

UTILIZAÇÃO DA FERRAMENTA PETROGRAFIA DE CARVÃO NO AUXÍLIO À PRODUÇÃO DE COQUE¹

Henrique Severiano de Jesus²

Resumo

Uma marcha estável do alto forno está bastante ligada à consistência das propriedades químicas, físicas e metalúrgicas das suas matérias-primas, especialmente do coque. A consistência de propriedades a que corresponde o coque de alta qualidade carregado no alto forno esta ligada a inúmeros fatores, como, por exemplo, a composição de uma boa mistura de carvões baseada numa série de dados individuais de cada carvão, onde objetiva-se o máximo de rendimento. Dentre esses dados podemos citar o rank de cada carvão e sua composição estrutural de formação, ou seja, a sua petrografia. Com o aumento do preço e a queda da qualidade dos carvões importados, as empresas, para se manterem competitivas, passaram a trabalhar com maior critério na formulação das misturas de carvões de forma a garantir um coque de qualidade. A petrografia de carvão desempenha um importante papel a partir do qual pode-se ter uma previsibilidade do coque produzido, uma possível contaminação de carvões, oxidação, entre outros. Este trabalho tem por objetivo apresentar a fundamentação da ferramenta Petrografia, às técnicas utilizadas na análise, demonstrar os métodos de previsibilidade, detecção de oxidação e o quanto esta técnica é fundamental na busca por desvios de qualidade.

Palavras-chaves: Petrografia; Carvão; Oxidação; Previsibilidade.

USE OF TOOL COAL PETROGRAPH IN THE MANUFACTURE OF COKE

Abstract

A stable march of the blast furnace is closely linked to consistency of the chemical, physical and metallurgical properties of the raw materials, particularly coke. The consistency of properties for which the high quality coke is charged into the blast furnace is related to several factors, for example, the good mixture composition of different coals based on a series of individual coal data where the objective is the maximum performance. The rank data of each coal and its structural formation composition, i.e., their petrography are examples. With the increase of price and decrease of quality from imported coal, companies, to remains competitive, began to work with high criteria in the formulation of coal mixtures to ensure coke quality. The coal petrography plays an important role from which can have a predictability of the coke produced, contamination of coal, oxidation, among others. This paper aims to present the Petrography tool, techniques used in the analysis, demonstrate the predictability methods, detection of oxidation and how this technique is essential in the quest for quality deviations.

Key words: Petrography; Coal; Oxidation; Predictability.

¹ *Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

² *Graduando em Física, Universidade Federal do Espírito Santo. Analista Químico, ArcelorMittal Tubarão, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Esse trabalho foi desenvolvido no intuito de estar discutindo e apresentando um assunto pouco abordado em seminários e literaturas, mas muito importante para quem utiliza o produto Carvão Mineral. Podendo ser considerada uma apresentação geral da ferramenta Petrografia, que pode posteriormente gerar mais abordagens específicas no assunto como a economia aliado à Petrografia, ou seja, a redução da qualidade do carvão sem a perda da qualidade, a composição de certificados internos, sem a necessidade de compra (análise de Petrografia é uma das mais caras análises externas), Petrografia do Coque, entre outros.

2 CARVÃO - ORIGEM

Origem e formação do carvão sempre foram temas de estudos científicos e, mesmo, para especulações por parte de geólogos, químicos e, até, de engenheiros metalurgistas das grandes siderúrgicas a coque de todo o mundo ⁽¹⁾. O clima, o tipo de vegetação e a área de desenvolvimento da matéria vegetal foram os fatores que deram origem as características dos carvões. Estas características dependem também das condições de deposição e das condições geológicas. A evolução do carvão a partir de matéria vegetal iniciou-se por degradação em ambiente aquático de estruturas celulares de matéria orgânica e vegetal por ação de fungos e bactérias. Embora não existam evidências concretas da conversão de um componente em outro visto que os processos que originaram os carvões duraram milhões de anos, considerando-se que os carvões pertencem a uma série de combustíveis fósseis sólidos, que começa na Turfa e termina no Antracito.

Tabela 1 - Composição Química da madeira e dos combustíveis fósseis sólidos⁽¹⁾

Composição	Madeira e Combustíveis Fósseis					
	Madeira	Turfa	Linhito	Carvão	Antracito	Grafite
Carbono	44-52	50-68	55-75	74-96	90-96	100
Oxigênio	43-42	35-28	26-19	20-3	3-0	0
Hidrogênio	5-6	7-5	6-9	5-1	3-1	0

2.1 Carvão – Classificação

O carvão mineral é uma substância complexa. Devido à complexidade de suas propriedades físicas e químicas e suas várias formas de utilização, existe um grande número de maneiras de classificar os carvões que datam desde 1931 e que utilizam uma variedade de parâmetros e termos de referência. O método mais utilizado na siderurgia é o de Rank, que é a determinação do grau de carbonificação, e é utilizado para fins tecnológicos e de classificação desse combustível fóssil, o qual se baseia no conteúdo de voláteis e no poder calorífico e que aqui denominar-se-á de classe. Já as propriedades coqueificantes dos carvões estão relacionadas com sua constituição petrográfica e propriedades reológicas ⁽¹⁾.

3 PETROGRAFIA DE CARVÕES

A petrografia de carvões é a análise microscópica da composição do carvão, visando a sua descrição de maneira que melhor leve em conta seu comportamento dos vários micros constituintes objetivando-se prever o potencial coqueificante de um carvão ou de uma mistura de carvões.

Desta forma, através do conhecimento dos vários micros constituintes, da compreensão do seu comportamento, pretende-se prever o comportamento de um carvão ou de uma mistura de carvões, ou ainda a previsão do comportamento dos carvões em muitos outros campos tecnológicos, além da fabricação de coque.

3.1 Macerais de Carvão

Macerais são constituintes microscópicos elementares do carvão, distintos com base em diferenças de propriedades como reflectância, cor, morfologia, tamanho, anisotropia e dureza. São originados de restos de diferentes órgãos e tecidos de plantas e suas propriedades físicas e químicas variam conforme a carbonificação se processa⁽²⁾. Para fins práticos, notadamente na coqueificação, os macerais que apresentam reflectância e características aproximadas são reunidos em diferentes grupos, onde dentre esses grupos de macerais existem os submacerais, são os grupos da:

- **Vitrinita:** É o grupo de macerais mais abundante, principalmente nos carvões do hemisfério Norte. Geralmente contribui mais significativamente para a fusibilidade do carvão durante a transformação de carvão em coque. Dos carvões fusíveis tendo matérias voláteis entre 18% e 35%, possuem poder coqueificante muito elevado ligado ao seu poder de inchamento e a sua forte plasticidade, resultado da grande quantidade de ligações de Van der Waals relativamente fracas entre hidrogênio e oxigênio existentes nesse grupo de maceral. Esse grupo compreende três submacerais: Telinita, Colinita e Vitrodetrinita.
- **Exinita:** A exinita é o maceral mais rico em matérias voláteis, o de maior poder de inchamento, de pior moabilidade o mais rico em alcatrões e hidrogênio. Intervém na coqueificação dos carvões de mais de 25% de matérias voláteis, como o elemento mais rico em subprodutos e na gaseificação. Apresenta cor negra a cinza escuro em luz refletida e reflectância bastante inferior a Vitrinita. A partir de valores de reflectância superiores a 1,3 ou 1,4%, a exinita é dificilmente distinguida da Vitrinita. É o único maceral que brilha quando se utiliza luz fluorescente, o que facilita sua distinção. Sua porcentagem nos carvões coqueificáveis é bastante inferior à da Vitrinita. Nesse grupo são reconhecidos cinco submacerais: Esporinita, Cutinita, Alginita, Resinita e Liptodetrinita.
- **Inertinita:** É a fração mais densa e a menos rica em matérias voláteis, tem alto valor de carbono e baixo teor de hidrogênio. Não tem poder coqueificante, mas na fabricação do coque desempenha papel importante para controlar, nas misturas a coqueificar, pois existe uma forte percepção que, para uma dada classe de carvão existe uma relação ótima de componentes fusíveis e infusíveis para se obter a maximização da resistência do coque. São brancos e apresentam reflectância mais elevada que a Vitrinita correspondente. Nesse grupo são distintos os seguintes submacerais: Fusinita, Semi-Fusinita, Inertodetrinita, Micrinita e Esclerotinita.

- **Inclusões Inorgânicas em Carvões – Material Mineral:** As inclusões inorgânicas relacionam-se à matéria mineral que se tornou associada ao carvão, por vários processos, durante diferentes estágios da carbonificação. Podendo ser pela Matéria inorgânica existente nas plantas originais, Complexos orgânicos-inorgânicos e minerais que se formaram durante os estágios iniciais de Carbonificação ou Minerais depositados durante a fase pós-consolidação do Carvão em fraturas, fissuras ou falhas ou alteração dos minerais primeiramente depositados.

Tabela 2- Tabela dos Macerais e Submacerais⁽²⁾

NOMENCLATURA	NOMENCLATURA	SÍMBOLOS	PROPRIEDADES
Grupos	Macerais	Grupos	Macer./grup.
Vitrinita	Colinita Telinita	V	Reativos
Exinita	Esporinita Cutinita Resinita Alginita	E	Reativos
Inertinita	Micrinita Esclerotinita Smi-Fusinita Fusinita	I	Inertes
<ul style="list-style-type: none"> • Os minerais são quantificados no total, sem qualificação particular; seu símbolo MM. • A semi-fusinita é considerada 1/3 reativa embora pertença a um grupo inerte. 			

3.2 Imagens de Macerais vista em Microscópio Leica, 200x

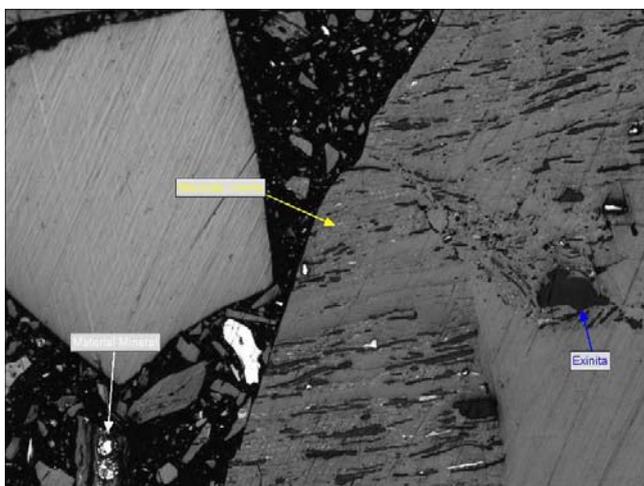


Fig.1-Macerais: Micrinita, Exinita e M. Mineral

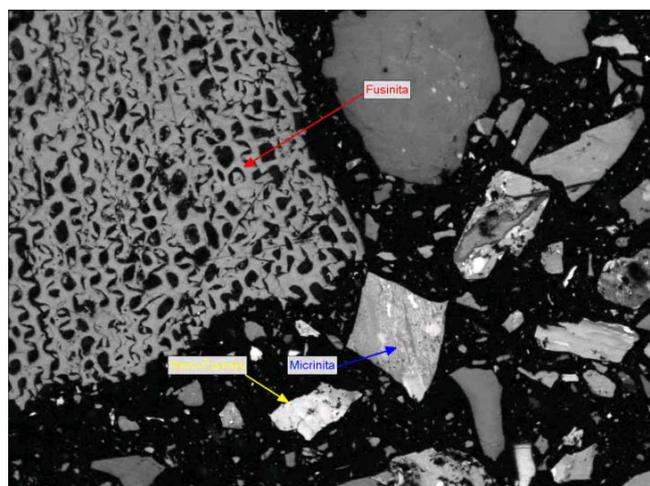


Fig.2- Macerais: Fusinita, Micrinita e Semi-Fusinita

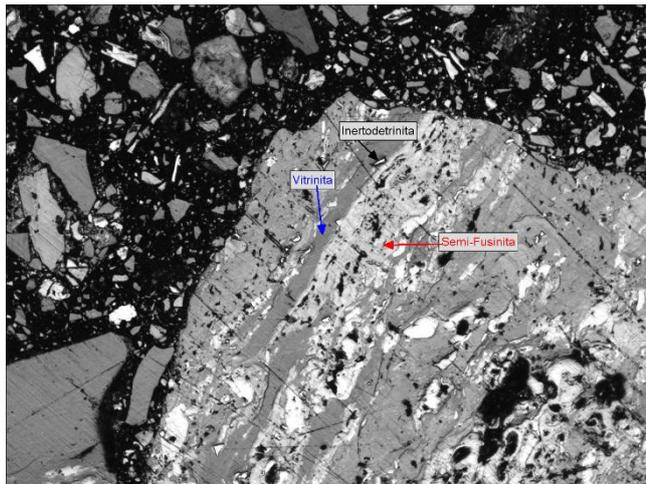


Fig.3- Macerais: Inertodetrinita, Vitrinita e Semi-Fusinita

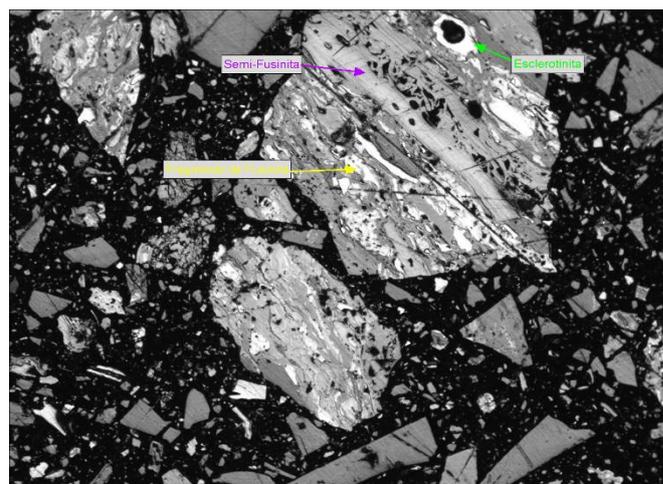


Fig.4 - Macerais: Esclerotinita, Semi-Fusinita e Fragmentos

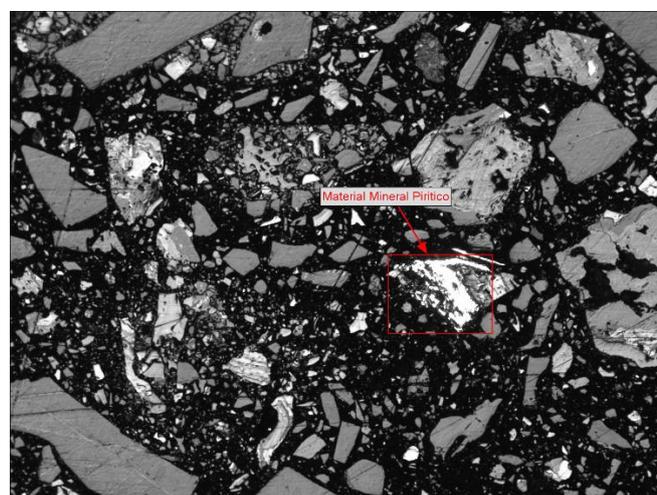


Fig.5 - Maceral: Material Mineral Pírrico

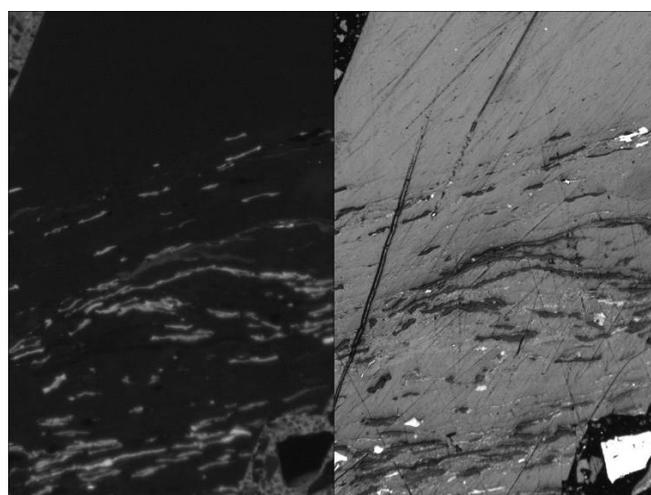


Fig.6 - Maceral: Exinita à Luz Fluorescente e Branca

4 MICROSCOPIA DE CARVÃO

A petrografia de carvão emprega princípios e técnicas adaptadas das originalmente usadas em metalografia. Consiste, principalmente, do estudo de superfícies polidas de carvão em um microscópio de luz refletida. O microscópio de luz refletida é composto, essencialmente, de duas partes a objetiva e a ocular, sendo que a segunda já teve uma evolução, atualmente utiliza-se uma câmera que transmite a imagem a um monitor, cuja sua finalidade é tornar possível a observação de detalhes de um objeto que não podem ser vistos ao olho nu, ou que na ocular poderia passar despercebido.

Um feixe de raios luminosos, procedente de uma lâmpada, é dirigido por um refletor, através da objetiva, para que alcance a superfície polida do corpo-de-prova. Parte da luz incidente é refletida e dá origem, depois de voltar a passar pela objetiva, a uma imagem ampliada da área iluminada, assim os componentes estruturais do carvão tornam-se então visíveis e são então distintos por meio de algumas de suas características físicas.

4.1 Preparação de Corpo de Prova para Análise Petrográfica

O passo inicial para análise Petrográfica é a preparação de um corpo de prova, a partir de uma amostra de Laboratório de carvão. A preparação está de acordo com a norma ASTM 2797-07 que inicialmente reduz a amostra a ser analisada na granulometria $>0,850\text{mm}$, posteriormente a homogeneização, cerca de 20 g de carvão é misturado a 9 g de resina Poliéster e 0,5 g de catalisador, realizada a mistura, coloca-se o amostra na embutidora petrográfica, sob uma pressão de em torno de 350kgf/cm^2 . Após 2 horas, o corpo de prova é retirado, ficando na forma de um cilindro de cerca de 30mm de diâmetro e 30mm de altura, o mesmo é cortado no meio para que possa ser desbastado (em lixas de grão de 600 e 800, lubrificadas em água) e polidas (sobre feltro com alumina a $0,3\mu\text{m}$ e logo em seguida em seda com alumina a $0,05\mu\text{m}$), até a obtenção de uma superfície plana altamente polida.

4.2 Análise de Maceral

Os macerais são identificados e classificados com base em suas morfologias, tipos de matéria orgânica que os originaram, cor ou nível de reflectância e natureza de formação⁽³⁾. A análise de compreende a determinação da percentagem em volume dos diferentes macerais, através da técnica de “contagem de um número estatístico de pontos” sobre superfícies polidas de carvão. A norma utilizada para essa análise é ASTM 2799-99 com uma contagem de 1000 pontos em uma secção do briquete, ou 500 pontos em cada lado do briquete formado.

A forma de expressão dependerá do procedimento adotado na contagem de cada maceral ou grupo maceral e na contagem ou cálculo da matéria mineral, a mais usada é aquela que leva em consideração todos os macerais contados e a matéria mineral calculada:

$$(\%V)+(\%Res+\%Esp+\%Cut+\%Alg)+(\%Fus+\%SemiFus+\%Mic+\%Esc)+\%MM = 100.$$

4.3 Análise de Grau de Carbonificação ou Rank de Carvão (Reflectância)

O rank ou grau de carbonificação (enriquecimento em carbono durante sua história geológica). Como ele não é uma grandeza diretamente mensurável é necessário que seja medida uma determinada propriedade física ou química que varie contínua e significativamente ao curso da carbonificação⁽³⁾. É através da petrografia de carvão, por medida de reflectância da Vitrinita sob a imersão de óleo, que se obtém a melhor definição do rank já que a reflectância varia de forma muito sensível com o grau de carbonificação, é o maceral mais abundante, em consequência o mais representativo e por ser relativamente fácil de ser isolada.

A análise de Reflectância é feita em concordância com a norma ASTM 2798-99, onde se faz comumente dois tipos de análise de Reflectância a de:

- Reflectância Média (R_m) medida de forma aleatória sobre a superfície polida de uma partícula de Vitrinita, onde são contados pelo menos 100 pontos para que se possa fazer uma média aritmética sobre as Vitrinitas do corpo de prova, o resultado é chamado de reflectância média.
- Reflectância Máxima ($R_{m\acute{a}x}$) medida sobre a superfície polida de uma partícula de Vitrinita usando um polarizador, que lhe permite fazer uma leitura da reflectância máxima da partícula, é feita uma contagem mínima de 100 pontos para se fazer uma média aritmética e gerar o resultado de reflectância máxima.

4.4 Avaliação dos Resultados da Medida de Reflectância

Após efetuar um número determinados de medidas, elas são classificadas em grupos, cada grupo compreendendo uma faixa de reflectância de 0,10%R (Classe ou Tipo V). A Figura 7 mostra um exemplo dos dados de uma análise de carvão individual. Os valores de distribuição de frequência podem ainda ser representados sob a forma de reflectograma (Figura 7) em que são reportadas as percentagens das medidas que caem em cada intervalo de 0,10%R, indicando-se a reflectância média.

Para Carvões individuais é feito no mínimo 100 leituras, para misturas de carvões ou carvões com suspeita de contaminação é feito no mínimo 250 leituras para que o resultado seja considerado válido.

Por experiência sabe-se que o desvio de leituras (análise) para carvões individuais é abaixo de $S > 0,100\%$, acima disso podemos qualificar a amostra como uma mistura ou uma possível contaminação.

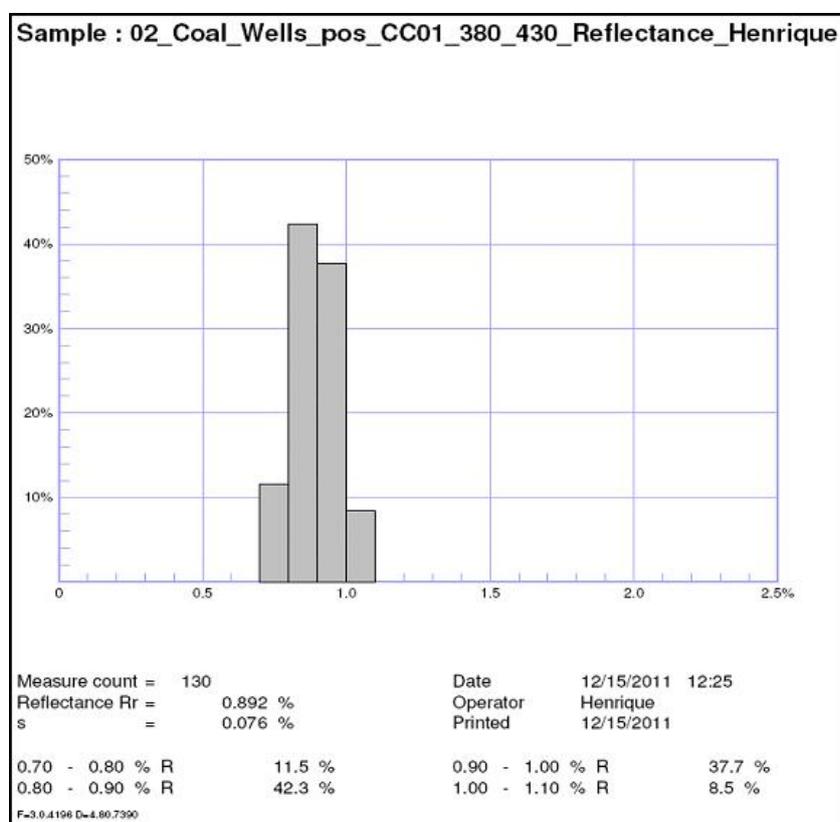


Fig. 7 – Reflectograma de carvão individual.

5 PETROGRAFIA APLICADA AO CONTROLE DE QUALIDADE DE CARVÕES

A siderurgia brasileira tem a sua produção de coque baseada exclusivamente na utilização de carvões importados. A qualidade de um carvão importado acompanha muitas das vezes o clima flutuante do mercado de carvões e mesmos aqueles, tradicionalmente usados em uma Coqueria, poderão apresentar variações em características importantes para a posterior coqueificação⁽⁴⁾.

Certamente que a aplicação prática mais desenvolvida da petrografia dos carvões está na previsão das propriedades coqueificantes de misturas de carvões.

A determinação do poder refletor associada à análise quantitativa dos macerais, qualificados em reativos e inertes, permite ao fabricante de coque conhecer com exatidão a composição maceral dos carvões de que eles dispõem para enforamento, podendo corrigir suas misturas em função dessa composição, a fim de obter, em todos os casos, o melhor coque siderúrgico possível.

Conforme descrito anteriormente, os macerais do carvão têm propriedades físicas e químicas, extremamente diferentes. O teor em matérias voláteis, em hidrogênio, a densidade e o inchamento variam de um grupo de macerais a outro. A estrutura dos coques correspondentes é reflexo dessas propriedades, o coque que tem cavidades tanto maiores e mais abertas quanto mais elevado é o teor de Vitrinita e Exinita. Essa estrutura particular corresponde a um forte desprendimento de gás (matérias voláteis) durante a zona de fusão ou fase plástica. A fusão não é suficiente para provocar o inchamento e se a matéria fundida é muito fluida e muito pouco aglutinante os gases escapam sem produzir inchamento, e este é fator indispensável na obtenção do coque.

6 OXIDAÇÃO DE CARVÕES

A Petrologia de Carvões Oxidados foi originalmente estudada para se entender a causa da combustão espontânea e da perda das propriedades dos Carvões, aspecto mais indesejável na siderurgia em estocagem de carvão é a sua tendência em se oxidar.

Como os carvões são substâncias Pirófora, existe tendência de se auto inflamar, os carvões expostos ao ar, à temperatura ambiente, são oxidados lentamente através de reação exotérmica, em que ocorre, simultaneamente, a fixação de oxigênio e a perda de produtos de oxidação (CO₂ e H₂O)⁽⁵⁾.

A reação ocorre de forma lenta, pois o calor gerado na reação exotérmica não é dissipado totalmente, uma vez que a condutividade térmica do carvão é muito baixa, desse modo a pilha de carvão tem um aumento na sua temperatura e como a velocidade de reação a oxidação aumenta com a temperatura (duplica a cada aumento de 10°C), ou seja, quanto for maior a temperatura maior será o depósito de oxigênio no carvão, essa situação pode ser repetir até que se alcançada à temperatura de ignição de carvão (literaturas apresentam que em torno de 75°C o carvão pode entrar em combustão).

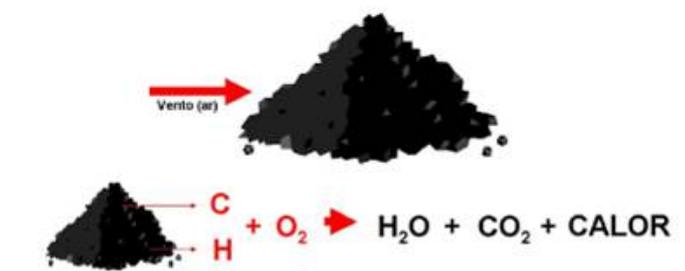


Fig. 8 – Reação de oxidação.⁽⁵⁾

6.1 Natureza do Carvão

A taxa de oxidação depende da composição química e da porosidade do carvão que são, por sua vez, dependentes do Rank do carvão. O carvão mais rico em oxigênio e de maior porosidade (Rank mais baixo) se oxida mais facilmente, o que é atribuído à maior presença de grupos oxidrila (OH⁻). Esses grupos atuam como sítios preferenciais de ligação para o oxigênio, combinados com a maior facilidade de difusão do oxigênio para o interior da partícula. Assim como sua granulometria tem

grande influência na oxidação de um carvão, já que quanto mais fino (para um mesmo peso) maior é a quantidade de calor gerado, pois a superfície específica da partícula é maior e, além disso, a taxa global de oxidação é limitada pela difusão do oxigênio no interior da partícula.

6.2 Conseqüências da Oxidação do Carvão

A oxidação de carvão ocasiona queda das propriedades plásticas (a sua fluidez pode diminuir significativamente) e estreitamento da sua faixa plástica (intervalo entre a sua temperatura de amolecimento e a de ressolidificação). A oxidação mais prolongada afeta suas propriedades aglutinantes, que podem ser completamente suprimidas para alguns carvões. A queda das propriedades é devida a desidrogenação que acontece desde o início das reações de pirólise e às reações de condensação (das quais os grupos oxidrila são sítios preferenciais), que provocam redução da quantidade e estabilidade da massa plástica. A oxidação do carvão é nada mais que um processo de deterioração do carvão metalúrgico que tem efeitos adversos no processo de fabricação do Coque.

6.3 Microscopia na detecção do Carvão Oxidado

A microscopia revela o modo em que a oxidação se dá “a conversão se processa a partir da superfície de partícula”. As amostras polidas de carvão parcialmente oxidado mostram em torno de toda superfície externa da partícula e, em alguns casos também ao longo de fissuras microscópicas, o desenvolvimento gradual de rins, que se tornam mais largos à medida que a oxidação progride. A difusão da massa de carvão procede lentamente, o contorno agudo dos rins de oxidação indica que o transporte de oxigênio através das bordas de reação é provavelmente o fator determinante de taxa de oxidação.

As Vitritas são quebradiças e contêm uma rede de fissuras que fazem com que elas se quebrem mais facilmente e se concentrem sob a forma de finos. Como as Vitritas são as principais responsáveis pelas características coqueificantes do carvão, elas são as mais testadas para avaliar o grau de oxidação.

Lowenhaupt e Gray descrevem as seguintes características como indicativas de carvão envelhecido: 1) As partículas de Vitritita mostram fraturas não relacionadas com clivagem, preparação ou pseudovitrititas, causando o desenvolvimento de finos, 2) Ligeira mudança de tonalidade pode ocorrer ao longo das bordas e das fissuras das partículas de Vitritita, 3) As bordas da Vitritita tornam-se arredondadas e 4) As superfícies das fraturas e bordas das partículas de Vitritita são freqüentemente cobertas com revestimentos de mineral secundário.

Os outros macerais como as Exinitas, que são constituintes mais fluidos, raramente constituem a principal porção do carvão e, ainda, se tornam pouco distintas quando o Rank aumenta e não aparentam sofrer mudanças apreciáveis em propriedades óticas por envelhecimento. Os inertes são relativamente resistentes a alteração durante o envelhecimento, entre outras palavras, a detecção da oxidação se dá pelo Maceral Vitritita exclusivamente, se olharmos os outros macerais não veríamos mudanças significantes.

6.4 Carvões com Oxidação em Análise Microscópica

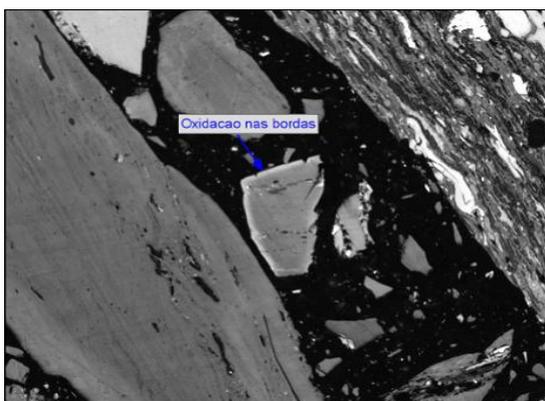


Fig. 9 – Oxidação em bordas.

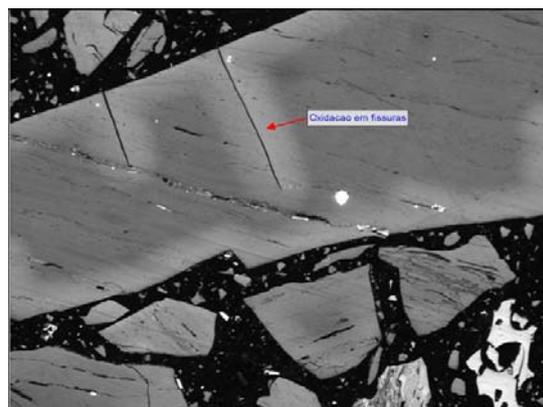


Fig.10 – Oxidação em fissuras.

7 MODELOS DE PREVISÃO DE RESISTÊNCIA DO COQUE

Diversos métodos foram desenvolvidos na Rússia, EUA, Europa e Japão para previsão de índices de resistência mecânica baseando-se nos resultados de: análise petrográfica, análises estatísticas de dados industriais e/ou coqueificação em escala piloto. Os métodos inicialmente propostos foram desenvolvidos para carvões do hemisfério norte e não podem ser aplicados com suficiente precisão para carvões do hemisfério sul, particularmente, de alto teores de inertes. Os métodos de previsão de resistência podem ser divididos em dois grandes grupos, um com métodos em que se faz a previsão do valor de um índice de resistência e outro com métodos que definem uma “janela de propriedades aglutinantes” para as misturas que originaram índices de resistência iguais ou superiores ao mínimo exigido.

Tabela 3- Sumário de métodos de previsão de resistência do Coque

Autor	Parâmetros	Parâmetro Previsto
Simonis	Fator G (resultados dilatométricos), largura do forno, densidade de carga e tempo de coqueificação	M40
Radek	Fator E (resultados dilatométricos e FSI), fator Z (distribuição granulométrica) e matéria volátil	M40, M10
Ammosov	Índice de “Leanness” (análise maceral), capacidade de coqueificação (R _{máx} e análise maceral)	Índice Sundgren (Resíduo de Tambor)
Schapiro/Gray	Índice de inertes (análise maceral), índice de resistência, (R _{máx} , histograma de refletância e análise maceral)	Estabilidade ASTM
Thompson/Benedict	Modificação do método Schapiro/Gray	Estabilidade ASTM
Koba	Matéria Volátil, carbono, hidrogênio, oxigênio, R _{máx} , teor de inertes, dilatação total e fluidez máxima	DI 15-150
USBM	Matéria Volátil, cinza, carbono, taxa de Coqueificação, expansão/contração, densidade de carga e preparação da carga (umidade e % de partículas menores que 6mesh)	Estabilidade e Dureza ASTM
MOF (Miyazu et all)	Diagrama MOF (R _{máx} , fluidez máxima)	Garantia de resistência

Fonte: Luiz Cláudio Costa, Júlio Jardim, Silvio Pereira D. Maranhã. *Carvão e Coque aplicado à Siderurgia, Curso ABM, São Paulo-SP 2011.*

7.1 Método Schapiro/Gray

Aplicação de petrografia de carvão para previsão da resistência do coque teve como objetivo principal tornar mais científico o misturamento de carvões, feito até então com base na experiência dos especialistas em coqueria. Os russos Ammosov e

Eremim foram os percussores dos estudos de previsão de resistência do coque, a partir apenas de dados petrográficos. Schapiro, Gray e Eusner, aprofundaram esses estudos e chegaram a um método de previsão, aplicado com pequenas variações em empresas dos EUA e de outros países. O método Schapiro-Gray é baseado na noção de reativos e inertes e tem como ponto de partida, o comportamento térmico dos diferentes macerais dos carvões no curso da coqueificação, onde uns macerais sofrem fusão e posterior ressolidificação comportando-se como aglutinantes, são os reativos e outros permanecem praticamente inalterados, são os inertes.

7.2 Divisões dos Reativos por Tipo

A primeira etapa é a divisão dos reativos em diferentes tipos: A Vitrinita é dividida em tipos "V" em função dos valores reais de reflectância obtidos para ela; a Semi-Fusinita é proporcionada entre os tipos "V" considerando-se 1/3 como reativas e 2/3 como inertes, e a exinita é proporcionada entre os tipos "v" limitando-se a V₁₅.

7.3 Quantidade Ótima de Inertes

Cada tipo de Vitrinita tem uma determinada capacidade de ligação. Assim, testes de carbonização em micro-forno de misturas Vitrênio (reativo) e Fusênio (Inerte), aumentando-se progressivamente o teor de Fusênio, foram realizados para determinação da quantidade ótima de inertes que cada um deles pode ligar. As principais conclusões foram que uma deficiência de inertes diminui a resistência do coque, já que não há bastante agregados para diminuir o desenvolvimento de poros maiores e fornecer resistência às paredes celulares do coque e um excesso de inertes também diminui a resistência do coque, já que a proporção de reativos não é suficiente para ligar os inertes.

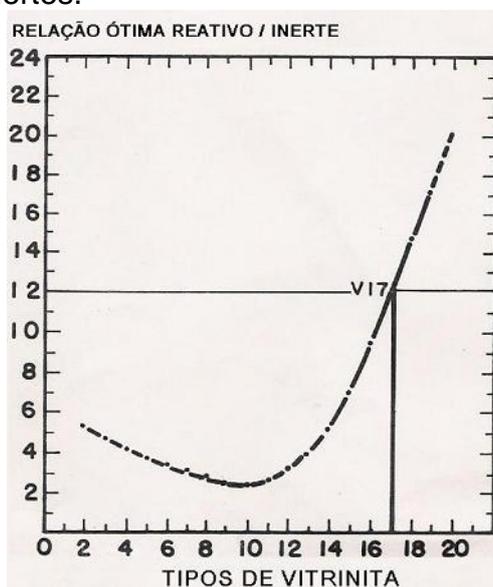


Fig.11 – Relação reativo/inerte para diferentes tipos de Vitrinita

Fonte: Luiz Cláudio Costa, Júlio Jardim, Silvio Pereira D. Maranhã. *Carvão e Coque aplicado à Siderurgia*, Curso ABM, São Paulo-SP 2011.

Como exemplificado na figura 11 a relação ótima/inerte para um determinado tipo de "V" define a quantidade de inertes necessária à obtenção da resistência máxima do coque (para V₁₇ são requeridas 12 partes de reativos para ligar uma parte de inertes).

7.4 Composition Balance Índex (CBI)

Para o cálculo do índice de inertes de um carvão, após a determinação da quantidade de reativos para cada tipo "V", a seguinte fórmula é empregada:

$$CBI = \text{Total de inertes (\% volume)} / [(R_3/M_3) + (R_4/M_4) + \dots + (R_{21}/M_{21})]$$

R_3, R_4, \dots, R_{21} % em volume de reativos para os tipos de V de V_3 a V_{21} , e M_3, M_4, \dots, M_{21} relação ótima de reativos para inertes para os tipos de Vitrinitas de V_3 a V_{21} .

O CBI é, portanto, a relação entre a quantidade real de inertes e a quantidade ótima de inertes que um carvão de determinado rank deveria ter, para originar resistência máxima no coque. Um valor de CBI inferior a 1,0 indica que há uma deficiência de inertes e superior a 1,0 que há uma quantidade maior de inertes do que aquela que poderia ser assimilada.

7.5 Strenght Índex (SI)

O cálculo do índice de resistência de um carvão é feito usando a seguinte fórmula:

$$SI = (K_3R_3 + K_4R_4 + \dots + K_{21}R_{21}) / \text{Total de reativos (\% volume)}$$

K_3, K_4, \dots, K_{21} = Índice de resistência para os tipos de V de V_3 a V_{21} , em função da percentagem em volume de inertes no carvão.

O índice de resistência é, portanto, a soma dos fatores de resistência para cada classe de Reflectância de Vitrinita no carvão dividido pela quantidade de reativos presentes. O índice é determinado em testes de coqueificação em micro-forno e de resistência em micro-tumbler.

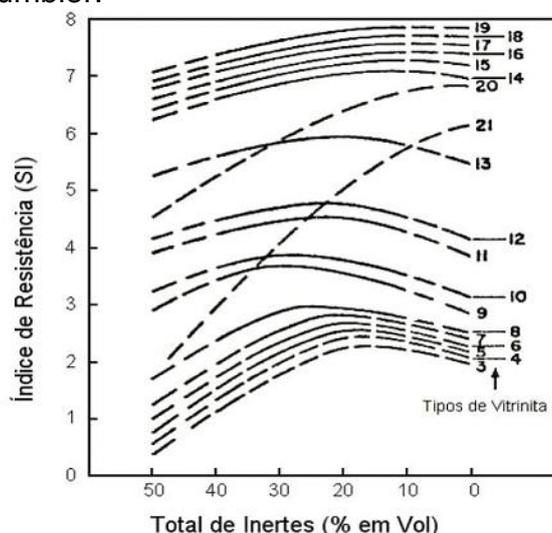


Fig.12– Mostra os valores de índice de resistência para cada tipo de Vitrinita em função da percentagem em volume de inertes no carvão.

Fonte: Murilo Botelho Ulhôa. *Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno*, São Paulo-SP 2003.

8 PREVISÃO DE RESISTÊNCIA DO COQUE

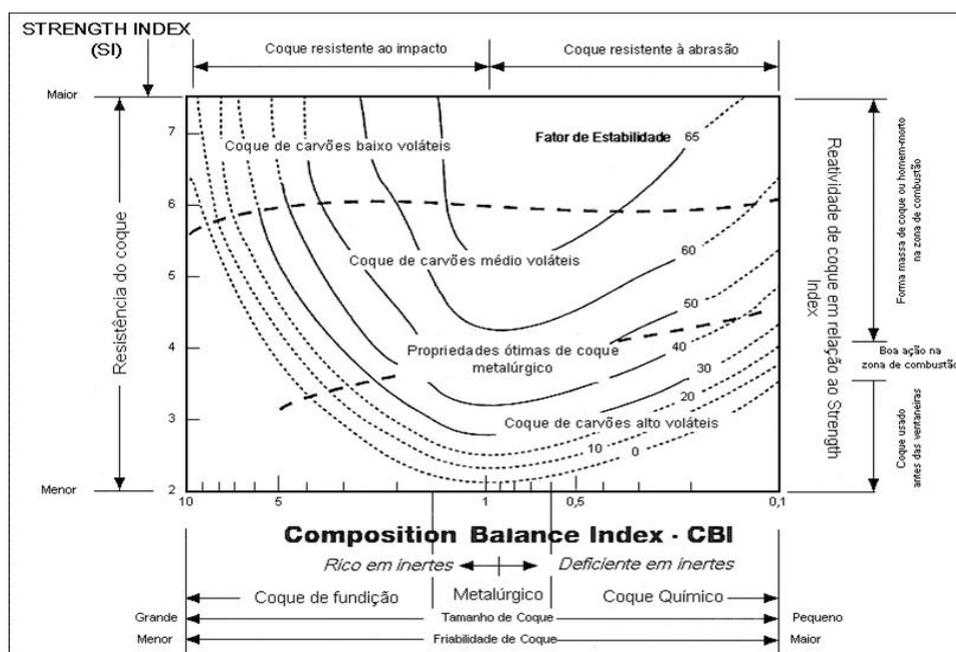


Fig.13- Previsão do fator estabilidade do coque por CBI e SI.

Fonte: Acervo do Laboratório da Coqueria, ArcelorMittal Tubarão, Brasil.

8.1 Método Japonês de Previsão de Resistência do Coque

Entre os diversos estudos de utilização prática da petrografia de carvões, o de Miyazu (Nippon Kokan), para avaliação de carvões e formulação de misturas, foi o que obteve mais evidência mundialmente. Ele baseia-se no fato que um carvão tem que ser suficientemente fusível para a fabricação de coque, pois as partículas que têm uma plasticidade atinge o valor ideal para provocar a aglutinação, um excesso de fusibilidade em relação a este valor, não concede nenhuma vantagem a mais para a formação do coque, podendo ao contrário ser negativa por dar origem à formação de coque esponja, de baixa resistência por ser muito frágil.

O método de Miyazu caracteriza a aptidão de um carvão em produzir coque: pela Fluidez máxima medida em Plastômetro Gieseler e pelo Rank definido pela reflectância da Vitrinita. O Diagrama MOF, estabelecido por Miyazu, Okuyama e Fukuyama, apresenta em abcissa a reflectância média da Vitrinita e em ordenada o logaritmo da fluidez máxima. Sobre o diagrama, é demarcada uma janela retangular correspondendo a uma reflectância compreendida entre 1,20 e 1,30% e uma fluidez compreendida entre 80 e 1.000 ddpm. Uma mistura produzirá um coque de boa qualidade (considerando-se função linear do logaritmo da fluidez máxima e, também, da reflectância dos carvões individuais para a previsão de logaritmo da fluidez máxima e rank médio da mistura, respectivamente) se o seu ponto representativo se situa no interior dessa janela⁽⁶⁾.

- (6): Murilo Botelho Ulhôa. Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno, São Paulo-SP 2003.

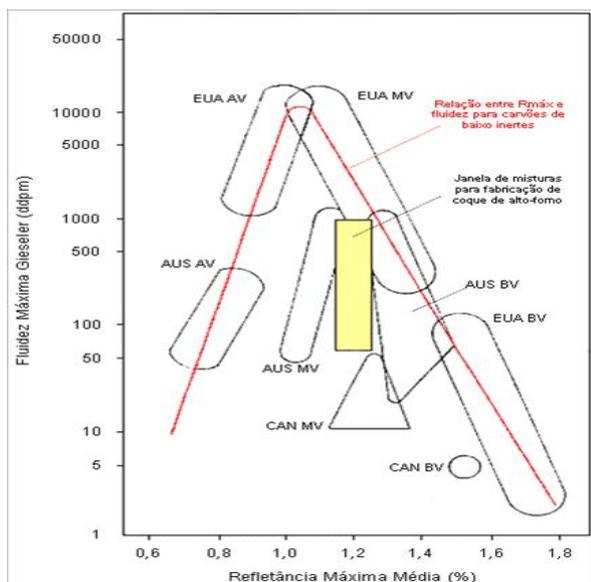


Fig. 14—Diagrama MOF— Miyazu, Okuyama, Fukuyama.

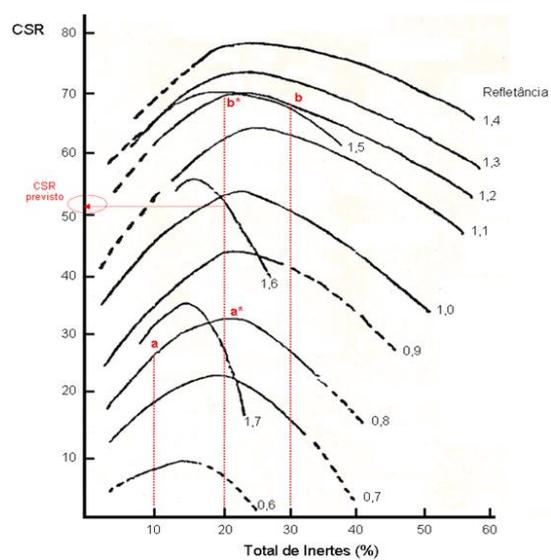


Fig.15—Previsibilidade CSR pela Petrografia

8.2 Outros exemplos de Previsibilidade a partir da Petrografia

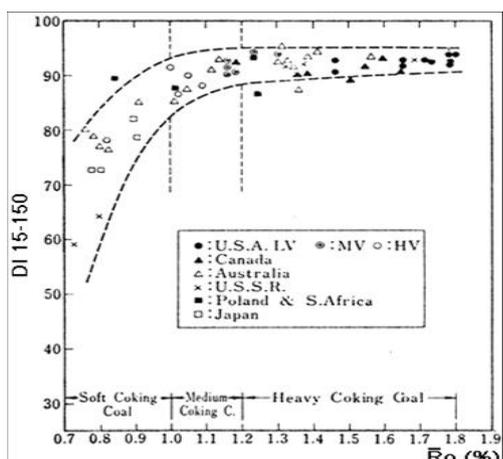


Fig.16- Previsibilidade do DI 15-150 por reflectância

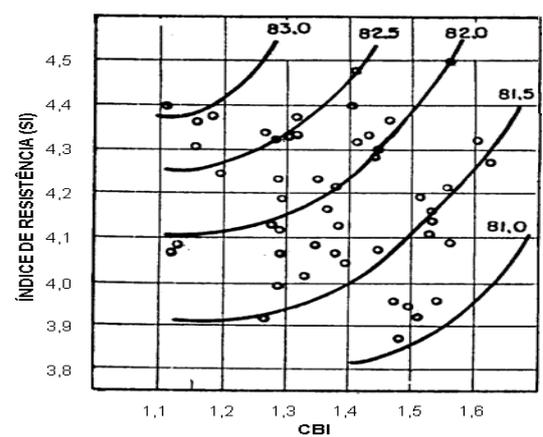


Fig.17- Previsibilidade do DI 15-150 por C.B.I x S.I

Fonte:Fig. 14; 15; 16 e 17- Acervo do Laboratório da Coqueria, ArcelorMittal Tubarão, Brasil.



Fig.18 – Microscópio Leica DM6000

Fonte: Laboratório da Coqueria, ArcelorMittal Tubarão, Brasil

9 DISCUSSÃO

Para os cálculos de previsibilidade de C.B.I, S.I e Fator ASTM estabilidade, calculados através da petrografia, utiliza-se planilhas com os valores correspondentes a cada classe de Vitritina para C.B.I e S.I e a correlação dos valores de C.B.I e S.I para obtenção do Fator ASTM estabilidade, essas planilhas costumam variar entre as empresas não sendo divulgadas. Por experiência em análises petrográficas, é observado que os métodos de previsibilidade ligados a petrografia chegam bem próximos da realidade dos resultados encontrados na produção de coque, sendo uma ferramenta importante para controle e observação de desvios na qualidade do Coque produzido. A implantação da Petrografia na Arcelormittal Tubarão tinha como objetivo um maior controle dos Carvões recebidos, onde todos são importados, e no que se refere à análise de qualidade do carvão a ser enornado nas Baterias de coque. No controle do recebimento dos carvões, a análise entra no papel de estar verificando os seguintes aspectos: 1) Os valores de qualidade descritos no certificado são reais, 2)O carvão foi recebido no pátio com sinais de oxidação, 3)O carvão recebido possui apenas um carvão, ou o mesmo é um blend, visto pela grande variação das classes de Vitritina. No quesito qualidade de produção a Petrografia entra na composição de misturas de carvões, o seu balanço, a intenção de ser projetar uma mistura contendo no máximo 30% de inertes, com reflectância entre 1,20 e 1,40 e uma configuração de classes de Vitritina que se tenha 55% delas entre as classes V_{10} a V_{14} , onde se considera que entre essas classes se tem uma melhor formação do produto Coque.

10 CONCLUSÃO

Este trabalho foi inscrito no intuito de estar mostrando o quanto essa ferramenta é importante para a siderurgia de modo geral, principalmente para os formuladores de mistura de Carvões, desde que a Arcelormittal Tubarão iniciou-se a utilização dessa ferramenta em sua rotina houve uma melhoria grande no que se refere na qualidade da previsão dos parâmetros de qualidade do Coque, pois com a geração de resultados mais reais, os formuladores conseguem chegar mais próximos ao objetivado em que se refere a qualidade do Coque a ser utilizado pelos Altos-Fornos, tornando assim uma ferramenta imprescindível na rotina de recebimento e formulação de misturas de Carvões.

Agradecimentos

A Arcelormittal Tubarão pela oportunidade de escrever esse trabalho.

Ao meu Supervisor José Aparecido Lima pela confiança e oportunidade.

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

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

REFERÊNCIAS

- 1 Odilon José da Silva. Mestrado “Caracterização Tecnológica de Carvões para Coqueria” , Ouro Preto – MG 2008.
- 2 Fabio Costa Fernandes, Marcio de Moraes Tavares. Petrografia de carvões Manual de treinamento, 1983.
- 3 Murilo Botelho Ulhôa. Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno, São Paulo-SP 2003.
- 4 Murilo Botelho Ulhôa, Selma da Costa Lopes Nora. Aplicação de Petrografia na Siderurgia, Volta Redonda-RJ 1991.
- 5 Eduardo Marques de Oliveira. Mestrado “Avaliação da influência do tempo de Estocagem de Pilhas na qualidade de Carvões Metalúrgicos”. Belo Horizonte – MG 2008.

- Murilo Botelho Ulhôa. Informação Técnica e Recomendações, “Diagnóstico do processo de fabricação de Coque” Nº referência: 09/2010. Fevereiro de 2010.

- Luiz Cláudio Costa, Júlio Jardim, Silvio Pereira Diniz Maranha. Carvão e Coque aplicado à Siderurgia, São Paulo-SP 2011.

- John T. Riley. Routine Coal and Coke Analysis, Collection, Interpretation and use of Analytical data. ASTM stock number : MNL 57, P. 2-11, 2007.

- G.H Taylor, M. Teichmuller, A. Davis, C.F.K Diessel, R. Littke, P. Robert. Organic Petrology, Gebrüder Borntraeger D-14129 Berlin 1998.

- Norma ASTM D 2797 – 07, Standard Practice for Preparing Coal Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light.

- Norma ASTM D 2798 – 99, Standard Test Method for Microscopical Determination of the Reflectance of Vitrinite in a Polished Specimen of Coal.

- Norma ASTM D 2799 – 99, Standard Test Method for Microscopical Determination of Volume Percent of Physical Components of Coal.