

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA SOBRE AS PROPRIEDADES DE CARVÕES E COQUES - PARTE 1: CARACTERIZAÇÃO DE CORTES GRANULOMÉTRICOS DE CARVÃO*

Ismael Vemdrame Flores¹ Guilherme Liziero Ruggio da Silva² Victor Zymla³ Eduardo Osório4 Antônio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

No panorama atual da coqueificação há uma necessidade comum de aumentar o uso de carvão de menor qualidade, principalmente devido ao alto custo e decrescente disponibilidade de carvões coqueificáveis de primeira linha. Neste cenário, uma forma de melhorar a qualidade do coque é através do controle de tamanho de partículas de carvões e misturas. A granulometria dos carvões pode alterar sua petrografia e propriedades reológicas, podendo ser utilizada de forma benéfica. O presente trabalho é uma primeira parte de um estudo de longo prazo e tem como objetivo avaliar os efeitos de preparação de carvão em suas propriedades. Para esse fim, dois carvões coqueificáveis e uma mistura foram selecionadas e caracterizadas em diferentes faixas de tamanho de partícula. Os carvões e suas frações granulométricas foram caracterizadas por análise imediata, petrografia, fluidez Gieseler e índice de inchamento livre. Os resultados demonstraram que as frações granulométricas dos carvões apresentam diferentes propriedades (cinzas, matéria volátil, composição maceral, fluidez e FSI) de acordo com o tamanho de partícula estudado. Além disso, discutiu-se o motivo por trás das diferenças observadas.

Palavras-chave: Carvão; Granulometria; Reologia; Petrografia.

EVALUATION OF COAL PARTICLE SIZE INFLUENCE ON COAL AND COKE PROPERTIES - PART 1: CHARACTERIZATION OF COAL PARTICLE SIZE CUTS

Abstract

On the current overview of cokemaking industry there is a common need of increasing the use of low quality coals, mainly due to the high cost and decreasing availability of prime coking coals. In this scenario, one way to improve coke quality is through the particle size control of coals and blends. Petrographic and rheological properties of coals may be affected by particle size distribution, so coal preparation can be used to improve coal quality. The present work is a first part of a long term study and aims to evaluate the effects of coal preparation on its properties. For this purpose, two coking coals and a blend were selected and characterized in different particle size ranges. The samples obtained were analyzed by proximate and petrographic analysis, Gieseler fluidity and free swelling index (FSI). The findings demonstrated that different particle sizes distributions exhibit important differences on coal guality (ash, volatile matter, maceral composition, fluidity and FSI). Furthermore, the reasons behind the observed differences were discussed.

Keywords: Coal; Particle size distribution; Rheology; Petrography.

- 1 Engenheiro Metalúrgico, Doutorando PPGE3M, Laboratório de Siderurgia (LASID), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.
- Eng. Metalúrgico, Doutorando Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Belo Horizonte, MG, Brasil.
- ³ Engenheiro Químico, Dr., professor, Laboratoire Génie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris, Paris, França.
- 4 Engenheiro Metalúrgico, Dr., Professor, LASID, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- Engenheiro Metalúrgico, Dr-Ing., Professor, LASID, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

O alto-forno é a principal tecnologia de redução empregada para a produção de aço, sendo atualmente responsável por cerca de 70% do aço bruto produzido no mundo [1]. Dentre as matérias-primas utilizadas para esse processo, o coque metalúrgico é o material mais importante e com maior impacto sobre o custo final do aço produzido. O coque executa no alto-forno as funções de: combustível – provendo energia para as reações químicas e para a fusão do ferro e escória; agente redutor – fornecendo gases para a redução dos óxidos de ferro; leito permeável – sustentando a carga do alto-forno, permitindo a passagem de gases e líquidos gerados no processo.

As características do coque produzido são influenciadas pela qualidade dos carvões utilizados, composição das misturas para coqueificação, preparação dos carvões (britagem e homogeneização), e pelas condições do processo coqueificação, usualmente mantidas a níveis estáveis [2,3]. A qualidade dos carvões e composição das misturas utilizadas para coqueificação influenciam majoritariamente na qualidade do coque. Em termos operacionais, as coquerias ainda possuem diversas formas de alterar a qualidade coque, atuando na granulometria dos carvões, temperatura e taxa de aquecimento na coqueificação e densidade de carga. No entanto, essas operações usualmente podem estar restritas aos equipamentos utilizados.

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

A granulometria do carvão tem a capacidade de alterar suas propriedades aglutinantes e coqueificantes, o que afeta diretamente a qualidade do coque produzido [2]. As partículas reativas do carvão, de modo geral, perdem suas características coqueificantes e aglutinantes se forem muito pequenas. O tamanho dos componentes considerados inertes ao processo de coqueificação (matéria mineral e inertinita) também é importante e afeta a resistência mecânica a frio do coque [3]. Essas partículas não passam por um estágio plástico durante a coqueificação e caso apresentem um tamanho muito grosseiro, podem se tornar pontos para nucleação e propagação de trincas. A granulometria ainda influência a densidade de carga e produtividade das baterias de coque [4,5]. O uso de densidades de carga elevadas proporciona ganhos de qualidade para o coque produzido.

Nesse contexto, esse trabalho faz parte de um estudo de longo prazo que visa avaliar a influência da granulometria de carvões sobre a qualidade do coque. Nesse primeiro estudo, a influência da granulometria sobre as propriedades dos carvões será avaliada, enquanto um trabalho futuro irá tratar da qualidade do coque em função de diversas distribuições granulométricas. Nesse sentido, esse trabalho tem como objetivo: avaliar em diversos cortes granulométricos dois carvões individuais (alto volátil e baixo volátil) e uma mistura de carvões em relação a sua composição imediata, petrográfica e reologia. Os resultados obtidos foram relacionados de forma a explicar as tendências obtidas.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

Dois carvões coqueificáveis americanos (A e B) e uma mistura (M) para coqueificação foram amostrados com distribuições granulométricas adequadas para produção de coque metalúrgico. A coleta das amostras foi realizada após a passagem dos carvões por uma planta de britagem industrial (britador de martelos). A Figura mostra as distribuições granulométricas das amostras obtidas.



Figura 1. Distribuição granulométrica dos carvões A, B e da mistura M.

Os carvões individuais e a mistura foram caracterizados por análise imediata segundo as normas ASTM D3172, D3173, D3174 e D3175. Além disso, as propriedades plásticas das amostras foram determinadas com o uso de um plastômetro Gieseler de torque constante, de acordo com norma ASTM D2639. Os parâmetros obtidos foram: (i) temperatura de amolecimento (T1); (ii) temperatura de máxima fluidez (T2); (iii) temperatura de ressolidificação (T3); (iv) intervalo plástico (T3 – T1); e (v) máxima fluidez (Fmáx), expressa em dial divisions per minute (ddpm). O índice de inchamento livre das amostras foi obtido pelo ensaio de FSI (Free Swelling Index) em bico de Bunsen, de acordo com a norma ASTM D720.

A composição maceral das amostras foi determinada segundo a norma ISO 7404/3. A classificação do International Commitee for Coal and Organic Petrology (ICCP 1963, 1994, 2000) foi utilizada para a identificação dos macerais. A guantificação dos teores de semifusinita não foi realizada para a mistura de carvões (M) devido a maior complexidade de identificação desse maceral em misturas. A avaliação do poder refletor da vitrinita seguiu a norma ISO 7404/5, com 100 medidas para carvões individuais e 250 para misturas. A reflectância da mistura ainda foi determinada pelo método apresentado por Davis [6], que determina as principais populações de reflectância presentes na amostra.

A Tabela 1 apresenta a caracterização dos carvões A e B e da mistura M segundo as análises comentadas.

Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Tabela 1.	Classificação,	análise	imediata,	plastometria	Gieseler,	petrografia	e índice	de	inchamento
livre dos c	arvões A, B e d	da mistui	ra M.	-					

Parâmetros	Carvão A	Carvão B	Mistura M
Identificação	А	В	М
Origem	Estados Unidos	Estados Unidos	-
Classificação	Betuminoso Alto Volátil A	Betuminoso Baixo Volátil	*Betuminoso Médio Volátil
Análise Imediata			
Cinzas (% b.s.)	6,5	5,6	9.5
Matéria Volátil (% b.s.i.c.)	37,6	20,4	27,5
Carbono Fixo (% b.s.i.c.)	62,4	79,6	72,5
Propriedades Plásticas			
Fmáx (ddpm)	15392	56	102
T1 (°C)	385	419	387
T2 (°C)	443	457	442
T3 (°C)	482	471	475
Intervalo Plástico (°C)	97	52	88
Indice de Inchamento Livre (FSI)	5	8	5
Petrografia			
Reflectância Média (%)	0,81	1,35	1,02
Composição Maceral (% Vol i.m.m.)			
Grupo Vitrinita	68,2	72,9	80,9
Grupo Liptinita	11,6	-	1,3
Grupo Inertinita	20,2	27,1	17,8
Semifusinita	3,4	9,8	-

b.s.: base seca; b.s.i.c.: base seca e isenta de cinzas; % Vol i.m.m.: percentual volumétrico em base isenta de matéria mineral; *Classificação da mistura M caso essa fosse tratada como um carvão individual.

2.1 Separação dos Cortes Granulométricos

Após a amostragem e caracterização iniciais, os carvões A, B e a mistura M foram submetidos a um peneiramento mecânico através das seguintes malhas: -16+2,83 mm; -2,83+0,5 mm; -0,5+0,15 mm e -0,15 mm. Cada um dos cortes granulométricos obtidos para cada carvão foi caracterizado segundo as análises e procedimentos já apresentados na seção 2.1. As frações na granulometria -0,15 mm não foram analisadas segundo petrografia, pois o tamanho reduzido dessas amostras pode levar a resultados pouco representativos. As frações granulométricas foram identificadas pela letra do carvão de origem (A, B ou M) seguida pelo respectivo intervalo granulométrico de cada amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Imediata

A Figura 2 apresenta as mudanças observadas nos teores de cinzas (Figura 2 - A) e matéria volátil (Figura 2 - B) para as frações granulométricas dos carvões A, B e da mistura M. Junto à legenda das figuras são apresentados os teores de cinzas e matéria volátil respectivos as amostras de carvão originais, anteriores a separação granulométrica, cuja caracterização foi previamente apresentada na Tabela 1.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.





Figura 2. (A) Variação dos teores de cinzas e (B) matéria volátil dos carvões A, B e da mistura M de acordo com suas frações granulométricas.

Nota-se um perfil de comportamento semelhante para os teores de cinzas entre as frações granulométricas das amostras A, B e M. As frações mais grosseiras, entre –16+2,83 mm, apresentaram teores de cinzas maiores que seus carvões de origem. Com a redução do tamanho de partícula dos cortes granulométricos (seta 1, Figura 21a) observa-se uma diminuição nos teores de cinzas até um percentual mínimo, atingido para o corte granulométrico –0,5+0,15 mm. Depois desse ponto o percentual de cinzas aumenta para as frações finas (–0,15 mm) das amostras (seta 2, Figura 2a).

O comportamento característico observado para as cinzas dos cortes granulométricos também foi reportado para carvões individuais por Marshall et al. [7] e Lahiri et al. [8] e para misturas de carvões por Parthasarathy et al. [9] e Silva et al. [10]. Segundo Giudice et al. [11] e Ulhôa [12], esse comportamento está relacionado com as diferentes formas que a matéria mineral pode estar presente no carvão (finamente dispersa ou em partículas grosseiras ricas em matéria mineral), com a moabilidade dos diferentes minerais e maneira como esses estão associados aos litotipos do carvão.

Essas informações são de importância ao tratar-se de carvões para a fabricação de coque metalúrgico. As cinzas presentes nas frações de carvão grosseiras, usualmente superiores a 2,83 mm, podem se apresentar na forma de partículas grandes. Segundo Kaye [5] e Loison et al. [3], esse tipo de partícula pode atuar como ponto de nucleação de trincas do coque. Esse efeito ocorre devido aos diferentes coeficientes de contração do coque e da matéria mineral durante a coqueificação. Nesse sentido, os trabalhos de Loison et al.[3] e Goleczka [13] relatam que adições de matéria mineral a partir de 1% e com tamanho maior ou igual a 1,5 mm reduzem significativamente a resistência mecânica do coque. Dessa forma os percentuais de partículas inferiores a 2,83 mm, parâmetro usual no controle de britagem de carvões coqueificáveis, devem ser planejados de forma a evitar os efeitos deletérios da matéria mineral no coque.

A Figura 2 - B ainda mostra como os teores de matéria volátil (base seca e isenta de cinzas - bsic) variaram com a redução do tamanho de partícula das frações granulométricas de A, B e M. Nota-se que para as amostras oriundas de A e M, as frações grosseiras (-16+2,83 mm) apresentam os maiores teores de matéria volátil. Além disso, com a redução do tamanho de grão dos intervalos granulométricos, há uma contínua diminuição do percentual de matéria volátil dessas amostras. Esses resultados estão de acordo com o encontrado para carvões individuais e misturas

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



por Marshall et al. [7], Goleczka [13], Loison et al. [3], Parthasarathy et al. [9] e Silva et al. [10]. No entanto, os cortes granulométricos do carvão baixo volátil (B) não mostraram variações significativas desse parâmetro, tendo seus valores situados dentro da repetibilidade da análise (0,5 %).

3.2 Composição Maceral

As mudanças de matéria volátil apresentadas na Figura 2 - B estão relacionadas com a caracterização petrográfica de cada um dos cortes granulométricos.

A Tabela 2**Tabela** apresenta a composição maceral das amostras A, B e M para suas granulometrias originais e frações. Nota-se pela Tabela 2**Tabela** que as frações granulométricas dos carvões apresentaram variações significativas em composição maceral devido a separação granulométrica. Os teores de Vitrinita estão presentes em menor quantidade nas frações grosseiras das amostras (-16+2,83 mm). Com a redução do tamanho de grão dos intervalos granulométricos tem-se um aumento no teor de vitrinita das amostras, indicando que as vitrinitas tendem a se concentrar em frações mais finas durante a britagem.

Carvão	Granulo-	*Vitrinita	*Liptinita	*Inertinita	*Semi-	**Matéria Minoral	Reativos
	metha (mm)				Tusimia	wiinerai	/mentes
А	Original	68,2	11,6	20,2	3,4	6,8	4,3
	–16+2,83	56,9	17,0	26,1	8,0	2,2	3,3
	-2,83+0,5	67,2	9,5	23,3	4,8	0,6	3,6
	-0,5+0,15	72,9	7,7	19,4	3,8	1,0	4,5
В	Original	72,9	0	27,1	9,8	6,4	3,2
	-16+2,83	66,3	0	33,7	13,5	2,2	2,4
	-2,83+0,5	72,6	0	27,4	9,5	0,8	3,1
	-0,5+0,15	81,5	0	18,5	5,1	1,4	5,0
М	Original	80,9	1,3	17,8	-	3,6	4,6
	-16+2,83	68,5	1,2	30,3	-	2,8	2,3
	-2,83+0,5	71,4	0,4	28,2	-	2,8	2,5
	-0,5+0,15	77,6	0,6	21,8	-	1,8	3,6

Tabela 2. Composição maceral dos cortes granulométricos obtidos dos carvões A, B e da mistura M.

*Valores expressos em % volumétrico, em base isenta de matéria mineral; **Valores expressos em % volumétrico.

De forma inversa, os percentuais de inertinita e liptinita apresentam percentuais mais elevados para as frações grosseiras. Os teores desses grupos macerais decrescem devido a redução da granulometria dos cortes dos carvões. Isso indica que durante a britagem os grupos da inertinita e liptinita tendem a concentrar-se nas frações de carvão mais grosseiras. Marshall et al. [7] e Miura [14] obtiveram resultados semelhantes para a composição maceral em função da separação granulométrica de carvões. De forma semelhante ao comentado sobre o efeito das partículas de matéria mineral sobre a qualidade do coque, inertes de origem orgânica (macerais do grupo da inertinita) também podem causar esse problema.

Segundo Kubota et al. [15] pequenas variações na quantidade de inertinita com tamanho crítico (≥ 1,5 mm) podem afetar de forma significativa a resistência a frio do coque. Dessa forma, a concentração de inertinita nas frações grosseiras é um efeito que deve ser tratado com cuidado, e carvões ricos em inertinita devem ser

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



cominuídos para granulometrias mais finas, evitando a deterioração da resistência do coque pelos inertes.

Os mecanismos de fratura presentes durante a britagem de carvões são exercidos sobre os litotipos, estruturas macroscópicas do carvão. Os dados presentes na literatura sobre o comportamento dos litotipos frente a cominuição concordam com os resultados de composição maceral apresentados na Tabela 2. Segundo Bustin et al. [16], Ulhôa [12], Suárez-Ruiz e Crelling [17] e Chaves e Peres [18], litotipos como o Vitrênio, rico em macerais do grupo da vitrinita, apresentam uma dureza relativa baixa e ma britagem usualmente concentram-se nas frações intermediárias. Além disso, litotipos como o Clarênio (rico em vitrinitas e liptinitas) e Durênio (rico em inertinitas), ambos de elevada dureza, tendem a concentrar-se nas frações mais grosseiras do carvão. Assim, de acordo com a composição e dureza dos litotipos tem-se uma concentração de macerais em diferentes frações granulométricas.

As variações de composição maceral observadas para as frações granulométricas dos carvões A, B e M se relacionam ao observado para matéria volátil anteriormente (Figura 2b). Para carvões alto voláteis (carvão A), a liptinita apresenta teores de matéria volátil consideravelmente superiores aos demais macerais (Van Krevelen [19]; Borrego et al. [20]). Assim, como pode ser observado na Figura 3, as amostras do carvão A apresentam uma correlação razoável entre matéria volátil e o percentual de liptinita. No caso de carvões alto voláteis com teores significativos de liptinita, a diminuição de matéria volátil das frações ocorre principalmente devido a redução da quantidade de macerais do grupo da liptinita.



Figura 3. Relação entre matéria volátil (base seca isenta de cinzas) e teor de liptinita (% vol-isento de matéria mineral) para o carvão A e seus cortes granulométricos.

No que diz respeito às amostras do carvão baixo volátil (B), não foram observadas alterações de matéria volátil significativas (Figura 2b). Segundo Van Krevelen [19] e Borrego et al. [20], a matéria volátil dos macerais do grupo da vitrinita e inertinita diminuem com o aumento do rank do carvão, podendo atingir valores semelhantes para carvões de alto rank. Devido a essa semelhança, as alterações de composição maceral observadas para os cortes granulométricos de B (Tabela 2) não se refletem em mudanças de matéria volátil. Relações entre matéria volátil e composição maceral não foram encontradas para as amostras da mistura M. Nesse caso, outros efeitos estão presentes, como a segregação de carvões de diferentes durezas durante a britagem. Carvões alto-voláteis usualmente caracterizados com alta dureza tendem a concentrar-se nas frações grosseiras, enquanto carvões de alto

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



rank, mais macios tendem a se dirigir nas frações intermediarias e finas. Os resultados relevantes a esse caso serão apresentados a seguir.

3.3 Reflectância da Vitrinita

A Figura 4 apresenta os reflectogramas referentes aos carvões A, B e mistura M, para suas granulometrias originais e cortes granulométricos. Além das respectivas reflectâncias médias e desvios padrões para cada amostra. Primeiramente, comparando-se a reflectância média entre as amostras de um mesmo carvão, nota-se que não foram observadas alterações de reflectância média. Dessa forma, amostras oriundas de um mesmo carvão, independente da granulometria, serão classificadas no mesmo rank (Tabela 1). O processo de cominuição atua apenas de forma a alterar o tamanho dos macerais do grupo da vitrinita presentes nas amostras.

Os reflectogramas das amostras A (Figura 4a) e B (Figura 4b) são característicos de carvões individuais, apresentando distribuição gaussiana e estreitos limites de variação. Comparando-se as diferentes amostras de cada um desses carvões notam-se pequenas diferenças de intensidade ou intervalo de reflectância. No entanto, ao considerar-se o desvio padrão obtido para cada uma das amostras, diferenças significativas não foram identificadas. Sendo assim, a britagem dos carvões A e B não gerou diferenças significativas em termos tanto de reflectância média randômica quanto de distribuição de frequências em relação à distribuição granulométrica das amostras.

Em relação às amostras de M, nota-se claramente pelos reflectogramas presentes na Figura 4c que essas tratam-se de misturas de carvões, devido à larga distribuição de frequências e presença de picos com diferentes intensidades. Apesar das reflectâncias médias terem se mantido constantes entre as diversas amostras de M, pode-se dizer que essa mistura contém ao menos três carvões distintos, os quais podem ser relacionados com os três picos do reflectograma. Os três picos situam-se, em ordem crescente, aproximadamente nas reflectâncias de 0,75; 0,9 e 1,05. A partir dos cortes granulométricos de M nota-se que os reflectogramas apresentam maior intensidade para determinados intervalos de reflectância. Como pode ser observado na Figura 4c, a amostra $M_{-16+2,83}$ possui uma maior frequência de vitrinitas com reflectância entre 0,7 e 0,9 %. O corte $M_{-2,83+0,5}$ se mostra mais pronunciado para o intervalo de reflectâncias entre 0,9 e 1 %, enquanto $M_{-0,5+0,15}$ se mostra relativamente homogêneo. Para essas análises, não foram encontrados dados comparativos na literatura existente.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.





Figura 4. Reflectogramas, reflectância média randômica (Rm) e desvio padrão (σ) para as amostras (a) carvão A, (b) carvão B e (c) mistura M.

A Tabela 3 apresenta a análise da reflectância da vitrinita para as amostra oriundas de M de acordo com o método de Davis [6]. Essa técnica permite a identificação de populações de vitrinitas conforme as diferenças de reflectância dos diversos carvões presentes em misturas. Pela tabela, nota-se que cada uma das amostras de M apresenta três populações de reflectâncias. Os cortes granulométricos de M apresentaram grupos de vitrinitas com reflectâncias em torno de 0,85; 1,05 e 1,3 %. Da mesma forma que comentado para os reflectogramas de M, através da Tabela 4 fica claro que a fração M-16+2,83 apresenta uma maior quantidade de vitrinitas de

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



menor rank (Rm = 0,83 %), enquanto o corte M_{-2,83+0,5} possui uma maior quantidade de vitrinitas de reflectância em torno de 0,95%. Como anteriormente, a amostra M_{-0,5+0,15} é mais homogênea que as demais e não possui uma população de vitrinitas que se destaque das demais.

Amostras	População	Rm (%)	σ (%)	Observações	Frequência (%)
М	P1	0,78	0,061	65	26,0
	P2	0,95	0,029	55	22,0
	P3	1,16	0,078	130	52,0
M- _{16+2,83}	P1	0,83	0,079	130	52,0
	P2	1,09	0,062	56	22,4
	P3	1,33	0,085	64	25,6
M-2,83+0,5	P1	0,78	0,061	68	26,1
	P2	0,95	0,108	115	44,1
	P3	1,25	0,083	78	29.8
M _{-0,5+0,15}	P1	0,86	0,068	75	30,0
, -, -	P2	1,08	0,063	90	36,0
	P3	1,35	0,09	85	34,0

Tabela 3. Análise de reflectância da vitrinita por grupos de populações segundo método de Davis

 (2000) para as amostras da mistura M.

Rm: Reflectância Média; σ: desvio padrão

Esses resultados comprovam o anteriormente comentado sobre o efeito da britagem sobre a matéria volátil dos cortes granulométricos de uma mistura. Sabe-se que dentro da faixa de rank dos carvões betuminosos, o HGI (dureza) dos carvões diminui com o aumento do rank. Dessa forma, carvões alto voláteis são usualmente mais duros que carvões baixo voláteis. Durante a britagem da mistura M, carvões alto voláteis tendem a se concentrar nas frações grosseiras devido a sua maior dureza, enquanto carvões mais macios dirigem-se para granulometrias mais finas. Usualmente a britagem de misturas não acarreta problemas devido aos efeitos de segregação observados. No entanto ao utilizar-se misturas com grande disparidade de rank, deve-se tomar cuidado para evitar elevada heterogeneidade com a granulometria da mistura.

3.4 Propriedades Reológicas

Os resultados obtidos a partir da caracterização reológica (fluidez e inchamento) são apresentados na Tabela 5. Os valores de fluidez e FSI observados para os carvões individuais A e B, em suas granulometrias originais, estão dentro do esperado para o rank desses carvões. Usualmente, carvões de baixo rank apresentam alta fluidez e menores índices de inchamento livre em comparação com carvões de alto rank (Loison et al. [3], Ryan [21]; Pearson [22]). A mistura M apresentou fluidez relativamente baixa (102 ddpm) e um índice de inchamento livre de 5.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



	Granulometria		Temperaturas (°C)					
Amostras	(mm)	Fmáx (ddpm)	T1	T2	Т3	Intervalo Plástico	FSI	
A	Original	15392	385	443	482	97	5	
	–16+2,83	22694	396	453	486	90	3	
	-2,83+0,5	10130	387	453	490	103	5	
	-0,5+0,15	2263	405	451	481	76	7	
	-015	826	392	448	481	89	9	
В	Original	56	419	457	471	52	8	
	-16+2,83	4	433	461	496	63	3,5	
	-2,83+0,5	23	441	479	514	73	8	
	-0,5+0,15	32	442	486	507	65	8,5	
	-015	22	430	483	508	78	9	
Μ	Original	102	387	442	475	88	5	
	-16+2,83	84	414	460	489	75	5	
	-2,83+0,5	109	405	455	492	87	5,5	
	-0,5+0,15	2	411	443	479	68	5,5	
	-015	9	424	467	498	74	6	

Tabela 5. Características plásticas e aglutinantes para as amostras de carvão A, B e	e da mistura M.
--	-----------------

Fmáx: fluidez máxima; T1: temperatura de fluidez; T1: T2: temperatura de máxima fluidez; T3: temperatura de solidificação; FSI: free swelling index ou índice de inchamento livre.

De acordo com Loison et al. [3], cortes granulométricos grosseiros (> 3 mm) irão usualmente apresentar valores de fluidez superiores a frações finas (< 0,2 mm), sendo possível observar-se diferenças de fluidez na ordem de 10 ou mais vezes. Como pode ser observado na Tabela 5, diferentes tendências de comportamento foram identificadas para os carvões estudados. A tendência sugerida por Loison et al. [3] foi a mesma obtida para os cortes granulométricos de A e M. No entanto, o carvão de maior rank (B) apresentou comportamento inverso, tendo uma baixíssima fluidez para a fração B-16+2,83. A diminuição da granulométria dos cortes de B levaram a um aumento de fluidez.

Resultados semelhantes aos encontrados para A e suas frações também foram expostos por Marshall et al. [7]. A Figura 5 apresenta a correlação (0,92) encontrada entre a fluidez máxima (10³ ddpm) e o teor de liptinita (Vol %) para o carvão A e seus cortes granulométricos. Nota-se que o aumento de fluidez observado a partir das frações finas até as grosseiras correlaciona-se fortemente com os teores de liptinita. Segundo Ryan [21], para carvões de baixo rank, a fluidez é muito sensível aos teores de liptinita, e pequenas mudanças em seus percentuais podem acarretar em grandes diferenças de fluidez.



Figura 5. Correlação entre máxima fluidez (10³ddpm) e percentual de Liptinita (Vol %) para as amostras oriundas do carvão A.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Dentre os grupos macerais dos carvões, a liptinita apresenta os maiores teores de matéria volátil e hidrogênio, onde o ultimo é usualmente relacionado com o comportamento plástico dos carvões (Loison et al. [3]; Ryan [21]). Assim, atribui-se as diferenças de fluidez dessas amostras a seus teores de liptinita. A presença desse maceral em maior quantidade possivelmente leva a uma maior formação de compostos líquidos durante a pirólise. Isso promove uma maior mobilidade da massa plástica e consequentemente maior fluidez (Loison et al. [3]; Seki [23]; Grint et al. [24]; Gray [25]; Maroto-Valer et al. [26]. Além disso, as amostras com granulometria inferior a utilizada no ensaio de fluidez (425 µm - ASTM D 2639) necessitaram de pouca ou nenhuma preparação. Para essas amostras (A-0,5+0,15 e A-0,15) tem-se ainda a redução de fluidez devido a maior área superficial das partículas (Maroto-Valer et al. [26, 27]. Efeitos de oxidação não foram observados a partir dos ensaios de FSI, embora o plastômetro seja muito mais sensível a esse efeito (SEN et al. [28]).

O comportamento das amostras de B, inverso ao de A, está relacionado com a composição maceral e teor de cinzas dos cortes granulométricos. Segundo Ryan [21], em geral as propriedades plásticas dos carvões são controladas pelas proporções relativas de componentes plásticos (vitrinita, liptinita) e inertes (inertinita e matéria mineral), além do comportamento ambíguo de macerais como o da semifusinita. Para carvões de alto rank, onde não há a ocorrência de liptinita, os demais componentes reativos e inertes controlam a fluidez. Para a amostra B-16+2,83, sua baixíssima fluidez está relacionada a seus teores de inertes (33,7 Vol %) e cinzas (10,3), muito superiores as demais amostras desse carvão. Com a redução da granulometria dos cortes de B, tem-se um aumento da relação entre macerais reativos e inertes (Tabela 2) e redução de cinzas (Figura 2a). Esse aumento leva a uma melhora de fluidez das amostras. O comentado anteriormente sobre os efeitos de tamanho de partícula e oxidação também são validos nesse caso.

Para os cortes granulométricos da mistura M (Tabela 5), tem-se a dependência das propriedades plásticas com os diferentes carvões concentrados nas faixas granulométricas devido a britagem. Acredita-se que a maior fluidez das frações mais grosseiras está relacionada com os carvões de menor rank presentes nesses cortes. Com a redução do tamanho de grão das amostras, tem-se uma maior quantidade de carvões de maior rank, com menor fluidez. Entretanto, a acentuada queda de fluidez observada para M-0,5+0,15 e M-0,15 foi muito superior a esperada. Assim, é possível que outros efeitos possam ter ocorrido com essa amostra.

A Figura 6 ilustra os resultados de FSI apresentados na Tabela 5. Os valores apresentados junto a legenda são referentes as amostras de carvão com granulometria original. Segundo Speight [29], com exceção das frações grosseiras A- $_{16+2,83}$ e B- $_{16+2,83}$, as demais amostras apresentaram boas propriedades aglutinantes (FSI > 4). Dentre as amostras originais, o maior FSI foi encontrado para o carvão B (8), seguido por A e M, ambos com FSI de 5.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.





Figura 6. Resultados de índice de inchamento livre (FSI) encontrados para as frações granulométricas de A, B e M.

Observa-se que as frações granulométricas de A apresentaram um crescimento de FSI constante de acordo com a redução do tamanho de partícula dos cortes granulométricos. De modo semelhante, B-16+2,83 apresentou o menor FSI dentre os cortes de B, e a partir de B-2,83+0,5 os índices de inchamento permaneceram acima de 8. Para as frações granulométricas da mistura MC, praticamente não se observam variações significativas de FSI. Trabalhos de Goleczka [13] e Marshall et al. [7] mostraram respectivamente para uma mistura e um carvão americano baixo volátil pouca ou nenhuma variação de FSI em cortes granulométricos semelhantes. Enquanto os resultados observados nesse trabalho e na literatura coincidem para misturas, o mesmo não ocorre para carvões individuais. Apesar da escassa literatura existente nessa área, as divergências de comportamento observadas indicam a complexidade do FSI em relação a cada tipo de carvão ou mistura.

Segundo Speight [29], a quantidade de inchamento desenvolvida por um carvão depende: (1) da fluidez do carvão; (2) da espessura das paredes das bolhas de gás formadas durante o aquecimento; e (3) da tensão interfacial entre a massa fluida e as partículas sólidas de carvão. Contribuindo a esses fatores, Loison et al. [3] diz que, para que o inchamento ocorra, a plasticidade de um carvão deve ser tal que a massa plástica possa inchar com a formação de bolhas, que irão coalescer e expandir até explodirem. Entretanto, uma fluidez muito elevada não é considerada favorável, pois ela facilita a saída dos gases antes que grandes aumentos de volume possam acontecer.

O crescimento contínuo de FSI observado para os cortes de A foi atribuído à fluidez (viscosidade) da massa plástica gerada durante o aquecimento. A Figura 7 apresenta a relação encontrada entre os índices de inchamento livre (FSI) e a máxima fluidez para as amostras de A. A em geral elevada fluidez dessas amostras gera uma massa plástica de baixa viscosidade, que não retém as bolhas de gás de modo a favorecer o inchamento. Com a redução da granulometria dos cortes granulométricos, ocorre uma diminuição de fluidez, que cada vez mais se aproxima de valores adequados para obtenção de altos índices de inchamento.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.





Figura 7. Relação entre o índice de inchamento livre (FSI) e a máxima fluidez (ddpm) para as frações granulométricas do carvão A.

Ao contrário do carvão A, as amostras de B apresentam baixa fluidez. Nesses casos, um aumento de fluidez é considerado benéfico para o inchamento (Loison et al. [3]). Segundo Pearson [22], o FSI, além de depender do rank do carvão, é influenciado pelo teor de inertes. O índice de inchamento livre aumenta com a redução do teor de inertes no carvão. Consideram-se inertes os macerais do grupo da inertinita e a matéria mineral.

A Figura 8, apresenta o comportamento do FSI em relação às mudanças no teor de inertes (Figura 8a) e fluidez (Figura 8b) para as amostras de B_{-16+2,83} até B_{-0,15}. Os inertes foram obtidos através da quantidade de inertinita mais o percentual de matéria mineral (Tabela 2). A baixíssima fluidez de B_{-16+2,83}, somada a maior quantidade de inertes, proporcionam a essa amostra uma redução de FSI. Com a diminuição da granulometria dos cortes de B, ocorre um aumento de fluidez e redução no conteúdo de inertes, alavancando os índices de inchamento livre para valores de 8 ou maiores.



Figura 8. Relação entre o índice de inchamento (FSI) com (a) quantidade de inertes (%VoI) e (b) Máxima Fluidez para as frações granulométricas de BC.

Como já dito anteriormente, não foram observadas variações significativas no índice de inchamento livre entre as frações granulométricas de M. Devido à presença de diversos carvões nessas amostras, e ao efeito de concentração de carvões de diferentes ranks ao longo da distribuição granulométrica de M e suas frações, de alguma forma o FSI flutuou entre 5 e 6.

4 CONCLUSÃO

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

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



- A britagem convencional de carvões e misturas produz a repartição não uniforme de diferentes características (cinzas, matéria volátil e composição maceral) e propriedades coqueificantes (fluidez e FSI) ao longo da distribuição granulométrica produzida;
- Os carvões estudados mostram uma concentração de cinzas em suas frações grosseiras (–16+2,83 mm), a qual diminui junto à diminuição do tamanho de grão até um ponto mínimo, e aumenta novamente para as frações mais finas (–0,15mm);
- A variação de matéria volátil junto com a granulometria para carvões individuais depende do rank do carvão e de sua composição maceral;
- A variação de matéria volátil com a granulometria para a mistura M, depende da concentração de diferentes carvões ao longo da distribuição granulométrica da mistura;
- Para carvões e misturas preparadas por britagem convencional, ao se passar das frações granulométricas grosseiras (-16+2,83 mm) até os finos (-0,5+0,15mm), ocorre uma diminuição dos teores de liptinita e inertinita, e um aumento nos teores de vitrinita;
- A fluidez dos carvões e mistura variou de acordo com suas frações granulométricas. A diminuição de fluidez para as frações de AC estão relacionadas aos teores de liptinita. O aumento de fluidez para as frações de BC estão relacionadas ao respectivo aumento e diminuição de vitrinita e inertinita. A fluidez da mistura
- Os índices de inchamento livre dos carvões individuais e suas frações granulométricas estão relacionados às variações de fluidez (AC) e composição maceral (BC);

Agradecimentos

Agradecemos a Gerdau Usina de Ouro Branco pelo suporte a esse trabalho, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M).

REFERÊNCIAS

- 1 World Steel Association. Steel Statistical Yearbook. Brussels: Worldsteel Commite on Economic Studies, 2013.
- 2 Lyalyuk VP, Uchitel AD, Lyakhova IA, Kassim DA, Zaitsev GL. Preparation of coking batch. Coke and Chemistry, 2011; 54(8): 271-286.
- 3 Loison R, Foch P, Boyer A. Coke: Quality and Production. 2nd ed. England: Butterworths, 1989.
- 4 Standish N, Yu AB, Zou RP. Optimization of coal grind for maximum bulk density. Powder Technology, Wollongong, 1991; 68: 175-186.
- 5 Kaye JCA, Horton AE. Composition and preparation of blends for making metallurgical coke. Commission of the European communities, Coke oven techniques, information symposium. Luxembourg, 6 e 7, Maio, 1975.
- 6 Davis A. Petrographic determination of the composition of binary coal blends. International Journal of Coal Geology, 2000; 44: 325-338.
- 7 Marshall CE, Harrison JA, Simon JA, Parker MA. Petrographic and coking characteristics of coal. Illinois state geological survey, Urbana, Bulletin 84, p. 1-120, 1958.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



- 8 Lahiri A, Das Gupta NN, Basu TN. Some aspects of preparation of coal for coking. Indian Construction News, v. 2, pp. 280-291, 1959.
- 9 Parthasarathy L, Sharma MK, Chouchury AJ, Sharma RP. Preparation of High Ash Indian Coals for Carbonization. ISIJ International, 1995; 35(7) : 819–825.
- 10 Silva GLR, Destro E, Bueno RFD, Oliveira JLR, Carias RDA, Assis PS. Caracterização química, física e metalúrgica das frações granulométricas da mistura de carvão da Gerdau Açominas. 39° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, Ouro Preto – MG, 2009.
- 11 Giudice FDP, Ulhôa MB, Conceição RA. Britabilidade de Carvões. Seminário sobre redução de minério de ferro e matérias primas – COMIN/COMAP, ABM, Rio de Janeiro, 1988.
- 12 Ulhôa MB. Aplicação de petrografia de carvão na siderurgia. Carvão metalúrgico para a siderurgia ABM Volta Redonda RJ, Out., 1991.
- 13 Goleczka J, Murray PS. Study of the effect of coal preheating. In: Commission of the European communities, technical coal research, round table meeting 'Coke Oven Techniques'. Luxembourg, 2 e 3, Outubro, 1978.
- 14 Miura Y, Yamaguchi T, Nishi T, Yone Y. Size control of coal charge (I): Investigation of closed-circuit crushing system. Journal of the Fuel Society of Japan, 1981; 60(9): 771-779.
- 15 Kubota Y, Nomura S, Arima T, Kato K. Effects of coal inertinite size on coke strength. ISIJ International, 2008; 48(5): 563-571.
- 16 Bustin RM, Cameron AR, Grieve DA, Kalkreuth WD. Coal Petrology Its Principles, Methods, and Aplications. 3rd ed. Ottawa: Love Printing Service, 1989.
- 17 Suárez-Ruiz I, Crelling JC. Applied Coal Petrology, The Role of Petrology in Coal Utilization. 1st ed. California: Academic Press, 2008.
- 18 Chaves AP, Peres AEC. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios Britagem, peneiramento e moagem. v. 3. 4 ed. Editora Signus, 2009.
- 19 Van Krevelen DW. Coal Typology Chemistry Physics Constitution. 3rd ed.
- 20 Borrego AG, Marbán G, Alonso MJG, Álvarez D, Menéndez R. Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coals. Energy & fuels, 2000; 14: 117-126.
- 21 Ryan B. Fluidity of western Canadian coals and its relationship to other coal and coke properties. Geological Fieldwork, British Columbia Geological Survey, 1997.
- 22 Pearson DE. The quality of western Canadian coking coal. Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin, V. 73, p. 1-15, 1980.
- 23 Seki H, Kumagai J, Matsuda M, Ito O, Iino M. Fluidity of coal residues after extraction with mixed solvents. Fuel, v. 68, p. 978-982, 1989b.
- 24 Grint A, Mehani S, Trewhella M, Crook M. Role and composition of the mobile phase in coal. Fuel, 1985; 64: 1355-1361.
- 25 Gray RJ. Theory of carbonization of coal. The first international meeting on coal and coke applied to coke making. Brazillian Society of Metals, ABM, August 9-15, p. 551-579, 1987.
- 26 Maroto-Valer MM, Andrésen JM, Snape C. E.Quantification by in situ H n.m.r. of the contributions from pyridine-extractables and metaplast to the generation of coal plasticity. Fuel, 1997; 76(13): 1301-1308.
- 27 Maroto-Valer MM, Andrésen JM, Snape CE. In situ H NMR study of the fluidity enchancement for bituminous coal by coal tar pitch and a hydrogen-donor liquefaction residue. Fuel, 1998; 77(9/10): 921-926.
- 28 Sen R, Srivastava SK, Singh MM. Aerial oxidation of coal-analytical methods, instrumental techniques and test methods: A survey. Indian Journal of Chemical Technology, 2009; 16: 103-135.
- 29 Speight JG. Handbook of coal analysis. V. 166. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

^{*} Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.