram utilizadas como coeficientes de ajuste.

$$\log F(T) = \frac{\log MF}{(TMF - T_1)^2} (T - TMF)^2 + \log MF \quad \text{Equação 2}$$

$$\log F(T) = \frac{\log MF}{(TMF - T_2)^2} (T - TMF)^2 + \log MF \quad \text{Equação 3}$$

3 RESULTADOS

3.1 INFLUÊNCIA DO CARVÃO BARRO BRANCO NA FLUIDEZ DE MISTURAS BINÁRIAS

As Figura 2, 3 e 4 mostram a avaliação da máxima fluidez e das temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e ressolidificação das misturas binárias entre o carvão nacional (AV-CB) e os carvões importados AV-US, MV-CA e MV-US, respectivamente. Quanto à máxima fluidez das misturas, foi observado que, através do aumento da proporção em massa do carvão nacional, ocorreu um aumento da máxima fluidez para todas as misturas, o que era esperado, pois o carvão nacional apresenta uma fluidez muito elevada. Na mistura AV-CB/AV-US (Figura 2a), o aumento da fluidez é efetivo até cerca de 20% da adição do carvão Barro Branco, permanecendo praticamente constante com adições superiores a esse percentual. Já para as misturas de carvão médio volátil (Figuras 3a e 4a), percebe-se que o aumento da máxima fluidez diante do acréscimo de carvão Barro Branco segue praticamente de forma linear, de modo que a máxima fluidez chega a atingir o limite máximo captado pelo equipamento ($\text{Log } 180000=5,25$) nas proporções de 50/50, cuja a máxima fluidez é inesperadamente maior do que a mistura AV-CB/AV-US, constituída de carvões de alta fluidez.

Figura 2- Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/AV-US a) variação da fluidez máxima da mistura b) variação das temperaturas de amolecimento(TA), máxima fluidez(TMf) e ressolidificação(TR).

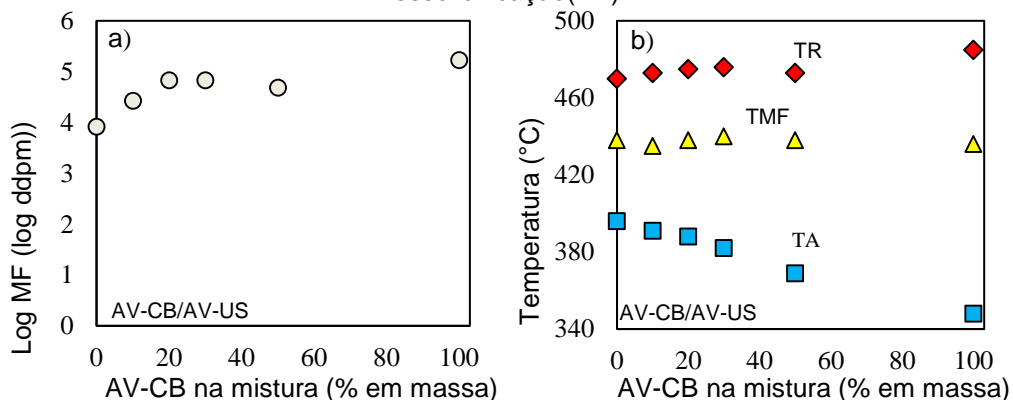


Figura 3 - Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/MV-CA. a) variação da fluidez máxima da mistura, b) variação das temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR).

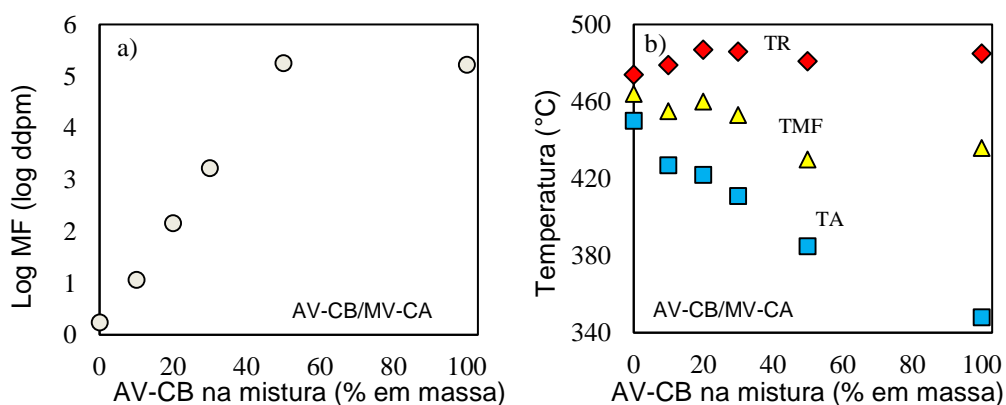
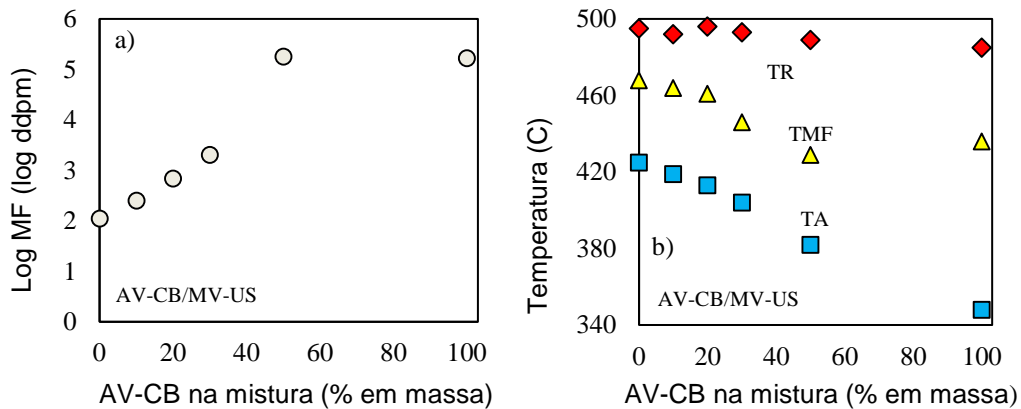


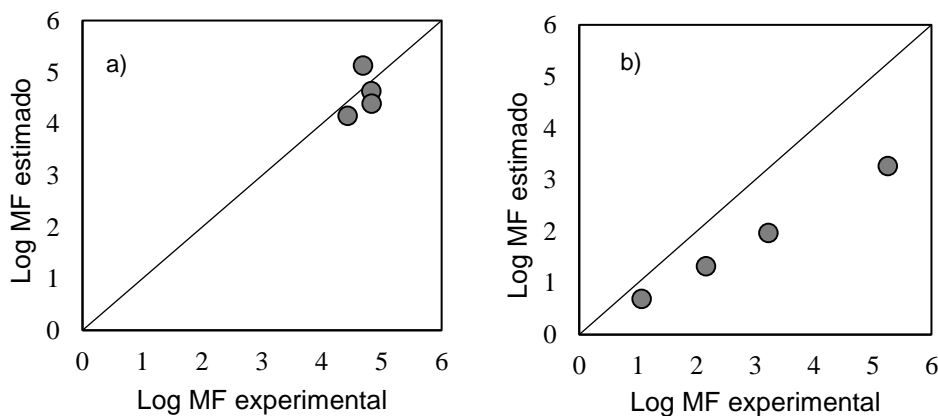
Figura 4 - Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/MV-US. a) variação da fluidez máxima da mistura, b) variação das temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR).



No que diz respeito às temperaturas que descrevem o estágio plástico, o aumento do percentual do carvão Barro Branco resulta em forte queda na temperatura de amolecimento para as três séries de misturas binárias (figuras 2b, 3b e 4b), sendo é mais significativa nas misturas entre o carvão nacional e os carvões de médio volátil (figuras 3b e 4b). Para essas amostras é possível perceber ainda uma redução na temperatura de máxima fluidez, diferentemente da na mistura AV-CB/AV-US, a qual se manteve praticamente constante. Tratando-se da temperatura de ressolidificação, não foi observado nenhuma mudança significativa ao passo do incremento de carvão nacional na mistura.

Para verificar possíveis interações entre os carvões durante o intervalo termoplástico, os dados experimentais de fluidez das misturas binárias, com o ajuste do método de reconstrução gráfica, foram comparados às estimativas feitas a partir do modelo aditivo (Equação 1) com os resultados experimentais já mostrados nas figuras 2, 3 e 4. As Figuras 5a-c e 6a-c mostram esse comparativo, mediante aos dados de máxima fluidez e as temperaturas que definem o intervalo plástico, respectivamente.

Figura 5 - Comparativo entre os valores experimentais e estimados de máxima fluidez das misturas binárias, com base na utilização do método de reconstrução gráfica do carvão nacional. a) AV-CB/AV-US, b) AV-CB/MV-CA, c) AV-CB/MV-US.



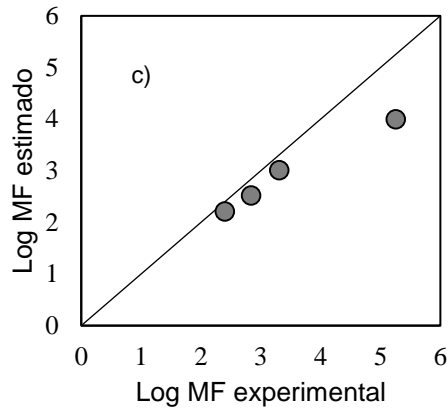
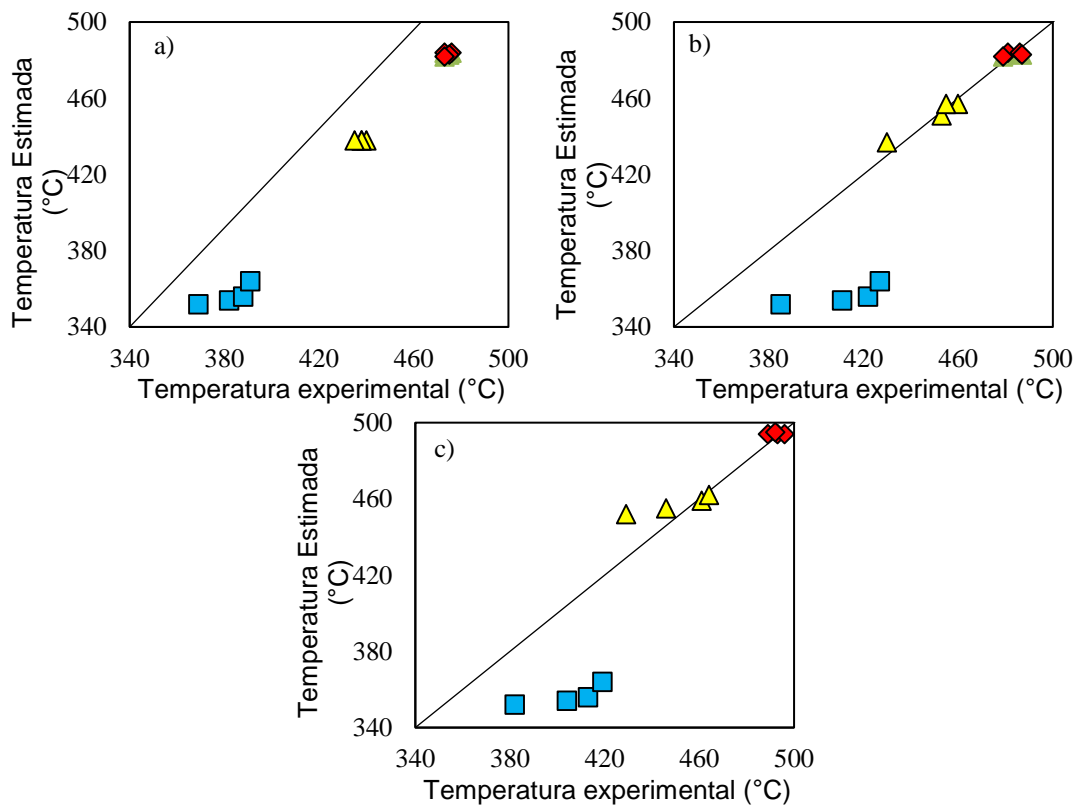


Figura 6 - Comparativo entre os valores experimentais e estimados para as temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR) das misturas binárias. a) AV-CB/AV-US, b) AV-CB/MV-CA, c) AV-CB/MV-US.



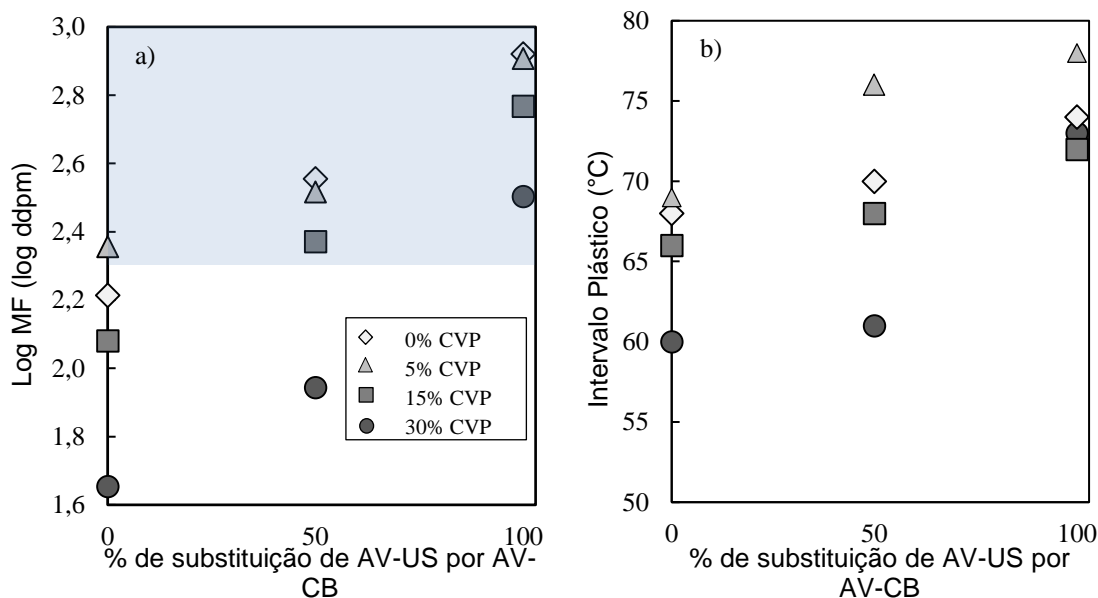
É observado na Figura 5 que a mistura AV-CB/AV-US (figura 5a) apresentou a menor diferença entre os valores estimados e experimentais relativos à máxima fluidez em relação às misturas AV-CB/MV-CA e AV-CB/MV-US, de forma que para essas duas últimas, os métodos estimativos acabaram subestimando os valores de máxima fluidez gerados experimentalmente. Também para essas duas misturas, nota-se que conforme o aumento do teor de carvão nacional, há uma maior diferença entre os valores estimados e experimentais, diferentemente da mistura AV-CB/AV-US, a qual não foi possível estabelecer uma relação entre o teor de carvão nacional e os desvios entre os dados estimados e experimentais. Em suma, a magnitude das interações variou de acordo com o tipo de carvão importado, na seguinte ordem crescente: AV-US, MV-US e MV-CA. Vale ressaltar que os desvios poderiam ser maiores ou menores, caso não tivesse sido aplicado o método de reconstrução gráfica para o carvão nacional.

Em relação aos desvios referentes aos valores estimados e experimentais das temperaturas que descrevem o estágio termoplástico das misturas binárias, é perceptível que, para todas as misturas, as temperaturas de amolecimento foram subestimadas, enquanto que, tanto para a temperatura de máxima fluidez, quanto a de ressolidificação, os resultados estimados foram bem próximos aos experimentais.

3.2 INFLUÊNCIA DO CARVÃO BARRO BRANCO NA FLUIDEZ DE MISTURAS INDUSTRIAIS

A figura 7 a-b mostra a influência da substituição do carvão AV-US por AV-CB e da adição de coque verde de petróleo (CVP) na máxima fluidez e no intervalo plástico de misturas industriais, respectivamente. A região entre 200 (log F = 2,3) e 1000 ddpm (log F = 3,0) foi realçada na figura 7a para identificar o intervalo de plasticidade considerado ideal para a produção de coque [10].

Figura 7 - Influência da substituição do carvão AV-US por AV-CB e da adição de CVP na a) máxima fluidez das misturas, b) intervalo plástico.

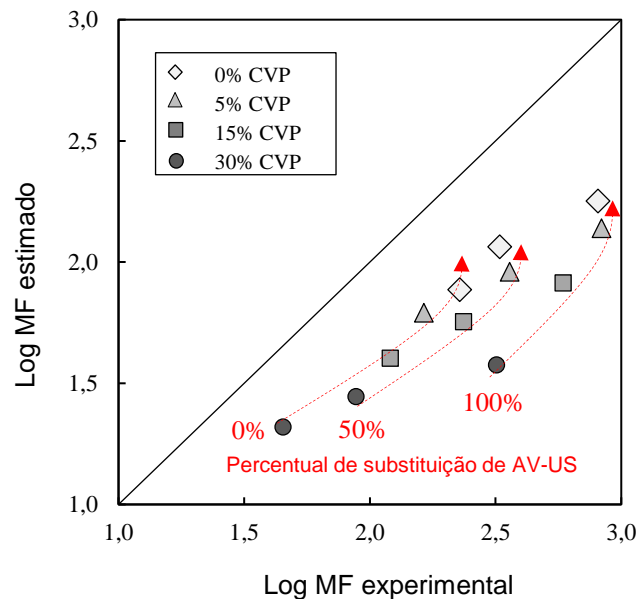


De modo geral, a substituição parcial ou total do carvão americano pelo carvão brasileiro acarreta em aumento de máxima fluidez e do intervalo plástico das misturas (Figura 7). Para as misturas com substituições parciais, os aumentos observados no logaritmo da máxima fluidez variaram entre 0,16 e 0,34 unidades, enquanto que para as misturas com 100% de substituição os aumentos variaram entre 0,55 e 0,85 unidades. Nota-se que o intervalo termoplástico aumenta drasticamente com a substituição total do carvão americano, chegando a até 13°C de aumento. Em contrapartida, a adição de coque verde de petróleo reduz a máxima fluidez e o intervalo plástico das misturas, pois esse material apresenta pouca ou nenhuma capacidade plástica [11]. É válido observar que se o intervalo de plasticidade de 200-1000 ddpm for utilizado como parâmetro na seleção de misturas, a adição de coque de petróleo para teores acima de 5% só é viabilizada a partir da substituição parcial (até 15% de CVP) ou total (até 30% de CVP) do carvão americano.

A Figura 8 mostra o comparativo entre os dados experimentais e estimados de acordo com a Equação 1 para a máxima fluidez das misturas industriais, do qual foi

baseado nos métodos já aplicados para as misturas binárias. Nessa estimativa, a participação do carvão nacional foi calculada de acordo com a curva de plasticidade reconstruída (Figura 1b) e valor de fluidez de 1 ddpm ($\log F = 0$) para o coque verde de petróleo ao longo de todo o intervalo plástico. Os valores experimentais da máxima fluidez de todas as misturas são superiores aos valores estimados, isso indica que as interações entre os carvões das misturas tendem a gerar maiores quantidades de fase plástica. Importante destacar, que o aumento da participação de carvão nacional nas misturas eleva a diferença entre os valores experimentais e calculados. Esse resultado reforça a hipótese de que o carvão Barro Branco tem forte interação com os demais carvões. Enquanto que a adição de coque verde de petróleo não parece alterar de forma importante a capacidade de previsão da máxima fluidez das misturas.

Figura 8 - Comparativo entre a fluidez máxima experimental e estimada para as misturas de carvão.



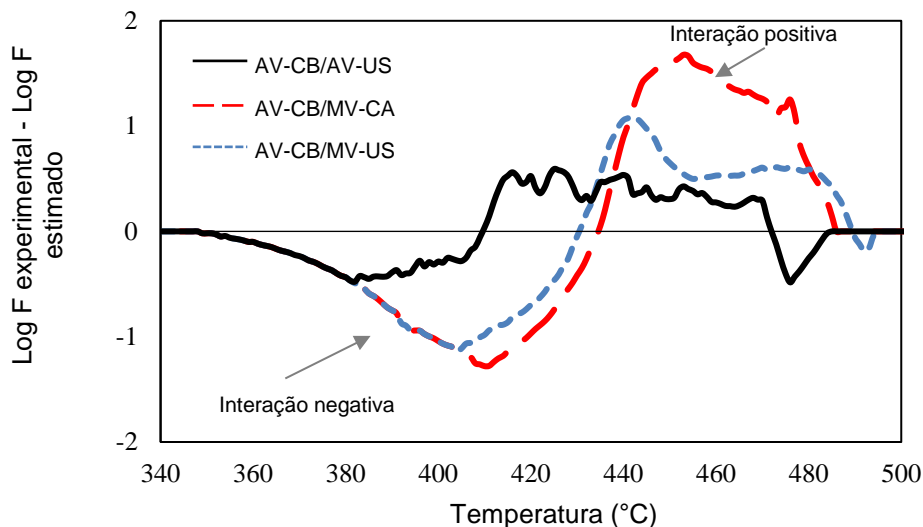
4-DISCUSSÃO

Conforme foi visto anteriormente, a maioria dos desvios entre os resultados estimados e os experimentais foi negativa para as misturas com teores mais elevados de carvão Barro Branco, caracterizando assim uma elevada interação positiva do carvão nacional com os outros carvões ao longo do intervalo plástico. Isso provavelmente ocorreu por três fatores [2]:

- i) A elevada quantidade de líquido com baixa viscosidade formada durante o estágio plástico do carvão nacional faz com que a transferência de compostos entre carvões seja facilitada devido à maior mobilidade de compostos.
- ii) O amplo intervalo de temperaturas, no qual a fase plástica do carvão nacional permanece líquida permite que a troca de compostos ocorra por períodos mais prolongados, possibilitando interações tanto com carvões com baixa temperatura de amolecimento (baixo rank), como aqueles que apresentam amolecimento em temperatura mais elevada (alto rank).
- iii) A alta quantidade de hidrogênio do carvão nacional faz dele um potencial doador de hidrogênio, o que segundo a teoria de Neavel (12) aumentaria a estabilidade da fase plástica do próprio carvão e dos demais componentes da mistura.

A Figura 9 mostra a diferença entre os valores do logaritmo da fluidez experimental e estimado para as misturas binárias do carvão nacional e os outros carvões na proporção 30/70 (para outras proporções as tendências foram semelhantes). Assim como observado por Sakurovs (13), a interação dos carvões apresenta uma região negativa (diferença < 0), em temperaturas mais baixas, e uma região positiva (diferença > 0), em temperaturas acima de 400 °C. O carvão nacional possui maior quantidade de fase molecular, da qual é formada em parte por compostos de baixa massa molecular [2]. Durante o aquecimento, esses compostos são responsáveis pela liberação de voláteis e formação de fase líquida em temperaturas inferiores a 400 °C, o que não ocorre nos demais carvões. Assim, quando o carvão nacional é coqueificado em misturas, possivelmente parte desses compostos é adsorvida na estrutura de um ou mais carvões, retardando a formação de fase líquida. Isso explicaria o fato das misturas binárias estudadas apresentarem temperaturas de amolecimento superiores ao estimado pelo modelo aditivo (Figura 6). Contudo, ao longo do aumento de temperatura, os compostos liberados pelo carvão nacional que foram adsorvidos na estrutura dos demais carvões devem atuar como agentes plastificantes, aumentando a capacidade dos carvões importados em gerar fase líquida. Isso explicaria o porquê das interações positivas em temperaturas mais altas (Figura 9), fato que acaba culminando na diferença positiva entre os dados experimentais e calculados de máxima fluidez das misturas binárias (Figura 5) e industriais (Figura 8).

Figura 9 - Diferença entre valores de fluidez experimentais e calculados ao longo do estágio plástico.



5- CONCLUSÃO

Os resultados apresentados e discutidos ao longo do trabalho permitem as seguintes conclusões:

- A maioria das misturas estudadas mostrou evidências de que os carvões interagem durante a carbonização, portanto, para essas misturas o modelo preditivo de fluidez baseado em aditividade não se mostra adequado;
- Para a maioria das misturas estudadas (23 de um total de 24) as interações entre os carvões foram positivas, ou seja, resultaram em formação de maior

quantidade de fase fluida que a média ponderada dos carvões que as compunham;

- A intensidade das interações positivas aumentou com o acréscimo de carvão Barro Branco nas misturas, bem como pelo tipo de carvão importado, na seguinte ordem crescente AV-US, MV-US e MV-CA;
- O uso do carvão Barro Branco em substituição ao carvão AV-US eleva consideravelmente a fluidez de misturas industriais. Já o uso de coque de petróleo tem ação contrária, reduzindo a fluidez das misturas. Todavia, a substituição do carvão americano pelo carvão nacional viabiliza o uso de grandes quantidades de CVP (até 15% para substituição parcial e até 30% para substituição total) mantendo-se a fluidez das misturas dentro da faixa considerada ótima (200-1000 ddpm).

Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem a Gerdau Usina Ouro Branco pelo fornecimento dos carvões importados e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelos incentivos financeiros.

REFERÊNCIAS

- 1 KALKREUTH, W. et al .Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1.Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields. International Journal of Coal Geology. pp. 79–116. 2006.
- 2 FLORES,B.D. Estudo do comportamento termoplástico do carvão da camada Barro Branco (Santa Catarina - Brasil) e sua influência no processo de coqueificação.2018, Tese-Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 3 SAKUROVS, R. Direct evidence that the thermoplastic properties of blends are modified by interactions between the component coals. Fuel, pp. 615–621, 1997..
- 4 CORDOVA, M. De; MADIAS, J.; BARREIRO, J.Review on Modeling of Coal Blends for Prediction of Coke Quality. AISTech 2016 Proceedings, pp. 297–310, 2016.
- 5 Díez, M. A.; Alvarez, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. International Journal of Coal Geology, pp. 389–412, 2002.
- 6 NORTH, L. et al. Models of coke quality prediction and the relationships to input variables: A review. Fuel, pp. 446–466, 2018.
- 7 GUELTON, N. The prediction of the Gieseler characteristics of coal blends. Fuel, p. 661–673, 2017.
- 8 LLOYD, W. G. et al. Estimates of fluid properties of high volatile bituminous coals. Fuel,pp. 1257–1270, 1990.
- 9 SAKUROVS, R.; LYNCH, L. J.; MAHER, T. P. The prediction of the fusibility of coal blends. Fuel Processing Technology, pp. 255–269, 1994.
- 10 MIYAZU, T. et al. The evaluations and design of blends using many kinds of coal for coke making. In: INTERNATIONAL IRON AND STEEL CONGRESS, 1974.
- 11 MENÉNDEZ, J. A. et al. Characterization of petroleum coke as an additive in metallurgical cokemaking. Modification of thermoplastic properties of coal. Energy and Fuels, pp. 1262–1268, 1996.

- 12 NEAVEL, R. C. Coal plasticity mechanism: inferences from liquefaction studies . In: GORBATY M.L.; LARSEN J.W.; WENDER I (Ed.). Coal Science - Volume 1. Academic Press, 1982. p.1-17.
- 13 SAKUROVS, R. Direct evidence that the thermoplastic properties of blends are modified by interactions between the component coals. Fuel, pp. 615–621, 1997.