

OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DE MISTURAS DE CARVÕES PARA COQUEIFICAÇÃO¹

Bruno Deves Flores²
Guilherme Lizieiro Ruggio da Silva³
Angeles Gomez Borrego⁴
Victor Zymła⁵
Antônio Cezar Faria Vilela⁶
Eduardo Osório⁷

Resumo

O presente estudo teve como objetivo avaliar a qualidade de coques produzidos a partir de misturas elaboradas no sentido de maximizar o uso de carvão colombiano e carvões de baixo e alto rank, buscando-se entender as relações entre as propriedades dos carvões e a qualidade do coque. Para isso, foram selecionados e caracterizados carvões com distintos teores de matéria volátil e de diferentes origens. Esses carvões e suas respectivas misturas foram submetidos a ensaios de coqueificação em forno piloto (250 kg). A qualidade do coque gerado foi avaliada através de testes de reatividade, resistência mecânica (CRI, CSR e DI) e de análises da textura óptica dos coques. As relações entre as características individuais dos carvões e a qualidade dos coques gerados foram analisadas e discutidas ao longo do trabalho, assim como a possibilidade do uso de teores elevados de carvão colombiano e carvões de alto e baixo rank.

Palavras-chave: Coque; Coqueificação; Carvão; Textura óptica de coque.

EXPERIMENTAL OPTIMIZATION OF MIXTURES OF COALS FOR COKING

Abstract

The aimed of the present study was to assess the coke quality produced from blends oriented towards to maximize the use of Colombian coal and low and high volatile coals, seeking to understand the relationship between the properties of parent coals and coke quality. In lights of this, coals ranging in volatile matter and from different origin were selected and characterized. These coals and the blends were carbonized in a pilot coke oven (250 kg). The quality of the produced coke was evaluated by reactivity, mechanical strength (CRI, CSR and DI) and optical texture analyses. The relationships between the parent coals and coke quality were analyzed and discussed throughout the paper, as well as the possibility of using high levels of Colombian coals and high and low rank coals.

Key words: Coke; Coking; Coal; Coke optical texture.

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

³ Doutorando da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, Brasil.

⁴ Dr., Pesquisadora, Instituto Nacional Del Carbón (INCAR), Espanha.

⁵ Dr., Professor, Laboratoire Génie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris, França.

⁶ Dr-Ing., Professor, Coordenador do Laboratório de Siderurgia (LASID), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

⁷ Dr., Professor, Laboratório de Siderurgia (LASID), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os preços dos carvões considerados ideais para a produção de coque tem se mantido em patamares elevados, resultado de sua escassez e do aumento mundial da produção de aço. Esse fato se contrapõe a constante necessidade de se reduzir custos no processo siderúrgico. Assim, o atual cenário tem levado produtores e pesquisadores de coque a buscar maneiras de compor misturas cada vez mais baratas. No entanto, essa busca necessita ser sempre acompanhada pela manutenção da qualidade do coque, uma vez que essa é de fundamental importância para o bom funcionamento dos altos-fornos.

Atualmente, grande parte dos produtores de coque busca caracterizar a qualidade de seu produto através de três análises, as quais visam avaliar a resistência mecânica a frio, a reatividade ao CO₂ (CRI-“Coke Reactivity Index”) e a resistência mecânica após reação dos coques (CSR-“Coke Strength after Reaction”). Muito esforço tem sido feito para buscar correlações entre as propriedades dos carvões e esses indicadores de qualidade e assim auxiliar produtores no momento da confecção de suas misturas. Sabe-se que o CSR do coque está associado ao rank dos carvões, onde sua máxima resistência é obtida para carvões ou misturas de rank intermediário.⁽¹⁻³⁾ A composição maceral tem também papel importante na qualidade do coque, onde carvões ricos em inertinita tendem a gerar coques de alto CRI e baixo CSR.^(3,4) A composição química da matéria mineral encontrada nos carvões e consecutivamente no coque é outro ponto de interesse, uma vez que essa pode ter efeitos catalíticos sobre a reação do coque com o CO₂, resultando em coques mais reativos⁽⁵⁻⁷⁾ e conseqüentemente menos resistentes.

Além desses indicadores a qualidade do coque pode ser avaliada ainda por suas características de microestrutura e microtextura. O termo microestrutura do coque refere-se a distribuição física e espacial da massa que constitui o coque, ou seja, sua porosidade, tamanho de poros, espessura da parede dos poros, etc.. Microtextura por sua vez refere-se a natureza do carbono do coque, sua organização cristalina, grau de anisotropia, etc.⁽⁸⁾ Essas duas características de coques estão também correlacionadas com as propriedades individuais dos carvões que dão origem ao coque^(4,9,10) e associadas a sua reatividade e resistência mecânica antes e após reação.^(4,11-15)

Uma das maneiras de se otimizar misturas de carvões para coqueificação é fazer uso de experimentos que simulem alterações na composição dessas misturas, seguido por uma detalhada caracterização do coque gerado. Dessa forma, pode-se entender as alterações provocadas nas propriedades químicas e físicas do coque devido a introdução de cada carvão na mistura. Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar a qualidade de coques produzidos a partir de misturas elaboradas no sentido de maximizar o uso de carvão colombiano e carvões de baixo e alto rank, buscando-se entender as relações entre as propriedades dos carvões e a qualidade do coque.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada seguiu o fluxograma apresentado na Figura 1, onde cinco carvões foram caracterizados e submetidos a coqueificação em forno piloto de forma individual e em misturas, seguido pela caracterização do coque gerado.

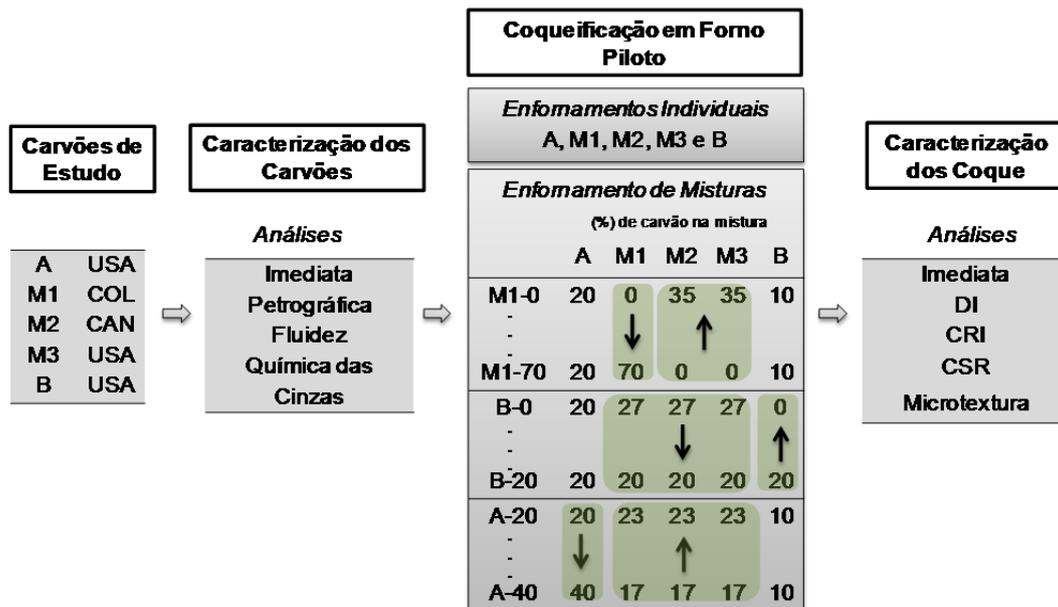


Figura 1. Fluxograma mostrando os materiais e métodos utilizados para o estudo dos coques.

2.1 Caracterização dos Carvões e Composição das Misturas

Cinco carvões de distintos teores de matéria volátil e de diferentes origens foram selecionados para este estudo, de forma a representar a variedade de carvões utilizados pelas usinas siderúrgicas para a fabricação de coque. A Figura 1 apresenta os cinco, sendo o carvão M1 de origem colombiana, os carvões A, M3 e B estadunidenses e o carvão M2 de origem canadense.

Os carvões foram caracterizados através das seguintes análises: imediata (ASTM-D5142), fluidez via plastômetro Gieseler (ASTM-D2639) e análise química das cinzas via fluorescência de raios-x. O grau de evolução (*rank*) dos carvões foi determinado pelo índice de reflectância da vitrinita (250 medidas), de acordo com o padrão ISO 7405/5-1984. O conteúdo em grupos de macerais e minerais foi determinado conforme o sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (2000).

Foram produzidos coques a partir dos 5 carvões individuais e de 3 diferentes séries de misturas (Figura 1). Na primeira série de misturas manteve-se a mesma proporção entre carvões de alto (A), médio (M1, M2 e M3) e baixo (B) volátil (20%, 70% e 10%, respectivamente), mas com progressiva substituição dos carvões M2 e M3 por carvão colombiano (coques nomeados M1-0 a M1-70). Na segunda e terceira série de experimentos se visou substituir parcialmente os carvões médio voláteis por carvões de baixo (coques nomeados B-0 a B-20) e alto voláteis (coques nomeados A-20 a A-40), respectivamente.

2.2 Coqueificação em Forno Piloto

A carbonização dos carvões foi realizada em forno piloto de parede móvel (comprimento 930 mm X largura 450,5 mm X altura 830 mm), utilizando-se uma carga de 240 kg de carvão/mistura. Os enfornamentos foram realizados mantendo constante a umidade (8%) e a granulometria (80% menor que 3 mm) da carga. O carregamento dos carvão/mistura foi realizado com o forno pré-aquecido a 1100°C, visando uma aproximação da prática industrial. O tempo de coqueificação foi estipulado em 20 horas para todos os ensaios.

Caracterização do Coque

A caracterização do coque produzido foi realizada através dos seguintes testes padronizados: análise imediata (ASTM-D5142), resistência mecânica em tambor (Drum Index – DI_{150/15}, JIS K 2151) e os testes de reatividade (CRI) e resistência após a reação (CSR) (ASTM-D5341).

Realizou-se também a caracterização da textura óptica dos coques em microscópio de luz refletida, com luz polarizada monocromática ($\lambda=546$ nm), sob aumento de 500X, com imersão em óleo. Grãos de coque ≤ 1 mm $> 0,2$ mm foram embutidos com resina epóxi e polidos. A quantificação dos componentes formadores da textura do coque foi realizada com a leitura de 500 pontos para cada amostra. Os diferentes tipos de componentes da textura do coque foram divididos de acordo com a classificação apresentada na norma ASTM 5061-92 e então agrupados como: isotrópico, incipiente, circular, lenticular, bandas, inertes e outros.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Carvões

Os carvões apresentaram teores de matéria volátil entre 20,3 a 34,8% e reflectância randômica (Rr) de 0,81 a 1,41 (Tabela 1). O carvão A foi classificado como carvão betuminoso alto volátil, os carvões M1, M2 e M3 carvões médio volátil e o carvão B baixo volátil, conforme a classificação ASTM-D388. O conteúdo de cinzas dos carvões variou de 5,9 a 10,2%.

Em relação à análise maceral dos carvões (Tabela 1), os carvões apresentaram teores de vitrinita de ordem moderada (49,4%) a alta (78,0%), baixos teores de liptinita e conteúdo de inertinita entre 18,8 a 46,6%, sendo que o teor de inertinita em M2 foi consideravelmente maior que nos demais carvões.

O carvão alto volátil (A) e o carvão baixo volátil (B) apresentaram a maior e menor fluidez (Tabela 1) entre todos os carvões, respectivamente. Para os carvões de médio volátil, M3 apresentou a maior fluidez, seguido pelos carvões M2 e M1 que apresentaram valores de fluidez próximos. A fluidez das 3 séries de misturas elaboradas não foi analisada, no entanto, é plausível acreditar que ao substituir M2 e M3 por M1 se tenha uma perda global de fluidez das misturas. O mesmo comportamento pode ser estimado para a série de coques com aumento do carvão B (B-0 a B-20). De forma contrária, espera-se que as misturas com aumento de carvão alto volátil (A) apresentem ganhos de fluidez.

Como esperado, observa-se que as cinzas de todos os carvões são compostas majoritariamente por óxidos de silício, alumínio e ferro (Tabela 1). O conteúdo de óxidos de ferro e cálcio foi consideravelmente mais alto nas cinzas do carvão B, resultando assim em um alto índice de basicidade ($IB = (Fe_2O_3 + CaO + K_2O + Na_2O + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$).

A Figura 2 apresenta os histogramas de reflectância da vitrinita dos carvões, com seus respectivos valores médios (Rr) e desvios padrões (σ). Para todos os carvões se observou um largo espectro de classes de vitrinitas. Essa larga distribuição indica que ao contrário do que se poderia esperar inicialmente, esses carvões são compostos por dois ou mais carvões. Dentre esses carvões M1 e M2 foram os que apresentaram maior espectro de classes de vitrinitas, podendo claramente ser classificados como uma mistura de carvões e não um carvão individual.

Tabela 1. Dados da caracterização dos carvões

Análises		A	M1	M2	M3	B
Imediata (bs % em massa)	MV	34,8	26,2	22,3	21,0	20,3
	Cz	6,6	10,2	9,6	9,2	5,9
	CF	58,6	63,6	68,1	69,8	73,8
	S	0,96	0,97	0,43	0,71	0,73
Petrográfica (% vol.)	Rr (%)	0,81	1,14	1,26	1,35	1,41
	V	63,6	78,0	49,4	73,8	68,2
	L	10,8	1,2			
	I	18,8	17,2	46,6	16,8	25,4
	MM	6,8	3,6	4,0	9,4	6,4
Fluidez (ddpm)		15392	102	121	944	56
Química das Cinzas (% em massa)	SiO ₂	53,87	58,53	57,66	50,07	33,67
	Al ₂ O ₃	28,96	23,95	28,01	31,27	20,43
	Fe ₂ O ₃	7,48	7,09	5,48	7,29	14,02
	CaO	1,54	1,64	1,93	2,47	15,26
	K ₂ O	2,03	1,20	0,41	2,71	1,62
	Na ₂ O	0,57	0,57	0,11	0,57	0,46
	TiO ₂	1,59	1,61	1,63	1,70	1,04
	MgO	0,87	0,56		0,94	1,64
	MnO	0,03	0,02	0,03		
	P ₂ O ₅	0,06	1,01	1,25	1,04	0,22
	IB	0,15	0,13	0,09	0,17	0,61

Notação: MV=matéria Volátil, Cz=cinzas, CF=carbono fixo, S=enxofre, bs=base seca, Rr=reflectância randômica da vitrinita, V=vitrinita, L=Liptinita, I=inertinita e MM=matéria mineral, IB=índice de basicidade.

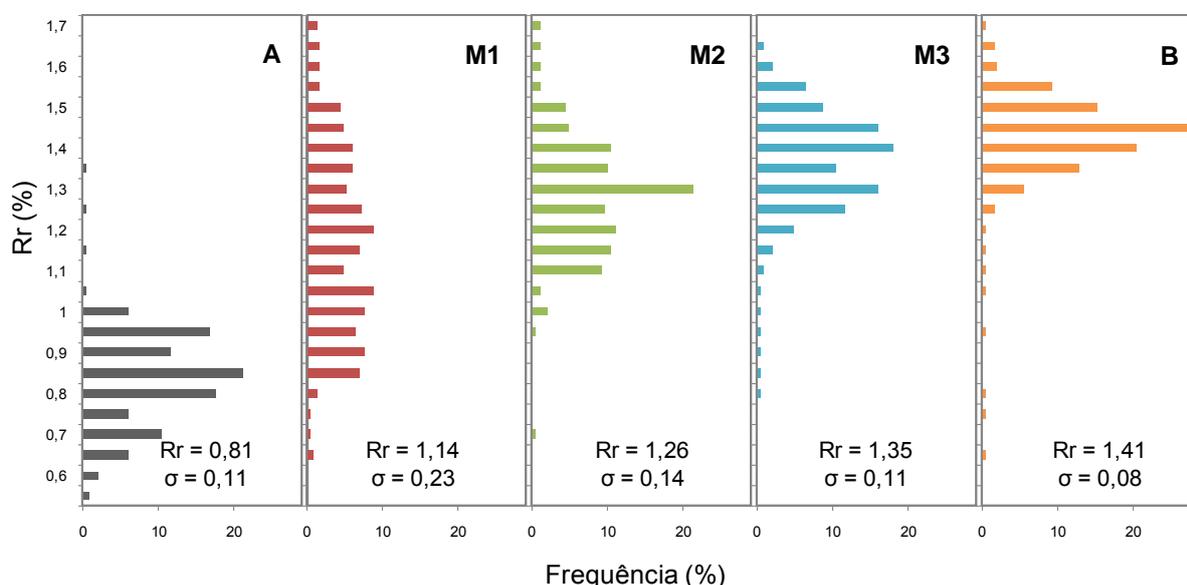


Figura 2. Histogramas de reflectância da vitrinita dos carvões (Rr), com seus respectivos desvios padrões (σ).

3.2 Caracterização dos Coques

3.2.1 Parâmetros de qualidade dos coques

A Tabela 2 apresenta os parâmetros da qualidade dos coques gerados a partir de carvões individuais, bem como para as três séries de misturas. Todos os coques apresentaram teores de matéria volátil similares, variando de 1,4 a 2,4%, resultado de uma operação estável de coqueificação em forno piloto. De forma geral, o

conteúdo de cinzas e enxofre nos coques variou conforme esperado pelo balanço de massa dos carvões de origem dos coques.

Coques individuais

O coque produzido com 100% de carvão alto volátil (A) apresentou valores intermediários de CRI e CSR, no entanto mostrou os piores índices de resistência a frio (DI) entre os coques (Tabela 2).

Tabela 2. Composição e parâmetros de qualidade dos coques gerados a partir de carvões individuais e de três séries de misturas

Coques	Composição da mistura (% em massa)					Caracterização do Coque (%)					
	A	M1	M2	M3	B	MV _{bs}	CZ _{bs}	S	DI	CRI	CSR
A	100					1,9	9,6	0,64	71,6	26,1	56,6
M1		100				1,4	11,7	0,66	76,7	21,3	61,2
M2			100			1,5	12,2	0,35	71,9	25,6	46,6
M3				100		1,9	10,9	0,59	81,8	18,9	69,3
B					100	2,2	7,3	0,67	81,5	51,4	32,1
M1-0	20		35	35	10	1,5	10,6	0,50	81,3	27,8	61,1
M1-10	20	10	30	30	10	1,7	10,7	0,54	81,5	24,5	59,6
M1-30	20	30	20	20	10	2,3	10,9	0,55	80,3	24,9	58,6
M1-40	20	40	15	15	10	1,7	11,0	0,61	79,8	28,1	53,2
M1-70	20	70			10	1,4	10,6	0,66	77,9	26,5	50,5
B-0	20	27	27	27		1,4	11,2	0,54	81,1	23,0	62,1
B-10*	20	23	23	23	10	1,6	10,7	0,57	80,0	22,9	57,1
B-20	20	20	20	20	20	1,9	10,4	0,59	80,6	29,0	58,4
A-20*	20	23	23	23	10	1,6	10,7	0,57	80	22,9	57,1
A-30	30	20	20	20	10	1,9	10,4	0,59	80,6	27,9	59,5
A-40	40	17	17	17	10	2,0	10,2	0,59	79,8	29,6	52,7

Notação: *Os coques B-10 e A-20 possuem mesma composição e, portanto, foram analisados como uma amostra única.

Entre os coques individuais elaborados a partir dos carvões de médio volátil, M3 apresentou o melhor desempenho (Tabela 2), sendo caracterizado por uma alta resistência a frio, baixa reatividade e alta resistência após a reação. De forma oposta, o coque M2 apresentou, baixa resistência mecânica antes e após reação com CO₂ e a reatividade mais alta entre os coques individuais gerados a partir de carvão médio volátil. O coque gerado a partir do carvão colombiano (M1) apresentou qualidade intermediária entre os coques M2 e M3.

O coque individual elaborado a partir do carvão de baixo volátil (B) apresentou alta resistência a frio (Tabela 2), no entanto se destacou dos demais coques devido sua alta reatividade e consecutiva baixa resistência após a reação.

Coques gerados a partir de misturas

A partir da série de misturas onde se fez a substituição dos carvões M2 e M3 (ambos de qualidade distinta) pelo carvão colombiano M1, observou-se a gradativa redução do DI e CSR do coque (Figura 3). No entanto, o aumento do carvão colombiano (M1) nas misturas não comprometeu de forma importante a qualidade do coque para teores de até 30% de substituição. A reatividade dos coques dessa série de experimentos não mostrou uma clara relação com o aumento de carvão colombiano (Tabela 2).

O índice de resistência a frio dos coques (DI) não teve uma relação clara com os valores obtidos para CSR, uma vez que após reagirem com o CO₂ os coques perdem parte de sua estrutura e têm sua resistência diminuída. Um exemplo claro desse efeito pode ser visto para o coque individual B (Tabela 2), o qual apesar de apresentar alto DI teve CSR baixo. No entanto, para coques com índices de reatividade próximos é plausível acreditar que a resistência mecânica a frio tenha uma influência no valor final do CSR. Assim, a perda de CSR provocada pelo aumento do teor de carvão M1 parece estar ligada aos mesmos mecanismos de redução da resistência mecânica a frio do coque.

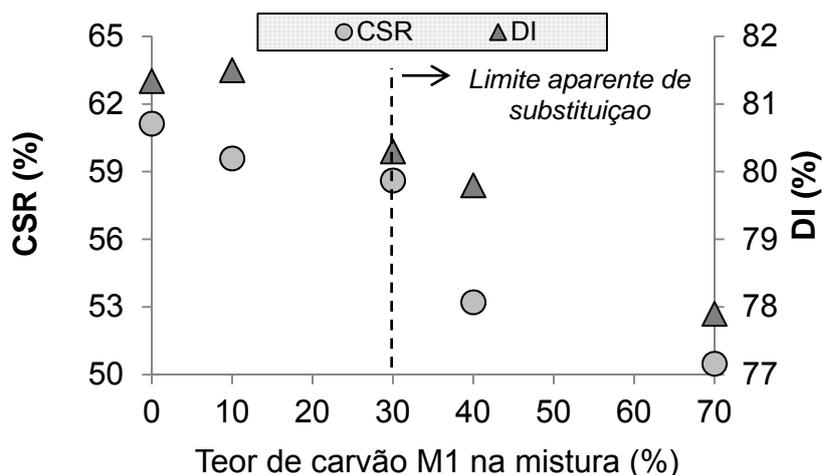


Figura 3. Relação entre o teor de carvão colombiano M1 na mistura e a qualidade do coque.

A série de coques gerados com aumento do percentual de carvão de baixo volátil (B-0 a B-20) mostrou que para níveis de até 10% desse carvão (B-10) ocorre uma pequena perda de CSR, enquanto que uma quantidade adicional desse carvão (B-20) produz um aumento acentuado na reatividade do coque (Tabela 2). Esse aumento de reatividade está de acordo com o que se poderia esperar, levando-se em conta que o coque individual gerado a partir do carvão B, foi o que apresentou maior reatividade entre os coques de estudo, no entanto as perdas de CSR foram menores do que se poderia esperar.

Para a série de misturas com aumento do carvão de alto volátil (A-20 a A-40), não se verificou alterações consideráveis na resistência a frio do coque, como poderia se esperar, considerando que este carvão, quando enornado sozinho gerou um coque (A) de baixo DI (Tabela 2). O aumento do carvão A na mistura provocou elevação da reatividade do coque, mas as perdas de CSR só se pronunciaram para valores de 40% de adição.

A fabricação em escala piloto de coques produzidos a partir dos carvões individuais mostrou-se uma interessante ferramenta para se obter um maior entendimento das variações de qualidade do coque e para a otimização de misturas de carvões.

3.2.2 Relação entre as propriedades dos carvões e a qualidade dos coques

A Figura 4 mostra a correlação entre a reflectância da vitrinita dos carvões individuais (medida experimental) e das misturas (valores calculados por aditividade) e o CSR dos coques. Observa-se que grande partes dos coques gerados nesse trabalho partem de carvões ou misturas com Rr entre 1,1 e 1,3% e que para esse intervalo há um ligeiro aumento da resistência do coque com o aumento do rank dos carvões. Esse aumento está de acordo com os resultados de Nakamura et al⁽¹⁾ (área

entre as linhas pontilhadas), que verificou o aumento da resistência do coque com o rank dos carvões. No entanto, dois dos coques individuais claramente não seguiram essa mesma tendência (M2 e B), sendo que esses apresentaram valores inferiores de resistência. Isso demonstra que o rank dos carvões é um bom indicador da qualidade do coque, mas deve-se ter o cuidado de avaliar outras características dos carvões.

Conforme discutido anteriormente o carvão M2 apresenta alto conteúdo de inertes, fato que segundo alguns pesquisadores^(3,4) reduz a resistência do coque. Pusz e Buszko⁽⁴⁾ observaram que carvões com conteúdo de inertes superior a 30% podem gerar coques de baixa qualidade. Isso poderia explicar a resistência a frio e a quente abaixo do esperado do coque gerado a partir desse carvão (Figura 4).

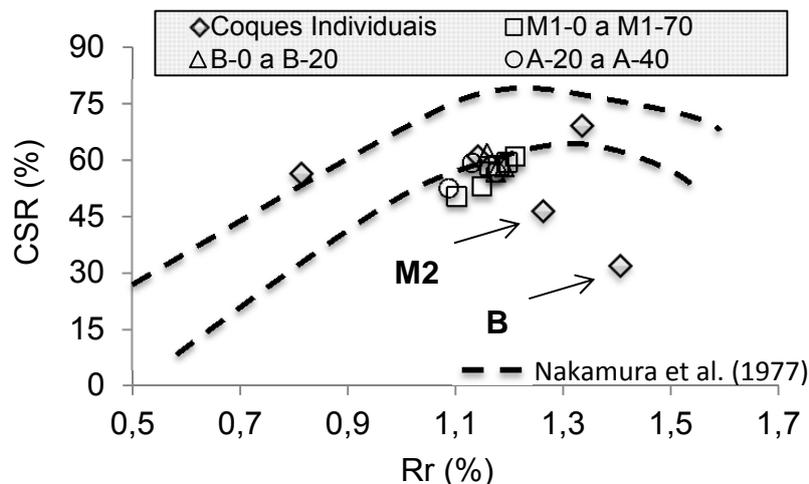


Figura 4. Correlação entre o CSR dos coques e reflectância da vitrinite (Rr), obtida com os carvões individuais e das diferentes misturas.

O baixo CSR do coque gerado a partir do carvão de baixo volátil (B), muito provavelmente resulta de sua alta reatividade, uma vez que esses dois fatores estão correlacionados de forma inversa.⁽¹⁶⁾ A alta reatividade desse coque pode ser resultado da elevada presença dos elementos ferro e cálcio, encontrados na matéria mineral desse carvão (Tabela 2). Esses elementos podem ter ação catalítica sobre a reação do carbono com o CO₂, resultando no aumento do CRI do coque,⁽⁵⁻⁷⁾ porém, o estudo desses efeitos demanda uma análise muito mais detalhada do que o proposto nesse trabalho.

3.2.3 Textura óptica do coque e sua correlação com a qualidade

Para buscar uma maior compreensão das variações na qualidade do coque devido às mudanças da composição das misturas, foram realizadas análises da textura óptica dos coques. A Figura 5 apresenta os principais componentes da textura óptica dos coques estudados e a Tabela 3, a quantificação desses componentes, bem como dos componentes minoritários.

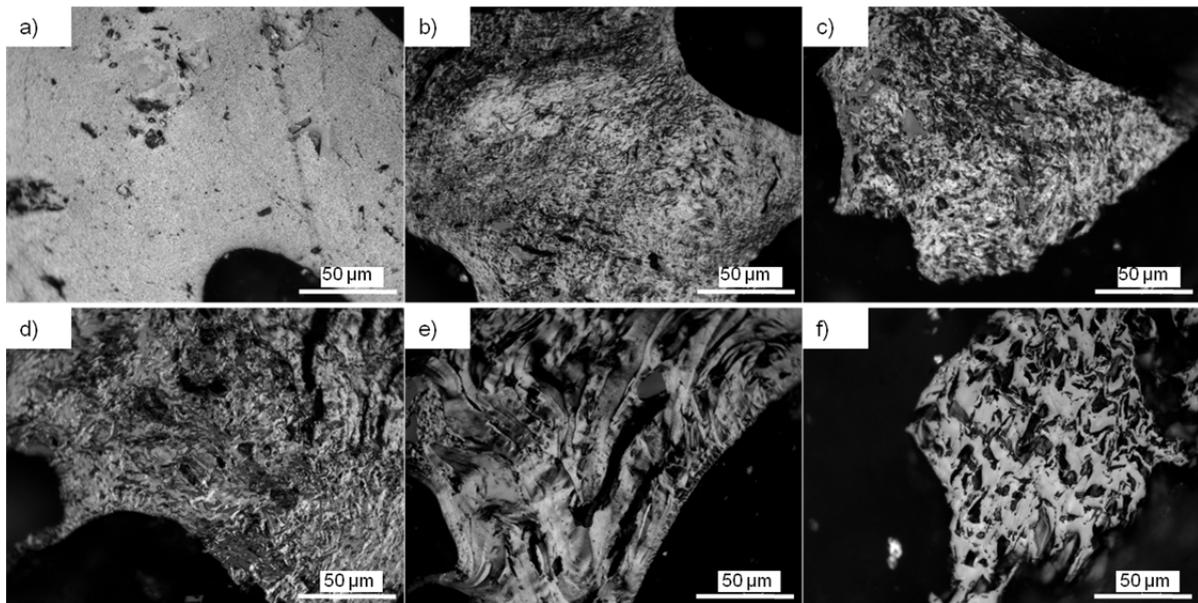


Figura 5. Principais componentes da textura óptica dos coques de estudo. a) Incipiente, b) Circular, c) e d) Lenticular, e) Banda e f) Inerte.

O coque individual produzido a partir do carvão A apresentou o maior conteúdo entre todos os coques de texturas ópticas de tamanho pequeno (Figura 5a), sendo caracterizado basicamente pela presença de componentes incipientes e circulares (Tabela 3). Os coques individuais gerados a partir de carvões identificados como misturas (M1 e M2, vide item 3.1) apresentaram uma larga distribuição de classes anisotrópicas, sendo em sua maioria compostos por componentes circulares e lenticulares (Figuras 5b e 5c, respectivamente). A matriz dos coques M3 (Figura 5d) e B (Figura 5e) mostrou ser composta majoritariamente por componentes anisotrópicos grandes. No entanto, observa-se que o coque M3 é rico em estruturas do tipo lenticular, enquanto o coque B é majoritariamente composto por domínios anisotrópicos do tipo bandas (Figura 5e). Grandes domínios anisotrópicos são considerados as estruturas de menor reatividade,⁽¹³⁻¹⁵⁾ tendência contrária a apresentada pelo coque B, fato que corrobora para demonstrar a provável influência catalítica das cinzas.

Para as séries de coques produzidos com a variação dos carvões M1 e B não se observou mudanças importantes na anisotropia do coque (Tabela 3). No entanto, a introdução de teores mais elevados do carvão A na mistura levou a uma redução da anisotropia do coque, devido ao carvão A ser de menor rank. Observa-se que ao se variar de 20 a 40% esse carvão, ocorreu um aumento pronunciado de texturas ópticas de tamanho pequeno (incipiente e circular) com consecutiva redução dos teores de componentes de tamanho grande (lenticular e bandas).

Tabela 3. Componentes da textura dos coques

Componentes da Textura do Coque (% vol.)										
Coques	Matriz					Inclusões		Outros	Total de Matriz	Total de Inclusões
	Iso	Inc	Cir	Len	Ban	Ine	MM			
A	1,0	15,0	61,5	0,0	0,0	19,7	1,2	1,6	77,5	20,9
M1	0,0	1,4	7,5	53,9	10,2	20,1	5,4	1,5	73,0	25,5
M2	0,4	3,2	9,1	43,5	0,0	41,2	0,4	2,2	56,1	41,6
M3	0,0	1,0	1,0	71,0	10,3	11,6	4,3	0,8	83,2	16,0
B	0,0	0,0	0,4	10,8	65,5	18,6	1,8	2,9	76,7	20,4
M1-0	0,8	2,6	11,8	51,9	8,3	20,4	2,8	1,6	75,2	23,2
M1-10	1,0	2,1	16,0	51,5	8,4	17,7	3,3	0,0	78,9	21,1
M1-30	0,2	3,9	18,4	53,7	6,3	15,7	1,2	0,6	82,5	16,9
M1-40	0,8	3,7	16,1	49,9	10,2	17,3	2,0	0,0	80,7	19,3
M1-70	1,0	3,7	17,2	47,9	5,7	20,9	3,3	0,4	75,4	24,2
B-0	0,6	2,5	12,9	50,0	11,8	19,2	1,8	1,2	77,8	21,0
B-10*	0,4	2,2	11,8	52,5	13,7	17,3	1,4	0,8	80,6	18,6
B-20	0,4	3,5	10,8	52,6	12,9	15,3	3,7	0,8	80,2	19,0
A-20*	0,4	2,2	11,8	52,5	13,7	17,3	1,4	0,8	80,6	18,6
A-30	0,4	6,3	16,8	45,4	10,8	18,6	1,6	0,2	79,6	20,2
A-40	2,0	7,3	25,9	38,6	5,7	17,3	2,7	0,6	79,4	20,0

Notação: Iso= isotrópico, Inc= Incipiente, Cir= circular, Len= Lenticular, Ine= Inerte, MM= Matéria mineral.

Os inertes encontrados nos coques (Figura 5e) são distinguidos por se apresentarem como estruturas totalmente isotrópicas e por manterem uma morfologia muito semelhante à encontrada no grupo de macerais inertes dos carvões. No entanto, observou-se que algumas estruturas inertes no coque apresentaram algum grau de anisotropia. Para esse estudo essas estruturas foram contabilizadas como inertes. Os coques de modo geral apresentaram valores de inertes entre 11 e 21% (Tabela 4), com exceção do coque M2 que apresentou mais de 40% de estruturas do tipo inerte, reflexo do alto conteúdo de inertinita encontrada no carvão M2 (Tabela 2).

De modo geral, é possível observar que conforme esperado a anisotropia do coque aumenta com o aumento do rank dos carvões. Isso pode ser visto ao se fazer uso o conceito de índice de anisotropia (Figura 6), também utilizado por Marsh em seus estudos.⁽¹⁷⁾ O índice é calculado a partir da Equação 1. Onde, X é a porcentagem de cada componente da textura do coque em base isenta de matéria mineral e dos componentes inertes e P é um valor aleatório dado a cada componente da textura do coque, de forma que esses pesos aumentem com o aumento do tamanho dos domínios anisotrópicos, conforme a Tabela 4.

$$\text{Índice de Anisotropia} = \sum_{j=1}^{j=n} X_j \cdot P_j \dots \dots \dots \text{Equação (1)}$$

Tabela 4. Constantes para cálculo do índice de anisotropia do coque

Isotrópico	Incipiente	Circular	Lenticular	Bandas
1	2	3	4	5

A Figura 6 apresenta a boa correlação encontrada entre o índice de anisotropia do coque e a reflectância da vitrinita dos carvões. A reatividade dos coques mostrou uma tendência de redução com o aumento da anisotropia e consecutivo aumento do

CSR. Essa correlação pode ser vista na Figura 7. No entanto, observou-se desvios grandes dessa tendência para os coques B e A. Esses desvios devem ocorrer quando a qualidade do coque é influenciada por um fator preponderante a simplesmente a natureza do carbono do coque, tal como os possíveis efeitos catalíticos da matéria mineral, porosidade, etc.

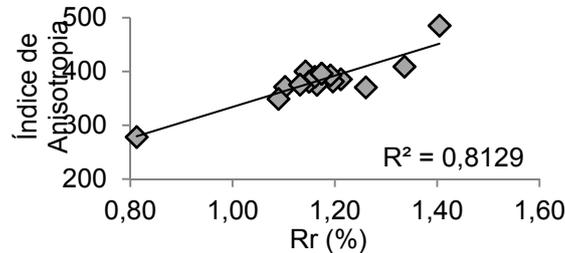


Figura 6. Relação entre a anisotropia do coque e a reflectância dos carvões.

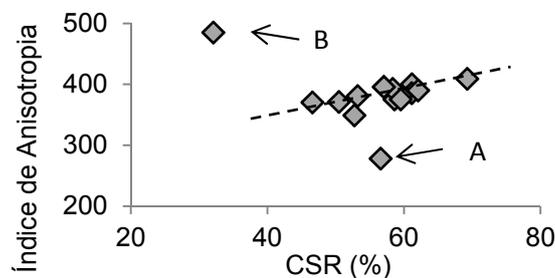


Figura 7. Relação entre a anisotropia e o CSR do coque.

O estudo da textura óptica de coques, amplamente abordado em ambiente acadêmico, mas ainda pouco utilizado em ambientes industriais, mostra-se uma ferramenta valiosa para o entendimento das variações na qualidade de coque devido a mudanças na composição de misturas para coque.

4 CONCLUSÕES

O estudo de otimização experimental de misturas de carvões demonstrou que:

- o aumento do carvão colombiano (M1) nas misturas não comprometeu de forma importante a qualidade do coque para teores de até 30%;
- a substituição dos carvões de médio volátil pelo carvão baixo volátil (B) não provocou perdas importantes na qualidade do coque para valores de até 10% de substituição;
- a substituição dos carvões de médio volátil pelo carvão alto volátil (A) elevou a reatividade do coque, no entanto, as perdas de CSR só se pronunciaram para valores acima 30% de substituição;
- a qualidade do coque mostrou estar associada ao teor inertita, aos efeitos catalíticos das cinzas e principalmente ao rank dos carvões;
- a anisotropia dos coques está diretamente correlacionada com o rank dos carvões, onde o aumento do rank está associado ao aumento da anisotropia;

- de modo geral o aumento da anisotropia dos coques causou diminuição da reatividade e aumento do CSR dos coques.

Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem a Gerdau Usina Ouro Branco, ao Instituto Nacional Del Carbón da Espanha (INCAR) e a Ecole Centrale Paris pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo incentivo financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 NAKAMURA, N.; TOGINO, Y.; TATEOKA, T. Behaviour of coke in large blast furnace. *Coal, Coke and Blast Furnace*. The Metals Society, London, 1–18, 1977.
- 2 DÍEZ, M.A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology*, 50, 389–412, 2002.
- 3 PEARSON, D.E.; Influence of geology on CSR (coke strength after reaction with CO₂). In. *Advances in western Canadian Coal Geoscience*. Alberta Research Council Info. Series 103, 174-183, 1989.
- 4 PUSZ, S.; BUSZKO, R. Reflectance parameters of cokes in relation to their reactivity index (CRI) and the strength after reaction (CSR), from coals of the Upper Silesian Coal Basin, Poland. *International Journal of Coal Geology*, 90-91, 43–49, 2012.
- 5 PRICE, J.T.; ILIFFE, M.J.; KHAN, M.A.; J. F. GRANSDEN, J.F. Minerals in coal and high temperature properties of coke. *Ironmaking Conference Proceedings*, 53, 79-87, 1994.
- 6 GILL, W.W.; BROWN, N.A.; COIN, C.D.A.; MAHONEY, M.R. The influence of ash on the weakening of coke. *Ironmaking Conference Proceedings*, 44, 233-238, 1985.
- 7 GRIGORE, M. Factors influencing coke gasification with carbon dioxide. Tese de doutorado, School of Materials Science and Engineering Faculty of Science University of New South Wales, 2007.
- 8 COIN, C.D.A. Coke microtextural description. Comparison of nomenclature, classification and methods. *Fuel*, 66, 702-705, 1987.
- 9 PATRICK, J.W.; REYNOLDS, M.J.; SHAW, F.H. Development of optical anisotropy in vitrains during carbonization. *Fuel*, 52, 198-204, 1973.
- 10 PUSZ, S.; KWIECIŃSKA, B.; KOSZOREK, A.; KRZESIŃSKA, M.; PILAWA, B. Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes. *International Journal of Coal Geology*, 77, 356–362, 2009.
- 11 PATRICK, J.W.; STACEY, A.E. Coke structure: Its practical implications. *The coke oven managers' year book*, 90-103, 1983.
- 12 SCHAPIRO, N.; GRAY, R.J. Relation of coke structure to reactivity. *Blast Furnace and Steel Plant*, 273-280, 1963.
- 13 VOGT, D.; DEPOUX, M. Coke Reativity prediction by texture analysis. *Fuel Processing Technology*, 24 99-105, 1990.
- 14 GRAY, R.J.; DEVANNEY, K.F. Coke carbon forms: microscopic classification and industrial application. *International Journal of Coal Geology*, 6, 277-297, 1986.
- 15 OSÓRIO, E. Utilização de Carvões da Jazida de Chuco-Lomã para a Produção de Coque. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 1997.
- 16 MENÉNDEZ, J.A.; ALVAREZ R.; PIS, J.J. Determination of metallurgical coke reactivity at INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests. *Ironmak. Steelmak*, 26, 117–121, 1999.
- 17 GRINT, A.; MARSH, H. Carbonization of coal blends: mesophase formation and coke properties. *Fuel*, 60, 1115-1120, 1981.