

AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE AO CO₂ DE COQUES PRODUZIDOS A PARTIR DE CARVÕES INDIVIDUAIS EM ESCALA DE LABORATÓRIO¹

Ismael Vemdrame Flores²
Guilherme Lizieiro Ruggio da Silva³
Victor Zymła⁴
Eduardo Osório⁵
Antônio Cezar Faria Vilela⁶

Resumo

Esse trabalho teve como objetivo investigar a influência da granulometria do carvão sobre a reatividade ao CO₂ de coques produzidos a partir de carvões individuais em laboratório. Para isso foram selecionados e caracterizados três carvões com diferentes origens e teores de matéria volátil (Estados Unidos-BV, Colômbia-MV e Estados Unidos-AV). Esses carvões foram separados em três faixas granulométricas distintas e foram individualmente submetidos a ensaios de coqueificação em laboratório. Os coques gerados foram caracterizados através de análise imediata e reatividade ao CO₂ em termobalança. As relações entre as características de cada carvão com as granulometrias utilizadas e as reatividades encontradas para os coques produzidos foram analisadas e discutidas ao longo desse trabalho.

Palavras-chave: Coque; Carvão; TGA; Reatividade; Carbonização.

EVALUATION OF CO₂ REACTIVITY OF COKES PRODUCED FROM SINGLES COALS IN LABORATORY SCALE

Abstract

This study aimed to investigate the influence of coal particle size on the CO₂ reactivity of cokes produced from individual coals in laboratory. In lights of this, coals ranging in volatile matter and from different origin (USA-LV, Colombia-MV, USA-HV) were selected and characterized. These coals were divided in three different particle size ranges and individually carbonized in a laboratory coke oven. The cokes produced were characterized by proximate analysis and CO₂ reactivity in thermobalance. The relationships between the characteristics of each coal with the particles size ranges used and the coke's reactivity found for the cokes were analyzed and discussed throughout this work.

Key words: Coke; Coal; TGA; Reactivity; Carbonization.

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico, Mestrando do PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

³ Engenheiro Metalúrgico, Doutorando em Engenharia de Materiais, Redemat, UFOP, MG, Brasil.

⁴ Engenheiro Químico, Dr., professor, Laboratoire Génie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale, Paris, França.

⁵ Engenheiro Metalúrgico, Dr., professor, Laboratório de Siderurgia (Lasid), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

⁶ Engenheiro Metalúrgico, Dr.-Ing, professor, Coordenador do Laboratório de Siderurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A produção de coque metalúrgico de elevada qualidade utilizando matérias-primas com o menor custo possível já é uma atividade corriqueira. Além disso, a decrescente disponibilidade de carvões de alta qualidade e o aumento dos preços sobre esses incentivam a utilização de carvões mais baratos e de qualidade inferior. Segundo Lyalyuk et al.⁽¹⁾, 70% da qualidade do coque depende do número de carvões utilizados e da ótima composição das misturas. Assim, ao se utilizar carvões de qualidade inferior, fatores tecnológicos (britagem, homogeneização e condições técnicas das baterias) obtêm maior importância que ao utilizar-se carvões de excelente qualidade.

A britagem dos carvões e misturas deve assegurar uma relação ótima entre partículas grandes e pequenas, proporcionando a máxima densidade de carga, e condições aglomerantes e coqueificantes satisfatórias.^(2,3) O grau de cominuição apropriado para cada carvão/mistura depende das seguintes propriedades: características aglutinantes; da quantidade de partículas inertes; da qualidade das faixas granulométricas individuais e do método de britagem utilizado.⁽¹⁾ A britagem também é importante devido à energia consumida pelo processo, em geral na ordem de 70% do total utilizado na preparação de uma mistura de carvões, tornando uma britagem adequada energeticamente mais eficiente.⁽¹⁾

O tamanho das partículas do carvão influenciam suas propriedades aglutinantes e coqueificantes que, conseqüentemente, afetam a qualidade do coque. Dessa forma, a britagem pode ser utilizada para melhorar características do coque como: resistência (principalmente); reatividade; e outras características estruturais.^(3,4) Considerando a existência de uma relação não linear entre o grau de cominuição e as propriedades do coque produzido, cada tipo de carvão deve possuir uma distribuição granulométrica ideal que é mais adequada para a produção de um coque de melhor qualidade.

Num primeiro momento, este trabalho, tem como objetivo estudar a influência de determinadas faixas granulométricas sobre a reatividade ao CO₂ de coques individuais. Para tanto realizou-se a caracterização e carbonização de carvões individuais com três distribuições granulométricas distintas. Os coques produzidos em escala laboratorial foram caracterizados através de análise imediata e reatividade ao CO₂ em termobalança. Num segundo momento, em um trabalho futuro, será investigado como a granulometria de carvões influencia na resistência mecânica de coques individuais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada segue o fluxograma apresentado na Figura 1, onde três carvões (A, B e C) em três faixas granulométricas distintas foram caracterizados e submetidos a ensaios de carbonização em escala laboratorial, seguido pela caracterização dos coques produzidos.

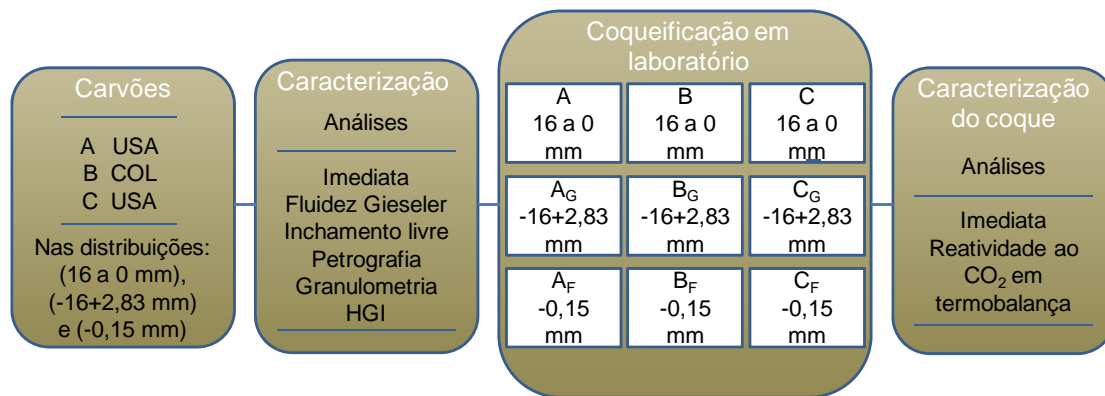


Figura 1. Fluxograma da metodologia seguida neste estudo. O subíndice G significa fração grosseira e o subíndice F fração fina.

2.1 Matérias-Primas

Para esse estudo foram selecionados três carvões com diferentes teores de matéria volátil. São eles: (A) um carvão alto volátil americano; (B) um carvão médio volátil colombiano e (C) um carvão baixo volátil americano.

2.1.1 Amostragem e separação granulométrica

Os carvões A, B e C foram amostrados após um processo de britagem (britador de martelos) industrial típico para preparação de carvões para coqueificação. Além da distribuição granulométrica original apresentada pelos carvões amostrados, esses foram submetidos a um peneiramento mecânico para a separação de frações granulométricas distintas. A fração grosseira (-16+2,83 mm) e a fração fina (-0,15 mm) foram separadas para estudo. Sendo assim as amostras utilizadas nesse trabalho foram nomeadas e divididas nas seguintes granulometrias: original (-16+0 mm); grosseira (-16+2,83 mm); e fina (-0,15 mm), totalizando 9 amostras diferentes. As amostras com distribuição granulométrica original foram denominadas A, B e C. As faixas granulométricas separadas foram identificadas pela letra do carvão de origem mais um subíndice, representando respectivamente G (A_G, B_G e C_G) a fração grosseira e F (A_F, B_F e C_F) a fração fina. As amostras obtidas foram caracterizadas por análises: imediata; fluidez; petrográfica e inchamento livre. Os carvões com distribuição original também foram submetidos à análise granulométrica, índice de moabilidade (HGI) e química das cinzas via fluorescência de raios X. A análise petrográfica não foi realizada para as faixas finas devido a limitações dessa técnica para partículas muito pequenas.

2.2 Ensaios de Carbonização

Os ensaios de carbonização foram realizados para as 9 amostras de carvão selecionadas (vide Figura 1). Para a confecção de coques em escala laboratorial, utilizou-se um forno de retorta baseada na retorta de Jenkner,⁽⁵⁾ mostrada na Figura 2. Para esses ensaios, 1 kg de carvão com umidade aproximada de 8% foi carregado na retorta com densidade de carga de 800 kg/m³. A retorta carregada foi introduzida no forno pré-aquecido a 500°C e a partir daí, uma taxa de aquecimento de 3°C/min foi aplicada até o centro da carga atingir 1.000°C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Decorridos 4 horas de ensaio, o coque foi removido da retorta e resfriado com água.

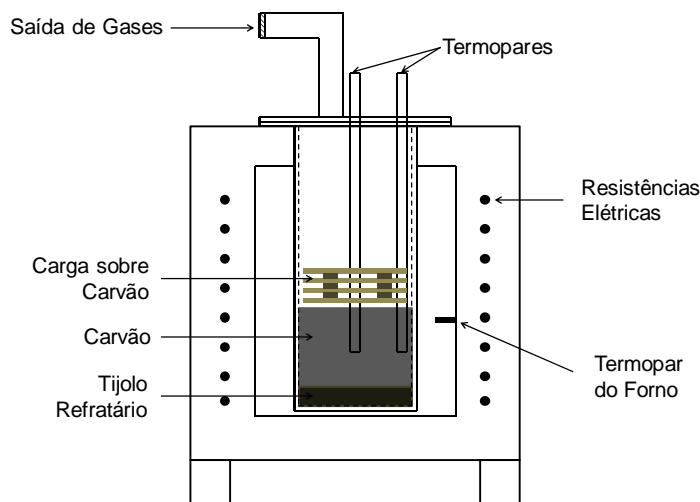


Figura 2. Esquema do forno e retorta utilizados para os ensaios de coqueificação.

2.3 Caracterização dos Coques Produzidos

Os coques produzidos foram caracterizados por análise imediata e reatividade ao CO_2 em termobalança Netzsch modelo STA 409 PC Luxx, como dito anteriormente, num segundo momento, será feita a caracterização da resistência mecânica dos coques. Os ensaios de reatividade foram realizados em duas etapas. A primeira etapa constitui-se do aquecimento de 60mg ($\pm 0,5$ mg) de coque, em granulometria entre 1 e 2 mm, até a temperatura de 1100°C em N_2 à vazão de 200ml/min. Após um tempo de estabilização de 10 minutos na temperatura de 1.100°C o N_2 foi substituído por CO_2 à mesma vazão, onde a amostra ficou submetida por 1 hora. A perda de massa apresentada pela amostra devido a reação de *Boudouard* ($\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{(g)}$) foi utilizada para o cálculo da conversão.

A conversão (X) foi calculada de acordo com a seguinte Equação 1.

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{cz}} \quad (1)$$

onde, m_0 é a massa no início da reação de *Boudouard*, m_t é a massa no instante de tempo t e m_{cz} é a massa de cinzas presente no material. A reatividade dos coques foi medida através de sua conversão, sendo o ponto escolhido para isso a conversão no tempo de 25 minutos a partir do início da reação com o CO_2 . A conversão, expressa como um valor adimensional entre zero e um, será diretamente proporcional a reatividade do material, sendo que para o tempo determinado quanto maior o valor da conversão mais reativo o coque, comportamento similar a perda de massa do ensaio de CRI (Coke Reactivity Index), usado corriqueiramente no meio industrial.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das Matérias-primas

3.1.1 Análise Granulométrica

A Tabela 1 apresenta as análises granulométricas e do índice de moabilidade (HGI) realizadas para as amostras A, B e C.

Tabela 1. Análise granulométrica e HGI das amostras originais

Análises		Amostras		
		A	B	C
Distribuição Granulométrica (%)	% -2,83 mm	81,0	90,3	84,8
	-16+2,83mm	19,0	9,7	15,2
	-2,83+0,5mm	45,7	42,7	41,7
	-0,5+0,15mm	18,5	26,0	23,6
	-0,15mm	16,7	21,7	19,5
HGI		67	74	95

As distribuições granulométricas dos carvões A, B e C estão entre 80 e 90% abaixo de aproximadamente 3 mm. Esses valores estão dentro do esperado e normalmente observado para a produção de coque. O HGI mede a dureza dos carvões frente à cominuição e pode ser relacionado ao rank dos carvões. Carvões de baixo rank apresentam valores de HGI pequenos (alta dureza) enquanto carvões de alto rank apresentam altos valores de HGI (baixa dureza). Assim, os carvões apresentaram quantidades de partículas grossas e finas coerentes com seus HGI, onde o carvão A (mais duro) apresentou a maior quantidade de carvão acima de 2,83 mm e os carvões B e C (mais macios) apresentaram maiores percentuais de partículas abaixo de 0,5 mm.

3.1.2 Análise química das cinzas

A Tabela 2 a seguir apresenta a análise química das cinzas dos carvões A, B e C. Observa-se que as cinzas desses carvões são composta majoritariamente por óxidos silício, alumínio e ferro. A quantidade de óxidos de ferro e cálcio presentes no carvão C foi consideravelmente maior que o encontrado para os demais carvões, totalizando aproximadamente 30% de sua cinza.

Tabela 2. Análise química das cinzas realizada para os carvões A, B e C

Componentes (% em massa)	A	B	C
SiO ₂	53,87	58,53	33,67
Al ₂ O ₃	28,96	23,95	20,43
Fe ₂ O ₃	7,48	7,09	14,02
CaO	1,54	1,64	15,26
K ₂ O	2,03	1,2	1,62
Na ₂ O	0,57	0,57	0,46
TiO ₂	1,59	1,61	1,04
MgO	0,87	0,56	1,64
MnO	0,03	0,02	
P ₂ O ₅	0,06	1,01	0,22

3.1.3 Análise imediata

A Tabela 3 apresenta o resultado das diversas análises realizadas com as amostras nas granulometrias utilizadas.

A análise imediata revelou que os carvões A, B e C apresentaram teores de matéria volátil (MV-%bs) de respectivamente 35,2, 24,9 e 19,3%. Comparando-se os resultados dentro das faixas granulométricas analisadas para cada carvão, percebe-

se que a MV variou muito pouco para B e C. A fração A_F apresentou 32,5% de matéria volátil, teor 3 a 4% inferior as frações A e A_G.

Os teores de cinza encontrados variaram com as granulometrias utilizadas. As frações grosseiras A_G, B_G e C_G apresentaram quantidades de cinza até 5% superiores a seus carvões originais. Esse comportamento indica a tendência da cinza se concentrar em partículas mais grosseiras,⁽³⁾ sendo liberada durante a britagem.

As amostra A_F, B_F e C_F, em relação as suas amostras originais, apresentaram variações no teor de cinzas até 2%. Os diferentes comportamentos dos teores de cinza entre as amostras deve-se possivelmente as diferentes formas com que a cinza pode se apresentar no carvão e também as diferentes moabilidades dos minerais, provocando segregação mineral em algumas faixas granulométricas específicas.⁽⁶⁾

Tabela 3. Análises dos carvões nas faixas granulométricas utilizadas

Análises		Amostras									
		A	A _G	A _F	B	B _G	B _F	C	C _G	C _F	
Análise Imediata (base seca) %	Cz	6,5	7,5	8,6	9,5	12,5	8,3	5,6	10,3	6,0	
	M.V.	35,2	36,1	32,5	24,9	25,5	24,0	19,3	18,4	19,7	
	Cf	58,3	56,3	58,9	65,6	62,0	67,8	75,1	71,4	74,3	
Petrografia	Rr (%)	0,81	0,81		1,02	1,01		1,35	1,40		
	Vitrinita (%vol)	63,6	55,6		78,0	64,2		68,2	50,0		
	Liptinita (%vol)	10,8	16,6		1,2	3,4		0,0	3,0		
	Inertinita (%vol)	18,8	25,6		17,2	28,2		25,4	45,6		
	M.M. (vol%)	6,8	2,2		3,6	4,2		6,4	1,4		
	Reativos (%vol - imm)	81,0	76,5		85,7	70,6		76,1	53,8		
	Inertes (%vol - imm)	19,0	23,5		14,3	29,4		23,9	46,3		
	Reativos/ Inertes	4,3	3,3		6,0	2,4		3,2	1,2		
Prop. Plásticas e Aglutinantes	Fluidez	ddpm	15392	22694	826	102	84	9	56	4	22
		Range Plástico (°C)	97	90	89	75	75	74	52	63	78
	Inchamento Livre	5,50	3,00	8,00	5,00	5,50	6,00	8,50	3,50	8,50	

(M.M.) = matéria mineral; (imm) = isento de matéria mineral; (ddpm) = dial division per minute.

3.1.4 Análise petrográfica

Pela análise petrográfica (Tabela 3) os carvões foram classificados, segundo norma ASTM D 388,⁽⁷⁾ respectivamente como: (A) carvão betuminoso alto volátil A e (B) carvão betuminoso médio volátil e (C) carvão betuminoso baixo volátil. A reflectância média e o rank das frações grosseiras A_G, B_G e C_G foram os mesmos encontrados para suas amostras originais, não tendo a granulometria influenciado a reflectância média.

Na Tabela 3 ainda encontram-se a quantidade de macerais reativos, inertes (base isenta de matéria mineral) e a razão reativos/inertes (R/I), calculada considerando-se um terço da semi-fusinita como reativa. A razão R/I foi maior para o carvão B (6), seguido respectivamente pelos carvões A (4,3) e C (3,2). As amostras grosseiras A_G (3,3), B_G (2,4) e C_G (1,2) apresentaram menor módulo de R/I que suas respectivas amostras com distribuição original, devido ao aumento do teor de inertes observado para as frações grosseiras. O aumento do teor de inertes para as amostras A_G , B_G e C_G se deve as diferentes durezas apresentadas pelos litotipos e microlitotipos presentes no carvão. Macerais como a vitrinita são macios e tendem a concentrar-se em frações finas enquanto a inertinita se concentra em frações grosseiras, geralmente acima de 3 mm.⁽⁸⁾

A Figura 3 apresenta o reflectograma obtido para os carvões A e A_G . Observa-se que o carvão A apresenta uma distribuição de reflectâncias estreita, característica de carvões individuais. A Figura 3 ainda mostra que a fração A_G apresenta um reflectograma muito semelhante ao de A. Isso ocorre porque independente da faixa granulométrica utilizada, as vitrinitas presentes são todas do mesmo tipo.

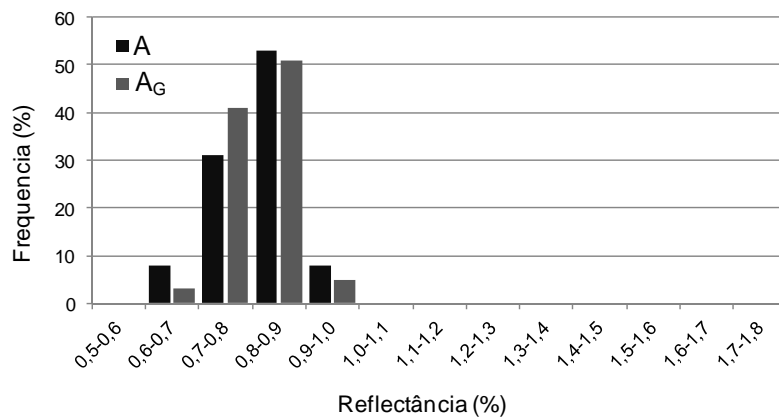


Figura 3. Reflectograma dos carvões A e A_G .

Ao contrario dos resultados obtidos para o carvão A, pode-se ver na Figura 4 que o carvão B apresentou um reflectograma característico de misturas de carvão, com reflectâncias entre 0,6 e 1,8%, logo, o carvão B na realidade trata-se de uma mistura de carvões de alto até baixo voláteis que proporcionam um caráter global de médio volátil. Apesar dos valores de refletância média encontrados para B (1,02%) e B_G (1,01%) terem se repetido, a distribuição de vitrinitas para essas amostras não foi a mesma (Figura 4). A faixa granulométrica B_G apresentou uma quantidade maior de vitrinitas de menor rank que o carvão B. Pelo fato desse carvão ser uma mistura, cada carvão constituinte, com seu respectivo HGI, apresentará um comportamento distinto durante a cominuição, provocando a segregação de carvões mais duros (alto voláteis) em frações granulométricas grosseiras.

Os resultados obtidos para as amostras B e B_G indicam que durante a britagem de misturas, ocorre a segregação de diferentes carvões em faixas granulométricas, de acordo com o HGI de cada carvão. Esse efeito poderia ser amenizado ao se fazer uso de técnicas como britagem seletiva ou pré-peneiramento para retirada do carvão já inferior a 2,83 mm, técnicas que proporcionariam uma melhor homogeneidade granulométrica para a mistura de carvões, além de evitar a produção excessiva de finos.

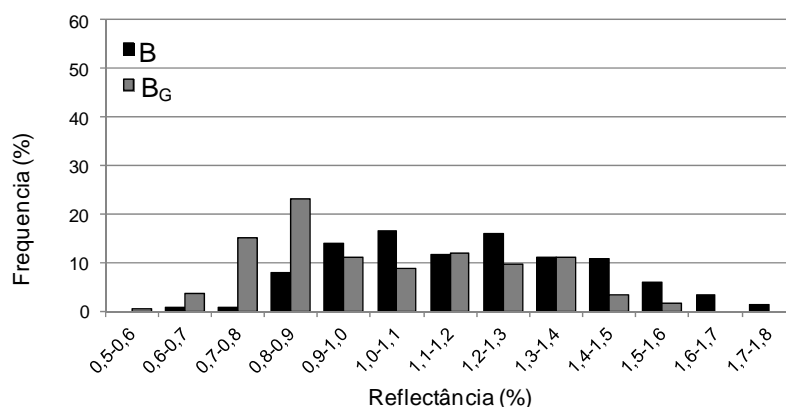


Figura 4. Reflectograma dos carvões B e B_G.

O reflectograma obtido para as amostras C e C_G (Figura 5) mostra que os resultados obtidos são os mesmos dos observados anteriormente para as amostras A e A_G. O carvão C trata-se de um carvão individual e os reflectogramas obtidos para C e C_G foram muito semelhantes.

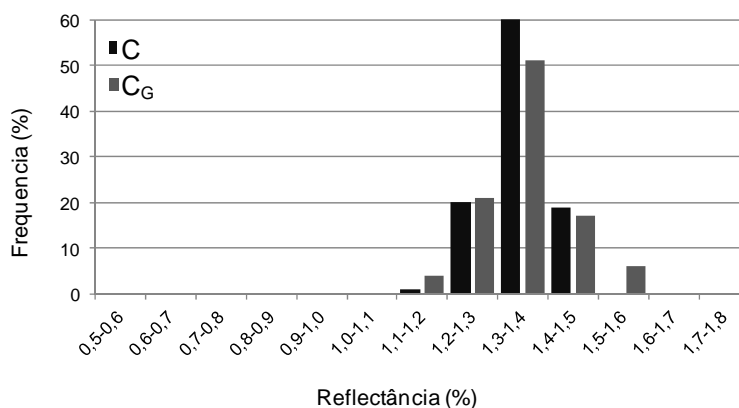


Figura 5. Reflectograma dos carvões C e C_G.

3.2 Propriedades Plásticas e Aglutinantes

As análises de fluidez (Tabela 3) revelaram a seguinte ordem decrescente de fluidez para os carvões originais (ddpm): carvão A (15392), carvão B (102) seguido pelo carvão C (56). Esses resultados estão de acordo com o rank de cada carvão utilizado, sendo o carvão de baixo rank o de maior fluidez, seguido pelo carvão médio rank e finalmente pelo carvão de alto rank com a menor fluidez.

Carvões betuminosos médio/baixo voláteis são característicos por seus baixos valores de fluidez, podendo sua fluidez ser zero para valores intermediários de macerais reativos (abaixo de 45%), aumentando rapidamente para maiores concentrações.⁽⁸⁾ Esse fato pode ser observado para amostra C_G, um carvão de alto rank, que apresenta 53,8% de reativos e fluidez de 4 ddpm.

Os carvões grosseiros B_G (84 ddpm) e C_G (4 ddpm) apresentaram uma queda de fluidez em comparação com suas amostras originais. Segundo Barry et al,⁽⁹⁾ para carvões com o mesmo rank, caso observado para as amostras oriundas dos carvões A e C, a fluidez e o range plástico aumentam com o aumento da quantidade de macerais reativos, sendo a taxa desse aumento dependente do rank do carvão. Isso pode explicar o porquê de C_G ter apresentado menor fluidez, pois possui menor

quantidade de reativos em comparação à C. O carvão B_G , que na realidade trata-se de uma mistura, seguiu o mesmo comportamento do carvão individual C, mas isso não deve ser tomado como regra, pois misturas de carvões tendem a apresentar comportamentos muito mais complexos que carvões individuais, podendo variar de caso para caso. O carvão grosseiro A_G (22694 ddpm) apresentou uma fluidez superior ao carvão A (15392 ddpm), apesar da quantidade de macerais reativos e inertes serem semelhante. Esse aumento está relacionado a maior quantidade de liptinita presente em A_G (aproximadamente 6% superior a A), sendo que para carvões alto voláteis, a fluidez é muito sensível a quantidade de liptinita e pequenas mudanças em sua quantidade podem explicar variações de fluidez inesperadas⁽⁹⁾.

Todas as amostras de granulometria fina, A_F (826 ddpm), B_F (9 ddpm) e C_F (22 ddpm) apresentaram menor fluidez comparado as amostras com distribuição original. Esse efeito pode ser atribuído a diminuição do tamanho de partícula que acarreta em diminuição de fluidez.⁽⁹⁾ Efeitos de oxidação, mais susceptíveis a partículas muito pequenas, também podem ter ocorrido em pequena escala, sem chegar ao ponto de afetar os índices de inchamento livre.

O range plástico, como dito anteriormente, segue as mesmas tendências da fluidez, sendo inversamente proporcional ao aumento do rank do carvão e, para um rank constante, o intervalo plástico aumenta proporcionalmente com a quantidade de reativos.⁽⁹⁾ A seguinte ordem decrescente de range plástico foi encontrada para os carvões originais: carvão A (97°C); carvão B (75°C) e carvão C (52°C), mesma tendência observada para fluidez. As amostras A e A_G seguiram o esperado, tendo A_G um menor range plástico devido a menor quantidade de reativos. Não foram encontrados precedentes de uma relação entre o conteúdo de liptinita e o range plástico.

As amostras B, B_G e B_F não apresentaram diferenças entre si apesar da variação de fluidez observada, esse fato possivelmente deve-se a esse carvão ser uma mistura e possuir um comportamento diferenciado em relação ao range plástico. Os carvões C, C_G e C_F apresentaram diferentes intervalos plásticos, não seguindo a tendência de aumento com o conteúdo de macerais reativos. O carvão C_G teve um aumento no range plástico apesar do menor conteúdo de reativos e C_F apresentou o maior intervalo plástico, tendo as amostras oriundas do carvão C um comportamento peculiar.

As análises de inchamento livre medem o poder aglutinante do carvão sob aquecimento, obtendo-se um índice de 1 a 9 segundo norma ASTM D 720, sendo maior o poder aglutinante quanto maior o índice de inchamento livre encontrado. O carvão C (8,5) se mostrou como o de maior poder aglutinante, seguido pelo carvão A (5,5) e pela mistura B (5).

As faixas grosseiras A_G (3) e C_G (3,5) apresentaram uma queda no índice de inchamento em comparação às amostras originais A e C. O efeito em C_G pode estar relacionado ao grande aumento de inertes em comparação a C. As amostras B_F (8,5) e C_F (6) mostraram uma pequena variação de FSI em relação às seus carvões originais.

3.3 Caracterização dos Coques

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos através de análise imediata dos coques produzidos. Os teores de MV (próximos a 1%) foram adequados para todos os coques produzidos e mostram que o processo de carbonização utilizado se manteve estável. Os teores de cinza em geral variaram de acordo com a cinza presente nos

carvões de origem, sendo que os coques produzidos a partir das frações grosseiras tenderam a apresentar maiores teores de cinza e menores teores de matéria volátil.

Tabela 4. Análise imediata dos coques produzidos

Coque	Cinzas	Matéria Volátil	Carbono Fixo
A	9,8	1,0	89,2
A _G	12,4	0,6	86,9
A _F	12,0	0,9	87,1
B	11,7	1,0	87,3
B _G	13,5	0,8	85,7
B _F	10,4	1,0	88,6
C	6,8	1,3	91,9
C _G	10,2	1,2	88,7
C _F	6,9	0,9	92,2

3.3.1 Reatividade ao CO₂ em termobalança

A Figura 4 mostra os resultados de reatividades, a partir das conversões, encontrados para os coques produzidos.

Os coques produzidos a partir de carvões com distribuição granulométrica original, apresentaram a seguinte ordem crescente de reatividade: carvão A (0,37), carvão B (0,43) e carvão C (0,8). Esse comportamento, conforme Schapiro e Gray,⁽¹⁰⁾ não era esperado, já que o carvão C é o de maior rank. Nota-se que os coques obtidos a partir do carvão C, independente das faixas granulométricas utilizadas, foram mais reativos, sendo as reatividades encontradas: C (0,8); C_G (0,74) e C_F (0,81). Um caso semelhante foi encontrado para alguns carvões americanos, onde foi constatada uma reatividade muito maior que a esperada para um carvão de alto rank.

Como dito anteriormente, as cinzas do carvão C (Tabela 2) apresentam teores consideravelmente maiores de óxidos de ferro e cálcio que os carvões A e B, compostos conhecidos por seus efeitos catalíticos sobre a reação de Boudouard.⁽¹¹⁾

A presença desses óxidos nas cinzas do carvão C indicam que as elevadas reatividades encontradas para os coques C, C_G e C_F, apesar do carvão ser de alto rank, podem estar relacionadas a efeitos de catálise.

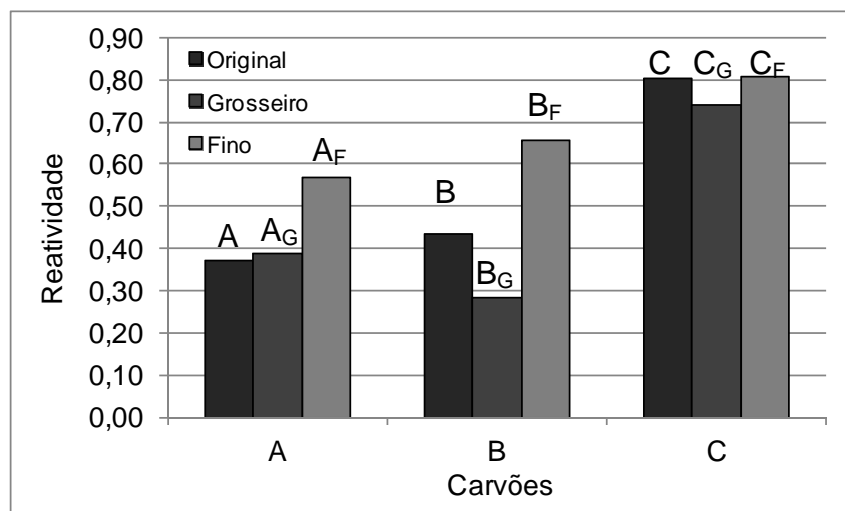


Figura 6. Reatividades encontradas para os carvões nas faixas granulométricas utilizadas.

O coque A_G apresentou reatividade (0,39) similar ao coque produzido a partir do carvão A (0,37). Tendência semelhante foi encontrado em trabalho da Comissão das Comunidades Europeias,⁽¹²⁾ onde uma mistura com diferentes percentuais de partículas acima de três milímetros foi submetida a carbonização, e os coques produzidos não apresentaram diferenças em termos de reatividade. Esses resultados indicam que, em termos de reatividade, para um carvão alto volátil e de elevada fluidez, a fabricação de coque a partir de partículas grosseiras não surtiu influência sobre a reatividade do coque produzido. Isso indica que ao levar-se em conta somente o critério reatividade, uma britagem excessiva não é necessária, podendo-se utilizar maiores quantidades de grãos superiores à 2,83 mm.

Entre os coques produzidos a partir das frações de B, o coque gerado a partir do carvão B_G apresentou a menor reatividade nesse grupo. Comportamento diferente do observado para os coques A e A_G . Devido ao carvão B ser uma mistura, seu comportamento é de difícil compreensão e é esperado que esse se diferencie dos carvões individuais.

Observa-se também a tendência de todos os coques produzidos a partir de frações finas (-0,15 mm) apresentarem as maiores reatividades, indicando que a utilização de carvões excessivamente finos na produção de coque geram reatividades elevadas. O comportamento observado para as frações finas é inverso ao encontrado para as frações grosseiras e indicam que uma britagem excessiva é prejudicial a reatividade do coque, além de outros problemas técnicos (dificuldades de manuseio e carregamento, deposição de carbono, contaminação de alcatrão, etc⁷) que podem surgir ao utilizar carvão nessa granulometria.

4 CONCLUSÕES

O estudo, em laboratório, da influência da granulometria sobre as propriedades do carvão e a reatividade ao CO_2 do coque demonstrou que:

- as partículas grosseiras (-16+2,83 mm) de carvão tenderam a concentrar cinzas, apresentando teores superiores que os encontrados para as frações originais e finas;
- o teor de inertes presente no carvão foi maior para as frações grosseiras ($A_G = 23,5\%$; $B_G = 29,4\%$; $C_G = 46,3\%$) que para as granulometrias originais ($A = 19\%$; $B = 14,3\%$; $C = 46,3\%$);
- o carvão B apresentou um reflectograma aberto e consiste de uma mistura de carvões, com propriedades semelhante a de um carvão médio volátil. Os outros carvões utilizados apresentaram um reflectograma estreito típico, característico de carvões individuais;
- a britagem de misturas, carvão B, produziu segregação de carvões distintos em diferentes frações granulométricas, de acordo com o HGI dos carvões constituinte, enquanto carvões individuais não apresentaram esse efeito;
- a fluidez, para um mesmo rank, está relacionada com a quantidade de macerais reativos do carvão e, para carvões alto voláteis, pequenas mudanças no teor de liptinita podem provocar diferenças de fluidez significativas (47 % de aumento);
- os coques individuais produzidos a partir dos carvões C, C_G e C_F apresentaram as maiores reatividades dentre todas as amostras analisadas, sendo isso possivelmente relacionado ao efeito catalítico dos óxidos de ferro e cálcio presentes em grandes quantidades nas cinzas dessas amostras;

- os coques individuais produzidos a partir de um carvão alto volátil de alta fluidez com diferentes quantidades de partículas acima de 2,83 mm (A e A_G), apresentaram os mesmos índices de reatividade (0,37 ; 0,39 respectivamente); e
- os coques produzidos a partir dos carvões finos ($A_F = 0,57$ e $C_F = 0,81$) e com a mistura B com granulometria fina ($B_F = 0,66$) apresentaram os maiores índices de reatividade dentre todos os coques gerados.

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 Lyalyuk, V.P.; Uchitel, A. D.; et al, Preparation of Coking Batch, Coke and Chemistry, vol 54, n 8, pp. 271-286, 2011.
- 2 Gulyaev, V. M.; Barskii, V. D., Influence of the size distribution of batch components on coke quality, Coke and Chemistry, V. 54, n. 2, pp. 40-46, 2011.
- 3 Gainieva, G. R.; Influence of batch properties and its preparation and coking conditions on the characteristics of coke, Coke and Chemistry, v. 51, n. 10, pp. 377-382, 2008.
- 4 Miroshnichenko, D. V.; Influence of coal preparation and coking conditions on coke reactivity, Coke and Chemistry, 2009, v. 52, n. 2, pp. 77-82, 2009.
- 5 Loison, R.; Foch, P.; Boyer, A. COKE Quality and Production, Capítulo 11, Yields of coke and by-products, pp. 473-481, Editora Butterworth & Co, segunda edição, 1989.
- 6 Schatkoski, V. M.; Vilela, A. C. F. et al. Estudo da Influência da Granulometria na Reatividade de carvões para Injeção em Altos-fornos, XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v. 2, pp. 501-508, 2009.
- 7 ASTM D388-12 Standard Classification of Coals by Rank
- 8 Giudice, F. D. P.; Ulhôa, M. B.; Conceição, R. A. Britabilidade de Carvões, Seminário sobre Redução de Minério de Ferro e Matérias Primas - COMIN/COMAP - ABM - Rio de Janeiro, 12-16 de Setembro de 1988.
- 9 Barry, R.; Gransden, J.; Price, J. Fluidity of western canadian coals and its relationship to other coal and coke properties, Geological Fieldwork, 1998.
- 10 Schapiro, N.; Gray, R. J. Relation of Coke Structure to Reactivity. Blast Furnace and Steel Plant, pp. 273-280, Abril 1963.
- 11 Price, J. T.; Iliffe, M. J.; Khan, M. A.; Gransden, J. F. Minerals in coal and high temperature properties of coke, Ironmaking Conference Proceedings, v. 53, pp. 79-87, 1994.
- 12 Commission of the european communities, Bulk Reactivity of Coke, Technical coal research, 1984