

AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO UMIDADE DE COQUE ALTO-FORNO*

Henrique Severiano de Jesus¹

Resumo

Para uma marcha estável do Alto-Forno é necessário o controle de inúmeras variáveis de sua matéria prima, no nosso caso a discussão é o Coque, elemento resultante de um processo Pirolítico do Carvão mineral, que tem um papel fundamental no processo de Redução do Alto-Forno, onde uma de suas fraquezas é a umidade, pois a sua eliminação propicia uma reação endotérmica, roubando calor do forno, com isso perde-se nos balanços de massa e de produção de Gusa. Mostrar de forma instrutiva o princípio de funcionamento de um Analisador de Umidade, Análise de Laboratório, entre outros.

Palavras chaves: Umidade; Alto-forno; Analisador; Saturação.

EVALUATION AND COMPARISON MOISTURE BLAST FURNACE COKE

Abstract

For a blast furnace stable gait is necessary to control a number of variables of its raw material, in this case the discussion is the coke, resulting element of a Pyrolytic Process Coal, which has a key role in the High Reduction process furnace, where one of his weaknesses is moisture because its elimination provides an endothermic reaction, stealing oven heat with it is lost in the mass balances and production of pig iron. Show instructively the operating principle of a Moisture Analyzer, Laboratory Analysis, among others.

Keywords: Moisture; Blast furnace; Analyzer; Saturation.

¹ *Graduando em Engenharia Mecânica, Faculdade Brasileira MULTIVIX, Analista Químico, ArcelorMittal Tubarão, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Considerando a importância da qualidade do coque no Processo de Alto-Forno é fundamental a definição de limites de qualidade e acompanhamento periódico e sistemático de cada parâmetro desse material. Os resultados do processo serão tão melhores quanto mais rigorosos forem os critérios de avaliação do coque e de outras matérias-primas; sendo o principal limitador para a operação do Alto-Forno com elevada produtividade e baixo consumo de combustíveis. Esse trabalho visa à questão do parâmetro de qualidade e de grande influência na produção do Alto Forno, a Umidade, segue abaixo ideias, testes e conceitos aplicados e conhecidos na Siderurgia.

2 UMIDADE DE MATERIAIS

Os diferentes tipos de carvão e coque contêm quantidades variáveis de água, presente em parte como uma mistura mecânica e em parte como uma mistura física. A água mesclada mecanicamente sobre a superfície das partículas e no interior de fissuras e capilares maiores, dando ao material a aparência de molhado, é chamada de Umidade Superficial ou Livre, apresenta pressão de vapor normal, mesmas propriedades da água comum e sua concentração aumentam com a diminuição do tamanho do material.

A água mantida fisicamente no interior da estrutura de poros do material (em capilares menores e poros), apresentando pressão de vapor inferior à normal e considerada como sendo aquela presente na camada de carvão e coque, é chamada de Umidade Inerente (quanto mais poroso o material maior a concentração).

Os materiais normalmente contêm ainda a água de constituição, combinada principalmente com a matéria mineral e que só é liberada em temperaturas mais elevadas do que as de determinação de umidade total⁽¹⁾.

A primeira determinação efetuada sobre as amostras de carvão e coque, por razões analíticas e para fins comerciais, é a Umidade Total (inerente mais a superficial). Na determinação da umidade dos materiais, é obtido um valor que pode ser chamado de Umidade Comercial, por ser aquele que intervém na negociação de preço ou multas para valores diferentes do previsto em contrato.

As razões analíticas estão ligadas ao fato de que todas as análises são efetuadas sobre o carvão e coque seco e assim é necessário determinar a umidade contida na amostra dos mesmos. A umidade presente no Carvão e Coque em termos práticos origina aumento do consumo de calor e perda de produção da Coqueria e Alto-forno. O coque, ou qualquer material falando termodinamicamente, ao ser aquecido tem uma elevação da agitação das suas moléculas, as moléculas cuja energia cinética é mais elevada e que estão próximas da superfície do material escaparão e dará lugar a fase de Vapor. A Pressão de Vapor que é uma propriedade física que depende intimamente do valor da temperatura, qualquer que seja ela, a tendência é do líquido se vaporizar até atingir o equilíbrio termodinâmico com o vapor, em termos cinéticos, esse equilíbrio se manifesta quando a taxa de líquido vaporizado é igual à taxa de vapor condensado, ou seja, o material quente vai evaporar até que sua temperatura juntamente com a pressão de vapor se iguale com a do ambiente, podendo incorporar no material novamente.

A possibilidade de incorporar novamente no material se dá por existe duas características relativas à umidade nos materiais, uma é Higroscopia, que é a propriedade de certos materiais absorverem água, o oposto de Higroscopia é a Eflorescência, propriedades de certos materiais que libertam a umidade, isso ocorre nesses materiais a sua Pressão de

Vapor de água é maior que a Pressão de Vapor de água do Ar. O efeito da Higroscopia é mais visível em materiais que tem a sua superfície mais exposta ao ambiente úmido, com certeza a porosidade deve contar também nesse caso. Um exemplo de material Higroscópico no Laboratório da Coqueria é a Sílica em gel, utilizada nos dessecadores, ela é altamente Higroscópica, possui tendência em absorver toda umidade contida no dessecador, por isso colocam-se no dessecador materiais em análise ou mesmos aqueles de que se evita que absorva a umidade contida no Ar.

3 COQUE, FUNÇÕES E DESEMPENHO

A descrição do processo de Alto-Forno permite concluir que o coque exerce inúmeras funções aliadas a outros produtos na produção do Gusa, mas podemos citar três papéis fundamentais deste combustível:

Um papel térmico, em que supre a maior parte do calor requerido pelo processo (cerca de 20% são introduzidos pelo sopro quente). O papel químico, em que fornece o carbono para a produção do gás redutor CO a partir da combustão frente às ventaneiras, regeneração parcial de CO₂ pela reação de Solution Loss na zona de alta temperatura, redução direta do FeO na escória líquida (reação sólido/líquido) e dos elementos de Liga como Si e Mn, e carburização do gusa como elemento de Liga. Um papel físico, em que fornece o meio permeável para ascensão dos gases em direção ao topo e descida do metal e escória para o cadinho do forno. 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⁽²⁾.

A umidade do coque assim como de outras matérias-primas, afeta diretamente a temperatura dos gases do topo do Alto-Forno. Quanto maior esta umidade, maior o calor necessário para o aquecimento/evaporação desta água e menor é, portanto, a temperatura do Gás no topo do reator.

Se analisarmos, para a água evaporar precisa que a temperatura atinja 100°C, à pressão atmosférica no nível do mar, e como dentro do Alto-Forno se trabalha com uma pressão duas vezes superior a essa em seu topo, assim dentro do Alto-Forno o calor em quantidade de energia necessária para evaporar a Umidade proveniente do Coque é muito maior. Com a umidade mais alta a temperatura do gás do topo cai, com isso, não obtém-se energia suficiente para secar a carga para o gás arrastar os finos gerados no processo e levar para o sistema limpeza dos gases com isso esses finos vão para a cuba do Alto-Forno, dificultando a passagem dos gases, aumentando a pressão dentro do Alto-Forno, necessitando então de reduzir a produção⁽³⁾.

Outro ponto a ser colocado como aspecto importante é influência da variação da Umidade do Coque na distribuição de carga, a sua granulometria combinada com sua umidade produzem efeitos durante o carregamento no Alto-Forno.

Coques com diferentes umidades têm diferentes propriedades superficiais, como atrito entre partículas e ângulo de repouso. As diferentes qualidades do coque carregado dificulta o controle da descarga no interior do Alto-Forno, já que ela é feita a partir de uma válvula controladora de vazão influenciada pela umidade e variação granulométrica das matérias-primas.

LMG é a válvula que controla a vazão das matérias-primas dentro do Alto-Forno, que deve ser o mais constante possível para permitir uma distribuição adequada da carga.

A válvula é uma controladora, ela controla o fluxo de material de forma que o material caia no local programado no Alto-Forno, chamado de anéis, se a umidade e a granulometria ficar variando, o controle de fluxo de carregamento, ângulo, pode ser alterar de forma negativa, com isso a permeabilidade do gás dentro do Alto-Forno fica irregular afetando a estabilidade do mesmo ⁽³⁾.

4 INFORMAÇÕES GERAIS

Para controle da Umidade do Coque gerado na empresa que é carregado no Alto Forno é feitas inúmeras análises de qualidade do mesmo, dentre elas e Umidade Total, hoje ela é feita de duas maneiras, uma dentro do Laboratório da Coqueria, baseada em Norma ASTM e Umidade realizada em Silos de Coque do carregamento do Alto Forno com um Analisador de Umidade do tipo Radioativo. Muitas vezes essas análises se divergem em resultados por razões diversas, segue abaixo um pouco de cada tipo de análise.

4.1 Analisador de Umidade em Linha Radioativo

O medidor de umidade de Coque é na verdade um medidor de densidade de hidrogênio onde se utiliza a tecnologia patenteada de câmara iônica com modo de pulso e reflexão (“Backscatter”) de Nêutrons, para medir de forma não intrusiva o percentual de umidade do Coque metalúrgico. O analisador é projetado para administrar os mais prementes problemas, como variabilidade do tamanho do coque, níveis diferentes de umidade superficial, condições severas no ponto de medição e alto volume de coque.

Nêutron: para entendimento, o Nêutron é uma das partículas que junto com o Próton formam os núcleos atômicos, o Nêutron é necessário para estabilidade de quase todos os núcleos atômicos (a única **exceção** é o hidrogênio), já que a força nuclear forte faz com que seja atraído por Elétrons e Prótons, mas não seja repellido por nenhum. Sua massa é muito pequena em torno de **$m = 1,675 \times 10^{-27}$ kg**, com carga teoricamente nula. Para saber o a quantidade de Nêutrons que um átomo possui, basta fazer a subtração entre o número de massa (A) e o número atômico (Z).

Os medidores de umidade comuns consistem em uma cabeça em aço inox contendo uma fonte radioativa de Nêutrons tipo câmara iônica. A fonte radioativa emite nêutrons de alta energia (rápidos, em torno de 10 keV a 20 MeV) que passam pela parede da tremonha até o material do processo. À medida que os nêutrons rápidos entram no material do processo, eles são dispersos por repetidas colisões com outros tipos de núcleos no material do processo, inclusive o hidrogênio da umidade. A dispersão reflete muitos dos nêutrons de volta pela parede da tremonha que são captados e lidos pelo detector do analisador de umidade.

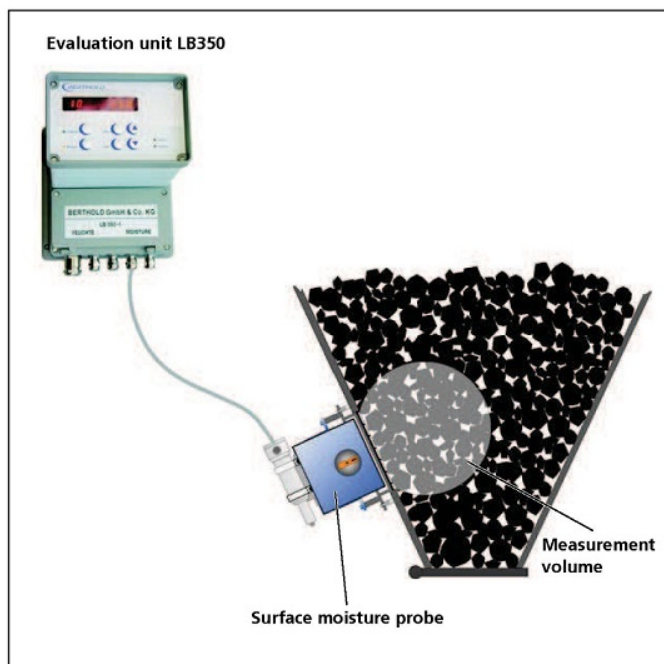


Fig. 1. – Representação de um Analisador de Umidade instalado em um Silo.
Fonte: Manual of Moisture Meter LB 350

A medição é possível porque, enquanto os nêutrons rápidos perdem pouca energia cinética em colisões com o Carbono, Oxigênio e outros núcleos no material do processo, eles sofrem uma grande perda de energia em colisões com núcleos de hidrogênio, o que os converte em nêutrons de baixa energia (ou Térmicos como são conhecidos em geral, com velocidade de 0,01 a 0,3 eV). A perda da energia cinética do nêutron é elevada quando ele bate com uma partícula de massa similar a sua, o que é o caso do hidrogênio que possui uma massa similar ao dos nêutrons, fazendo com que os esses nêutrons formem ao redor da fonte radioativa, uma nuvem de nêutrons térmicos os quais são captados pelo detector, geralmente constituído de BF₃ (Trifluoreto de Boro) ou ³He, que o absorvem e emitem uma partícula de He, criando assim um pulso elétrico. Este pulso por sua vez é levado ao medidor que registra a leitura, ou seja, quanto mais hidrogênio no material (mais água) mais nêutrons Rápidos serão transformados em Térmicos, maior número de pulsos enviados, maior a leitura. O número de nêutrons térmicos produzidos é proporcional à densidade do hidrogênio no material do processo, sendo o número utilizado para cálculo da umidade do material.

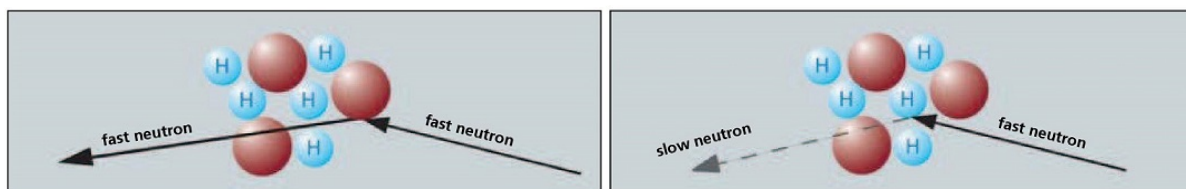


Fig. 2. – Comportamento dos átomos durante a análise, diminuição da cinética.
Fonte: Manual of Moisture Meter LB 350

Se todo o hidrogênio do material estiver contido na umidade ou houver uma quantidade constante de hidrogênio em outras formas, o nível de corrente do detector da câmara iônica pode ser calibrado em termos de percentual por peso da umidade por unidade de volume do material do processo, se a densidade da maior parte do material do processo for razoavelmente constante ou se for fornecida a compensação opcional para a densidade da maior parte do material⁽⁴⁾.

4.2 Umidade Analisada em Laboratório

Atualmente grande parte dos Laboratórios de Coqueria pelo mundo trabalham com a norma Americana ASTM, posso citar duas ASTM D34611 – Standard Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis, essa norma é voltada para a consolidação da sua amostra, sua composição e certificação da transformação de uma amostra representativa. A outra norma é ASTM D 2961 – Standard Test Method for Total Moisture in Coal Reduced to 2,36mm(Nº.8) Mesh Top Sieve Size (Limited – Purpose Method), essa norma possui o conceito de redução, britagem e análise da amostra, funcionando da seguinte maneira, usando uma amostra composta através da Norma ASTM D34611, onde a mesma é composta baseada na porcentagem de cada fração da amostra peneirada chegando ao valor de 10Kg de amostra, a mesma é britada em um Britador de Mandíbula de 25mm, logo homogeneizada e reduzida, uma segunda parte é britada em um Britador de Mandíbula de 10mm, é realizado o mesmo processo de redução e para finalizar a amostra é britada em Britador de Martelo para que 95% de sua massa esteja abaixo de 2,36mm, depois a amostra é pesada em uma bandeja a quantidade de 500 ±50g de sua massa, anotado os seus valores, e logo em seguida deixa a mesma em um Estufa a 107°C por um tempo mínimo de 120 minutos, após o tempo a amostra é retirada da Estufa, aguarda-se a mesma esfriar por alguns minutos e pesa-se novamente a amostra, anota-se o peso encontrado, essa diferença entre os pesos de antes e depois da estufa que entrará no cálculo da Umidade presente no Material.

5 COQUE, COMO MATERIAL

O coque é obtido pelo processo de “Coqueificação”, que consiste em princípio, no aquecimento a altas temperaturas, em câmaras hermeticamente (exceto saída de gases) fechadas, do carvão mineral. No aquecimento às temperaturas de coqueificação e na ausência de ar, as moléculas orgânicas complexas que constituem o carvão mineral se dividem, produzindo gases e compostos orgânicos sólidos e líquidos de baixo peso molecular e um resíduo carbonáceo relativamente não volátil. Este resíduo resultante é o “coque”, que se apresenta como uma substância porosa, celular, heterogênea, sob os pontos de vista químico e físico. Como já foi mencionado, sempre existiu uma comparação entre métodos de análises e resultados da umidade proveniente do coque, com resultados muitas vezes superiores a 20% de umidade, o que intrigava, o quão grande seria a capacidade de absorção de Umidade do Coque apesar de ser uma substância porosa, exposta ao ar atmosférico muitas vezes, no entanto ter como 1/5 de sua massa só de água era algo que se deveria tentar entender.

A ideia era fazer uma simulação como na Mecânica dos Solos, era encontrar o Grau de Saturação do Coque, que é definido como a "relação entre o volume de água (V_a) e o volume de vazios (V_v)" (PINTO, 2000) presente em uma amostra, ou seja:

$$S = \frac{V_a}{V_v} \cdot 100$$

O volume de vazio (V_v) é obtido pela diferença entre o volume dos sólidos (V_s), que é calculado através do ensaio de Massa Específica, e o volume total da amostra (V) que pode ser calculado, por exemplo, pelo Método da Balança Hidrostática. O volume da água (V_a) é obtido na determinação da Umidade do material.

Devido aos recursos disponíveis no Laboratório, foram feitos inúmeros testes de umidade no coque para se conhecer qual a sua capacidade de Absorção de água, Grau de saturação, porém de uma forma diferente, foi realizada a análise de umidade do coque tanto bruto (amostra composta de 10kg conforme ASTM D34611), como abaixo de 2,36mm (Conforme a ASTM ASTM D2961), em todas as amostras representativas de Coque usadas foram compostas duas amostras de composição de 10Kg da mesma, onde uma era preparada a análise de umidade abaixo de 2,36mm e a outra composição de 10Kg de Coque bruto era submersa em um recipiente com água, por períodos variados, 1, 3, 6, 12, 24 e 48h, a ideia era se descobrir o quanto de Umidade que o Coque já tinha em sua massa e o quanto ele absorvia imerso em água por variados períodos. O coque depois de sua imersão foi colocado em estufa de 107°C para secagem, onde se verificava o seu peso, e voltava com o mesmo para estufa, até que se encontrasse uma constância no seu peso, em outras palavras, o Peso Seco o que era usado para o cálculo da Umidade Total do Coque imerso.



Fig. 3. – Aparatos utilizados para os testes

Fonte: Laboratório da Coqueria, ArcelorMittal Tubarão, Brasil

Esses testes foram realizados em dois tipos de Coque tanto para o Coque fabricado em Baterias verticais, como o coque proveniente da planta Heat-Recovery, os valores da primeira umidade em comparação aos tipos de coque se divergem, pois o Coque convencional foi secado em CDQ (Coke Dry Quenching) e o Coque Heat-Recovery é secado a úmido.

Segue abaixo a tabela com os resultados encontrados:

Tabela 1- Resultados dos testes de Umidade de Coque - Tempo x Umidade

COQUE Bateria Convencional			COQUE Heat-Recovery		
Tempo de Imersão	1º umidade (>2,36mm)	2º umidade (10kg)	Tempo de Imersão	1º umidade (>2,36mm)	2º umidade (10kg)
1h	0,08	11,91	1h	2,71	11,24
03h	0,10	11,88	03h	3,84	11,37
06h	0,12	11,78	06h	1,07	11,92
12h	0,09	12,57	12h	0,15	12,54
24h	0,11	15,52	24h	0,99	15,83
48h	0,17	15,61	48h	2,86	15,51

Com os testes se conclui que sua capacidade máxima de absorção de Umidade nos dois tipos de coque é menor que 16%, percebem-se a saturação nos períodos de imersão de 24 e 48h, onde os valores encontrados possuem uma diferença mínima entre eles estatisticamente falando, antes o valor crescia conforme o período aumentava, se estabilizando entre os últimos períodos, ou seja, vemos que o material atingiu um estado físico do qual se poderia presumir que o mesmo encontrou o seu Grau de Saturação. Podendo se concentrar em discussões sobre Umidade de Coque que qualquer valor acima disso pode ser que seja proveniente de finos, material orgânico agregado, entre outras palavras materiais que normalmente não fazem parte de sua estrutura físico-química inicial. Coques com valores >16% de Umidade são normalmente Coques de granulometria fina e que foram estocados em Pátios a céu aberto, sujeito a intempéries e poeira da própria área industrial.

6 CONCLUSÃO

Esse trabalho foi escrito no intuito de tentar entender as variações e os aspectos podem cercar e influenciar na qualidade dos materiais, no cargo chefe de avaliação está a Umidade presente em inúmeros insumos consumidos diariamente nas indústrias. O Coque é o produto de extremo valor comercial, possui uma elevada porcentagem no custo final da placa de aço. Analisando criticamente que quanto melhor o seu desempenho e qualidade, o seu consumo será menor ou estável, mantendo o Coke Rate econômico, a relação Consumo de Coque x Produção de Gusa, impacta maneira significativa no preço final do Aço. Os testes devem se discutidos e avaliados, não trata-los como uma unanimidade ou verdade absoluta, apenas um posicionamento de pesquisa para que se tenha um controle e conhecimento maior sobre nossas matérias primas e insumos utilizados na Siderurgia.

Agradecimentos

A todos os companheiros(as) do Laboratório de Análises da Coqueria da ArcelorMittal Tubarão que de alguma forma contribuíram para a formulação desse trabalho.

A Loiane Lobão, Engenheira Especialista em Alto-Forno, por compartilhar seu conhecimento.

A ABM por ter dado um voto de confiança na confecção desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Eduardo Marques de Oliveira. Mestrado “Avaliação da influência do tempo de Estocagem de Pilhas na qualidade de Carvões Metalúrgicos”. Belo Horizonte – MG, 2008.
- 2 Murilo Botelho Ulhôa. Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno, São Paulo-SP 2003.
- 3 Loiane Lobão, Engenheira Especialista de Redução, ArcelorMittal Tubarão, 2015.
- 4 Manual of Moisture Meter LB 350, Process Control User’s Manual, Rev.: 02, 2005.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Murilo Botelho Ulhôa. Informação Técnica e Recomendações, “Diagnóstico do processo de fabricação de Coque” N° referência: 09/2010. Fevereiro de 2010.
- 2 Luiz Cláudio Costa, Júlio Jardim, Silvio Pereira Diniz Maranhã. Carvão e Coque aplicado à Siderurgia, São Paulo-SP 2011.
- 3 John T. Riley. Routine Coal and Coke Analysis, Collection, Interpretation and use of Analytical data. ASTM stock number : MNL 57, P. 2-11, 2007.
- 4 G.H Taylor, M. Teichmuller, A. Davis, C.F.K Diessel, R. Littke, P. Robert. Organic Petrology, Gebrüder Borntraeger D-14129 Berlin 1998.
- 5 Norma ASTM D34611 – *Standard Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis*.
- 6 Norma ASTM D 2961 – *Standard Test Method for Total Moisture in Coal Reduced to 2,36mm(N°.8) Mesh Top Sieve Size (Limited – Purpose Method)*.