



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Dissertação de Mestrado



“Viabilidade Técnica dos Processos de Briquetagem e de Controle de Umidade de Carvão para a Produção do Coque Metalúrgico”



Autor: Marina do Carmo Carias
Orientador: Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos (UFOP)
Co-orientadores: Prof. Dr. Paulo Santos Assis (UFOP)
Prof. Dr. Johannes Schenk (MU Leoben)

Julho de 2018



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Marina do Carmo Carias

“Viabilidade Técnica dos Processos de Briquetagem e de Controle de Umidade de Carvão para a Produção do Coque Metalúrgico”

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos (UFOP)

Co-orientadores: Prof. Dr. Paulo Santos Assis (UFOP)

Prof. Dr. Johannes Schenk (MU Leoben)

Ouro Preto, Julho de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

C2771 Carias, Marina do Carmo.
Viabilidade Técnica dos Processos de Briquetagem e de Controle de Umidade de Carvão para a Produção do Coque Metalúrgico [manuscrito] / Marina do Carmo Carias. - 2018.
128f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos.
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Coque metalúrgico. 2. Carvão mineral. 3. Briquetagem. 4. Controle de umidade de carvão. I. Gouvêa dos Santos, Cláudio . II. Santos Assis, Paulo. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 62-5

Catálogo: www.sisbin.ufop.br

FOLHA DE APROVAÇÃO



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS UFOP - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



"Viabilidade Técnica dos Processos de Briquetagem e de Controle de Umidade de Carvão para a Produção do Coque Metalúrgico"

Autor: Marina do Carmo Carias

Dissertação defendida e aprovada em 10 de julho de 2018, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Cláudio Gouvêa dos Santos (Doutor) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Guilherme Liziero Ruggio da Silva (Doutor)
Instituto Federal de Minas Gerais
Campus Ouro Branco

Prof. Jorge Luiz Brescia Murta (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Paulo Santos Assis (Dr. Ing.) - Coorientador
Universidade Federal de Ouro Preto

AGRADECIMENTOS

“Tudo posso naquele que me fortalece”, assim, tem feito Deus em minha vida, a quem devo meus agradecimentos iniciais.

À minha mãe, Nilza do Carmo Carias e ao meu pai, Fernando Antônio Carias, meus maiores exemplos. Sou grata pela vida, educação, incentivo e por todas as orações diárias que vocês me dedicaram.

Aos meus irmãos, Fernanda e Renan, pelo apoio, carinho e incentivo juntos aos nossos pais.

Ao avô Vicente e à madrinha Kelly pelo convívio e por sempre pedirem a Deus para iluminar o meu caminho em suas orações.

Ao co-orientador, Dr. Paulo Santos Assis, meu maior exemplo de profissional e ser humano. Obrigada pelas oportunidades, confiança, amizade e conselhos.

Ao orientador, Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos, e co-orientador, Dr. Johannes Schenk pela orientação acadêmica.

À GERDAU Ouro Branco, em especial ao Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva e ao M.Sc. Erick Mitchell Henrique Braga pela experiência transmitida, pelas discussões técnicas, e pela oportunidade e confiança depositada no desenvolvimento deste projeto. Como não brilhar os olhos para a Coqueria diante dos ensinamentos de vocês?!

Meu agradecimento também em especial ao pessoal da Unidade Piloto da Coqueria da GERDAU, ao Pedro, Geraldo e Ramon, pelo apoio durante a execução dos experimentos. Equipe de ouro!

Ao Dr. Jorge Luiz Bréscia Murta pela participação na avaliação dessa dissertação e orientação em parte do trabalho.

Aos orientadores da Montanuniversität Leoben - Áustria, Florian Penz e Anrin Bhattacharyya, pelos experimentos lá realizados e por todo suporte na Universidade.

À CAPES pelo fomento para a realização deste projeto.

À REDEMAT pelo ensino, e aos seus técnicos administrativos pelo apoio e atenção.

Aos professores Elisângela Leal e Davih Neves, e à aluna Marcela Barbosa que estiveram envolvidos nesse projeto.

À thyssenkrupp, pela oportunidade de intercâmbio e de estágio, em especial à Engenheira Janaína Brum, que além de todo suporte e informações técnicas durante a estadia na Alemanha, ainda se faz presente. Agradeço também aos Engenheiros Dr^a. Alexandra Hirsch, Dr. Janshen, Viktor Stiskala e ao Ingo Arndt pela atenção e ensinamentos durante o estágio.

Aos colegas da REDEMAT, principalmente ao Diego Souza, Bruno Sardenberg, Kate Silva, Henrique Coelho, Aninha Cesário, Thales Eduardo, Samuel Souza, Camila Gonçalves, Amanda Paiva, Meckler, Ana Moreira, Angélica Martins e Kelly, pelos grupos de estudos e por tornarem essa caminhada mais leve.

À minha segunda família, Carpe Diem. Obrigada meninas pela acolhida e pela amizade.

Aos meus primos, Marcela, Leandro e Renatha, que sempre me apoiaram nessa caminhada.

À amiga Margareth Dellamore, sempre presente com seus conselhos e por ser um dos meus maiores exemplos da metalurgia.

À M.Sc. Renata Dias pelo constante apoio, desde as trocas de materiais, discussões, ajuda no intercâmbio, como nos conselhos de vida e trajetória.

Aos meus afilhados, Nati e Eduardo, e à Família Bertoldo que me receberam de portas abertas em Ouro Branco. Meu carinho e gratidão por vocês são enormes.

Às amigadas realizadas em Leoben e em Duisburg, em especial aos amigos Marconi, Lucas, Salvatore e Ricardo que dividiram os melhores momentos comigo.

À amiga Márcia Oliveira que tem me acompanhado dentre tantos outros projetos.

Enfim, o meu muito obrigada a todos que de alguma forma fizeram parte dessa caminhada e torceram por mim.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	6
2.1 Objetivo Geral	6
2.2 Objetivos Específicos	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Origem e Formação do Carvão Mineral	7
3.2 Parâmetros da Qualidade do Carvão	9
3.2.1 Análise química do carvão.....	10
3.2.2 Análise física do carvão	14
3.2.3 Análise metalúrgica do carvão.....	17
3.3 Parâmetros da Qualidade do Coque.....	24
3.3.1 Qualidade química do coque.....	25
3.3.2 Qualidade física do coque	26
3.4 Processo de Fabricação do Coque	28
3.5 Tecnologias para Aumento de Densidade da Mistura	32
3.6 Evolução Incremental do Processo de Densificação da Mistura.....	33
3.6.1 Ajuste de granulometria	33
3.6.2 Adição de óleo	34
3.7 Tecnologias Periféricas.....	34
3.7.1 Briquetagem.....	35
3.7.1.1 Etapas da briquetagem	37

3.7.1.2	Fatores que influenciam a qualidade dos briquetes.....	38
3.7.1.3	Parâmetros de qualidade dos briquetes	46
3.7.1.4	Vantagens e limitações da briquetagem	47
3.7.2	Tecnologias de secagem de carvão	48
3.7.2.1	Descrição dos processos de controle de umidade	54
3.7.2.2	Vantagens e limitações dos processos de controle de umidade	59
3.7.3	Comparação entre as tecnologias de briquetagem e de CMC.....	62
3.8	Novos Conceitos de Baterias de Coque.....	63
3.8.1	SCOPE 21	63
3.8.2	Stamp Charging	67
3.8.3	Coqueria Jumbo	68
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
4.1	Formulação e Amostragem da Mistura de Carvões.....	71
4.2	Caracterização Química, Física e Metalúrgica da Mistura de Carvões	71
4.2.1	Análise de umidade	72
4.2.2	Granulometria	72
4.2.3	Análise imediata.....	73
4.2.4	Enxofre.....	74
4.2.5	Petrografia de carvões.....	74
4.2.6	Plastometria - Fuidez	74
4.2.7	Densidade de carga	75
4.3	Fabricação dos Briquetes.....	76
4.4	Controle de Umidade das Misturas de Carvões.....	77
4.5	Enfornamentos.....	77
4.5.1	Principais características do forno Piloto da Gerdau	77
4.6	Caracterização Física e Metalúrgica do Coque	79
4.6.1	Granulometria	79

4.6.2 Ensaio de resistência a frio (DI) do coque	80
4.6.3 Ensaio de CRI e CSR.....	80
4.6.4 Análise via MEV.....	81
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.1 Caracterização Química, Física e Metalúrgica da Matéria-prima	83
5.2 Qualidade do Coque Produzido a Partir de Briquetes	83
5.3 Qualidade do Coque Produzido a Partir do Controle de Umidade.....	85
5.3.1 Análise do tempo de coqueificação	89
5.4 Comparação de Efeitos	90
6 CONCLUSÃO	94
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	95
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Processo de produção de aço.	1
Figura 1.2: Produção de aço bruto por processo. Legenda: <i>Basic Oxygen Furnace</i> –BOF, <i>Electric Arc Furnace</i> –EAF e <i>Open Hearth Furnace</i> – OHF.	2
Figura 1.3: a) Mercado do carvão metalúrgico; b) Variação de mercado do carvão metalúrgico <i>Peak Downs</i>	3
Figura 1.4: Cenário da produção de aço no mundo.....	4
Figura 1.5: Emissões de GEE em atividades industriais por ramo industrial 1990-2014 (MtCO ₂ e).....	4
Figura 3.1: Evolução do rank do carvão mineral	7
Figura 3.2: Tipologia do carvão, distribuição no mundo e principais usos.	8
Figura 3.3: Estrutura do carvão betuminoso alto volátil rico em vitrinita	9
Figura 3.4: Composição química do carvão mineral.....	11
Figura 3.5: Comparativos entre reativos e inertes por faixa granulométrica.	14
Figura 3.6: Tamanho de partícula inerte no coque.....	15
Figura 3.7: Impacto da densidade aparente de carga nas propriedades do coque.....	16
Figura 3.8: Origem dos Macerais do carvão	17
Figura 3.9: Análise de imagem como aplicada na petrografia do carvão.	18
Figura 3.10: a) Luz refletida sobre uma amostra polida de carvão e b) análise de imagem na petrografia pela técnica de contagem de ponto	19
Figura 3.11: Grupos de v-tipos definidos de acordo com valores de reflectância	19
Figura 3.12: Reflectograma típico de carvão individual (desvio < 10%).	20
Figura 3.13: Padrões FSI	21

Figura 3.14: Relação entre a máxima fluidez Gieseler e a máxima reflectância da vitrinita para o alvo da mistura de carvão.....	21
Figura 3.15: Plastômetro Geiseler e a curva de variação Temperatura x Fluidez.....	22
Figura 3.16: Aparelho de dilatometria	23
Figura 3.17: Ilustração do SHO e de uma curva típica do teste de contração.....	24
Figura 3.18: Impacto da qualidade do coque em Alto-forno	27
Figura 3.19: Decomposição química do carvão pelo seu aquecimento em ausência de ar.....	28
Figura 3.20: Comportamento da carga no processo de coqueificação: (a) algumas horas depois do processo e (b) no final do processo	29
Figura 3.21: Sistema de extinção a úmido convencional e de CSQ	30
Figura 3.22: Fluxograma do Processo de Extinção a Seco do Coque.....	31
Figura 3.23: Expansão do carvão e formação do poro.....	32
Figura 3.24: Influência do superfino na densidade de mistura	33
Figura 3.25: Efeito da umidade na mistura sobre a taxa de adição de óleo e na densidade de carga	34
Figura 3.26: Rotas para a produção de coque com a inserção das tecnologias de briquetagem e de CMC.	35
Figura 3.27: Fluxograma do processo de briquetagem.	37
Figura 3.28: Relação porcentagem de aglomerante e coesão do briquete	40
Figura 3.29: Composição do alcatrão.....	41
Figura 3.30: Representação das estruturas do coque com diferentes orientações moleculares	42
Figura 3.31: Efeito da temperatura de briquetagem na resistência à tração do briquete.....	43
Figura 3.32: a) Efeito da pressão de compactação sobre a porosidade (ϵ) e o raio médio do poro no briquete (r) e b) Resistência à compressão (R_c) de acordo com a porosidade do briquete.	44

Figura 3.33: Diferentes sentidos no teste de resistência à compressão para briquetes (a) cilíndricos e (b) em formato travesseiro.....	45
Figura 3.34: (a) Supressão da pressão do gás interno pela mistura de carvão de baixo rank e pobremente coqueificável e (b) efeito da densidade sobre a pressão interna do gás	48
Figura 3.35: Variação do teor de umidade das misturas de carvão durante os últimos 5 anos.	49
Figura 3.36: Diferentes formas da água associada ao carvão.	49
Figura 3.37: <i>Timeline</i> dos secadores desenvolvidos para aplicação em Coqueria.....	51
Figura 3.38: Efeito do tamanho médio da partícula de carvão na eficiência de secagem.....	52
Figura 3.39: Uniformidade da temperatura para a partícula pequena	52
Figura 3.40: Gráfico controle de umidade e densidade.....	53
Figura 3.41: Influência do teor de umidade e tamanho de partícula sobre a densidade. (1) carvão bruto britado, 0-35 mm; (2) carvão coqueificação, 0-20 mm; (3) finos de carvão, 0-10 mm; (4) finos de carvão, 0-3mm	53
Figura 3.42: Fluxograma do Processo de CMC: 1- Secador; 2- Forno; 3- Trocador de calor; 4- Tubo em ascensão; 5- Câmera de COG; 6- COG; 7- Regenerador	54
Figura 3.43: Relação entre a densidade e o coeficiente de dilatação total do carvão fino.....	57
Figura 3.44: Esboço do processo DAPS: (A) classificador leito fluidizado e (B) fluxo do processo.....	57
Figura 3.45: SBD com associação de radiação infravermelho sob vácuo	59
Figura 3.46: Comparação da relação de carvões soft no carregamento de carvão.....	60
Figura 3.47: Comparação do consumo de calor	61
Figura 3.48: Etapas do processo da Coqueria convencional e do SCOPE21.....	64
Figura 3.49: Diagrama esquemático do sistema de Coqueria do SCOPE21.....	65
Figura 3.50: Imagens de Ressonância Magnética Nuclear do carvão antes e após rápido aquecimento	65

Figura 3.51: <i>Design</i> de uma Coqueria com Stamp Charging.....	67
Figura 3.52: Vista lateral do “bolo” de carvão enfiado e com sistema de coleta e injeção de gás na parte superior.....	67
Figura 3.53: Evolução dos Altos-fornos e das baterias dos fornos de coque ao longo dos anos	69
Figura 4.1: Fluxograma da metodologia utilizada.	71
Figura 4.2: Termogravimétrico.	73
Figura 4.3: Plastômetro usado para o teste de fluidez.....	74
Figura 4.4: Determinação da densidade para a briquetagem a partir de uma caixa de dimensões conhecidas.	75
Figura 4.5: Determinação da densidade para o CMC a partir de um recipiente de volume conhecido.	75
Figura 4.6: Forno de soleira aquecida da Gerdau Ouro Branco	76
Figura 4.7: Rolo compactador com cavidades em formato de traveseiro.....	76
Figura 4.8: Canteiro para a mistura de carvões para o controle de umidade.	77
Figura 4.9: a) desenho do forno piloto e b) visão geral do forno piloto da Gerdau Ouro Branco.	79
Figura 4.10: Tambor utilizado para análise de DI.....	80
Figura 4.11: Etapas do Ensaio de determinação de CRI.....	81
Figura 4.12: Etapas do ensaio de CSR.	81
Figura 4.13: Microscópio Eletrônico de Varredura do Nanolab/UFOP.....	82
Figura 5.1: Densidade de carga em função da porcentagem de briquetes na mistura de carvões.	84
Figura 5.2: Efeito da adição de briquetes sobre o (a) CSR, (b) DI e (c) % de coque > 25mm.84	
Figura 5.3: Espaços vazios apresentados na mistura e seu efeito no coque.....	85

Figura 5.4: Resultados de a) contração e b) pressão de coqueificação para misturas com briquetes.	85
Figura 5.5: Efeito do controle de umidade de carvão sobre a densidade.	86
Figura 5.6: Efeito da substituição e compactação sobre a densidade de mistura.	86
Figura 5.7: Efeito do CMC sobre o (a) CSR, (b) DI e (c) % de coque > 25mm.	87
Figura 5.8: Micrografias de superfícies com aumento de 100x para o coque produzido a partir de a) 2%, b) 4%, c) 8%, d) 10%, e) 12% e f) 14% de umidade na mistura de carvão.	88
Figura 5.9: Curvas do tempo de coqueificação.	89
Figura 5.10: Tempos característicos de coqueificação.	90
Figura 5.11: Comparação de resultados de (a) densidade, (b) CSR, (c), DI e (d) % de coque > 25mm para briquetagem e CMC.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Bases de análise de carvão	11
Tabela 3.2: Classificação dos carvões conforme seu grau de dureza.....	16
Tabela 3.3: Principais grupos macerias do carvão	18
Tabela 3.4: Exemplos de diferentes aglutinantes	40
Tabela 3.5: Dados dos briquetes ovoides e em formato de travesseiro.....	46
Tabela 3.6: Dados dos briquetes em formato cilíndrico.....	46
Tabela 3.7: Impacto da adição de alcatrão sobre a qualidade do briquete	46
Tabela 3.8: Diferentes tipos de umidade presente no carvão e os métodos de remoção	50
Tabela 3.9: Principais equipamentos e especificações do STD..	55
Tabela 3.10: Comparação entre os métodos de secagem	56
Tabela 3.11: Principais especificações do DAPS.....	58
Tabela 3.12: Equipamentos e especificações do SBD	59
Tabela 3.13 Comparação entre as características da briquetagem e do CMC.	62
Tabela 3.14: Comparação entre a Coqueria convencional e o SCOPE 21.....	66
Tabela 4.1: Metodologia de caracterização da mistura de carvão e do coque produzido.	72
Tabela 4.2: Adição de briquetes e teor de umidade nas misturas bases enforadas.	77
Tabela 4.3: Características do forno piloto da Gerdau.....	78
Tabela 5.1: Resultados da caracterização química, física e metalúrgica da mistura de carvão.	83
Tabela 5.2: Efeito da briquetagem e CMC no <i>coke rate</i>	92
Tabela 5.3: Comparação entre as características das tecnologias de briquetagem e de CMC.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASG – Apparent specific gravity

ASTM - American Society for Testing and Materials

BOF - Basic Oxygen Furnace

CIT - Coal in tube dryer

CMC - Coal moisture control

COG – Coke oven gas

COP21 - 21ª Conferência das Partes

CRI – Coke reactivity index

CSR- Coke strength after reaction of CO₂

CSQ – Coke stabilizing quenching

DAPS - Dry-cleaned and agglomerated pre-compaction system

DI - Drum Index (Índice de Tamboramento)

DDPM – divisão dial por minuto

DEMET – Departamento de Metalurgia

EAF - Electric Arc Furnace

GEE - Gases de Efeito Estufa

HCC – Hard coking coal

HGI - Hardgrove Grindability Index

IB – Índice de basicidade

IRSID - Institut de recherche de la sidérurgie

JIS - Japanese International Standard

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MOF - Miazu, Okuyama e Fukuyama

MV - Matéria volátil

NSC - Nippon Steel Corporation

OHF - Open Hearth Furnaces

PNMC - Política Nacional sobre Mudança do Clima

R_{máx} – Reflectância máxima

SCOPE21 - Super Coke Oven for Productivity and Environment enhancement in the 21st century

SHO – Sole heated oven

STD - Steam tube dryer

SSCC – Semi soft coking coal

T_a – Temperatura de amolecimento

T_r – Temperatura de resolidificação

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

RESUMO

Recentes adversidades enfrentadas na Coqueria estão relacionadas à disponibilidade de recursos, ao preço e à qualidade dos carvões, à vida útil das baterias de coque e à preocupação ambiental, que tem levado ao desenvolvimento de tecnologias de pré-tratamento de carvões visando atender tais desafios. Com o objetivo de utilizar carvões não ou pouco coqueificáveis (*semi-soft-coking-coal*), tecnologias para aumento de densidade têm sido aplicadas como briquetagem e controle de umidade de carvão (CMC), nas quais ainda tem provado seus benefícios na produção de um coque metalúrgico resistente. Esse resultado combinado levaria a redução dos custos da mistura de carvões e do *coke rate* em Alto-forno, favorecendo a sobrevivência das empresas siderúrgicas no contexto atual. Nesse sentido, este trabalho avaliou o impacto da adição parcial de briquetes e do controle de umidade na mistura de carvões sobre a qualidade do coque produzido em relação aos parâmetros de densidade de carga, resistência após reação com CO₂ (CSR), drum index (DI) e granulometria do coque > 25mm para uso em Alto-forno. Para isso, foram realizados enforamentos em escala piloto com adição parcial de briquetes em 4 faixas de valores e com controle de umidade em 7 faixas de valores. Os resultados mostraram a viabilidade técnica da adição de 20% briquetes na mistura de carvões, enquanto que para o controle de umidade, coque produzido a partir de 4% de umidade na mistura, apresentou significativas propriedades de resistência. Foi revelado que a adição de 20% de briquetes na mistura de carvões produz efeito semelhante ao da mistura com 4% de umidade na qualidade do coque. Além disso, a partir das características apresentadas pelo processo de CMC neste trabalho, e do ponto de vista técnico e ambiental, essa tecnologia é classificada como a melhor aplicação em Coqueria em relação à briquetagem.

Palavras chave: Coque metalúrgico, carvão mineral, briquetagem, controle de umidade de carvão.

ABSTRACT

Recently issues faced by cokeplant connected to availability of resources, coal quality and price, aging of coke ovens and environmental concerns has led to the development of coal pre-treatment to meet these challenges. Aiming the use of semi soft coking coal, technologies for increasing bulk density has been applied such as briquetting and coal moisture control (CMC) which have proved their benefits on manufacturing of a strong metallurgical coke. This combined result would lead to a reduction on coal blend costs and on the coke rate in blast furnace, encouraging the survival of steel industries in the current context. In this sense, this work evaluated the impact of partial briquettes addition and the moisture control in the coal blend on the coke quality produced regarding to parameters as bulk density, strength after reaction with CO₂ (CSR), drum index (DI) and particle size > 25 mm to be used in blast furnace. Coal charging was carried out at pilot scale for partial addition of briquettes in 4 value ranges and for moisture control in 7 value ranges. The results showed the addition technical feasibility of 20% briquettes in the coal blend, while for the moisture control, coke produced from 4%-moisture in the blend displayed significant strength properties. It was disclosed the effect of briquettes 20% on coke quality is equivalent to produce coke with 4%-moisture in the blend. In addition, the features presented by CMC process in this work and under the technical and environmental point, this technology is set as the best application in cokemaking instead of briquetting.

Keywords: metallurgical coke, mineral coal, briquetting, coal moisture control.

1 INTRODUÇÃO

Para a produção de aço existem duas rotas tecnológicas (Figura 1.1) que são as principais, uma na qual se utiliza majoritariamente minério de ferro e uma pequena proporção de sucata, conhecida como usina integrada, e outra na qual se utiliza basicamente a sucata, usina semi-integrada. A classificação das usinas integradas pode ser feita quanto ao tipo de redutor utilizado como usina integrada a coque ou usina integrada a carvão vegetal. Estas operam em três fases básicas de produção: redução, refino e laminação. Enquanto nas usinas semi-integradas, as operações dividem-se em refino (via forno a arco elétrico ou *Electric Arc Furnace* – EAF) e laminação (IABR, 2016).

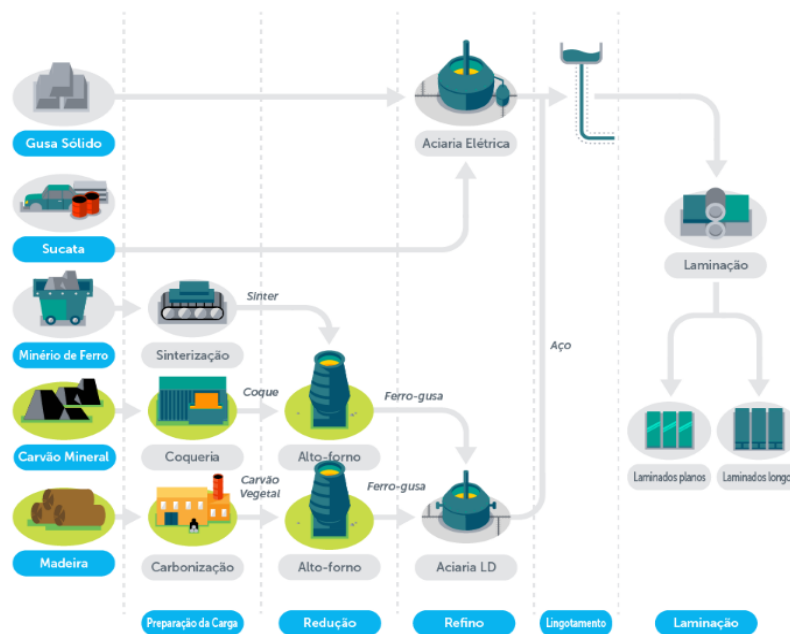


Figura 1.1: Processo de produção de aço (IABR 2016).

Em todo o mundo, mais de 70% da produção de aço ocorre em conversor a oxigênio (WORLDSTEEL, 2015), conforme a Figura 1.2. Isto significa que o Alto-forno continua sendo a principal rota de produção do gusa e, com isso, a produção de coque também permanece essencial.

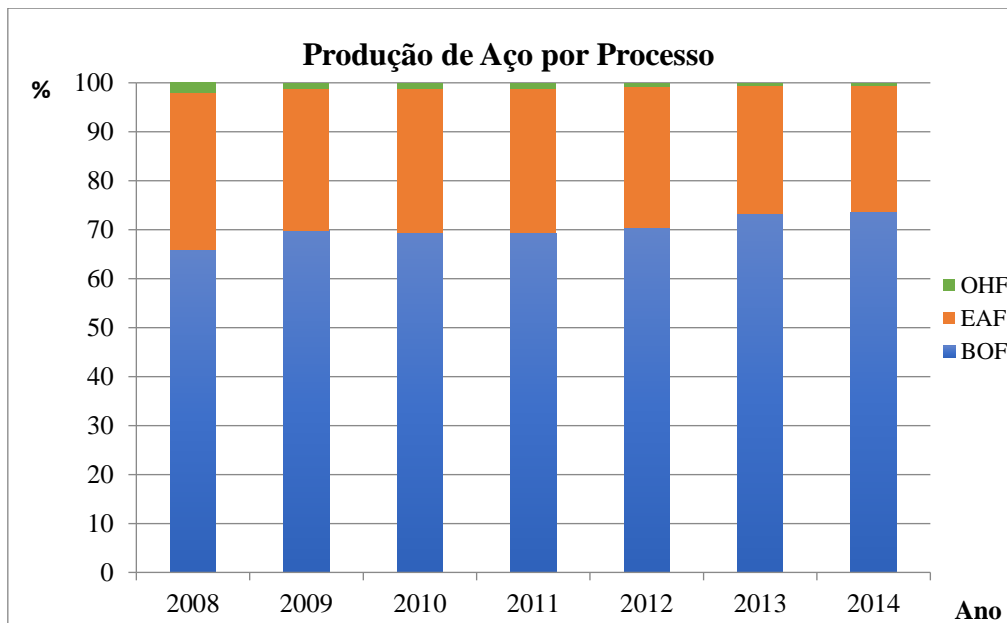


Figura 1.2: Produção de aço bruto por processo. Legenda: *Basic Oxygen Furnace* –BOF, *Electric Arc Furnace* – EAF e *Open Hearth Furnace* – OHF.

O coque metalúrgico é a principal fonte de carbono em Alto-forno. Além da função de carburação, o coque é importante por manter a permeabilidade ao permitir a passagem de gás ascendente e distribuí-lo por toda a carga, por agir como suporte da carga descendente, e por sua combustão e reação gerar calor e gás redutor para a formação do gusa (ANDRIOPOULOS et al., 2003).

Para que o coque seja capaz de desempenhar todos esses papéis exigidos no processo de produção do gusa é essencial que se mantenha as suas propriedades ou resistência mecânica que irá depender tanto das características dos carvões utilizados na mistura, quanto do processo de coqueificação. Assim, uma vez estabelecida as propriedades do coque e o plano de produção, uma mistura de carvões deverá ser estabelecida (SILVA et al., 2011).

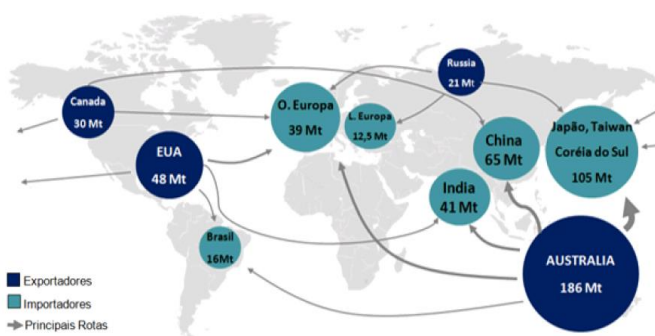
No entanto, o principal desafio é projetar misturas de carvões que produzam coque com qualidade elevada e a custo reduzido. Adicionalmente, fatores relacionados à disponibilidade e ao aumento do preço de carvão, ao excesso de capacidade instalada, à idade das baterias e à mitigação de problemas ambientais causados durante o processo de coqueificação, tem sido as constantes preocupações dos produtores de coque.

Na indústria são utilizados carvões com diferentes origens, composições e estruturas que irão afetar a qualidade do coque produzido na Coqueria. Os tipos de carvões mais adequados são os coqueificáveis, conhecidos como *hard-coking-coal* (HCC), no entanto, mais de 70% dos

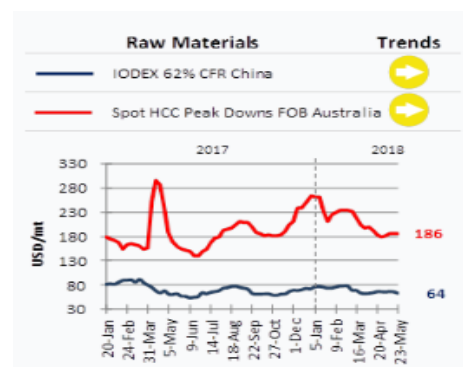
recursos de carvões disponíveis são não ou pouco coqueificáveis, definidos como *semi-soft-coking-coal* (SSCC) (HAGA et al., 2012).

No Brasil, devido ao alto teor cinza e enxofre dos carvões minerais nacionais, essa matéria-prima é importada de diversos países, tornando a produção do coque de alto custo e sendo responsável por uma parcela altamente significativa dos custos de produção do aço, cerca de 30 a 40%, o que reflete na competitividade do aço nacional (SILVA, 2016).

No ano de 2014, o consumo de carvão mineral do mercado externo pelas indústrias siderúrgicas brasileiras foi de 16 milhões, provenientes principalmente dos Estados Unidos, Austrália e Canadá (Figura 1.3 - a), a preço de mercado médio FOB (*free on board*) de US\$ 115,93/t (WORDL COAL INSTITUTE, 2014; DNPM, 2015). Isso representa um custo final de cerca de US\$ 1,9 bilhões (sem ainda considerar o custo de frete), ficando o setor refém da oscilação do preço do carvão (Figura 1.3 - b) e da variação do dólar.



(a)



(b)

Figura 1.3: a) Mercado do carvão metalúrgico (WORLD COAL INSTITUTE, 2014); b) Variação de mercado do carvão metalúrgico *Peak Downs* (PLATTS, 2018).

Como visto na Figura 1.3 b, o carvão Australiano *Peak Downs*, considerado *benchmark*, teve pouca variação de preço no ano de 2018 em face de ofertas estagnadas e baixas demandas. No ano de 2017, porém, este atingiu um alto valor de mercado, quase USD 315/t (PLATTS, 2018).

No contexto atual das empresas siderúrgicas, estas também vivenciam um excesso de capacidade de produção de aço instalada no mundo, cerca de 600Mt além da demanda atual (Figura 1.4). Além disso, a maioria das Coquerias convencionais estão em final de campanha, o que torna ainda mais desafiador a utilização de carvões com pouco ou sem poder coqueificante e de materiais alternativos que reduzam o custo da mistura, ao passo que amenizem o impacto ambiental causado pelo processo de coqueificação (SILVA, 2016).

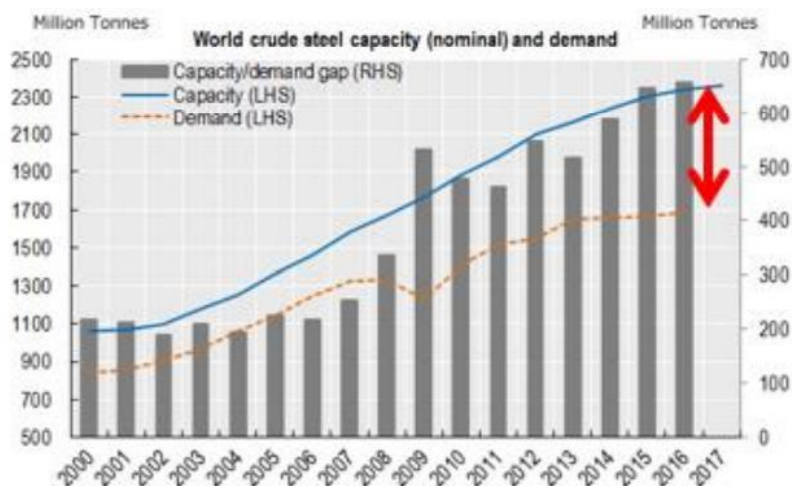


Figura 1.4: Cenário da produção de aço no mundo (SILVA, 2016).

No que tange a preocupação ambiental, o rápido crescimento econômico da China e de diversos outros países trouxe um aumento acentuado da produção de aço, e com isso, aumento do consumo de energia e das emissões de gases de efeito estufa (GEE) (OKAZAKI et.al, 2012). Segundo o Instituto Clima e Sociedade (2017), o setor metalúrgico que inclui o siderúrgico, foi responsável por 50% das emissões de CO₂ das indústrias brasileiras no ano de 2014 (Figura 1.5).

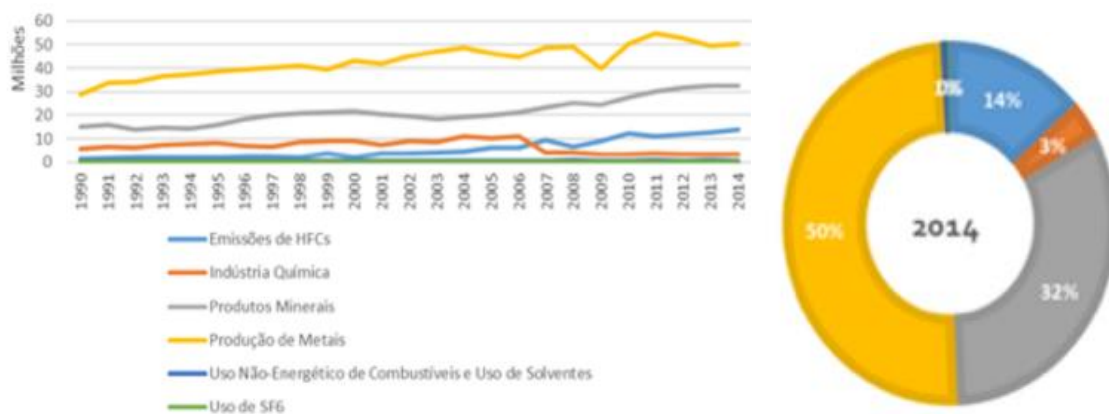


Figura 1.5: Emissões de GEE em atividades industriais por ramo industrial 1990-2014 (MtCO₂e) (ICS, 2017).

No ano de 2015 em Paris, aconteceu a 21ª Conferência das Partes (COP21), uma conferência da ONU em busca de combater os efeitos das mudanças climáticas, bem como em reduzir as emissões dos gases de efeito estufa, onde todos os países se comprometeram a manter o aquecimento global abaixo de 2°C (ONUBR, 2015). A Política Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC) do país oficializou o compromisso perante a ONU em reduzir as emissões de GEE entre 36 e 39% até 2020 (MMA, 2017).

Diante dessas adversidades, para que as empresas sobrevivam ao atual cenário siderúrgico mundial, melhorar a eficiência dos processos, especialmente para os países em desenvolvimento, é extremamente significativo do ponto de vista de lidar com problemas de recursos relacionados à indústria do aço, de reduzir os custos de produção e de conter o aquecimento global.

Assim, indústrias especialmente japonesas, tem concentrado seus esforços no desenvolvimento de tecnologias de pré-tratamento de carvão que além de favoráveis ambientalmente, visam o aumento de carvões SSCC na mistura, tornando-a mais barata e competitiva consequentemente, e sem onerar a qualidade do coque que permita a redução do *coke rate* (consumo de coque por tonelada de gusa) em Alto-forno.

Tecnologias para aumento da relação de carvões SSCC na mistura presumem: 1) aumento de densidade da mistura de carvão; 2) otimização da granulometria do carvão ou 3) adição de aditivos para potencializar a propriedade de coqueificação (NOMURA & ARIMA, 2017).

Este trabalho é focado em duas tecnologias que atuam no aumento de densidade da mistura base para a produção do coque metalúrgico:

- i. Briquetagem: processo de aglomeração de finos de carvões com adição ou não de ligante.
- ii. Controle de umidade de carvão: processo de redução do teor de umidade da mistura de carvão antes do seu carregamento nas baterias dos fornos de coque.

Existem outras tecnologias que devido a pré-compactação da carga e/ou pré-secagem permitem também aumentar a densidade de carga do carvão, como *Stamp Charging*, *SCOPE 21*, *Jumbo*, entretanto, estas exigiriam um CAPEX exponencialmente maior em substituição às baterias convencionais.

Assim, briquetagem e CMC, além de serem tecnologias periféricas que possuem custo de investimento menor, estas carecem atenção e estudo visto que nenhuma delas possui aplicação nas empresas siderúrgicas brasileiras.

Dessa forma, a presente pesquisa visa avaliar o ganho nos parâmetros de qualidade - CSR, DI, granulometria > 25mm - do coque produzido a partir da utilização de ambas as técnicas na Planta Piloto da Coqueria da Gerdau Ouro Branco.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a viabilidade técnica da utilização de briquetes e do controle de umidade de carvão na produção do coque metalúrgico, em ordem de maximizar a eficiência do processo no que diz ao aumento de qualidade do coque e de produtividade.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o coque produzido a partir da mistura de carvões com adição parcial de briquetes em 0, 10, 20, 30 e 60%;
- Caracterizar o coque produzido a partir da mistura de carvões com 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14% umidade;
- Avaliar o teor ótimo de briquetes na mistura de carvões a partir das propriedades físico-metalúrgicas do coque produzido;
- Avaliar o teor ótimo de umidade para a mistura de carvões a partir das propriedades físico-metalúrgicas do coque produzido;
- Comparar o aumento da densidade de carga promovido pela briquetagem e pelo CMC;
- Avaliar a redução do tempo de coqueificação promovido pelo CMC;
- Comparar o efeito de ambas as técnicas no *coke rate*;
- Revelar para qual adição de briquete, o teor de umidade produz efeito semelhante na qualidade do coque;
- Indicar a melhor tecnologia que configure a sua aplicação em Coqueria a partir dos resultados encontrados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Origem e Formação do Carvão Mineral

O carvão mineral pode ser conceitualizado como um combustível fóssil sólido que se origina a partir decomposição de matéria orgânica, por influência da temperatura e pressão, em um ambiente na ausência de ar, e ao longo do tempo geológico. À medida que o processo ocorre, os restos vegetais se solidificam, perdem oxigênio e hidrogênio, e se enriquecem em carbono em um processo conhecido como carbonização. Quanto mais intensa a pressão e a temperatura, quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonização atingido (*rank*) e melhor a qualidade do carvão (BORBA et al., 2001; VIANA FILHO, 2007).

A série evolutiva da carbonização pode ser dividida nas seguintes partes: floresta, turfa, linhito, hulha (carvão sub-betuminoso e carvão betuminoso) e antracito. Como o gradiente geotérmico é variável de uma região para outra, o tratamento térmico (taxa de elevação da temperatura) a que cada camada de carvão foi submetida permite explicar a grande variedade de carvões existentes. Quanto mais próximo o carvão estiver do antracito, maior o seu *rank*, maior o teor de carbono e o poder calorífico, e menor o teor hidrogênio, oxigênio, matéria volátil e umidade higroscópica (OLIVEIRA, 2008; VIANA FILHO, 2007).

Do ponto de vista molecular, observa-se uma maior organização das cadeias de carbono à medida que o grau de carbonização evolui, o que aumenta o grau de aromaticidade da rede, consequentemente do *rank* do carvão, como exibe a Figura 3.1 (BORREGO, 2013).



Figura 3.1: Evolução do rank do carvão mineral (Adaptado de BORREGO, 2012).

As reservas provadas de carvão mineral no mundo possuem um volume aproximadamente de 894 bilhões de toneladas. A sua abundância e perspectiva de vida útil, tornam o carvão a mais importante reserva energética em longo prazo (DNPM, 2015).

O carvão é empregado tanto na geração de energia quanto para a produção de aço. No uso como energético, o estágio mínimo para a utilização do carvão é o linhito. Na siderurgia são utilizados carvões coqueificáveis de alto *rank* e *grade* – índice qualitativo do carvão medido inversamente proporcional ao percentual de cinzas presentes na matéria carbonosa (BORBA et al., 2001).

A Figura 3.2 mostra a porcentagem de reservas de carvão mineral existentes, bem como a sua aplicação, e em destaque o betuminoso, que devido ao seu estágio de carbonização, é o adequado para a fabricação de coque e, portanto, para a fabricação de aço (MME, 2007).

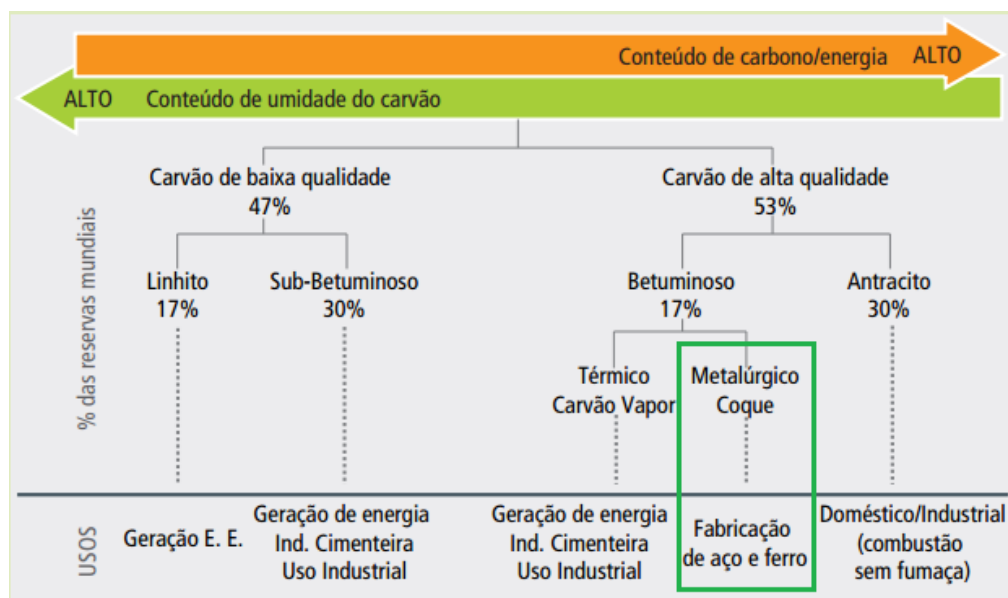


Figura 3.2: Tipologia do carvão, distribuição no mundo e principais usos (MME, 2007).

O carvão betuminoso coqueificável é classificado (em base seca) por sua matéria volátil (MV) em alto voláteis ($MV > 31\%$), médio voláteis ($24 < MV < 31\%$) e baixo voláteis ($MV < 24\%$) (OSÓRIO et al., 2008). A Figura 3.3 ilustra um modelo estrutural do carvão betuminoso alto volátil rico em vitrinita (KABE et al., 2004).

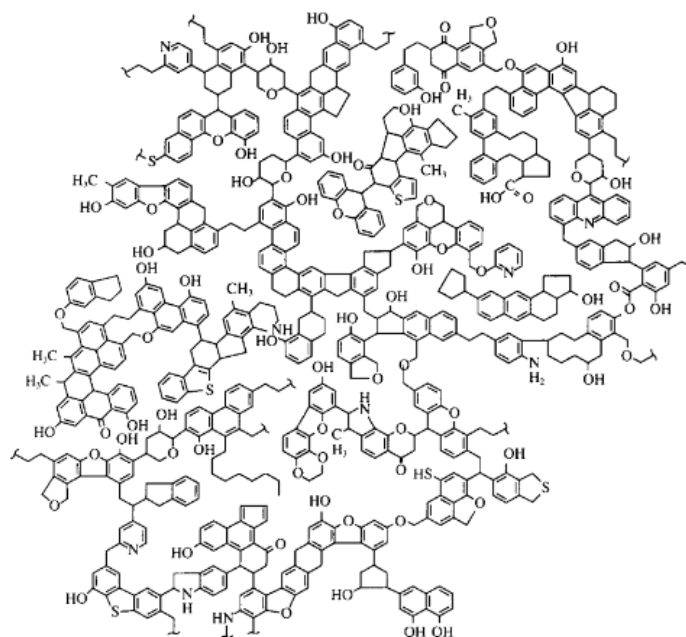


Figura 3.3: Estrutura do carvão betuminoso alto volátil rico em vitrinita (KABE et al.,2004).

Devido à má qualidade do carvão coqueificável brasileiro (alto teor de enxofre e de cinzas), ao baixo rendimento de beneficiamento, aliados aos elevados custos de extração e transporte, fazem com que essa matéria-prima seja importada de diversos países. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (2016), os principais estados produtores de carvão mineral no Brasil são o Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, sendo o seu consumo principalmente para o setor elétrico (80,3%) (BORBA et al., 2001; DNPM, 2016).

3.2 Parâmetros da Qualidade do Carvão

Um carvão definido como HCC deve durante a pirólise amolecer, tornar-se plástico, aglutinar os grãos de carvões, e subsequente, solidificar com o aumento da temperatura (ISLER, 2016). Na prática, nem todo carvão HCC produz um coque de boa qualidade, pois dificilmente são encontradas em um único carvão todas as características desejadas. Assim, uma mistura de carvão se faz necessária devido a disponibilidade limitada de carvões HCC, o alto custo dos mesmos e por causa da demanda contínua por um coque de melhor qualidade para o Alto-forno (DIEZ et al., 2002).

Para obter o coque com propriedades desejadas, uma definição das misturas para coqueificação é feita levando em conta a característica do carvão, sua proporção na mistura e seu custo. Os problemas críticos na mistura de carvões constituem da sua caracterização e otimização. Portanto, é preciso entender alguns conceitos relativos aos carvões.

As propriedades básicas inerentes de cada carvão podem ser definidas pelo seu *grade*, *rank* e *type*. *Grade* do carvão ou sua pureza depende dos minerais que foram depositados junto aos restos vegetais nos primeiros estágios de carbonização e é determinado pela quantidade e natureza dos componentes inorgânicos ou cinzas, enxofre, álcalis, cloreto e outros contaminantes. *Rank* é o grau de carbonização alcançado pelo carvão. Em geral, quanto maior o *rank* do carvão, maior o seu custo. *Type* identifica os diferentes macerais (partículas orgânicas) presentes no carvão que são classificados como reativos ou inertes (ELDER et al., 2005).

O *rank*, a composição maceral e a matéria mineral estão relacionados com as propriedades químicas, físicas e reológicas térmicas do carvão, e são parâmetros frequentemente utilizados em combinação para prever as propriedades de coqueificação dos carvões e/ou de misturas de carvões (ELDER et al., 2005).

Assim, a partir de uma amostragem eficiente, é preciso determinar as características individuais dos carvões quanto a análise química, física e metalúrgica que irão alimentar o modelo matemático para misturas, uma vez que características como *rank*, conteúdo maceral, mineralogia e fluidez são fatores bem conhecidos que afetam a resistência do coque (MENG et al., 2017).

A caracterização do carvão pela análise química é determinada a partir da análise imediata e a análise elementar. A análise física é caracterizada pelo ensaio de granulometria - definindo a porcentagem de material menor que 2,83mm e 0,15 mm -, densidade de carga e *Hardgrove Index* (HGI). Por fim, a propriedade metalúrgica do carvão é ditada pela propriedade petrográfica - composição do carvão entre macerais inertes e reativos -, ótica - reflectância - e por propriedades de carbonização - índice de inchamento livre, dilatação e fluidez -.

3.2.1 Análise química do carvão

O carvão mineral é um material heterogêneo, composto por material orgânico e inorgânico, como representa a Figura 3.4. Basicamente, a caracterização química do carvão mineral pode ser feita pela análise imediata e análise elementar.

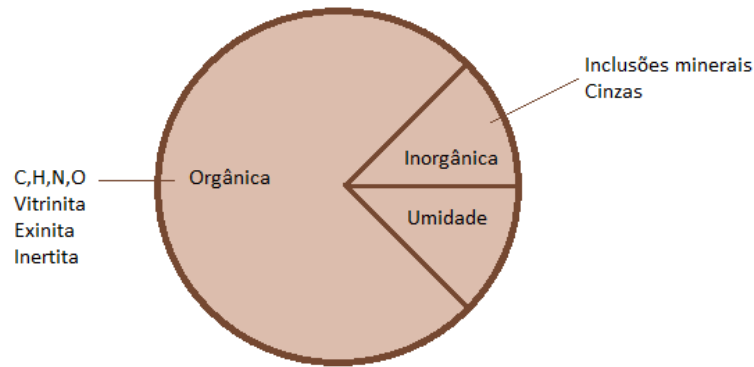


Figura 3.4: Composição química do carvão mineral.

Análise Imediata

Análise imediata envolve a determinação dos principais componentes dos carvões - teor de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo - sobre diferentes bases, seguindo as seguintes designações (SILVA, 2008a):

M= *moisture* (umidade)

A = *ash* (cinza)

MM= *mineral matter* (matéria mineral)

Ar = *as received basis* (base como recebida “matéria em base natural”) como amostrada, como despachada, como carregada

Ad = *air dried basis* (base como seco ao ar) amostra de carvão exposta ao ar até adquirir peso constante”

d = *dry basis* (base seca) amostra seca até 110°C durante 40 minutos em ambiente de nitrogênio

Esquemáticamente, pode-se resumir estas bases de análise, conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Bases de análise de carvão (SILVA, 2008a).

UMIDADE TOTAL				
UMIDADE SUPERFICIAL (LIVRE)	UMIDADE INERENTE (SECA AO AR)	CINZA	MATÉRIA VOLÁTIL (ORGÂNICA E MINERAL)	CARBONO FIXO
			BASE SECA LIVRE DE CINZA	
		BASE SECA (110°C)		
	BASE SECA AO AR			
BASE COMO RECEBIDO (IGUAL COMO AMOSTRADO)				

Umidade

Como pode ser visto pela Tabela 3.1, a umidade presente no carvão apresenta diferentes definições e é caracterizada pela maneira como é medida (SANCHEZ et al., 2002):

1. Umidade inerente: é a água retida nos poros e capilares do carvão. A umidade inerente no carvão diminui com o aumento de seu *rank*. (DAS et al., 2013).
2. Umidade superficial: água agregada na superfície externa do carvão durante o seu beneficiamento, transporte e armazenamento.
3. Umidade higroscópica: umidade absorvida pelo carvão seco durante a sua manipulação.
4. Umidade Total: somatório da umidade inerente e umidade superficial.

O valor da umidade expresso em base seca é importante na etapa de seleção e dimensionamento dos equipamentos. Já a análise do conteúdo de umidade do carvão no ato de entrada da planta e antes do seu enforamento é importante para prever o seu desempenho (SILVA, 2008a), tornando-se um importante parâmetro qualitativo e quantitativo no processo de fabricação de coque.

Um excesso de umidade dificulta a capacidade de transporte e moagem do carvão, influencia negativamente no desempenho do forno de coque - com consequentes dificuldades nas operações da bateria, incluindo fraca fluidez, enchimento e aquecimento do forno - na qualidade do coque produzido, além do aumento do custo por mais calor ser requerido na produção (LEEDER et al., 2014; DAS et. al., 2013). Por outro lado, uma umidade muito baixa demanda cuidado com o nível de poeira lançado no ar (KATO et al., 2006) e com o aumento da carbonização nos fornos (FURUSAWA et al., 1998).

Cinzas

A presença de cinza é associada a matéria mineral inorgânica, substância não combustível presente no carvão que é inerente ou introduzida durante o processo de beneficiamento (STISKALA, 2016). Um elevado teor de cinzas impacta no poder calorífico do coque que apresentará um teor de carbono fixo reduzido. O teor de cinzas presente no carvão é também agente potencializador da basicidade da cinza (SILVA, 2008a).

Dentre os componentes das cinzas dos carvões, encontram-se os mais importantes inconvenientes metalúrgicos que afetam a operação estável do Alto-forno e a qualidade do gusa. Deseja-se um índice de basicidade (IB) que tenha participação reduzida de álcalis, uma vez que,

a presença de elementos como potássio e sódio agem como catalisador da reação de Boudouard, o que torna o coque mais reativo e diminui a sua resistência (RANTITSCH, 2014). O índice basicidade é calculado pela Equação 3.1.

$$IB = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (3.1)$$

Matéria Volátil

A MV do carvão é o material liberado quando aquecida, exceto a umidade, na ausência de ar e sob condições rigidamente padronizadas, e compreende os hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapores alcatroados, entre outras fontes que são recuperadas e transformadas em coprodutos (OLIVEIRA, 2008; STISKALA, 2016). Na prática industrial, carvões baixo volátil nunca são utilizados isoladamente, pois podem causar excessivas pressões durante a carbonização (DIEZ et al., 2002).

O carbono fixo é fração do carvão mineral descontado os teores de matéria volátil, cinza e umidade.

Análise Elementar

Na análise elementar, os elementos individuais são determinados via combustão das amostras, com detecção dos elementos por infravermelho para a determinação do C, H e S, e por condutividade térmica, para a determinação de N. A determinação do oxigênio é realizada por diferença, segundo a Equação 3.2 (STISKALA, 2016).

$$O = 100 - (cinzas - C - H - N - S) \quad (3.2)$$

Através dos elementos de C, H e O pode-se avaliar a idade do carvão (STISKALA, 2016):

- Carbono: quanto maior o valor, maior o *rank*.
- Hidrogênio e Oxigênio: quanto maior o valor, menor o *rank*.

O carbono presente na matéria volátil somada ao carbono fixo dita o processo de combustão (SILVA, 2008a).

O enxofre está presente no carvão tanto na forma orgânica quanto inorgânica. Para este são reconhecidas três formas de ocorrência no carvão: enxofre orgânico, enxofre sulfático ($FeSO_4 \cdot 2H_2O$) e enxofre pirítico (FeS_2) (SILVA, 2008a). Deseja-se que seu teor não exceda

0,8%, uma vez que, cerca de 60 a 70% do enxofre do carvão é convertido em enxofre do coque na coqueificação, o que consequentemente contribui para o enxofre do gusa, e que, portanto, aumentará o custo com a sua dessulfuração (ELDER et al., 2005).

3.2.2 Análise física do carvão

Britagem

A britagem de carvões é uma operação fundamental para obter uma significativa porcentagem de partículas na granulometria requerida para o carvão, compatível com o processo de coqueificação (SILVA, 2008a).

Por apresentarem elevada dureza e resistência à cominuição, macerais inertes se concentram em faixas granulométricas superiores, enquanto os macerais reativos, porção mais macia, apresenta comportamento antagônico, como mostra a Figura 3.5 (SILVA, 2008a).

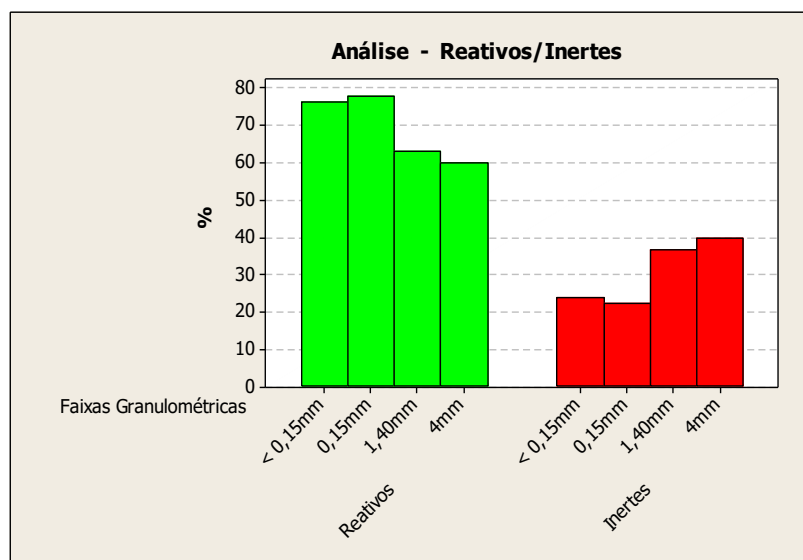


Figura 3.5: Comparativos entre reativos e inertes por faixa granulométrica (SILVA, 2008a).

A britagem do carvão antes do seu carregamento nos fornos de coque, portanto, é uma prática realizada para melhorar a resistência do coque produto devido à redução do tamanho de inertita no carvão que induzem a formação de fissuras e fraturas no coque. Segundo o trabalho de Kubota et al. (2008), baseado na Equação de Griffith (Equação 3.3), o tamanho crítico da inertinita seria de 1,5mm para não ocorrer a propagação de trincas acima de 0,5mm. A Figura 3.6 ilustra o tamanho de partícula inerte no coque.

$$K = \sigma\sqrt{\pi c} \quad (3.3)$$

Sendo:

K = Tendência à fratura

σ = tensão de tração

c = metade do comprimento da trinca

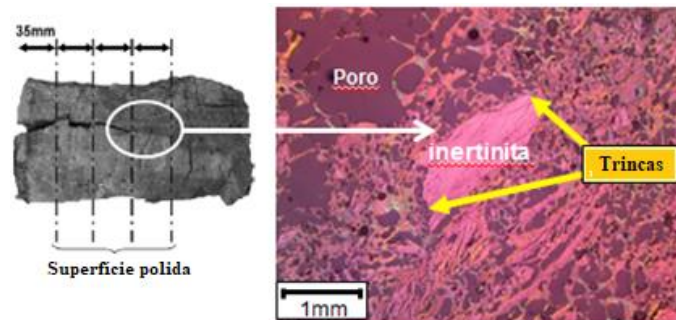


Figura 3.6: Tamanho de partícula inerte no coque (KUBOTA et al., 2008).

Além disso, uma distribuição granulométrica mais adequada e uma maior constância dessa distribuição influem positivamente na resistência e homogeneidade do coque, aumentando o seu rendimento em Alto-forno e reduzindo o *coke rate* (ULHÔA, 1988).

Uma diminuição excessiva do tamanho do carvão, entretanto, afeta a operação do forno de coque por consequência da diminuição da densidade de carga, o que leva a uma consequente falha no peso de carregamento por câmara de coqueificação; uma menor resistência do coque devido a uma menor efetividade de contato entre as partículas da carga; um aumento do transporte de carvão fino; e a formação de carbono no interior dos fornos (KUBOTA et al., 2008; SILVA, 2008a). Adicionalmente, partículas de materiais reativos de tamanho ínfimo ($< 0,15\text{mm}$) perdem seu poder de inchamento e fluidez (SILVA, 2008a).

Densidade de carga

A densidade da carga traduz a quantidade de carga de carvão a ser colocada dentro de um forno específico. Essa é uma importante propriedade no processo de coqueificação uma vez que impacta diretamente na qualidade do coque e na produtividade dos fornos, sendo o seu aumento obtido por técnicas de *Stamp Charging* (compactação) (STANDISH et al., 2011), secagem de carvão (NOMURA et al., 2006), vibração (SABADINI et al., 2013), adição de óleo (NASCIMENTO, 2016), briquetagem (MASAHIKO et al., 2016) entre outros.

O aumento da densidade (em base seca) tem impacto positivo nas características da qualidade do coque incluindo índices de resistência mecânica ao impacto e à abrasão (*Stability* e *Hardness*), e densidade aparente do coque que melhoram o CSR (LEEDER et al., 2000), como visto na Figura 3.7.

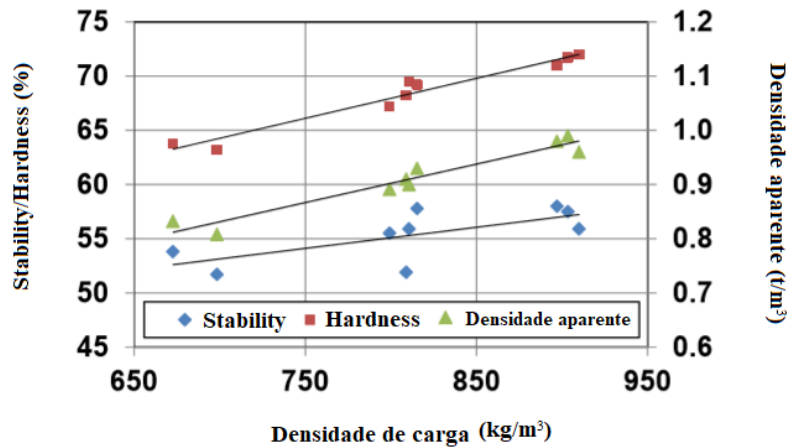


Figura 3.7: Impacto da densidade aparente de carga nas propriedades do coque (Adaptado de LEEDER et al., 2000).

HGI

O HGI avalia a resistência mecânica do carvão no processo de cominuição. Um alto valor de HGI significa que mais macio é o carvão, e que, portanto, maior será a produtividade do moinho. De uma maneira geral, para os carvões utilizados na produção de coque metalúrgico, O HGI aumenta de acordo com o *rank* (ASSIS, 2008).

Nesse teste, uma amostra de 50g de carvão é moído na faixa entre 16 e 30mesh. Após 60 revoluções, o material é peneirado e tem seu HGI determinado a partir do material passante em 200mesh (W), de acordo com a Equação 3.4 (CHAVES, 2002). A friabilidade do carvão é classificada como segue a Tabela 3.2.

$$HGI = 13,6 + 6.93W \quad (3.4)$$

Tabela 3.2: Classificação dos carvões conforme seu grau de dureza (CHAVES, 2002).

HGI	Grau de friabilidade
< 37	Muito duro
38 – 57	Duro
58 – 77	Médio
78 – 98	Macio
99 - 118	Muito macio

3.2.3 Análise metalúrgica do carvão

Petrografia

A propriedade física mais importante do coque é a resistência que possui forte correlação com o *rank* do carvão, teor de inertes, reologia com base na máxima fluidez, dilatação total e petrografia (DIEZ et al., 2002).

Os macerais são originados de restos de diferentes órgãos e tecidos de plantas e suas propriedades físicas e químicas variam conforme a carbonificação se processa. A Figura 3.8 esquematiza a origem dos macerais, dependendo dos constituintes da planta que lhe deram origem (SILVA, 2008a).

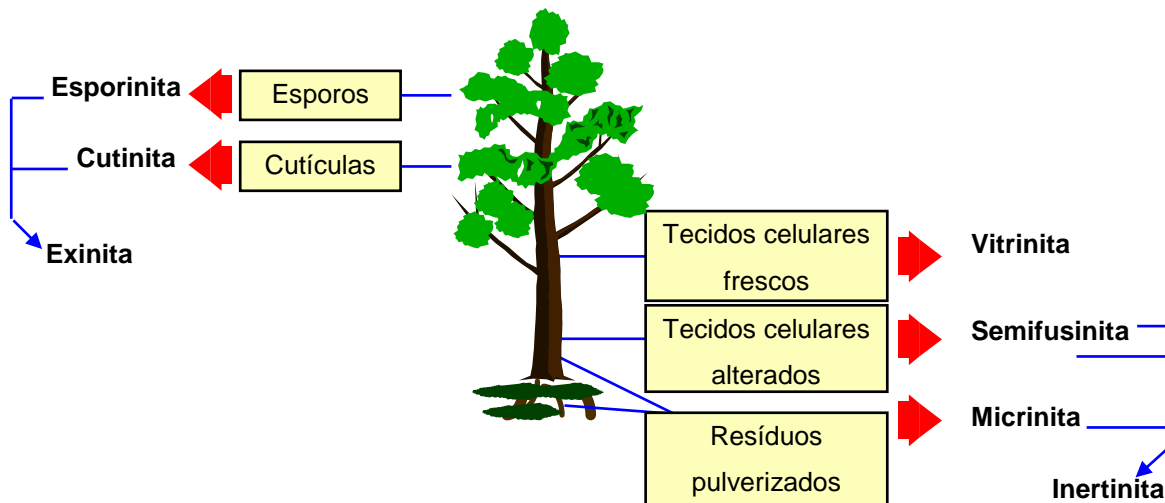


Figura 3.8: Origem dos Macerais do carvão (SILVA, 2008a).

A composição petrográfica permite identificar os compostos reativos e inertes dos macerais do carvão. Macerais reativos são aqueles que amolecem no aquecimento, ligam os inertes (macerais que permanecem inalterados com o aquecimento), e então, se resolidificam em um material de carbono sólido fundido e poroso (DIEZ et al., 2012).

Entre o macerais reativos incluem a vitrinita, liptinita (ou exinita) e um terço da semifusinita. Enquanto que dois terços da semifusinita, fusinita, macrinita, micrinita, sclerotinita, inertodetrinita e material mineral pertencem ao grupo da inertita (ELDER et. al., 2005; DIEZ et al., 2002). A Tabela 3.3 cita os principais macerais do carvão e suas características.

Tabela 3.3: Principais grupos macerias do carvão (ULHÔA, 1991 *apud* SOUZA, 2016).

Vitrinita	Exinita	Inertita
Fusibilidade	Rica em matéria volátil	Pobre em matéria volátil
Alto poder coqueificante	Moabilidade reduzida	Alto teor de carbono
Mais abundante	Baixa densidade	Baixo teor de hidrogênio
		Sem poder coqueificante

O macerais podem ser distinguidos por cor, morfologia, anisotropia e reflectância, e o seu reconhecimento pode ser feito via microscópio ótico (OLIVEIRA, 2008). A Figura 3.9 ilustra os macerais típicos de carvão em diferentes valores de escala de cinza. Destaca-se o aspecto intermediário da semifusinita entre a inertinita e a vitrinita.

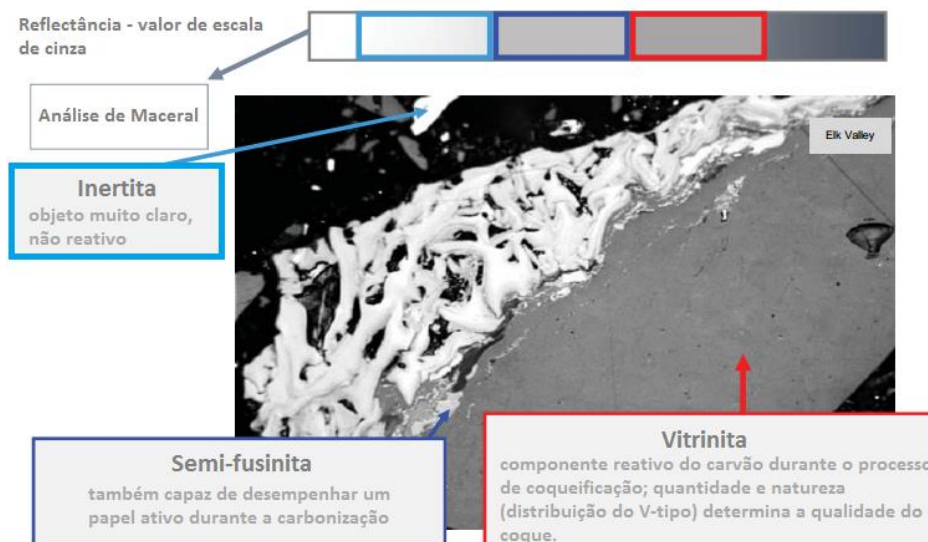


Figura 3.9: Análise de imagem como aplicada na petrografia do carvão (STISKALA, 2016).

As propriedades óticas dos carvões podem ser obtidas pelo índice de refração molar e reflectância, podendo assim estimar aromaticidade, teor de carbono e o *rank* do carvão. Para carvões HCC, reflectância é normalmente utilizado para estimar o *rank* do carvão.

Os macerais que apresentam reflectância aproximada são reunidos em um dos três seguintes grupos: o grupo da vitrinita com reflectância média, o grupo da exinita e o grupo da inertinita com reflectâncias, respectivamente, inferior e superior à da vitrinita. A propriedade de reflectância é medida sobre a vitrinita, maceral mais abundante e mais representativo do carvão (OLIVEIRA, 2008; ELDER et al., 2005; SILVA, 2008a).

A análise dos macerais de carvões compreende a quantificação da porcentagem em volume dos diferentes macerais através da técnica de contagem de um número de pontos, sobre superfícies altamente polidas de carvão e sob condições padronizadas de iluminação. O número de pontos contados para cada maceral é expressa em relação ao número total de pontos (OLIVEIRA, 2008). A Figura 3.10 abaixo ilustra o procedimento da petrografia.

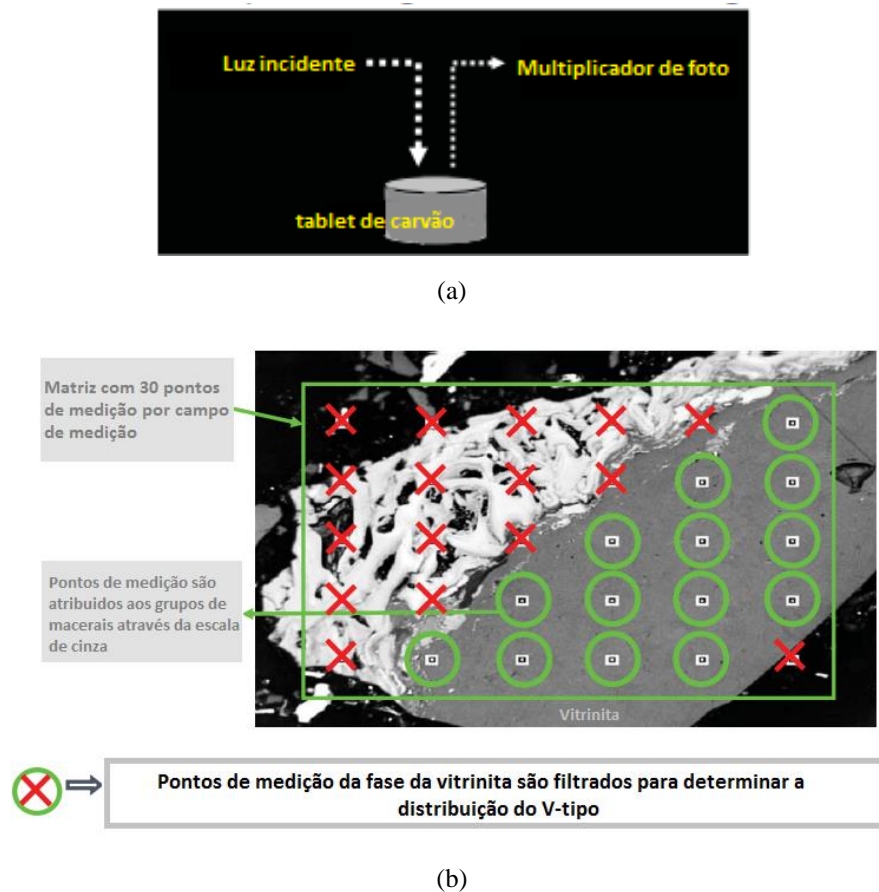


Figura 3.10: a) Luz refletida sobre uma amostra polida de carvão e b) análise de imagem na petrografia pela técnica de contagem de pontos (STISKALA, 2016).

Normalmente, quanto maior a reflectância menor a matéria volátil (STISKALA, 2016), assim, grupos de v-tipos definidos são agrupados em valores de reflectância semelhantes, como mostra a Figura 3.11.



Figura 3.11: Grupos de v-tipos definidos de acordo com valores de reflectância (STISKALA, 2016).

Os valores de distribuição de frequência, por fim, são representados na forma de reflectograma (Figura 3.12), no qual são reportadas as porcentagens das medidas que caem em cada intervalo de 0,10% R, indicando-se a reflectância máxima média ($R_{m\acute{a}x}$) obtida pela Equação 3.5. A porcentagem de reflectância da vitrinita, ou seja, o percentual de luz refletida por uma superfície polida determina o *rank* do carvão ou o seu grau de carbonização. É necessário um *rank* mínimo para garantir a efetividade e resistência da aglomeração intergranular (ELDER et al., 2005).

$$R_{m\acute{a}x} = \Sigma X_i R_i / n \quad (3.5)$$

Sendo:

n = número de medidas

R_i = centro de intervalo referente à classe V (%)

X_i = frequência relativa dos valores medidos na classe V (%).

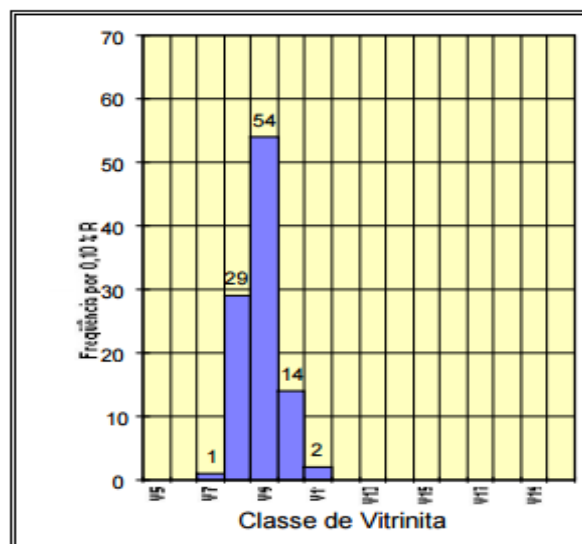


Figura 3.12: Reflectograma típico de carvão individual (desvio < 10%) (ULHÔA, 1999).

Índice de Inchamento Livre

O índice de inchamento livre ou *Free Swelling Index* (FSI) mede a capacidade do carvão de amolecer, torna-se fluido e então se solidificar novamente transformando-se em coque. Em simples palavras, é um indicador da capacidade do carvão em formar coque. Nesse ensaio, 1g de carvão < 200 μ m é aquecido em cadinho à 820°C. Ao final, o carvão de coque tem o seu perfil comparado a um padrão a fim de se atribuir um índice, como ilustra a Figura 3.13. FSI > 4 indica carvões coqueificáveis e FSI > 7 carvões de alta qualidade (STISKALA, 2016).

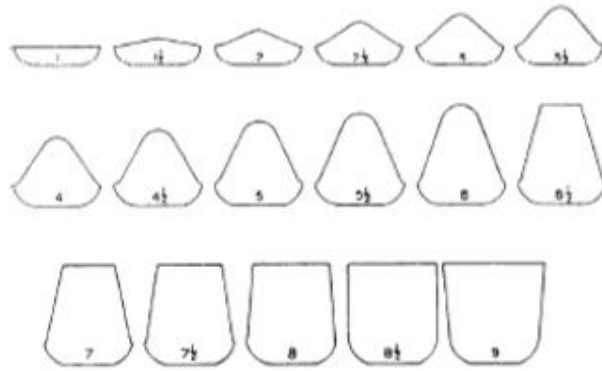


Figura 3.13: Padrões FSI (STISKALA, 2016).

Fluidez

A fluidez do carvão mede o seu poder aglutinante que deve ser capaz de promover o contato efetivo entre os grãos do carvão, dos macerais inertes e da matéria mineral, definindo a propriedade coqueificante do mesmo (DIEZ et al., 2002).

Carvões alto voláteis possuem uma faixa de fluidez entre 370-490°C e carvões baixo voláteis se amolecem em temperaturas mais altas (420°C). Interações entre carvões alto e baixo volátil seriam pobres sem a presença de carvões médio voláteis que são considerados os verdadeiros carvões coqueificáveis (STISKALA, 2016).

Uma ferramenta utilizada para prever a resistência do coque é baseada na relação entre dados petrográficos (R_{max}) e propriedades reológicas (fluidez máxima Gieseler) da mistura alvo, segundo o diagrama MOF (Miazu, Okuyama e Fukuyama) (Figura 3.14).

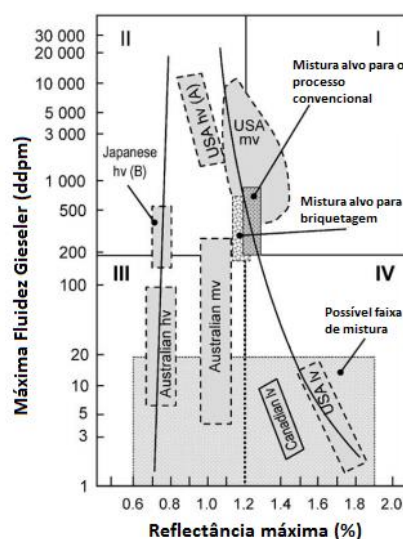


Figura 3.14: Relação entre a máxima fluidez Gieseler e a máxima reflectância da vitrinita para o alvo da mistura de carvão (MIYAZU, 1974 apud DIEZ et al., 2002).

Nesse modelo, se as propriedades desejáveis para a mistura - faixa de 1,2 e 1,3 para a reflectância e fluidez máxima Gieseler entre 200 e 1000 ddpm – caírem dentro dessa “janela”, o coque resultante apresentará qualidade aceitável para seu uso em Alto-forno (MIYAZU, 1974 apud DIEZ et al, 2002).

De modo a se determinar o papel do carvão na mistura, o diagrama é dividido em quatro quadrantes. Carvões pertencentes ao quadrante I e II possuem adequada fluidez. Carvões com baixo rank e baixa fluidez pertencentes ao quadrante III, são utilizados apenas como fonte de carbono. Por fim, os pertencentes ao quadrante IV são utilizados para ajustar o *rank* da mistura de carvões (DIEZ et al., 2002).

No teste utilizando Plastômetro Geiseler (Figura 3.15), um computador registra a fluidez máxima (em ddpm), temperatura de amolecimento, temperatura de fluidez máxima e temperatura de resolidificação após a submissão do carvão a um torque constante de 300 rpm e uma taxa de aquecimento de 3°C/min (SILVA, 2008b). Em tese, carvões com valor de log ddpm mínimo de 2 possuem bom poder coqueificante.

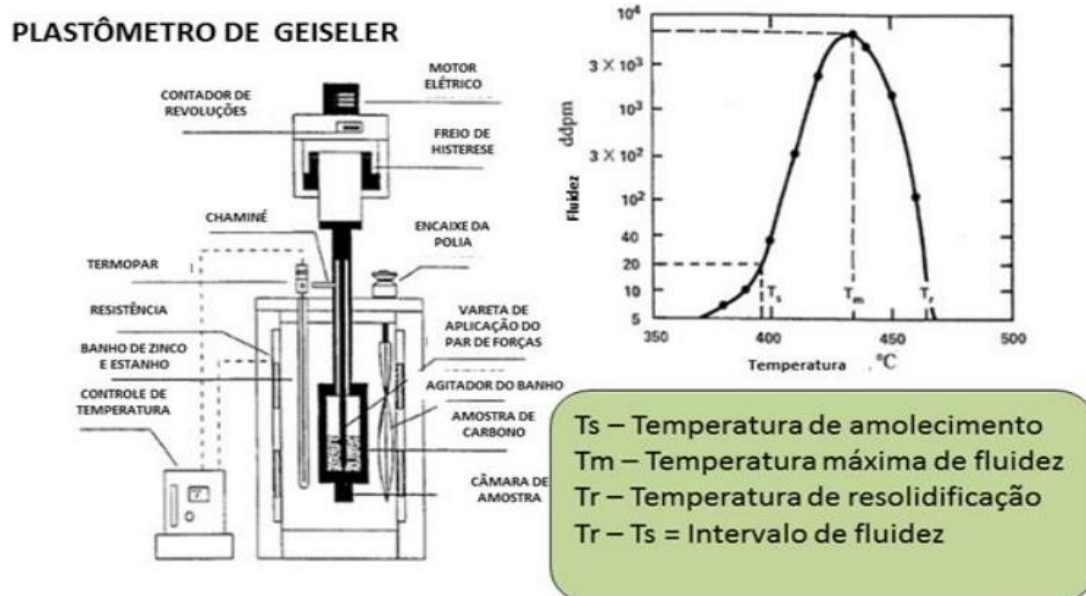


Figura 3.15: Plastômetro Geiseler e a curva de variação Temperatura x Fluidez (REQUENA, 2012).

Dilatação

A propriedade de dilatação também tem forte influência sobre a resistência do coque. Quando a dilatação dos grãos de carvão é maior que o volume de vazios entre eles, eles se fundem entre si em grandes áreas de contato produzindo uma forte ligação e, portanto, um coque de alta resistência (NOMURA et al., 2006). Assim, o poder coqueificante do carvão é traduzido pela

sua capacidade de fluidização e dilatação, responsáveis pela sua aglomeração e vital para produção de coque. Carvões com contração/expansão de 50 até 140% possuem bom poder coqueificante.

Esta medição é realizada comprimindo o carvão < 0,15mm sob a forma de um lápis à uma taxa de aquecimento de 3°C/min, no qual tem as alterações volumétricas registradas através de um pistão que se apoia no topo do lápis. As informações fornecidas nesse ensaio são contração, dilatação, temperatura de amolecimento (T_a), temperatura de máxima contração e temperatura de ressolidificação (T_r) (STISKALA, 2016). A figura 3.16 ilustra o equipamento de dilatometria.

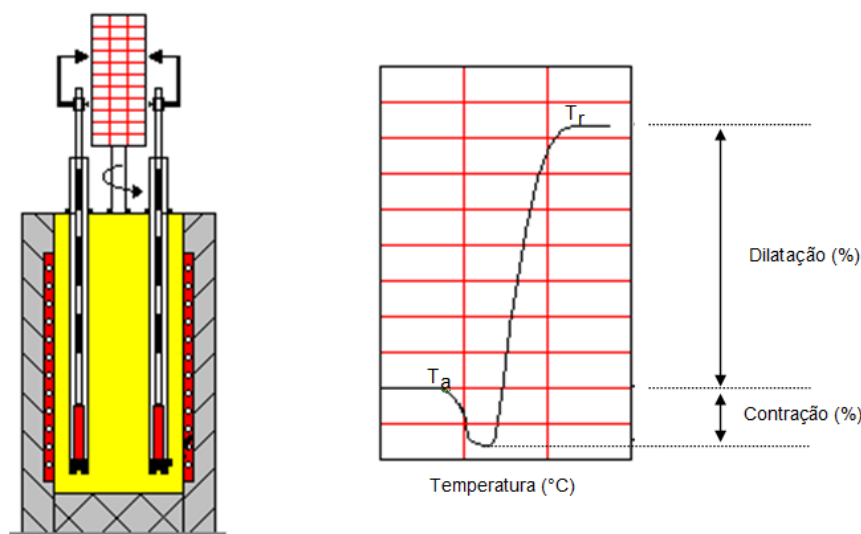


Figura 3.16: Aparelho de dilatometria (ULHÔA, 2003).

Pressão de Coqueificação em Forno de Soleira Aquecida

O teste em forno de soleira aquecida (Figura 3.17) ou *Sole Heated Oven* (SHO) normalmente utilizado para teste de contração e expansão do carvão, apesar de possuir diferenças em relação aos fornos industriais no que diz respeito a estrutura física, temperatura e tempo de coqueificação, produz coque com qualidades químicas, físicas e metalúrgicas semelhantes ao coque produzido em forno industrial, servindo de base para várias análises (CASAGRANDE, 2010).

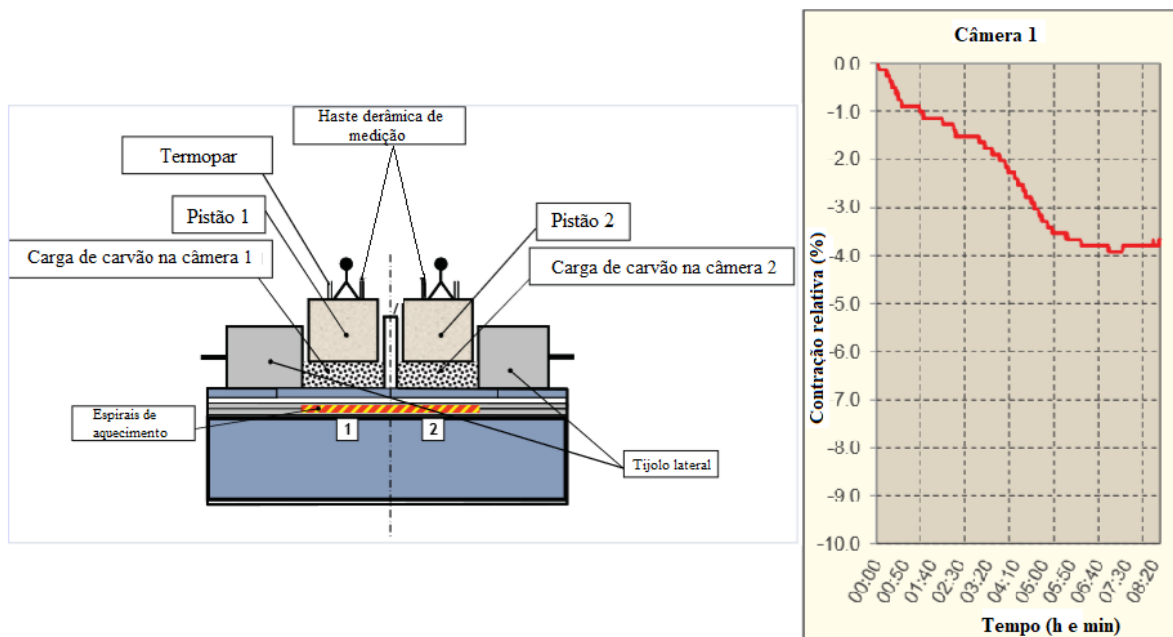


Figura 3.17: Ilustração do SHO e de uma curva típica do teste de contração (STISKALA, 2016).

Neste ensaio, a mistura de carvão é carbonizada sob pressão constante. A variação volumétrica encontrada na carga poderá ser tanto positiva (expansão) quanto negativa (contração) (CASAGRANDE, 2010).

Deste ensaio, ainda é possível obter a pressão de coqueificação do carvão - pressão do gás interno que se desenvolve devido a evolução de matéria volátil (STISKALA, 2016) - que é medida a partir da regressão dos valores encontrados no teste de contração/expansão.

3.3 Parâmetros da Qualidade do Coque

O coque metalúrgico é o principal combustível utilizado para a produção do gusa e desempenha três papéis essenciais no Alto-forno (VIANA FILHO, 2007):

- **Térmico:** age como combustível fornecendo calor para as reações endotérmicas no forno e para a fusão da carga metálica e da escória.
- **Químico:** fornece gás rico em carbono responsável pelas reações de redução do minério ferro, além de ser responsável pela carburação do gusa.
- **Físico:** age como suporte da carga e fornece permeabilidade à passagem de gás.

Uma vez que está sujeito por longos períodos às degradações físicas e químicas devido à reação de Boudouard, e simultaneamente às abrasões mecânicas, é essencial que o coque mantenha certa qualidade para que maiores níveis de produtividade e da qualidade do gusa sejam

alcançados. Assim, uma avaliação das suas propriedades químicas e físicas serve como guia de linha de como o coque irá se comportar em Alto-forno.

3.3.1 Qualidade química do coque

Como parâmetro de qualidade química, a presença de impurezas tais como umidade, enxofre, cinza, fósforo, matérias voláteis e álcalis, devem ser mantidas o mínimo possível para que se tenha uma maior quantidade de carbono disponível para a redução direta e indireta, permitindo que o coque desempenhe com mais eficiência o seu papel de combustível em Alto-forno (DIEZ et al., 2002).

O teor de umidade no coque está diretamente associado ao processo de extinção, tendo este, impacto direto no balanço energético e no consumo de coque dentro do Alto-forno devido a necessidade da evaporação da umidade (DIEZ et al., 2002).

A quantidade de MV residual do coque está relacionada com a eficiência do processo de coqueificação. O tempo de supercoqueificação deve ser suficiente para que a quantidade de matéria volátil seja a mínima possível, refletindo também no CSR e no índice de deformação a frio (DI) do coque (DIEZ et al., 2002).

O teor elevado de enxofre e cinza no coque faz com que a produtividade do Alto-forno diminua. As cinzas além de influenciarem no volume e na composição da escória produzida, mostram que para 1% de aumento em seu teor, provoca a redução de produção de metal de 2 a 3% (DIEZ et al., 2002).

Para o enxofre, uma diminuição de 0,1% do seu teor no coque aumenta a produtividade do Alto-forno em torno de 0,8% e diminui o consumo de coque em torno de 1%, segundo Elder et al. (2005) e em torno de 2%, segundo Flint (1962). Além do enxofre, o teor de fósforo também apresenta efeito adverso na qualidade de gusa e a sua redução permite melhor controle do seu teor na aciaria (OLIVEIRA, 2008).

Álcalis (Na_2O e K_2O) presentes nas cinzas são compostos que influenciam na operação do forno. Ao se condensarem na parte superior, promovem a formação de cascão, desgaste do refratário e aumento do *coke rate* por acelerarem as reações de gaseificação, aumentando também a fragilidade do coque. Assim, é importante reduzir a participação de álcalis que geralmente é controlado em valores inferiores a 0,27% (VIANA FILHO, 2005; OLIVEIRA, 2008).

3.3.2 Qualidade física do coque

O coque desempenha o papel mais importante no suporte da carga e na manutenção da permeabilidade e do fluxo de gás através do leito, sendo o único material que ainda permanece sólido na zona mais baixa do Alto-forno. Dessa forma, o coque deve apresentar certa granulometria e resistência para manter uma operação eficiente (BHATTACHARYYA, 2016).

No ensaio granulométrico tem-se como resposta a quantidade de coque produzido, isto é, fração de coque > 25mm, importante para uso em Alto-forno. Na Gerdau, coque com granulometria entre 11 e 25mm é denominado de *small coke* e usado em etapa posterior com a carga metálica, enquanto a fração < 11mm (*coke breeze*) é reaproveitada no processo de sinterização.

A introdução de índices padronizados desenvolvidos pela Nippon Steel Corporation (NSC), como índice de reatividade do coque (CRI) e resistência do coque após reação com CO₂ (CSR), são utilizados para avaliar resistência do coque produzido levando em conta as condições de processo do coque em Alto-forno. Já o DI fornece uma medida de resistência à temperatura ambiente.

O ensaio combinado de CRI e CSR é parâmetro chave para a estimar o consumo de coque, isto é, a sua reatividade devido a reação de *solution loss* do coque com CO₂ (Equação 3.6), também conhecida como Reação Endotérmica de Boudouard, e a estabilidade mecânica do coque após reação, respectivamente (RANTITSCH et al., 2014).



Para a qualidade do coque, deseja-se que o CRI seja baixo e o CSR seja alto, pois se o coque reage excessivamente com o CO₂, ele irá se enfraquecer e se degradar, levando a presença excessiva de partículas finas e à queda de permeabilidade do Alto-forno, com conseqüente perda de eficiência e bloqueio das ventaneiras causando problemas operacionais (DIEZ et al., 2002).

Índices de CRI giram em torno de 20-30%, enquanto índice de CSR abaixo de 60% não é muito aceitável, pois resulta em altas perdas de pressão e redução da permeabilidade do forno, apesar de que alguns reatores conseguem operar estavelmente com valores mais baixos (GROßPIETSCH et al., 2000 *apud* Diez et al, 2002).

Por outro lado, a resistência do coque a frio pelo teste de tamboramento expressa a sua capacidade à fragmentação por impacto e/ou abrasão, medida pela sua redução granulométrica

retida ou passante em determinada peneira, após ser submetida a um número fixo de revoluções em tambor de características padronizadas (SILVA, 2008a). Segundo a tabela de FLINT (1962), Figura 3.18, pode-se observar o impacto desses parâmetros na qualidade do coque em Alto-forno.

PROPRIEDADE METALÚRGICA	IMPACTO OPERACIONAL	EFEITO NEGATIVO	RISCO
CRI – Reatividade	Coque com alta reatividade acelera a redução de granulometria em contato com CO ₂ , piorando a permeabilidade da carga na zona granular e cadinho	+1% CRI + 2 kg/t coque rate	Engaiolamento, arriamentos de carga e retorno de escória nas ventaneiras durante o processo de corte de engaiolamento pela baixa permeabilidade do coque no cadinho
CSR – Resistência a quente após reação com CO₂	Coque com baixa resistência a quente acelera a redução de granulometria em contato com CO ₂ , piorando a permeabilidade do cadinho e fragilizando e estrutura de sustentação da carga	-1% CSR + 2 kg/t coque rate	Engaiolamento, arriamentos de carga e retorno de escória nas ventaneiras durante o processo de corte de engaiolamento pela baixa permeabilidade do coque no cadinho
DI – Resistência mecânica a frio	Coque com baixa resistência mecânica a frio reduz a granulometria durante o manuseio e fragilidade para sustentação da coluna de carga no interior do alto forno	-1% DI + 5 kg/t coque rate	Engaiolamento e arriamentos de carga
Cinza	Cinza elevada, menor carbono fixo elevando a necessidade de coque	+1% + 7 kg/t coque rate	Fuel rate elevado
Enxofre	Enxofre elevado no coque obriga a operação do alto forno com nível térmico mais alto para dessulfurar	+0,1% + 2 kg/t coque rate	Fuel rate e silício elevado

Figura 3.18: Impacto da qualidade do coque em Alto-forno (FLINT, 1962).

Embora estes métodos traduzam o comportamento do coque em escala industrial, eles não podem explicar os mecanismos fundamentais a nível microestrutural que provocam a ruptura do coque e a geração de finos. O estudo das características microestruturais que inclui porosidade, distribuição do tamanho do poro, tamanho e forma do poro, a espessura da parede do poro (MENG et al., 2017), propriedades da matriz do coque e a presença de trincas (KUBOTA et al., 2011), também tem sido correlacionados a resistência do coque.

A liberação dos gases formados a partir da matéria volátil durante a fase de amolecimento/dilatação à temperatura de 400-500°C dão origem aos poros, enquanto as trincas se formam na temperatura de 500°C ou mais no processo de contração após a fase de resolidificação (KUBOTA et al., 2011).

O aumento da porosidade do coque resulta em um aumento da área superficial interna disponível para a reação com CO_2 , e conseqüentemente, maior será a reatividade e menor a resistência do coque (MONTIANO et al., 2016).

3.4 Processo de Fabricação do Coque

A principal proposta de uma bateria de coque é produzir coque a partir de uma mistura de carvões de características adequadas. A Coqueria é suprida pelos pátios de carvões, nos quais o carvão estocado é britado e dosado até atingir a granulometria ideal para o processo de coqueificação.

O coque pode ser produzido em baterias de fornos com frente de coqueificação vertical (tecnologia *by-product* ou convencional) ou horizontal (tecnologia *heat-recovery* ou *non-recovery*). Em uma Coqueria *heat-recovery* todos os voláteis são queimados dentro do forno e o gás residual é alimentado em uma caldeira de recuperação de calor, onde vapor de alta pressão é produzido para fins de aquecimento ou geração de energia. Já na tecnologia *by-product*, a matéria volátil liberada no processo de coqueificação é coletada e refinada em produtos (TOWSEY et al., 2013; OSÓRIO et al., 2008).

Neste tópico, é descrito o processo de coqueificação pela tecnologia *by-product* ou convencional, tipo existente na Coqueria da GERDAU – Ouro Branco.

A coqueificação é um processo de destilação para a remoção de matéria volátil no carvão pelo seu aquecimento em uma atmosfera fechada (Figura 3.19), em faixas de temperatura entre 1000 e 1350°C por 16 a 20 horas (MACHADO, 2003).

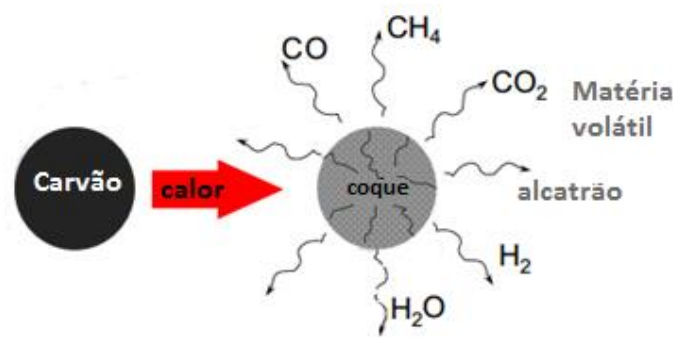


Figura 3.19: Decomposição química do carvão pelo seu aquecimento em ausência de ar (ISLER, 2016).

O carvão é carregado pelo topo da bateria através do carro de carregamento e quando em contato com as duas paredes aquecidas, o calor é transmitido por condução para o centro da carga. A

direção do fluxo de calor é perpendicular às paredes de aquecimento, formando duas zonas plásticas que se movem em direção ao centro do forno (Figura 3.20). Após a completa coqueificação, as portas são removidas, e então, o coque é descarregado. (NISCHIGUCHI et al., 2015).

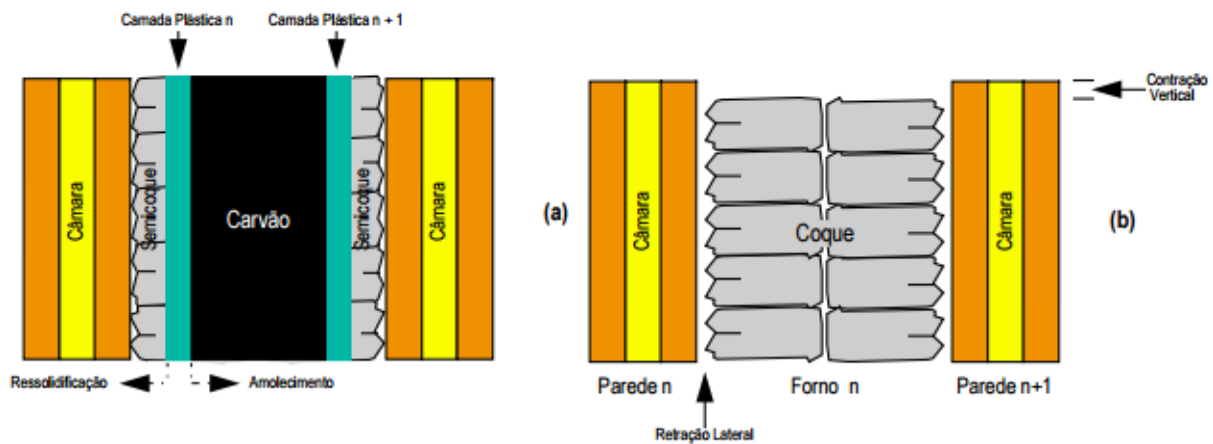


Figura 3.20: Comportamento da carga no processo de coqueificação: (a) algumas horas depois do processo e (b) no final do processo (ULHÔA, 2003).

As principais etapas do processo da coqueificação são:

Perda de umidade: ocorre a temperaturas entre 100 °C e 150 °C e caracteriza-se pela liberação da umidade presente no carvão;

Desvolatização primária: é o primeiro estágio da coqueificação propriamente dita e ocorre entre temperaturas de 350 °C a 550 °C, com a liberação intensa de hidrocarbonetos pesados e alcatrão;

Fluidez: ocorre entre 450 °C e 600 °C. O material se torna fluido e pastoso devido ao rompimento das pontes de oxigênio presentes em sua estrutura química;

Inchamento: etapa que ocorre paralelamente à fluidez devido à pressão dos gases difundindo-se na estrutura de microporos do carvão;

Resolidificação: ocorre em temperaturas próximas de 700 °C, formando o semi-coque. Determina em grande parte a qualidade do coque, uma vez que uma resolidificação sem formação de fissuras originará um produto de elevada resistência mecânica;

Desvolatização secundária: última fase do processo que ocorre na faixa situada entre 850 °C e 1300 °C com eliminação, sobretudo de hidrogênio. Nessa etapa, o coque já está completamente solidificado, assumindo um aspecto muito escuro e sem brilho. Dá-se então

mais tempo para que acima dessa temperatura para que ocorra uma hiper-coqueificação, conferindo ao coque uma cor cinzenta e aspecto brilhante (SILVA, 2011)

Os gases gerados no processo de coqueificação são conduzidos para a área do carboquímico que geram diversos coprodutos para consumo interno e externo. Já o coque produzido, antes de ser manipulado e conduzido até o Alto-forno, é submetido a um tratamento de resfriamento que pode ser feito a úmido ou seco para impedir a sua queima.

Na torre de concreto de extinção a úmido tradicional, Figura 3.21, ocorre o apagamento súbito do coque, o qual recebe o fluxo de água na sua parte superior em um processo que dura cerca de 2 a 3 minutos. Devido a rápida transferência de calor, a água evapora-se parcialmente com algumas partículas de coque que serão removidas pelo sistema de redução de poeira, minimizando a emissão de poluentes no vapor lançado para a atmosfera. Ao final do processo, o coque possui uma temperatura abaixo de 100°C e teor de umidade cerca de 4-8% (ESPOSITO et al., 2016).

Na tecnologia conhecida como *Coke Stabilizing Quenching* (CSQ) (Figura 3.21), uma evolução do processo de extinção a úmido, o coque recebe o fluxo de água de maneira combinada pelo topo e pelo fundo reduzindo o tempo de extinção que dura menos de 30 segundos. O resfriamento rápido com água interrompe a geração de gás quase que instantânea. Além disso, nessa tecnologia, dois deflectores são arrançados em dois níveis permitindo a redução de poeira equivalente ao limite de emissão da tecnologia de extinção à seco, isto é, um máximo de 10g de poeira por tonelada de coque produzido. A umidade do coque no final do processo é de aproximadamente 2% (LISZIO, 2016).

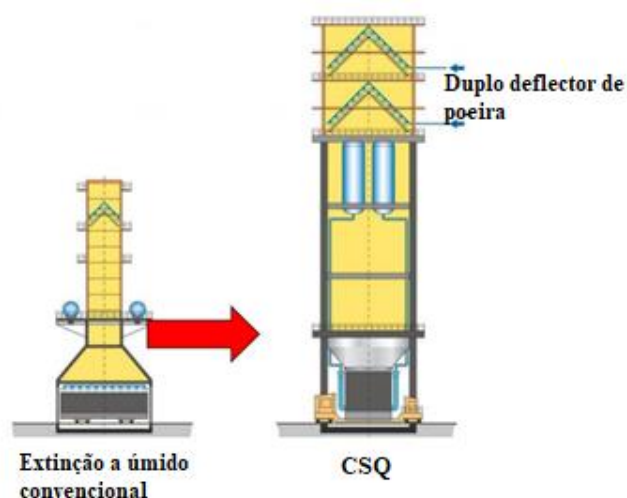


Figura 3.21: Sistema de extinção a úmido convencional e de CSQ (HUHN, 2013).

A técnica de extinção à seco do coque ou *Coke Dry Quenching* (CDQ), introduzida em 1920 pelos irmãos Sulzer na Rússia e década depois melhorada pelo Instituto Giprokoks, consiste basicamente de uma torre de extinção (pré-câmara e câmara de refrigeração), uma caldeira de recuperação do calor residual e uma turbina geradora de vapor e eletricidade, como mostra a Figura 3.22 (SUN et al., 2015).

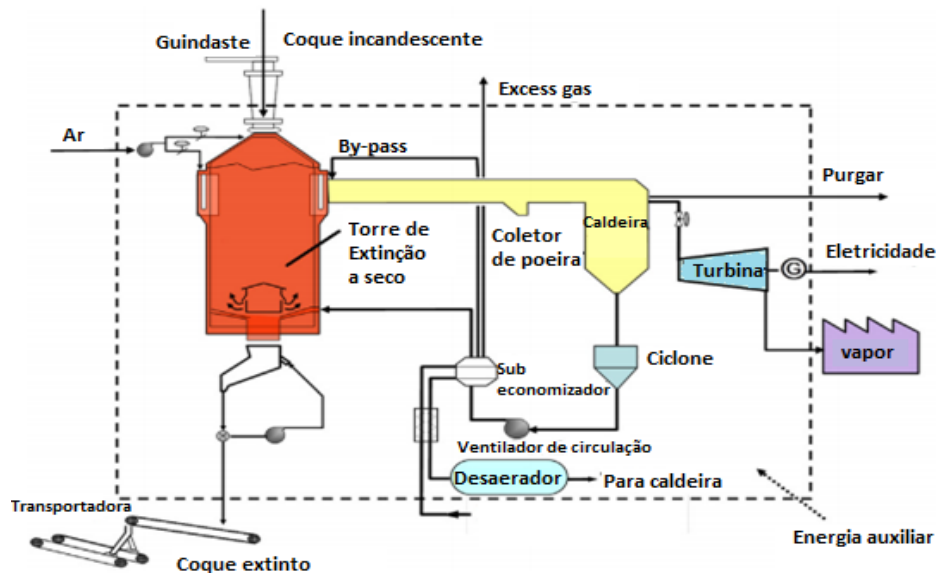


Figura 3.22: Fluxograma do Processo de Extinção a Seco do Coque (SUN et al., 2015).

O coque incandescente a uma temperatura típica de 1050°C é carregado dentro de uma pré-câmara no topo do reator. A torre de extinção age como trocador de calor, na qual o gás de circulação, composto principalmente de nitrogênio (cerca de 70%) e arrefecido a partir da caldeira de recuperação, é introduzido no fundo da torre (a cerca de 130°C) e entra em contato com a carga de coque descendente resfriando-o, o qual deixa a torre de extinção a uma temperatura de aproximadamente de 200°C e com teor de umidade de quase 0% (ERREERA et al., 2000; SUN et al., 2015; LISZIO, 2016).

Após, o gás quente em torno de $900\text{-}980^{\circ}\text{C}$ dirige-se a caldeira, onde em contato com água gera vapor. O vapor de alta pressão passa pela turbina para gerar eletricidade, enquanto que o vapor de baixa pressão passa pelo sub economizador e retorna a um novo ciclo do processo de CDQ que tem duração de cerca de 2 a 5 horas (ERREERA et al., 2000; SUN et al., 2015; LISZIO, 2016).

Por ser considerada uma técnica de eficiência energética e ambientalmente amiga, o processo de CDQ tem sido bastante empregado no Japão (difusão de aproximadamente 90%), Índia e Rússia (NAGAIRO et al., 2005; ESPOSITO et al., 2016). No entanto, a extinção a úmido é

ainda amplamente utilizada em todo o mundo devido ao seu baixo custo de investimento e principalmente, em países onde há ampla disponibilidade de água (ESPOSITO et al., 2016).

3.5 Tecnologias para Aumento de Densidade da Mistura

A depleção futura de carvões HCC tem levado ao desenvolvimento de tecnologias que permitam a utilização melhor dos recursos disponíveis. O propósito de densificar a mistura de carvão consiste na utilização de carvões SSCC, uma vez que estes possuem propriedade de dilatação e valor de mercado inferiores aos carvões HCC (NOMURA & ARIMA, 2017).

Carvões definidos como HCC possuem fluidez e dilatação suficientes durante a pirólise, promovendo o contato efetivo entre as partículas e a redução dos espaços vazios, produzindo um coque de alta resistência (Figure 3.23). Como carvões SSCC possuem propriedades de fluidez e dilatação inferiores aos carvões HCC, o aumento da densidade da mistura diminui o espaço entre partículas compensando a sua falta de dilatação, e ainda assim, produzindo um coque de alta resistência e a custo reduzido (NOMURA et al., 2006). Assim, quanto maior o aumento de densidade, maior poderá ser a relação de carvões SSCC na mistura, de tal modo a manter o padrão de qualidade do coque (ALVES, 2017).

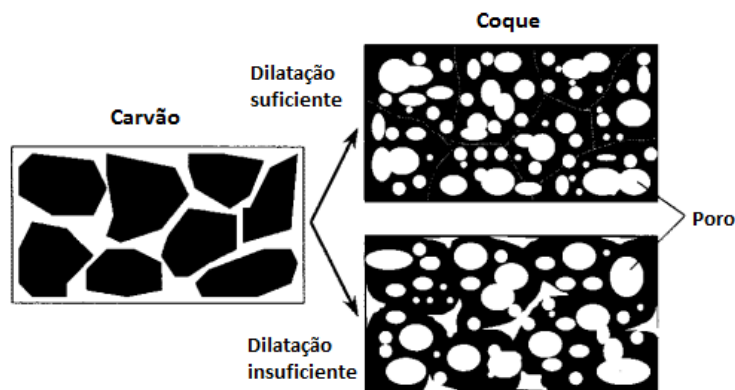


Figura 3.23: Expansão do carvão e formação do poro (NOMURA et al., 2006).

O aumento de densidade da carga de carvão poderia ser alcançado pela 1) evolução incremental do processo através do ajuste de granulometria ou pela adição de óleo, por exemplo; 2) pelo investimento em tecnologias periféricas como briquetagem e CMC; ou 3) pela substituição da bateria por tecnologias como SCOPE 21, *Stamp Charging* e *Jumbo*, entretanto, com CAPEX superior.

Visto que este trabalho é focado nas tecnologias periféricas, uma abordagem mais extensa será realizada para as mesmas.

3.6 Evolução Incremental do Processo de Densificação da Mistura

Uma das formas mais simples de aumentar a densidade da carga de carvão seria pelo ajuste granulométrico. O processo de britagem é um dos mais rudimentares e presente em muitas Coquerias e, que requer por isso, dentre todos os métodos propostos para aumento de densidade, apenas a evolução incremental do processo. De outra forma, poderia ser feito a adição de aditivos como óleo, prática recorrente em algumas coquerias pelo mundo.

3.6.1 Ajuste de granulometria

O processo de britagem consiste em ajustar a distribuição do tamanho da partícula de carvão a um valor alvo (ISLER, 2012). Sob o ponto de vista de ajuste de granulometria, um dos métodos conhecidos é o processo de britagem petrográfica, no qual partículas grossas de carvão contendo quantidades de inertes relativamente maiores são seletivamente britadas, o que leva a diminuição de pontos de fratura do coque e aumento de sua resistência (NOMURA & ARIMA, 2017).

A britagem excessiva, no entanto, leva a diminuição de densidade, e por isso, deve ser controlada. Silva (2008), mostrou que é possível aumentar a densidade de carga da mistura com uso de material fino até ~13% (Figura 3.24). Para além desse valor, tem-se uma saturação em superfinos fora dos interstícios que promove o aumento da fração de vazios, e, portanto, cria um efeito negativo na densidade.

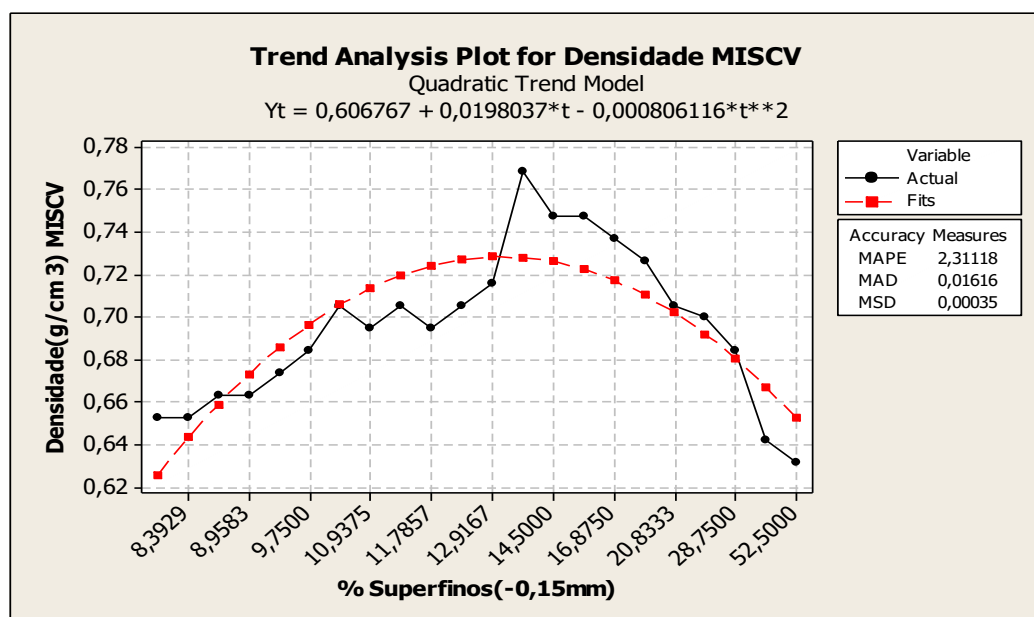


Figura 3.24: Influência do superfino na densidade de mistura (SILVA, 2008a).

3.6.2 Adição de óleo

O óleo diesel é um composto formado, principalmente, por átomos de carbono e hidrogênio e, em baixas concentrações, por enxofre, nitrogênio e oxigênio. Por ser uma substância surfactante, ele tem como característica por meio da estabilização esférica, diminuir a tensão superficial da umidade, o que permite uma maior aproximação das partículas de carvão, reduzindo seu ângulo de acomodação e elevando sua densidade (SABADINI, 2013).

Como mostra a Figura 3.25, o ganho com a adição de óleo diesel pode variar com o teor de umidade da mistura. Observa-se uma elevação na densidade para maiores adições de óleo, isto é, para adição de 0,2%, principalmente para menores teores de umidade. Entretanto, quando a umidade se torna excessiva (entre 9 e 10%), o efeito da adição de óleo já não é totalmente eficaz, como apresentado para adição de 0,1% (KERKKONEN *apud* SABADINI, 2013).

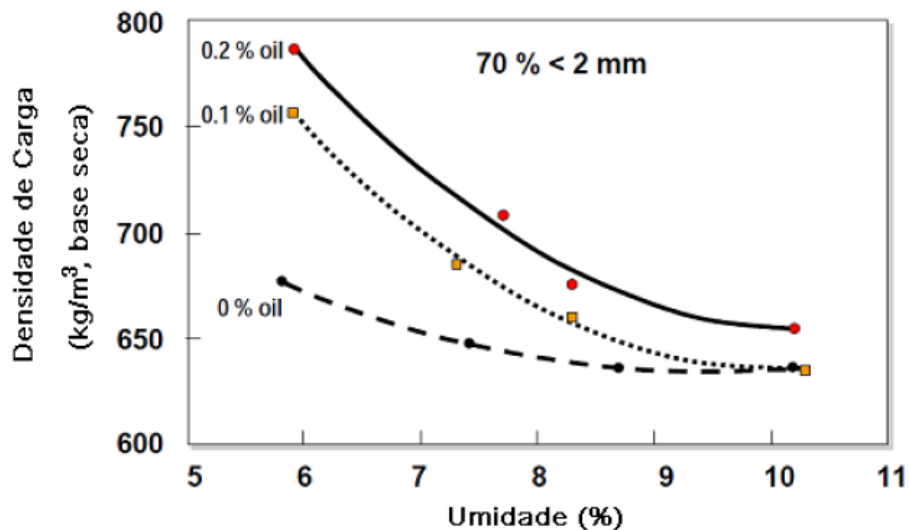


Figura 3.25: Efeito da umidade da mistura na taxa de adição de óleo e na densidade de carga (KERKKONEN *apud* SABADINI, 2013).

3.7 Tecnologias Periféricas

Briquetagem e CMC são tecnologias periféricas disponíveis no mercado para o aumento de densidade e que atuam no fluxograma de produção do coque de acordo com a Figura. 3.26.

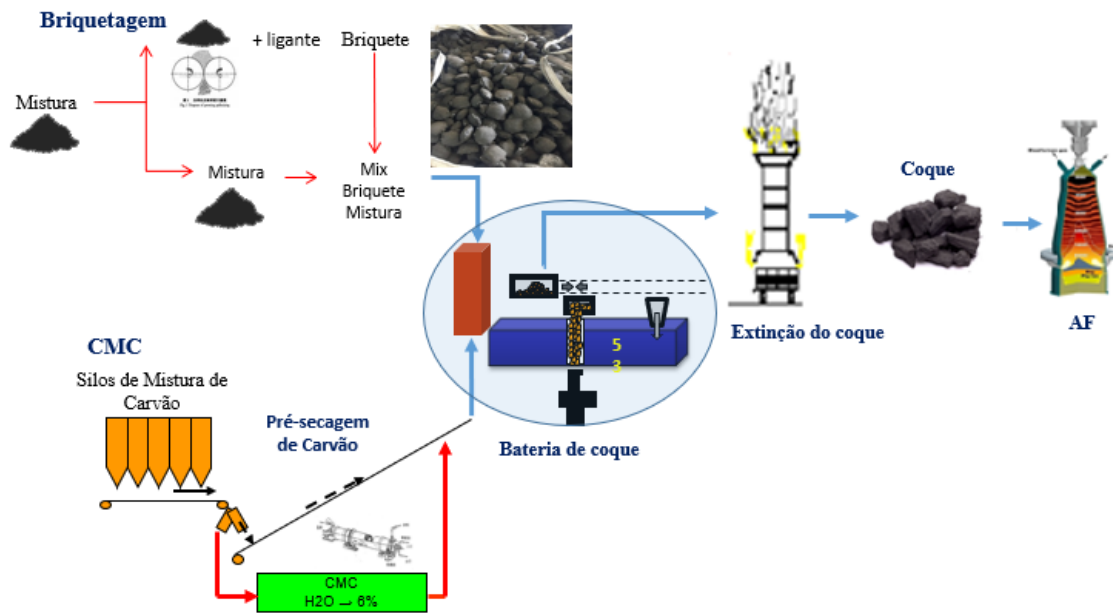


Figura 3.26: Rotas para a produção de coque com a inserção das tecnologias de briquetagem e de CMC.

Embora ambas tecnologias possam melhorar a densidade de carga de carvão, o efeito de cada uma durante a carbonização e a influência na qualidade do coque são diferentes: no processo de briquetagem, o uso de ligante pode aumentar a fase plástica durante a coqueificação resultando em uma melhor ligação e qualidade do coque. Enquanto que no processo de CMC, a redução do consumo de calor para a secagem do carvão aumenta o tempo disponível para o processo de coqueificação, conferindo melhores propriedades ao coque (WU, 2011).

No trabalho realizado por Cui et al (2015), o uso de CMC no processo de briquetagem de carvão indicou uma redução de 1% no CRI e um aumento de 2% no CSR do coque, enquanto que seu uso independente provocou uma redução de 1% no CRI e um aumento de 1% no CSR, mostrando a sobreposição de efeito nas propriedades do coque quando ambas as técnicas são utilizadas combinadas.

3.7.1 Briquetagem

Briquetagem de carvão é uma das aplicações mais antigas do processo de conformação por aglomeração e que se tornou uma alternativa para agregar valor econômico à pequenas frações de carvão produzidas durante o peneiramento, britagem, secagem, entre outros, que geralmente eram descartadas no final do processo (DEHONT, 2006; CLARKE & MARSH, 1989b).

O conceito dessa técnica introduzido e patenteado em 1848 por William Easby, consiste na aplicação de pressão sobre o carvão fino com ou sem adição de ligantes para formar

combustível com alto valor calorífico na forma de aglomerado (KOMAREK, 2018). Estes aglomerados resistentes e compactos, denominados briquetes, facilitaram o manuseio, transporte, armazenamento e sua utilização como material combustível (PEREIRA, 2009).

No início do processo eram utilizadas prensas hidráulicas para a fabricação dos blocos de carvão que devido a sua capacidade reduzida de produção, levou ao desenvolvimento do tipo de prensagem por rolos duplos na segunda metade do século XIX. Essa técnica oferecia capacidade de produção mais elevadas e em condições economicamente aceitáveis (DEHONT, 2006).

A crise econômica no final do século XIX fez com que o conceito desenvolvido por Easby tivesse a primeira aplicação industrial de finos de carvão mineral desenvolvida nos Estados Unidos, principalmente para o uso em aquecedores domésticos. Logo após a Segunda Guerra Mundial, chegaram a se produzir mais de 6 milhões de toneladas anuais de briquetes de carvão mineral (CARVALHO & BRINCK, 2010).

De forma similar, a aplicação do processo de briquetagem por indústrias japonesas em Coquerias foi realizada nos anos 70 (MASAKAZU, 1977). Atualmente, unidades de briquetagem para a produção de coque estão disseminadas também em países como África do Sul, China e Índia, visto que tem alcançado efeitos positivos, como por exemplo, a reciclagem de materiais dentro das siderúrgicas (DEHONT, 2006; DIEZ et al., 2012).

Principalmente a reciclagem *in situ* de qualquer resíduo industrial é uma prioridade chave para muitas empresas que se desafiam na geração de “lixo zero”, convertendo os resíduos gerados em produtos com valor agregado, ao mesmo tempo em que contribuem para a proteção ambiental.

Os briquetes de carvão manufaturados para Coqueria são baseados na aglomeração da mistura de carvão com um ligante, através de rolos sob uma pressão relativamente baixa (DIEZ et al., 2012). As etapas para a técnica de briquetagem em prensas de rolos abrangem o balanceamento granulométrico, mistura proporcional de aglomerante, briquetagem e secagem, como exhibe a Figura 3.27 (BOROWSKI & HYNAR, 2013). Granulometria do material, umidade, tipo e porcentagem de ligante, temperatura e variáveis de compactação (pressão e tempo, por exemplos), são fatores que podem afetar o processo (JUNCA et al., 2011).

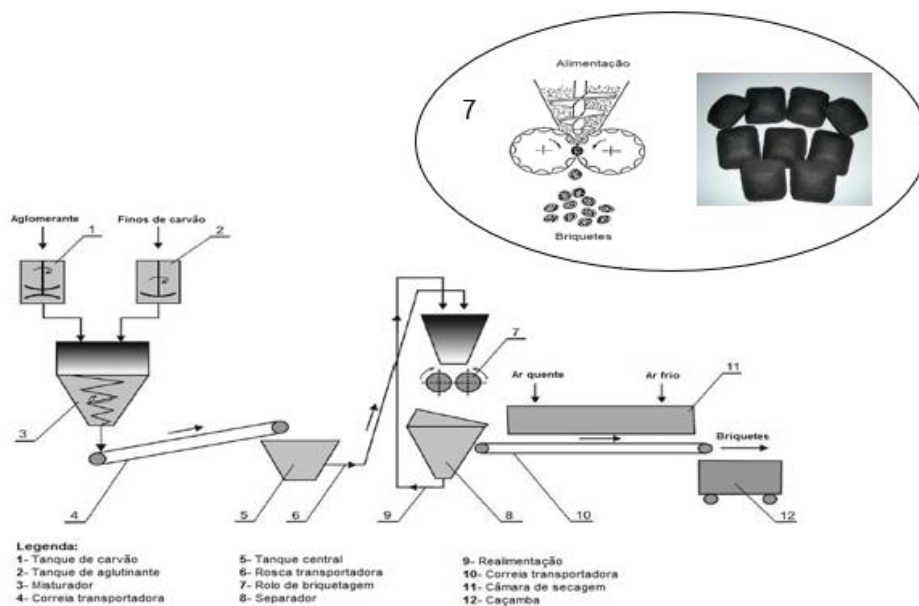


Figura 3.27: Fluxograma do processo de briquetagem (Adaptado de BOROWSKI e HYNAR, 2013).

3.7.1.1 Etapas da briquetagem

Preparação das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas nesse processo é o carvão mineral e o ligante. Para o carvão, a adequação da sua granulometria e do teor de umidade são extremamente importantes.

Segundo DEHONT (2006), para obter uma boa qualidade dos briquetes é essencial ter uma ampla faixa de distribuição granulométrica, com muitos grãos finos entre grãos mais largos para assegurar a compactação.

A umidade do material irá influenciar na pressão requerida para a aglomeração do briquetes. O teor ótimo de umidade varia entre 2 e 3%. Para além desses valores, se perde em qualidade dos briquetes devido a menor força de compactação, e dificulta a sua remoção da superfície do rolo (DEHONT, 2006).

A proporção de carvões HCC e SSCC também deve ser ajustada para que a temperatura da mistura se situe na zona de amolecimento do carvão HCC, uma vez que este apresentará a função de aglutinante (SCHINZEL, 1981).

Em relação ao ligante, vários tipos podem ser utilizados como alcatrão, piche, melão, polímero, óleo, biomassa, entre outros. Na sua escolha, entretanto, deve-se considerar o pós-tratamento necessário para o armazenamento dos briquetes e o custo de investimento.

Mistura

Essa é a etapa mais importante da briquetagem. O misturador deverá ser dimensionado de acordo com o material, de modo que a carga não fique submetida a um tempo prolongado nesse equipamento (CARVALHO & BRINCK, 2010).

Durante a mistura, o aglutinante deve ser distribuído uniformemente por toda a superfície do material a ser briquetado (DEHONT,2006).

Briquetagem

A terceira etapa de briquetagem do material se dá na prensa de rolo duplo que pode apresentar cavidades em forma de travesseiro, ovoides, cilíndricos, retangulares, tetraédricos, dentre outros. Os dois rolos da máquina de briquetagem possuem velocidades de rotações iguais, porém em sentidos contrários. A pressão que o equipamento exerce sobre o material ocorre de forma progressiva ao longo do segmento do rolo, no qual atinge o seu valor máximo no ponto de menor distância entre os rolos e cai de forma instantânea até o momento de saída do briquete (CARVALHO & BRINK, 2010).

A produção de briquetes ou vazão é obtida pela Equação 3.7, onde P é a produção dos briquetes que é calculada em função do volume do briquete (V_b), do número de moldes em uma coluna na circunferência do rolo (Z), do número de colunas ao longo da largura do rolo (R), da velocidade de rotação (N) e da densidade do briquete (d_b) (CARVALHO & BRINCK, 2010).

$$P = V_b * Z * R * N * d_b \quad (3.7)$$

Secagem

Por fim, a fim de se garantir a resistência mecânica com o alívio das tensões internas dos briquetes, estes passam pela etapa de secagem ou tratamento térmico que pode se dar à temperatura ambiente (oferece menor resistência), em secadores a uma temperatura em torno de 400°C ou em fornos com temperatura acima de 1000°C (LUZ et al., 2010).

3.7.1.2 Fatores que influenciam a qualidade dos briquetes

Granulometria do Carvão

De acordo com Dehont (2006), para uma boa qualidade dos briquetes, os finos de carvões devem ter uma ampla faixa de distribuição. Durante a briquetagem, as partículas mais finais se

interligarão com as partículas mais grossas garantindo a compactação. Se a quantidade de finos for insuficiente, os grãos maiores poderão servir como pontos de fratura enquanto o material estiver passando pelos rolos, tornando os briquetes mais frágeis (DEHONT, 2006).

Por outro lado, reduzir excessivamente a granulometria do carvão reduz a probabilidade de interação entre o carvão e o ligante que terá a sua superfície específica aumentada, necessitando de maior quantidade ligante, caso contrário, a resistência do briquete será reduzida (CLARKE & MARSH, 1989b).

Assim, a faixa granulométrica ideal seria de 0 a 3mm com a seguinte distribuição: 50% de 0 a 0.5mm; 25% de 0.5 a 1mm; 10% de 1 a 2mm; 5% de 2 a 3mm (DEHONT, 2006).

Ligante

O uso de ligantes faz-se necessário quando o material a ser aglomerado não possui resistência à compressão ou ao impacto após a briquetagem. Para a briquetagem sem aglutinante, o êxito da operação depende da cominuição ou da deformação plástica das partículas, dependendo principalmente da distância que as partículas se encontram uma das outras para compensar a ausência de ligante (CARVALHO & BRINCK, 2010).

Para operações com ligante, o tipo de ligante, bem como a sua quantidade tem efeitos significativos sobre a resistência mecânica, a combustão e a eficiência térmica dos briquetes de carvão (ALTUN, et al., 2003a). Além disso, a escolha do ligante afeta diretamente os custos de operação e deve ser selecionado com cuidado (DEHONT, 2006).

Os custos operacionais envolvem o custo do ligante - preço por tonelada de ligante e a quantidade consumida por tonelada de briquetes -, o custo de processamento e o custo de pós-tratamento para o armazenamento do ligante, isto é, é necessário saber se os briquetes serão resistentes a intempéries. Briquetes produzidos a partir do piche, por exemplo, são impermeáveis à água e podem ser armazenados em lugares abertos. Os briquetes com melaço, entretanto, necessitam de um revestimento (parafina, por exemplo) para reduzir a permeabilidade à água (DEHONT, 2006).

Em relação a questão ambiental, a emissão de fumaça devido a presença de voláteis é um ponto importante, devendo os briquetes serem tratados em um forno de cura para torná-los sem fumaça. Este é o caso quando se usa piche como aglomerante. Já a quantidade de matéria volátil

para betume de petróleo é baixa e, para o amido não existe emissão de fumaça, não necessitando de tratamento de cura.

Os tipos de aglutinantes utilizados podem ser classificados como tipo matriz, tipo filme ou aglutinante químico (Tabela 3.4). O tipo matriz é responsável por provocar o embutimento das partículas dentro de uma fase contínua dando propriedades mecânicas e químicas aos briquetes determinadas pelas características desses ligantes. O tipo filme atua como uma espécie de cola adesiva e dependem da evaporação da água ou de algum solvente para conferir resistência mecânica ao material. Já os químicos funcionam como matriz e filme (KOMAREK, 2018).

Tabela 3.4: Exemplos de diferentes aglutinantes (Adaptado de KOMAREK, 2018).

Tipo matriz	Tipo filme	Aglutinante químico
Alcatrão	Amido	Ca(OH) ₂ + molasses
Asfalto de petróleo	Silicato de sódio	Silicato de sódio + CO ₂
Cimento Portland	Lignosulfonatos	Epóxis

O montante necessário de ligante para manter a coesão do briquete dependerá da superfície a ser coberta, a qual, irá depender, conseqüentemente, da granulometria do carvão, da densidade e da capilaridade dos poros presentes no carvão, os quais aumentam a quantidade de superfície a ser coberta e os espaços vazios a serem preenchidos (MILLS, 1908), como visto na Figura 3.28. A quantidade de ligante adicionada também depende da qualidade necessária para o briquete, quanto maior a quantidade de ligante, maior a força necessária para a compressão (DEHONT, 2006).

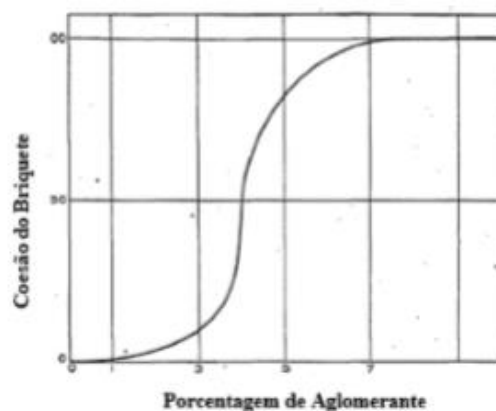


Figura 3.28: Relação porcentagem de aglomerante e coesão do briquete (MILLS, 1908).

Baixas quantidades de ligantes ocasionam maiores quantidades de poros no briquete. Por outro lado, o excesso de materiais ligantes pode diminuir a adesão entre partículas e a resistência mecânica (RUBIO et al., 1999).

Neste trabalho os briquetes serão manufacturados com alcatrão, produto obtido da condensação da matéria volátil durante o processo de destilação à seco do carvão mineral a elevadas temperaturas nos fornos de coque. O alcatrão é um aditivo orgânico formado principalmente por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fenóis e compostos heterocíclicos de oxigênio, enxofre e nitrogênio (GERDAU, 2017), como mostra a Figura 3.29.

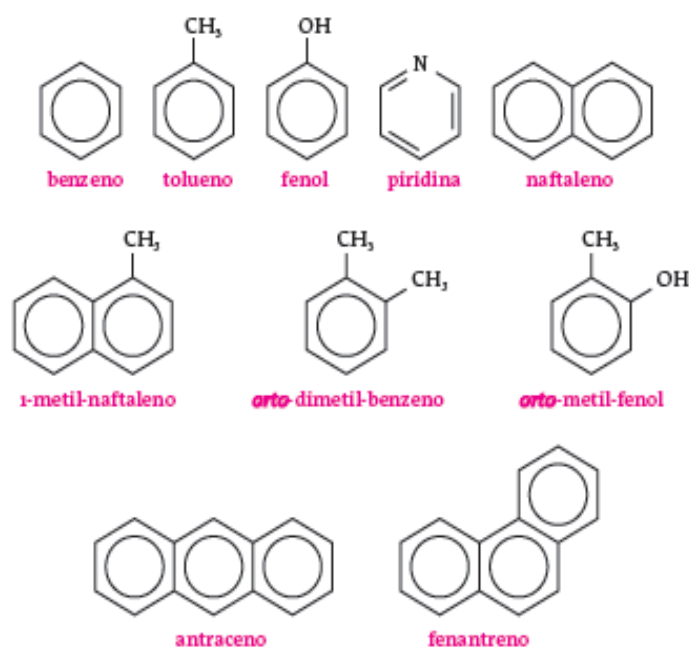


Figura 3.29: Composição do alcatrão (GERDAU, 2017).

Nomura & Arima (2017) observaram em seus trabalhos uma grande perda de massa do ligante de alcatrão até a temperatura de 400°C (temperatura próxima de amolecimento do carvão). Assim, eles justificam que a razão pela qual a propriedade de coqueificação do carvão é melhorada, é devido à geração de gás proveniente do ligante interagir com o carvão antes do seu amolecimento e, que assim, o carvão é reformado em *in situ* durante o aquecimento, levando ao desenvolvimento da mesofase - fase intermediária anisotrópica de cristal líquido pela associação de moléculas aromáticas (DIEZ et al., 1999).

Durante o aquecimento, a reatividade térmica dos constituintes do alcatrão permite que as esferas da mesofase cresçam e se coalesçam em uma estrutura de carbono de textura anisotrópica e altamente orientada (DIEZ et al., 1999). A formação dessa estrutura orientada

permite a redução da porosidade, aumenta a resistência mecânica e previne a formação de fissuras e fraturas no coque. A Figura 3.30 exibe como a orientação molecular durante a fase plástica e a estrutura anisotrópica afeta a porosidade consideravelmente.

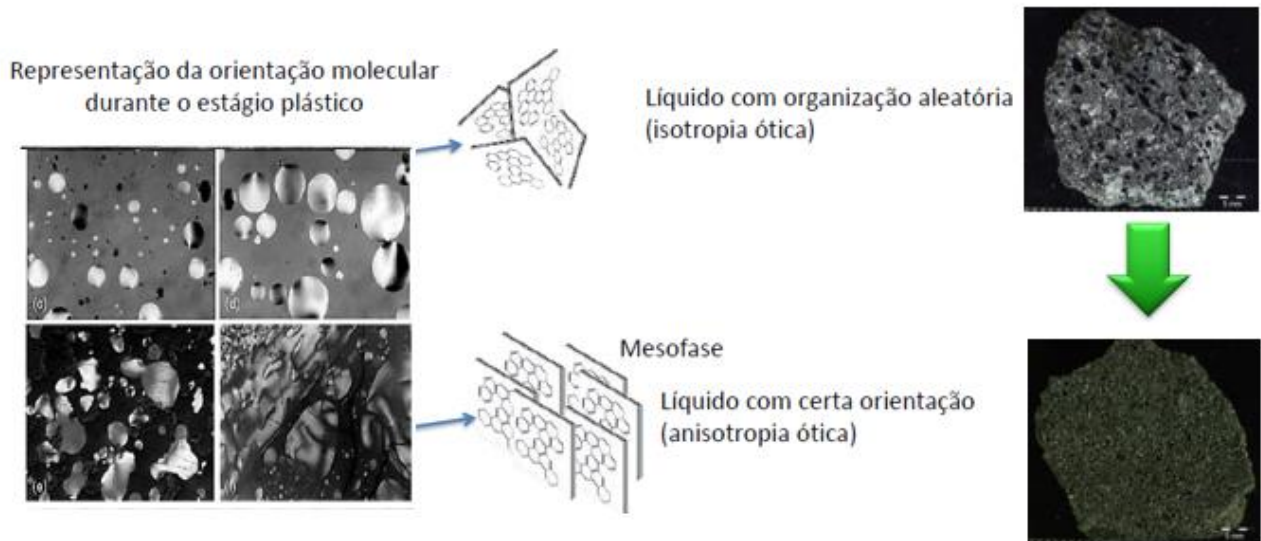


Figura 3.30: Representação das estruturas do coque com diferentes orientações moleculares (GERDAU, 2017).

Temperatura

Para facilitar a distribuição do ligante sobre a superfície dos grãos de carvão, o reaquecimento da mistura é realizado. A temperatura que a mistura atinge depende das características físicas do aglutinante, mais especificamente do seu ponto de fusão, na qual será de alguns graus Celsius acima deste (DEHONT, 2006).

Caso a temperatura durante a briquetagem seja baixa, a taxa de compactação também será devido à redução da velocidade com que se desloca o material ligante pelos interstícios do material, como consequência do aumento da viscosidade. Assim, a distribuição não uniforme do aglutinante pelos interstícios resulta em uma maior quantidade de poros, nos quais podem levar à concentrações de tensões e falhas estruturais, conferindo menor resistência mecânica aos briquetes (RUBIO et al., 1999). A Figura 3.31 mostra o efeito do aumento da temperatura sobre a resistência à tração devido a uma melhor distribuição do material ligante (TAYLOR & HENNAH, 1991).

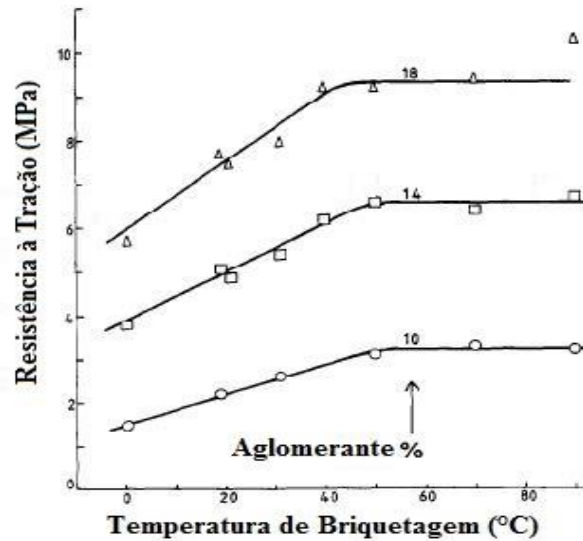


Figura 3.31: Efeito da temperatura de briquetagem na resistência à tração do briquete (Adaptado de TAYLOR & HENNAH, 1991).

No caso da briquetagem utilizando alcatrão como ligante, a temperatura de descarga da mistura deve ser em torno de 70°C (LUZ et al., 2010).

Pressão de Compactação e a Porosidade

A porosidade ou espaços vazios, através dos quais o escoamento dos gases acontece, (DOLLIMORE et al., 1963) é determinante na resistência apresentada pelo briquete que está diretamente associada aos parâmetros estruturais do poro, como por exemplo, forma, tamanho e a parede porosa apresentada pelo carvão.

Poros esféricos provavelmente apresentarão maior resistência à produção e à propagação de trincas através da distribuição de tensões ao redor do seu perímetro. Por outro lado, poros elípticos com tamanho de trinca maior que o crítico, possivelmente produzirão concentradores de tensões suficientes para levar à falha do material (CLARKE & MARSH, 1989a).

Quanto maior a pressão exercida no momento da briquetagem, menor será a quantidade (ϵ) e o raio dos poros no briquete (r), como mostrado na Figura 3.32 - a (DOLLIMORE et al., 1963), e maior será a sua resistência mecânica, de acordo com o gráfico mostrado na Figura 3.32 - b (SKOCZYLAS et al., 2014).

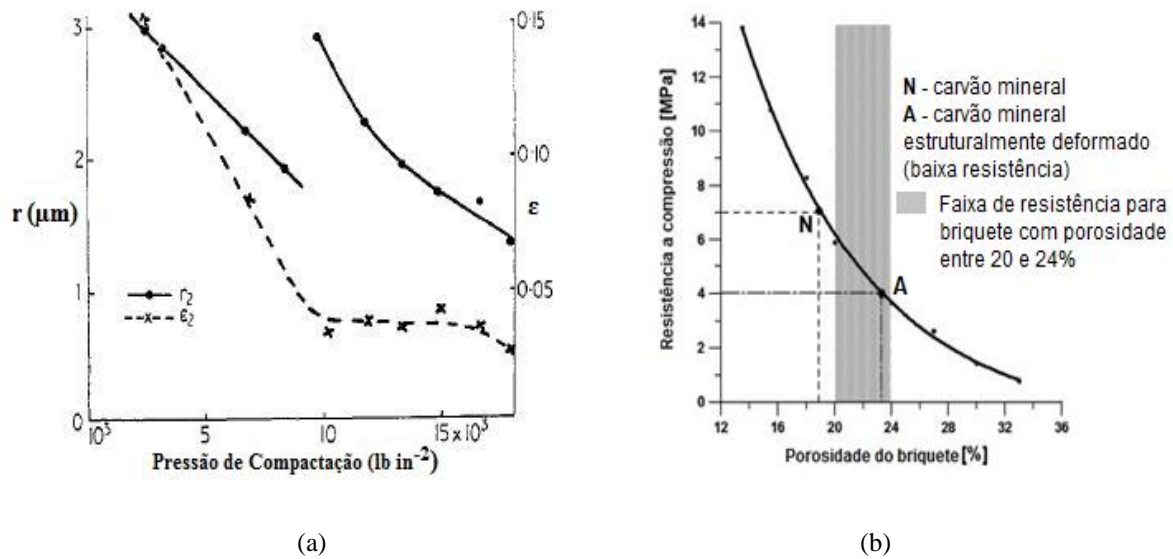


Figura 3.32: a) Efeito da pressão de compactação sobre a porosidade (ϵ) e o raio médio do poro no briquete (r) e b) Resistência à compressão (R_c) de acordo com a porosidade do briquete (Adaptado de DOLLIMORE et al., 1963; SKOCZYLAS et al., 2014).

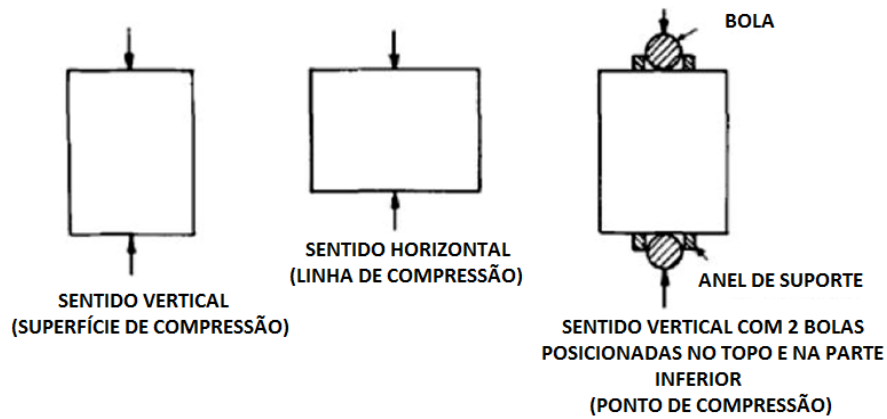
A dependência entre uma determinada força compressiva uniaxial (R_c) e a porosidade do briquete (e) é expressa por uma função exponencial como visto na equação (3.8) (SKOCZYLAS et al., 2014).

$$R_c(e) = -0.27 + 87.10(\exp^e / 7.58) \quad (3.8)$$

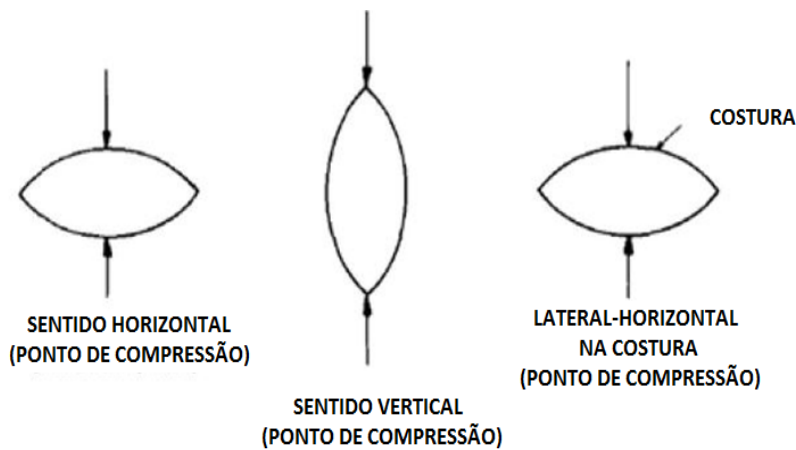
Tamanho e formato dos briquetes

Os briquetes podem ser produzidos com diversas formas - retangulares, cilíndricos, tetraédricos, ovoides ou formato de travesseiro, etc - e tamanhos durante a fase de compactação. Os fatores que influenciariam na resistência dos briquetes são tamanho, volume, massa, bem como as dimensões do briquete em relação a área do êmbolo de teste e sua velocidade de compressão (RAHMAN et al., 1989).

Rahman et al. (1989) testou a resistência de briquetes em forma de cilíndricos e de travesseiros produzidos a partir da adição de 2% de aglomerante a base de amido. A resistência à compressão dos briquetes foi determinada colocando-os em diferentes pontos entre as placas, dando origem ao contato de superfície, linha e ponto, como mostra a Figura 3.33.



(a)



(b)

Figura 3.33: Diferentes sentidos no teste de resistência à compressão para briquetes a) cilíndricos e b) em formato travesseiro (Adaptado de RAHMAN et al., 1989).

Primeiro, Rahman et al. (1989) mostrou que a resistência a compressão dos briquetes cilíndricos aumentava com a redução do comprimento ou da relação comprimento/diâmetro (L/D), e que a resistência à compressão da superfície era 10 vezes maior do que na compressão de linha e de ponto. Para os briquetes em formato de ovoide ou travesseiro verificou-se que a resistência independia das dimensões ou peso dos briquetes, e que resistência à compressão era de 20kg/cm^2 independente da direção da força aplicada.

Quando comparados briquetes de composição similar, briquetes cilíndricos apresentaram resistência de compressão de superfície 5 vezes maior que briquetes ovoides, como se pode comparar pelas Tabela 3.5 e Tabela 3.6 (RAHMAN et al., 1989).

Tabela 3.5: Dados dos briquetes ovoides e em formato de travesseiro (Adaptado de RAHMAN et al., 1989).

Peso (g)	Formato	Tamanho (mm)	Dimensão do Briquete (mm)			Força de Compressão (kg/cm ²)		
			Comprimento	Largura	Espessura	Plano	Longitudinal Vertical	Costura Lateral
28,8	Ovoide (pequeno)	50x40x25	52,29	39,72	25,42	20	19	17
78,5	Ovoide (grande)	70x50x40	72,13	52,0	37,9	21	20	12
42,4	Travesseiro	55x40x30	56,3	39	32	20	20	19

Tabela 3.6: Dados dos briquetes em formato cilíndrico (Adaptado de RAHMAN et al., 1989).

Peso (g)	Dimensão do Briquete (mm)		Força de Compressão (kg/cm ²)		
	Comprimento	Diâmetro	Vertical	Lateral Horizontal	Vertical com 2 bolas
22,5	29,0	29	102	10	10
23,08	29,0	29	112	12	11
23,25	28,27	29	109	13	11

3.7.1.3 Parâmetros de qualidade dos briquetes

A qualidade dos briquetes está relacionada às características como densidade, porosidade, resistência à compressão e ao impacto, e à resistência à penetração à água. Oliveira (2017) mostrou o impacto dos briquetes em formato travesseiro manufaturados a partir da adição de alcatrão em 4, 5, 6 e 7% previamente aquecidos à uma temperatura de 70°C, sobre essas propriedades, e comprovou que a porcentagem de alcatrão ideal nos briquetes corresponde a 5%, como exhibe a Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Impacto da adição de alcatrão sobre a qualidade do briquete (Adaptado de OLIVEIRA, 2017).

Alcatrão nos briquetes (%)	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)	Resistência à compressão (Mpa) sentido horizontal	Resistência ao impacto (%)	Penetração de água (%)
4	1,280	18,29	4,02	81,33	1,92
5	1,283	16,57	4,41	96,67	1,59
6	1,270	17,65	3,82	86,33	1,76
7	1,274	17,02	4,02	89,67	1,61

3.7.1.4 Vantagens e limitações da briquetagem

Com a introdução do processo de briquetagem na produção do coque metalúrgico é possível listar as seguintes vantagens (ISLER, 2012; OSMAN et al, 2011; BAPTÍSTA, 2016):

I. Aproveitamento dos finos de carvões e outros materiais dentro da siderurgia, agregando valor a esses materiais; II. Minimiza os problemas ambientais do descarte e da geração de finos; III. A densificação dos materiais facilita estocagem e transporte; IV. Aumento da resistência do coque; V. Aumento de carvão SSCC na mistura devido a densificação; VI. Uniformidade do tamanho e da qualidade dos briquetes; VII. Aumento do poder calorífico do carvão; VIII. Flexibilidade na composição da mistura; IX. Possibilidade de aumentar a produtividade com o aumento da temperatura; X. Fácil instalação e operação em plantas de Coqueria já existentes.

Por outro lado, pode-se enumerar as desvantagens e limitações do processo no que diz:

I. Disponibilidade e preço dos ligantes; II. Alto OPEX devido a manutenção dos rolos, preço dos ligantes e necessidade de pós-tratamento; III. Problemas ambientais e à saúde devido ao uso de ligantes a base de hidrocarbonetos; IV. Cuidado com o aumento da pressão de coqueificação nos fornos de coque.

A densidade da carga de carvão alcançada pela tecnologia de briquetagem, e isso também vale para a tecnologia de CMC, requer cuidados pois seu aumento excessivo pode causar aumento da pressão de coqueificação nos fornos de coque. Isso ocorre devido à evolução da matéria volátil que expande a camada plástica e exerce uma força sobre a parede do forno, necessitando de uma força maior para desenformar o coque, com consequentes danos às paredes dos fornos (DAS et al., 2013).

Nomura et al. (2006) comprovou que mesmo com uma carga de alta densidade é possível controlar a pressão de expansão do carvão a um baixo nível e produzir coque com alta resistência pela mistura de carvões de baixo *rank* e pobremente coqueificáveis (em quantidades adequadas).

Carvões de baixo *rank* começam a se fundir em temperaturas mais baixas que carvões de alto *rank*, assim, enquanto carvões de alto *rank* se amolecem e se fundem, o carvão de baixo *rank* já se resolidificou servindo como caminho para o gás proveniente da zona de amolecimento e fusão do carvão de alta pressão de coqueificação (carvão de alto *rank*).

A Figura 3.34 mostra como relatado, o aumento da pressão interna do gás com o aumento da densidade, e por outro lado, a redução da pressão a medida que a proporção de carvão SSCC na mistura aumenta (NOMURA et al. 2006).

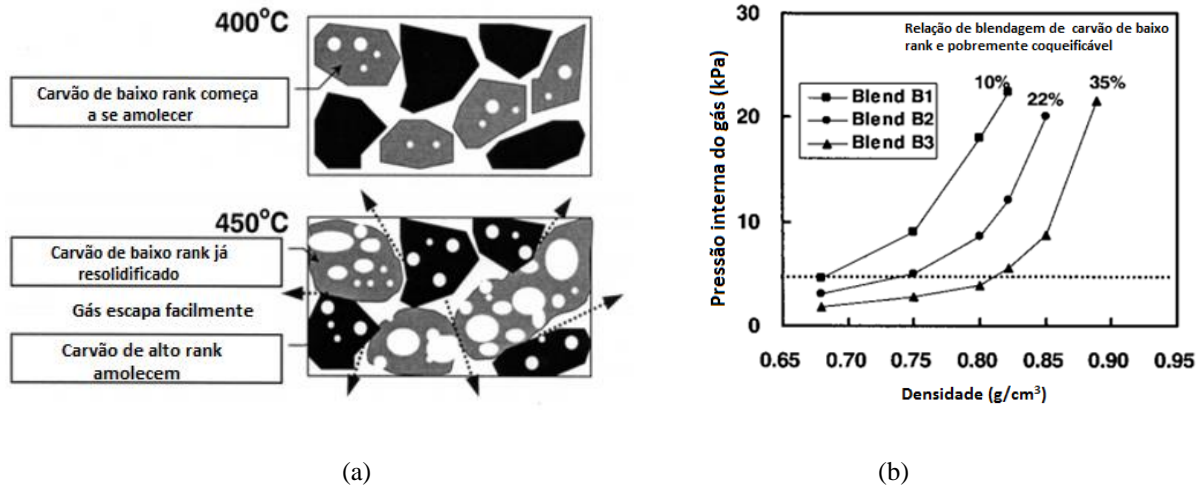


Figura 3.34: a) Contenção da pressão do gás interno pela mistura de carvão de baixo rank e pobremente coqueificável e b) efeito da densidade sobre a pressão interna do gás (NOMURA et al., 2006).

3.7.2 Tecnologias de secagem de carvão

Flutuações no teor de umidade presente no carvão causam efeitos adversos na operação estável dos fornos de coque, levam a um aumento do consumo de calor, produzem coque de qualidade não uniforme, variações na produção, dentre outros inconvenientes (WAKURI et al., 1985; DAS et al., 2013).

A Figura 3.35 abaixo reúne a média da umidade presente na mistura de carvões da Gerdau nos últimos 5 anos. Na ausência de uma tecnologia de controle de umidade, é possível notar claramente a variação da umidade na mistura no decorrer do ano, o que traz consigo uma variação também na produtividade - redução da carga de carvão enforada devido ao excesso de umidade. A elevação da umidade entre novembro a março é atribuída ao período de chuvas.

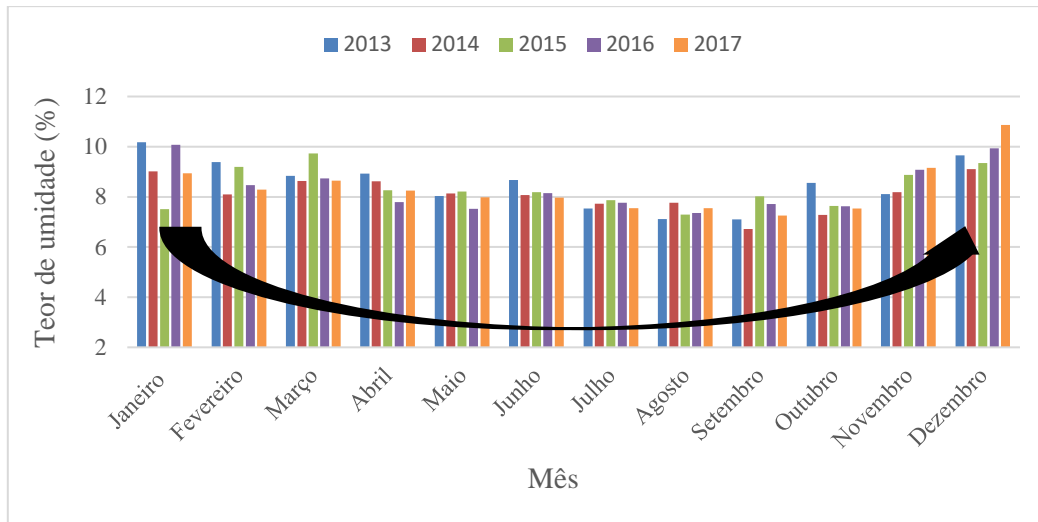


Figura 3.35: Variação do teor de umidade das misturas de carvão durante os últimos 5 anos.

De acordo Chatterjee & Rao (1992, *apud* DAS, 2013), o aumento do teor de umidade presente nas misturas de carvões para além de 8% diminui a sua taxa de aquecimento nos fornos de coque e leva a uma diminuição da espessura da camada plástica que progride das paredes em direção ao centro, devido à condensação do excesso de umidade no meio, à temperatura de 100°C. Consequentemente, o gradiente de temperatura próximo a temperatura de resolidificação é mais pronunciada, resultando em mais vazios e em uma maior fissuração do coque.

Nesse sentido, é importante manter a umidade em valores constantes e mais baixos, de modo a assegurar a produtividade e a qualidade do coque produzido. Segundo Karr (1978), entender a composição da água no carvão facilita a sua efetiva remoção. A Figura 3.36 e a Tabela 3.8 listam os diferentes estados de umidade existentes no carvão e o método correspondente para a sua remoção (KARR; 1978; OSMAN et al., 2011).

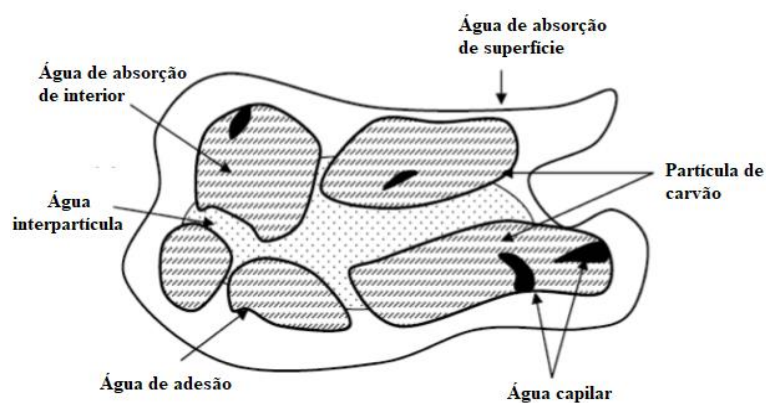


Figura 3.36: Diferentes formas da água associada ao carvão (KARR, 1978).

Tabela 3.8: Diferentes tipos de umidade presente no carvão e os métodos de remoção (Adaptado de OSMAN et al., 2011).

Categoria	Localização	Classificação	Método de Remoção
Água de absorção interior	Microporos e microcapilaridades dentro de cada partícula do carvão	Umidade inerente	Térmico ou químico
Água de absorção de superfície	Partícula de superfície	Umidade inerente	Térmico ou químico
Água capilar	Capilares em partículas de carvão	Umidade inerente	Térmico ou químico
Água interpartícula	Pequenas fendas encontradas entre partículas	Umidade de superfície	Térmico ou mecânico
Água adesiva	Filme em torno da superfície das partículas individuais ou aglomeradas	Umidade de superfície	Térmico ou mecânico

Sistemas de secagem de carvão já vem sendo bem desenvolvidos e aplicados industrialmente em países asiáticos, principalmente no Japão, Coreia do Sul, China e com potencial de ser aplicado na Índia (ISLER, 2012; COLLABORATIVE MEETING, 2014).

A tecnologia de CMC foi desenvolvida pela NSC e aplicada comercialmente pela primeira vez em 1983 em Oita (WAKURI et al., 1986; KATO et al, 2006). Segundo Nippon Steel & Sumikin Engineering (2011), há três gerações de secadores desenvolvidos para aplicação na Coqueria definidos como CMC.

A primeira e a segunda geração, *Steam tube dryer* (STD) e *Coal in tube dryer* (CIT) introduzidas nos anos de 1983 e 1991 (NSENGI, 2017), respectivamente, são secadores compostos por uma carcaça cilíndrica, nos quais contém inúmeros tubos que permitem a secagem do carvão por transferência indireta de calor. O que difere entre eles é que enquanto no STD a fonte de calor (vapor) é inserida no tubo, no CIT, o tubo recebe o carvão (NSENGI, 2011).

Já a terceira geração desenvolvida em 1996 é do tipo leito fluidizado (*fluidized bed* – FB), onde a secagem é feita por transferência direta de calor utilizando o próprio gás de Coqueria, o que reduz custos com energia (NSENGI, 2017). Além disso, este tipo de equipamento por apresentar estrutura mais simples (poucos componentes mecânicos), requer menor custo de manutenção, sendo, portanto, o mais indicado para o CMC (NSENGI, 2011).

A tecnologia *Dry-cleaned and agglomerated pre-compaction system* (DAPS), também desenvolvida pela NSC, é um secador do tipo leito fluidizado e que foi comercialmente aplicada em Oita no ano de 1992 (WAKURI et al., 1985; KATO et al, 2006).

Uma nova tecnologia desenvolvida na África do Sul no ano de 2008 e licenciada para fabricação à CEC Mining System Corp., conhecida como *Steel Belt Dryer* (SBD), também tem ganhado aplicação em Coqueria. Nessa tecnologia a secagem é realizada por uma correia transportadora de aço, na qual se aplica radiação infravermelho sobre o carvão, permitindo alcançar a umidade final desejada (CECMS, 2018). A Figura 3.37 ilustra uma *timeline* dos secadores desenvolvidos.

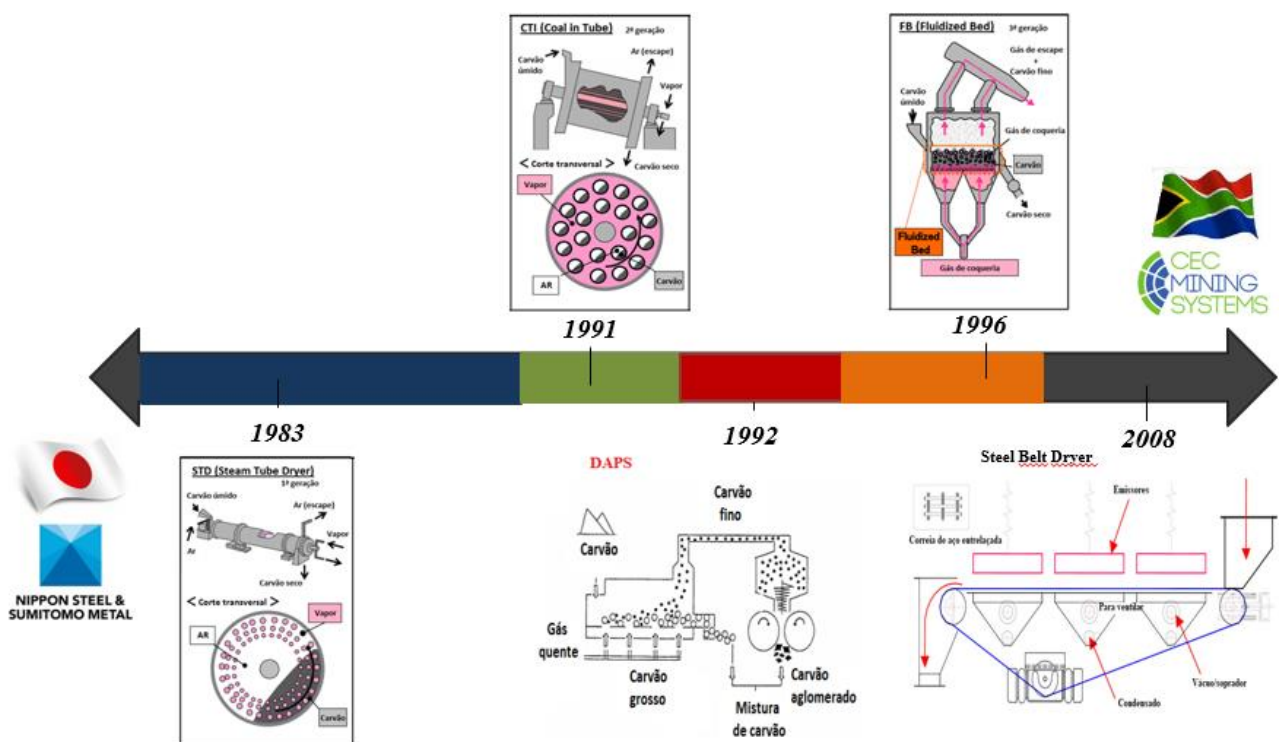


Figura 3.37: *Timeline* dos secadores desenvolvidos para aplicação em Coqueria.

É importante considerar durante a alimentação nos sistemas de secagem as propriedades do carvão como tamanho de partícula, distribuição de tamanho e umidade inicial para a eficiência do processo (OSMAN et al., 2011). Nippon Steel & Sumikin Engineering (2011) mostrou que a eficiência de secagem do carvão pelo tipo FB é efetiva após o processo de britagem (Figura 3.38), uma vez que a redução do tamanho da partícula evita o superaquecimento ou o “excesso de secagem”, ao passo que promove uma temperatura uniforme por toda a partícula (Figura 3.39).

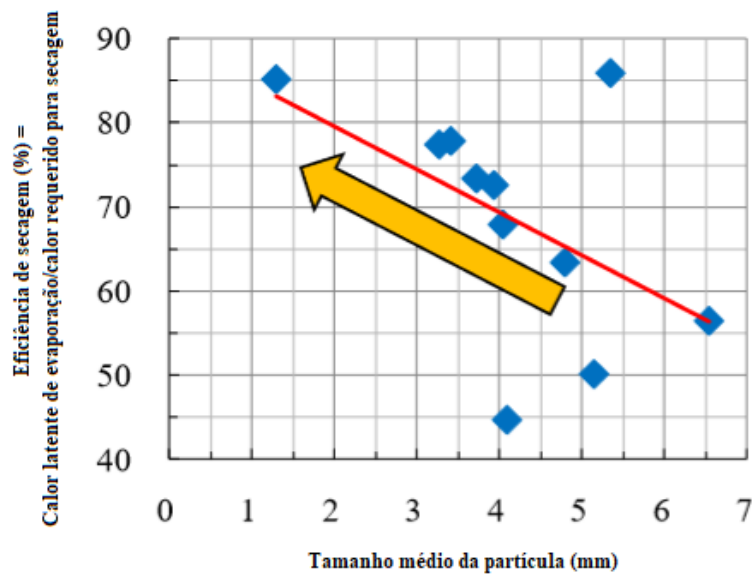


Figura 3.38: Efeito do tamanho médio da partícula de carvão na eficiência de secagem (Adaptado de NSENGI, 2011).

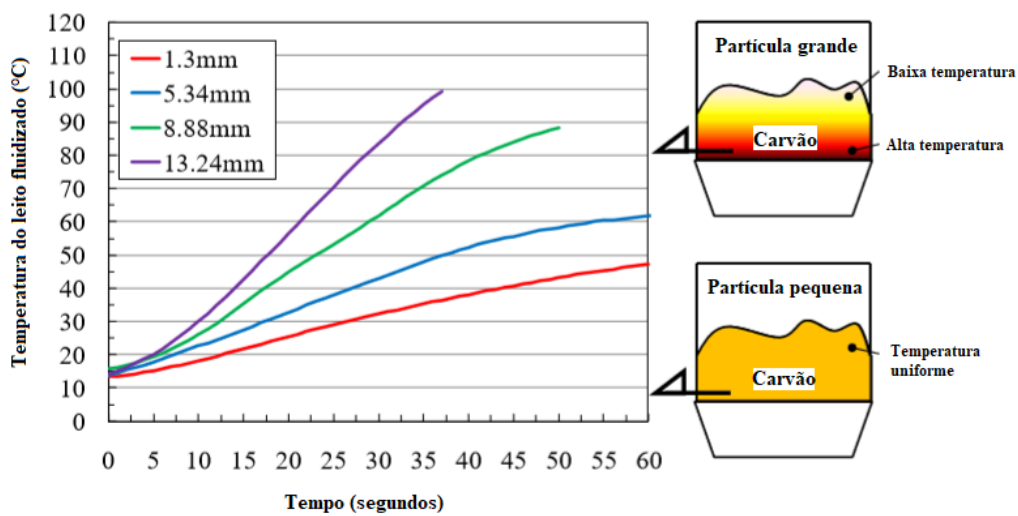


Figura 3.39: Uniformidade da temperatura para a partícula pequena (Adaptado de NSENGI, 2011).

Todas as tecnologias de controle de umidade consistem em remover parte da umidade da mistura de carvões de 9 a 10% para, aproximadamente, de 5 a 7% no processo de CMC e de 2 a 4% no processo DAPS, mantendo-a estável antes do seu carregamento dentro dos fornos de coque, visando o aumento de densidade, como ilustra a Figura 3.40 (KATO et al., 2006; NOMURA et al., 2006).

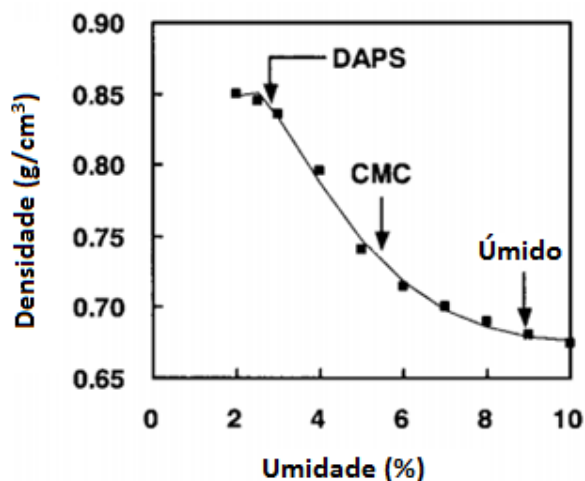


Figura 3.40: Gráfico controle de umidade e densidade (NOMURA et al., 2006).

Além do teor de umidade, ELLIOT (1981) mostrou que o tamanho de partícula também exerce forte influência sobre a densidade, na qual sempre será maior para o carvão com partícula grossa, segundo a Figura 3.41. Ainda de acordo com a Figura 3.41, a densidade sempre alcança um máximo para o carvão seco, cai até um mínimo (dependendo do tamanho da partícula de carvão, entre 6 e 10% de umidade), e então aumenta novamente com o aumento da umidade.

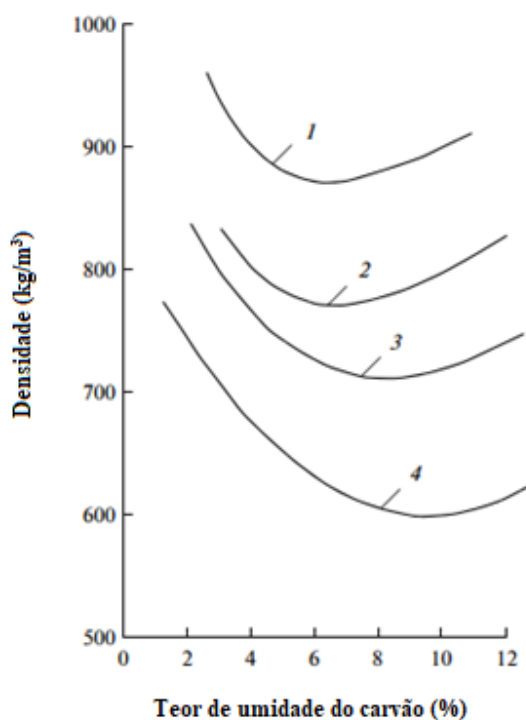


Figura 3.41: Influência do teor de umidade e tamanho de partícula sobre a densidade. (1) carvão bruto britado, 0-35 mm; (2) carvão coqueificação, 0-20 mm; (3) finos de carvão, 0-10 mm; (4) finos de carvão, 0-3mm (ELLIOT, 1981).

3.7.2.1 Descrição dos processos de controle de umidade

CMC (STD, CIT e FB)

No primeiro método de CMC desenvolvido (STD), todo carvão que foi misturado e britado é colocado dentro do secador rotativo de 3rpm no qual contém inúmeros tubos responsáveis por receber a fonte de calor (APP, 2010).

O calor sensível recuperado a partir do gás residual de combustão do forno de coque e do gás de Coqueria (*coke oven gas* - COG) move-se através da chaminé e do tubo de ascensão, onde estão instalados trocadores de calor para obter a fonte de calor que é conduzida até o secador (WAKURI et al., 1985).

Após promover a secagem do carvão por transferência de calor indireta e manter a umidade estável em torno de 5 - 6%, o calor é recirculado no sistema. Um forno adicional (2) é instalado para fornecer calor adicional quando a umidade inerente do carvão aumenta em períodos chuvosos (WAKURI et al., 1985).

A medição contínua de umidade é realizada por um analisador de umidade de infravermelho, no qual o valor de umidade é controlado por sistemas de controle de *feed forward e feedback*. Trocadores de calor no tubo de ascensão são equipados com refrigeradores para prevenir o aumento anormal da temperatura (WAKURI et al., 1985). A Figura 3.42 mostra o esboço do equipamento colocado em operação em 1983 em Oita, Japão.

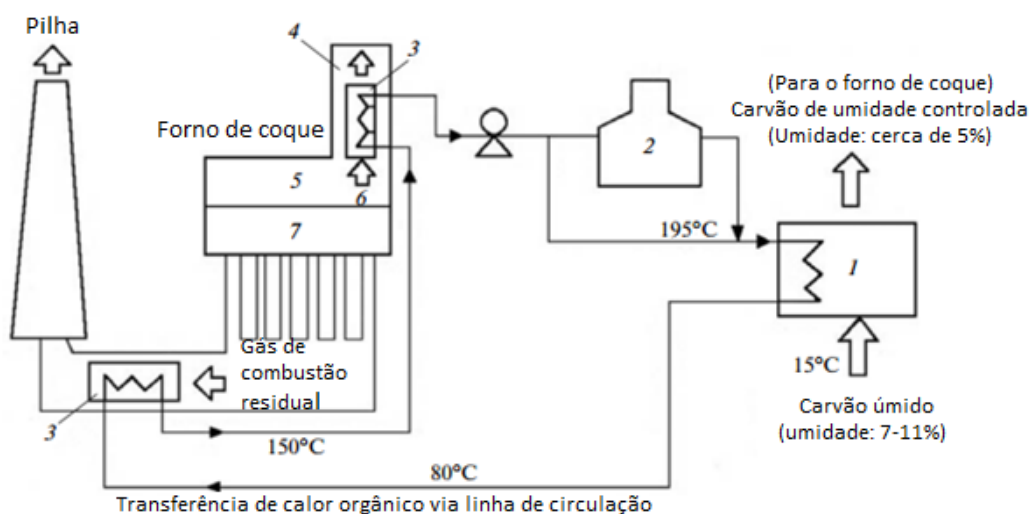


Figura 3.42: Fluxograma do Processo de CMC: 1- Secador; 2- Forno; 3- Trocador de calor; 4- Tubo em ascensão; 5- Câmara de COG; 6- COG; 7- Regenerador (Adaptado de WAKURI et al., 1985).

A Tabela 3.9 exibe as principais especificações dos equipamentos utilizados nesse processo. Neste tipo, o secador rotativo possui uma capacidade de 260t/h (WAKURI et al., 1985). Atualmente é relatado a existência de secadores com maiores escalas como 500t/h (ISLER, 2012).

Tabela 3.9: Principais equipamentos e especificações do STD. (Adaptado de WAKURI et al., 1985).

STD	
Equipamentos	Especificações
Secador	260t/h
Recuperador 1 - Gás residual de Coqueria	1 coletor. $4,95 \times 10^6$ kcal/h 3 coletores. $55,40 \times 10^6$ kcal/h
2 - Gás de Coqueria	1 coletor. $3,90 \times 10^6$ kcal/h
Forno de aquecimento	$3,95 \times 10^6$ kcal/h
Filtro de manga	$1165 \text{m}^3/\text{min}$

O secador de tubo rotatório do tipo CIT possui o mesmo o princípio de funcionamento que do STD. Nesse equipamento, porém, os tubos recebem o carvão e o secador possui uma rotação de 10rpm (APP, 2010). A alimentação do carvão úmido nos tubos inclinados é feita sob influência da gravidade. Como a saída do carvão nesse tipo de equipamento não é tão pronunciada, este deve produzir menos poeira que o tipo STD (OSMAN et al., 2011).

No tipo FB, o gás de Coqueria soprado uniformemente da placa de dispersão entra em contato direto com o carvão, no qual entra em movimento e fica suspenso no ar aquecido, formando uma camada uniformemente misturada como um fluido, conhecida como leito fluidizado. Nesse instante, o gás ascendente através do leito adquire velocidade suficiente para suportar as partículas, porém sem arrastá-las.

Quando a velocidade terminal é ultrapassada, tem-se então o arraste de partículas finas com o fluido, nos quais passarão por um filtro para a limpeza do gás que será recirculado no sistema. A partícula grossa de carvão seca é descarregada por um lado contrário ao da alimentação para posteriormente ser carregada nos fornos de coque (BOJORGE, 2009; NSENGI, 2011; TSK, 2018).

A tabela 3.10 mostra a comparação entre os métodos de secagem de carvão.

Tabela 3.10: Comparação entre os métodos de secagem (Adaptado de NSENGI, 2011; APP, 2010).

Tipo	STD	CIT	FB
Método de secagem	Fonte de calor dentro dos tubos Transferência indireta de calor	Carvão é inserido nos tubos Transferência indireta de calor	Leito fluidizado Transferência direta de calor
Fonte de calor	Vapor	Vapor	Gás de Coqueria
Custo de energia	Necessita de fonte de calor externa	Necessita de fonte de calor externa	Utiliza calor residual (baixo custo)
Custo de manutenção	Maior devido aos inúmeros componentes do equipamento; manutenção contra abrasão	Maior devido aos inúmeros componentes do equipamento; manutenção contra abrasão	Estrutura tipo caixa, poucos equipamentos (baixo custo)

DAPS

Nas tecnologias previamente descritas, observaram-se que a ocorrência de pó aumentava quando a secagem do carvão é feita para um teor de umidade final menor que 5%, pois pseudo-partículas se desintegravam em finas partículas, aumentando a emissão de poeira no ar. Já na presença de umidade, a água desempenhava o papel de aglomerante entre as partículas finas e grossas formando as pseudo-partículas (HAGA et al., 2012; KATO et al., 2006).

Para suprir a emissão de poeira, segundo Haga et al. (2012) e Kato et al. (2006), foi necessário secar o carvão até 2% para que as pseudo-partículas se desintegrassem completamente, as partículas resultantes pudessem então ser classificadas e as finas aglomeradas.

A vitrinita, um dos microcomponentes do carvão que tem boa propriedade aglutinante, torna-se facilmente em finos, e por esta razão, é possível recuperar a propriedade aglutinante de carvões finos aglomerando-os a elevada densidade (Figura 3.43) (KATO et al., 2006).

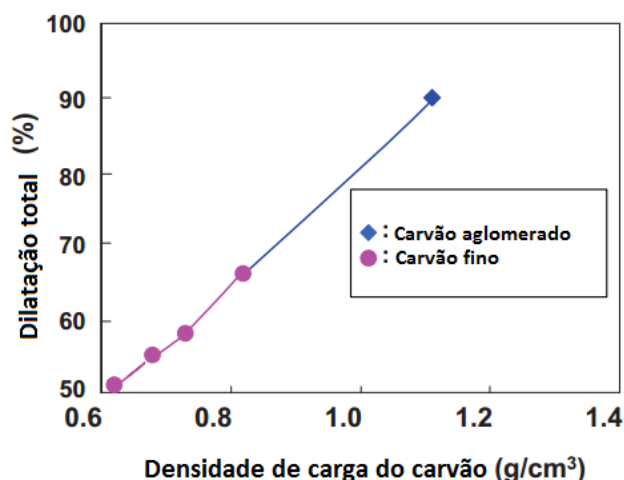


Figura 3.43: Relação entre a densidade e o coeficiente de dilatação total do carvão fino (HAGA et al., 2012).

Com base nesses resultados, o processo do DAPS foi então desenvolvido com o objetivo de prensar o carvão fino em forma de briquetes para aumentar a densidade do carvão, ao mesmo tempo em que a emissão de poeira era reduzida (HAGA et al., 2012).

Neste processo é utilizado um secador classificador tipo leito fluidizado (Figura 3.44 - a), no qual partículas finas de carvão $\leq 0,3\text{mm}$ são separadas das partículas grossas por um fluxo de gás, recolhidas por um ciclone, e então, aglomeradas por um rolo compactador. O aglomerado juntamente com as partículas grossas de carvão é carregado dentro dos fornos de coque. Partículas $\leq 0,3\text{mm}$ são aglomeradas, pois comprovou-se que a resistência do aglomerado aumenta com a diminuição da partícula nessa faixa (KATO et al., 2006). O fluxograma do processo é ilustrado pela Figura 3.44 - b.

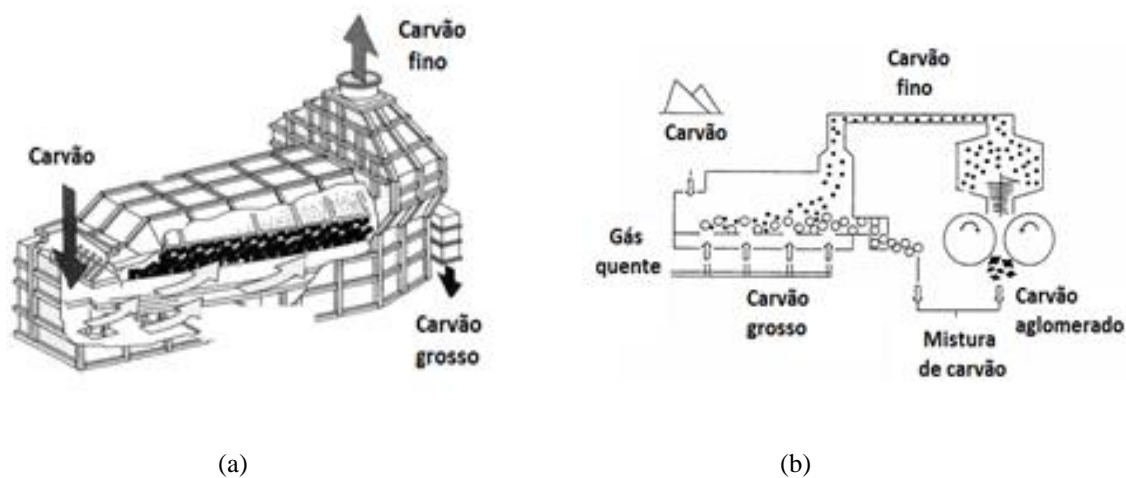


Figura 3.44: Esboço do processo DAPS: a) classificador leito fluidizado e b) fluxo do processo (ITOH et al., 1994 *apud* KATO et al., 2006).

A Tabela 3.11 mostra as especificações dos principais equipamentos desse processo, no qual possui um secador de capacidade de 248t/h e 3 máquinas de briquetagem de 28,4t/h.

Tabela 3.11: Principais especificações do DAPS (ITOH et al., 1994 *apud* KATO et al., 2006).

DAPS	
Equipamentos	Especificações
Secador leito fluidizado	248t/h
Gerador de gás quente	2930 x 104 kcal/h
Tremonha de carvão fino	100 m ³
Máquina de briquetagem	28,4 t/h x 3 unidades

SBD

Na tecnologia SBD uma pressão negativa é aplicada ao carvão, o qual é transportado sobre uma correia de aço resistente a altas temperaturas enquanto recebe uma radiação infravermelha (RI). A seção de RI montadas em painéis de fibra de cerâmica instalados em matriz de aço inox emite energia a uma frequência de 3μ que é similar à absorvência da molécula da água - capacidade intrínseca do material em absorver radiações em frequência específica. Assim, a energia emitida aquece as moléculas de água reduzindo a tensão superficial das partículas, sendo o suficiente para romper a ligação molecular entre o carvão e a água (CECMS, 2018).

A pressão negativa criada pelo vácuo - caixas de vácuo situadas sob as correias de aço - ajudam na transferência da energia ao carvão, removendo todo o vapor gerado em direção a um coletor localizado na parte inferior, onde este é condensado (CECMS, 2018).

A associação entre a radiação infravermelha e a correia com vácuo proporciona uma alta eficiência de secagem. Com a aplicação do vácuo, a remoção da umidade é melhorada devido à área superficial do carvão ao ar ser aumentada (superfície interna, superior e inferior) e devido à pressão reduzida na superfície do substrato onde o vácuo é aplicado, o que causa expansão do ar, e que conseqüentemente, melhorará a capacidade remoção da umidade. A Figura 3.45 ilustra o conceito da radiação infravermelha sob vácuo (CECMS, 2018).

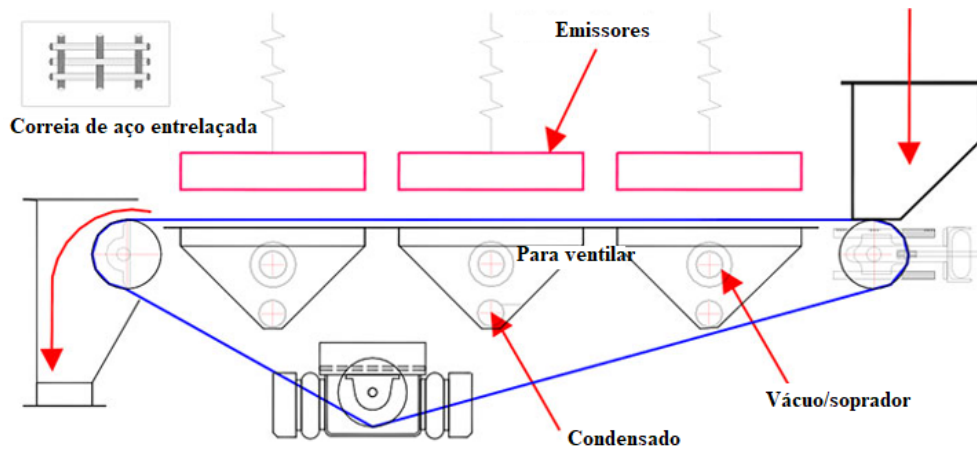


Figura 3.45: SBD com associação de radiação infravermelho sob vácuo (CECMS, 2018).

Quando a energia térmica é aplicada, todo o processo é acelerado, pois a energia absorvida aquece o substrato e a água contida até o ponto de ebulição, fornecendo energia latente para a mudança de estado para vapor, capaz de alcançar com o uso de calor residual uma taxa de evaporação de até 3,5l/kWatt. Além disso, esse tipo de tecnologia possui dimensões e pesos menores, sendo possível projetar uma planta verticalizada. A Tabela 3.12 exibe as especificações do secador tipo SBD (CECMS, 2018).

Tabela 3.12: Equipamentos e especificações do SBD (CECMS, 2018).

SBD	
Alimentação	Alinhado com as necessidades da empresa larga escala
Correia	1041kWatt de RI 400V 50Hz
Abertura da malha	500 μ
Comprimento	20000mm
Largura	3500mm
Peso	15000kg
Velocidade da correia	Controlada para a umidade final desejada
Volume do soprador (6 por correia)	630m ³ /min
Taxa de evaporação estimada	3,5l/kWatt

3.7.2.2 Vantagens e limitações dos processos de controle de umidade

Segundo a literatura (WAKURI et al, 1985; NSENGI, 2011; COLLABORATIVE MEETING, 2014; CECMS, 2018), a introdução das técnicas de secagem de carvão tem de maneira geral como méritos:

I. Aumento da produtividade devido ao aumento de densidade e à diminuição do tempo de coqueificação: 11% para o CMC e 21% para o DAPS; II. Redução do tempo de coqueificação (cerca de 5%); III. Aumento da resistência do coque: aumento de 1,7% no DI; IV. Umidade constante permite ajustar o aquecimento dos fornos; V. Livre de poeira no caso do DAPS e SBD; VI. Eficientes energeticamente (tipo FB, DAPS e SBD); VII. Simples operação; VIII. Aceitam amplas faixas de condições; IX. Baixo CAPEX (SBD) e OPEX (FB e SBD); X. Nenhuma perda de material (DAPS e SBD); XI. Construção verticalizada (SBD); XII. Parada instantânea (SBD); XIII. Sem quebra de produto (SBD); XIV. Redução de 27,5kg de CO₂ por tonelada de coque; XV. Aumento da densidade permite aumentar a relação de carvões SSCC na mistura (Figura 3.46); XVI. Redução do consumo de calor: 80 Mcal/t de carvão para o CMC e 100Mcal/ para o DAPS (Figura 3.47).

A principal vantagem do DAPS é que ele permite produzir coque com a mesma resistência sem utilizar água como ligante para os carvões finos, e somado a isso, tem um potencial de utilização de 30% a mais de carvões soft do que o processo convencional e 15% a mais que o processo de CMC ou de briquetagem, como ilustra a Figura 3.46 (HAGA et al., 2012; NASCIMENTO, 2016).

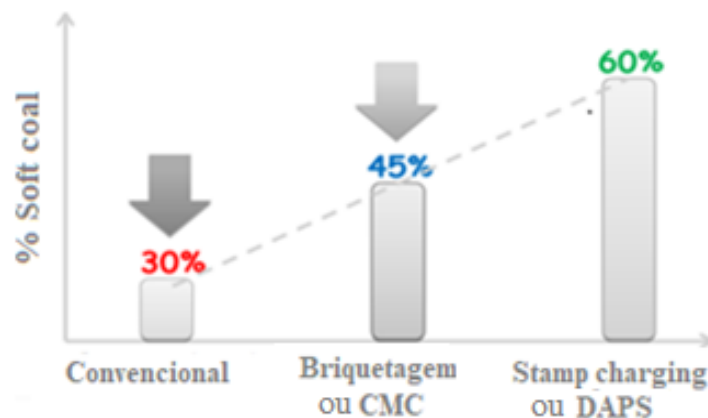


Figura 3.46: Comparação da relação de carvões soft no carregamento de carvão (Adaptado de NASCIMENTO, 2016).

Além disso, o processo DAPS permite também uma redução de 100Mcal por tonelada de carvão em relação ao processo tradicional a úmido, o que significa uma poupança de energia de aproximadamente de 15% (Figura 3.47) (ITOH, 1994 *apud* KATO et al., 2006).

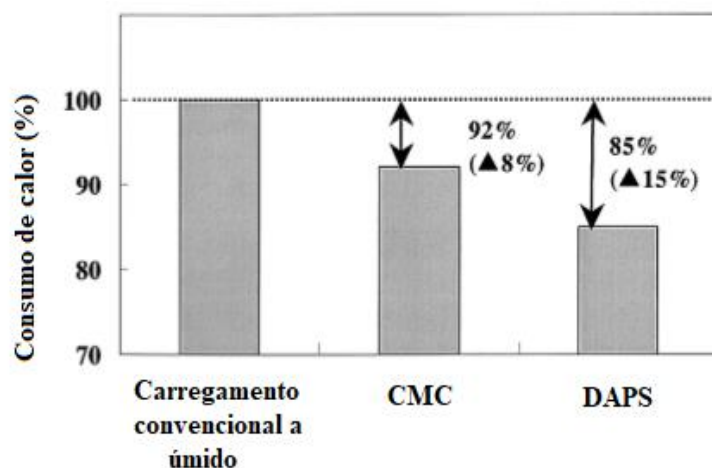


Figura 3.47: Comparação do consumo de calor (Adaptado de ITOH, 1994 *apud* KATO et al., 2006).

Por outro lado, os secadores de carvão têm como limitações (WAKURI et al, 1985; NSENGI, 2011; FURUSAWA, 1998; OSMAN et al., 2011):

- I. Aumento da poeira gerada durante o transporte;
- II. Aumento da pressão de coqueificação assim como a briquetagem devido à alta densidade;
- III. Requisitos de manuseio do gás (FB);
- IV. Alto CAPEX e OPEX para os tipos STD e CIT;
- V. Alta tendência de causar atrito do produto (FB);
- VI. Aumento de finos carvões no tubo de ascensão, afetando negativamente o processo de limpeza de gás e a qualidade do alcatrão;
- VII. Aumento do depósito de carbono.

Furusawa et al., (1998) também mostrou que a quantidade de depósito de carbono nas câmaras de forno de coque aumenta de 45 a 75% se comparado a operação de carvão a úmido. Problemas como obstrução do funcionamento estável do forno, incluindo entupimento do tubo de ascensão e aumento da resistência da descarga do coque, podem ser os principais efeitos do aumento do depósito de carbono.

No entanto, estes problemas não superam a melhoria conseguida pelo CMC. Além de não impedirem o funcionamento do forno de coque, estes podem ser resolvidos pela limpeza dos dutos coletores de poeira e do tubo de ascensão, e pela limpeza dos refrigeradores e pelo aumento da temperatura de decantação, no caso do processo da limpeza de gás (WAKURI et al., 1985).

Dessa maneira, é importante selecionar o teor de umidade adequado de maneira que forneça um benefício econômico e que ao mesmo tempo considere a poluição do ar devido à emissão

de finos e outros efeitos esperados. De acordo com Das et al. (2013), os efeitos da umidade de carvão devem ser considerados em três categorias:

A. Característica/qualidade da mistura de carvões:

- Densidade do carvão carregado
- Propriedade de abrasividade do carvão

B. Parâmetros operacionais do forno de coque:

- Fatores de transporte e manipulação
- Depósito de carbono
- Pressão de coqueificação
- Formação do gás de Coqueria e seu valor calorífico
- Características de pressão do gás interno/parede
- Consumo de calor

C. Características do coque:

- Granulometria
- Resistência

3.7.3 Comparação entre as tecnologias de briquetagem e de CMC

A Tabela 3.13 resume as principais características das tecnologias de briquetagem e de CMC.

Tabela 3.13 Comparação entre as características da briquetagem e do CMC.

	BRIQUETAGEM	CONTROLE DE UMIDADE
Plantas existentes	Japão, África do Sul, Índia e China	Japão, Coréia do Sul e China
Escala	Até 100t/h por conjunto de rolos	Até 500t/h
Custo de Investimento	Menor que os tipos CMC, porém maior que o SBD	Baixo para o tipo SBD
Custo de Operação	Alto devido à manutenção dos rolos, ao consumo de energia e de ligantes, e ao pós-tratamento caso necessário	Baixo para o tipo FB e SBD
Cuidados e limitações	Pressão de coqueificação, problemas ambientais e à saúde devido aos ligantes a base de hidrocarbonetos	Pressão de coqueificação, umidade < 6% aumenta a emissão de finos durante o transporte e no carregamento nos fornos
Efeito ambiental	Permite a reutilização de resíduos industriais gerados	Redução de 27,5kg de CO ₂ por tonelada de coque

De acordo com a Tabela 3.13, ambos processos são amplamente disseminados em países asiáticos e possuem larga escala para aplicação (DEHOLT, 2006; ISLER, 2012). A alta densidade alcançada por essas técnicas requerem cuidados em relação a pressão de coqueificação que pode causar danificações aos fornos (ISLER, 2012), que como apresentado por Nomura et al. (2006), entretanto, pode ser resolvido pela adição de carvões de baixo rank na mistura.

No que diz respeito aos custos de investimento e de operação, é relatado um baixo custo para o tipo SBD. Para a briquetagem, apesar do menor custo de investimento em relação à alguns tipos do CMC, o alto custo de operação relacionado a manutenção dos rolos, consumo de energia e de ligantes, e o pós-tratamento (caso necessário), seria um fator negativo (ISLER, 2012; OSMAN, 2011).

Além disso, o processo de briquetagem exige cuidados devido aos problemas ambientais e à saúde causados por ligantes a base de hidrocarbonetos (ISLER, 2012). Enquanto que para os secadores, a redução excessiva de umidade leva a um aumento da emissão de poeira durante o transporte e de finos durante o enforamento, o que afeta adversamente o processo de limpeza do gás, a qualidade do alcatrão e aumento da deposição de carbono dentro dos fornos (WAKURI et al., 1985; FURUSAWA, 1998).

No viés ambiental, a briquetagem permite o reaproveitamento dos resíduos industriais gerados durante o processo, enquanto o CMC permite a redução 27,5kg do gás de efeito estufa por tonelada de coque produzido (COLLABORATIVE MEETING, 2014).

3.8 Novos Conceitos de Baterias de Coque

Tecnologias para produção do coque tem sido constantemente melhoradas e atualizadas a fim de alcançar resultados satisfatórios sobre a qualidade do coque, produtividade, prolongamento da vida útil das baterias, bem como na redução de emissões de poluentes. Baterias de coque como SCOPE 21, *Stamp Charging* e *Jumbo* incorporam todas essas características, como serão descritas nos tópicos seguintes.

3.8.1 SCOPE 21

Japan Iron and Steel Federation e *Center for Coal Utilization* desenvolveram uma alternativa ao processo de fabricação de coque convencional denominado *Super Coke Oven for*

Productivity and Environment Enhancement in the 21st Century (SCOPE21), na qual reúne as duas tecnologias de estudo deste projeto.

Nesse novo projeto de Coqueria, o processo coqueificação é dividido em três estágios: rápido pré-aquecimento da carga de carvão, rápida carbonização e reaquecimento do coque carbonizado seguido por extinção a seco (Figura 3.48) (FUKADA, 2003).

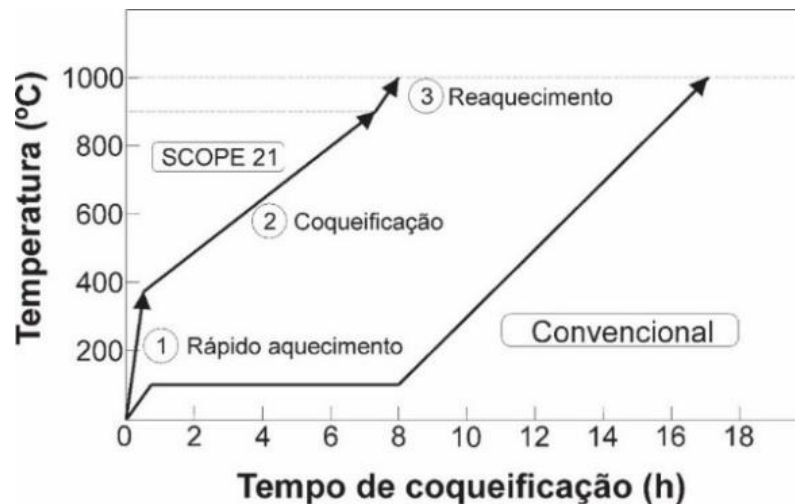


Figura 3.48: Etapas do processo da Coqueria convencional e do SCOPE21(Adaptado de FUKADA, 2003).

O primeiro passo consiste em separar as partículas finas de carvão (< 0,30mm) das partículas grossas (> 0,30mm). Durante o pré-aquecimento rápido, o carvão é aquecido lentamente até 300°C em secador de leito fluidizado e, então, rapidamente aquecido até 380°C (taxa de 3°C/min) em um pré-aquecedor pneumático. O carvão fino é aglomerado por briquetagem a quente e carregado dentro do forno de coque convencional junto com carvão grosso pré-aquecido (HAGA et al., 2012).

No segundo passo ocorre o processo de coqueificação a temperatura de 750-850°C, temperatura esta mais baixa do que no processo convencional. Por fim, o coque é descarregado e submetido a um tratamento térmico adicional até 1000°C na parte superior do CDQ para compensar a temperatura de carbonização insuficiente e garantir a qualidade do coque. O fluxo do processo é mostrado na Figura 3.49 (FUKADA, 2003; HAGA et al., 2012; DIEZ et al., 2002).

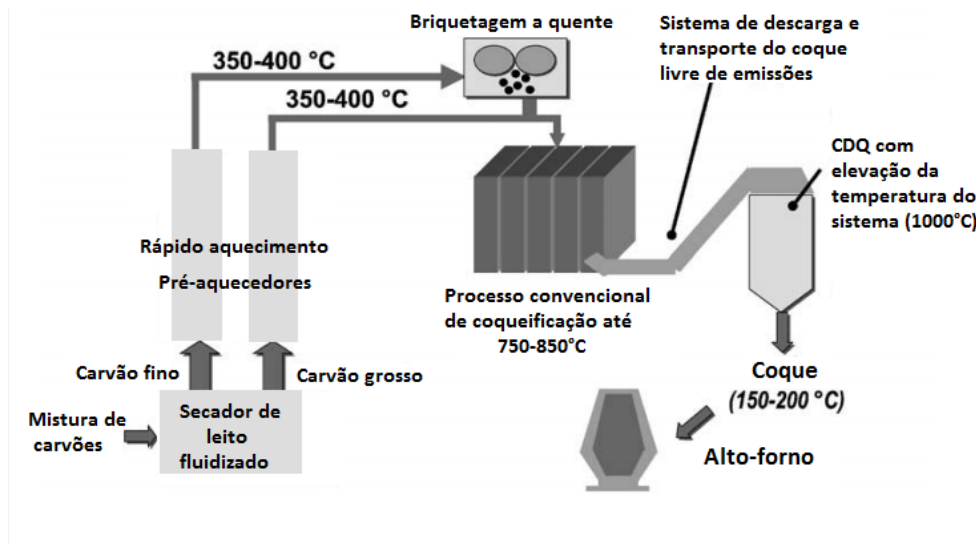


Figura 3.49: Diagrama esquemático do sistema de Coqueria do SCOPE21 (Adaptado de DIEZ et al., 2002).

A divisão do processo nessas três etapas permitiu maximizar o processo no que tange (FUKADA, 2003):

1. A efetiva utilização de recursos de carvão

O aumento da densidade de carga de carvão e a melhora na qualidade do coque produzido devido ao rápido pré-aquecimento do carvão e ao processo de briquetagem, permitem a utilização de até 50% de carvões pobremente coqueificáveis na mistura, enquanto que no processo convencional são utilizados apenas cerca de 20%.

O aquecimento rápido na temperatura entre 350 – 400°C rompe as ligações cruzadas das moléculas de carvão, o que faz com que este adquira certa mobilidade e tenha sua propriedade de coqueificação melhorada. A Figura 3.50 mostra essa mudança na estrutura macromolecular do carvão, com o aumento da mobilidade de suas moléculas expressa na ordem de vermelho > amarelo > verde (SAITO, 2006 *apud* NOMURA 2017).

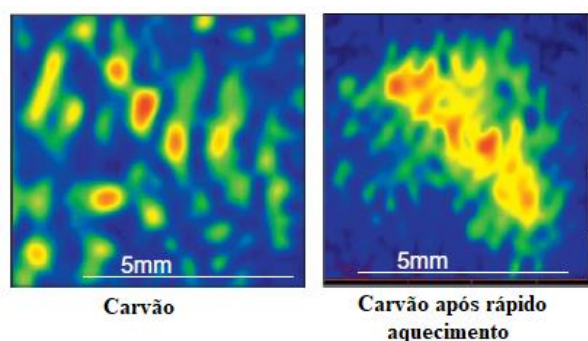


Figura 3.50: Imagens de Ressonância Magnética Nuclear do carvão antes e após rápido aquecimento (SAITO, 2006 *apud* NOMURA 2017).

A qualidade do coque estimada pelo DI revelou uma resistência mecânica do coque cerca de 2,5 vezes maior que no processo convencional (0,9 em virtude do rápido aquecimento, 1,0 devido ao aumento de densidade e 0,6 devido ao efeito de homogeneização).

2. Alta produtividade

O tempo de coqueificação é reduzido devido ao pré-aquecimento do carvão em fornos, cujas paredes são constituídas de tijolo refratário de sílica super denso de condutividade 1,3 vezes maior do que os tijolos refratários de sílica convencional e espessura tão fina quanto 70mm e, devido à baixa temperatura de descarga do coque. Assim, estimou-se que a produtividade é aumentada cerca de 2,4 vezes.

3. Poupança de energia

O processo do SCOPE21 pode reduzir o consumo de energia líquida em 21% devido à redução do consumo de energia com o pré-aquecimento da carga, à baixa temperatura de descarga do coque e ao calor residual do gás gerado na coqueificação ser recuperado.

4. Proteção ambiental

O transporte de carvão e de coque é realizado em estrutura vedada o que evita a fuga de gás, e assim, o teor de NOx dos gases de escape é reduzido, melhorando o sistema de aquecimento do forno de coque.

A Tabela 3.14 exhibe uma comparação entre as características da Coqueria convencional e o SCOPE 21.

Tabela 3.14: Comparação entre a Coqueria convencional e o SCOPE 21 (Adaptado de FUKADA, 2003).

		CONVENCIONAL	SCOPE21
Carvão enornado	Umidade (%)	9	0
	Temperatura (°C)	25	330
Operação do forno de coque	Temperatura de combustão (°C)	1250	1250
	Tempo de coqueificação (h)	17.5	7.4
	Produtividade	1	2.4
Especificação básica do forno de coque	Dimensões (m)	7.5x16x0.45	7.5x16x0.45
	Tijolo	Sílica denso (espessura de 100mm)	Sílica superdenso (espessura de 70mm)
	Número de fornos	126	53

3.8.2 Stamp Charging

A técnica de *Stamp Charging* consiste na compactação do carvão úmido, no qual contém principalmente carvão com baixa propriedade de coqueificação e alto voláteis. A compactação é realizada através de sucessivos movimentos de pressão sobre o carvão em uma caixa, previamente ao seu enformamento nas baterias dos fornos de coque (ISLER, 2012; ZINGERMAN, 2014).

O “bolo” de carvão adquire resistência suficiente após a estampagem para ser transportado do carro de carregamento, localizado ao lado da máquina desenformadora, até o forno, como ilustra a Figura 3.51 (ISLER, 2012).

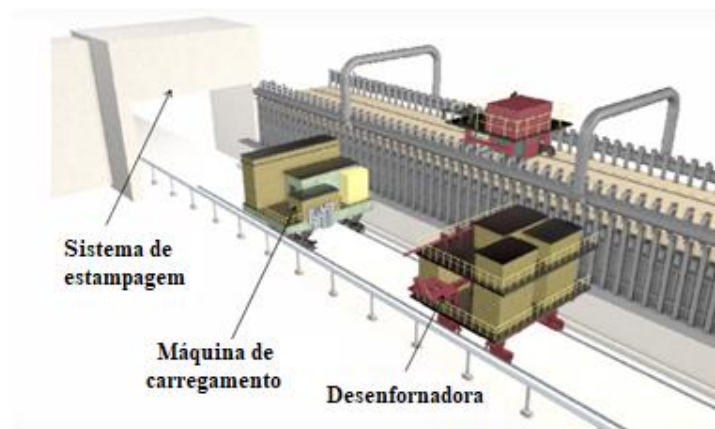


Figura 3.51: *Design* de uma Coqueria com Stamp Charging (ZINGERMAN, 2014).

A Figura 3.52 exibe o *design* lateral da tecnologia com dois coletores de gás na parte superior e com tubos em formato de U para transferência do gás para o compartimento lateral, e o “bolo” de carvão enformado (ZINGERMAN, 2014).



Figura 3.52: Vista lateral do “bolo” de carvão enformado e com sistema de coleta e injeção de gás na parte superior (ZINGERMAN, 2014).

É relato o uso dessa tecnologia há mais de 100 anos na bacia carbonífera da Silésia e mais tarde na bacia de Saar-lorraine. Com os recentes desafios enfrentados nas Coquerias, houve um renascimento dessa técnica, cuja aplicação é viável quando a disponibilidade da mistura adequada é assegurada ao longo prazo (ZINGERMAN, 2014).

De acordo com Isler (2012) as propriedades da mistura de carvões requeridas para esse processo são: 11% de umidade, tamanho de partícula 83-85% < 2mm, densidade de carga de 1050kg/m³ (base seca).

De maneira geral pode-se citar como benefícios da aplicação dessa tecnologia: a redução do custo de mistura com o uso de carvões SSCC, *coke breeze* ou coque petróleo; o efeito positivo na resistência do coque devido a menor taxa de coqueificação do carvão estampado em relação ao carvão carregado pelo topo; aumento da produção de coque; alta performance do coque em Alto-forno permitindo a redução do *coke rate* e aumento da injeção de carvões pulverizados; e possibilidade de produzir, a partir de carvões com alto teor de cinzas, coque com alta qualidade sobre parâmetros de resistência como *Micum M₄₀* e *M₁₀* (ZINGERMAN, 2014).

Por outro lado, essa técnica requer cuidados com a pressão de coqueificação; com o consumo de energia nos fornos de coque devido ao alto teor de umidade; com a energia para a compactação; com a manutenção e instalação de britadores adicionais; com o alto custo de investimento das máquinas de estampagem e carregamento; e com o gás liberado durante a entrada da massa de carvão compactada (ZINGERMAN, 2014).

3.8.3 Coqueria Jumbo

Ao longo dos anos tem-se acompanhado a evolução no tamanho dos Altos-fornos (Figura 3.53), permitindo o aumento de produtividade, mas que por outro lado, exigiu para uma operação estável, coque com melhor qualidade. As velhas baterias de fornos de coque, entretanto, não correspondiam na mesma eficiência: a qualidade requerida para o coque e a produtividade eram baixas, e os custos de produção altos. Para atender tais instigações, observa-se a partir dos anos 80, um crescimento significativo no tamanho dos fornos de coque, alcançando em 2000, com o desenvolvimento da tecnologia *Jumbo*, até 8 metros de altura e volume de câmara quase o dobro.

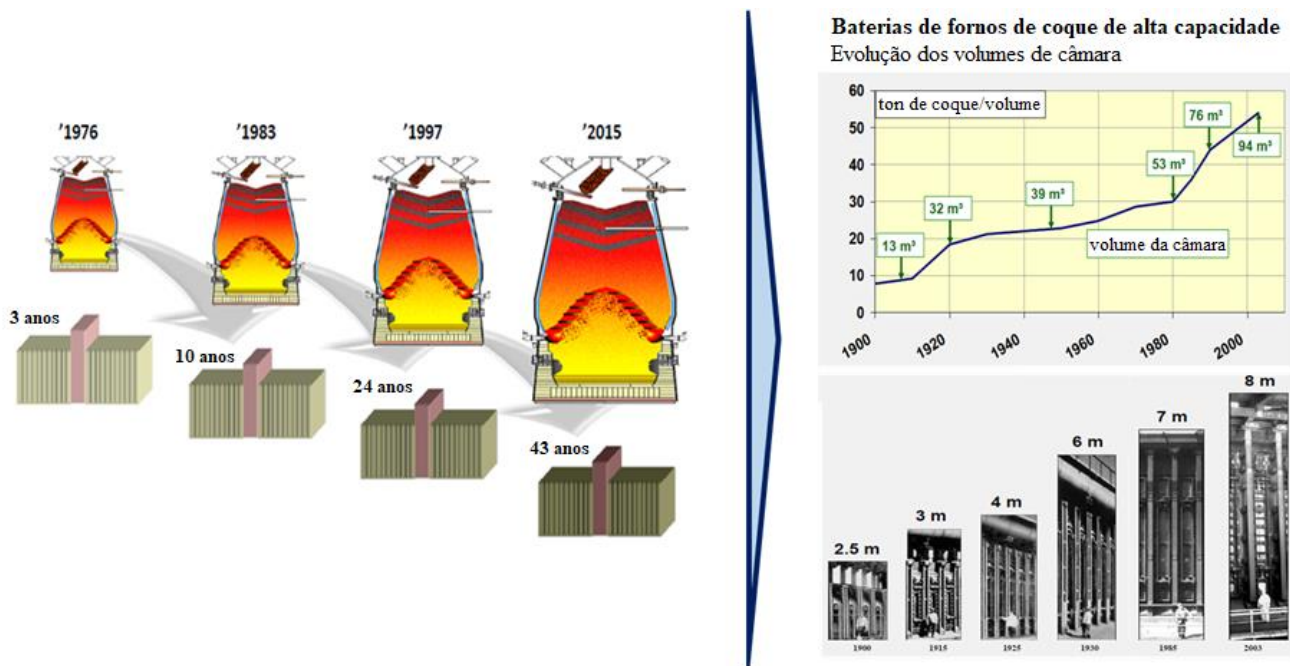


Figura 3.53: Evolução dos Altos-fornos e das baterias dos fornos de coque ao longo dos anos (TK, 2013).

No conceito de Coqueria *Jumbo*, o enforamento da carga de carvão é realizado pelo topo. As baterias são compactas, de alto tamanho e capacidade, capazes de suportar altas densidades de carga e, com atenção especial no desempenho ambiental: a redução do número de fornos devido ao aumento do volume útil das câmaras e o baixo número de enforamento/desenforamento por dia, tem como principal efeito a redução da emissão de poluentes. Como consequência do exposto acima, a utilização das máquinas e das portas dos fornos são limitadas, reduzindo o custo de manutenção, enquanto a eficiência do processo e a vida útil da bateria são aumentadas (ESPOSITO et al., 2014).

Alguns exemplos das maiores plantas existentes baseadas nesse princípio são as Coquerias (TK, 2018; GERDAU, 2018):

- Schwelgern thyssenkrupp - Alemanha: dimensões 8,32x0,59x20,8m e produção de 2,6 Mt/ano;
- CSP - Brasil: dimensões 7,6x0,55x20m e produção de 1,32 Mt/ano;
- BSL - Índia: dimensões 7,6x0,55x20m de altura e produção de 1,3 Mt/ano.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa faz parte do projeto de cooperação entre o programa da Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT e a Companhia Siderúrgica Gerdau Ouro Branco. Os enforamentos e as análises de caracterização foram realizados nas dependências da Coqueria Piloto e do Laboratório de matérias-primas da Gerdau e no Nanolab da UFOP.

A metodologia empregada consiste das seguintes etapas:

1ª Etapa: Formulação, coleta e preparação da mistura de carvões para a produção do coque com caracterização química-física-metalúrgica da matéria-prima; briquetagem de carvão e adição parcial de briquetes na mistura; em paralelo, controle de umidade das misturas de carvões.

2ª Etapa: Determinação da densidade de carga para amostras representativas de misturas de carvões sem e com adição parcial de briquetes e para àquelas com diferentes níveis de umidade. Misturas sem e com adição de briquetes tiveram contração/expansão e pressão de coqueificação avaliados.

3ª Etapa: Enforamento das misturas de carvões com briquetes e com controle de umidade. O tempo bruto de coqueificação tem duração de 20 horas. Nesta etapa foi avaliada para as amostras do CMC, o tempo líquido gasto para atingir a temperatura de 1000°C, ou seja, onde se presume que as frentes de coqueificação se encontram.

4ª Etapa: Caraterização do coque piloto. Após a extinção a úmido do coque, o mesmo permanece no carro caçamba por um período de aproximadamente 24 horas para secagem. O coque piloto é então promovido a três quedas no equipamento “estabilizador de coque”, visando simular as quedas que o mesmo sofre na planta industrial. Em seguida, o coque é peneirado e analisado granulometricamente, sendo a principal informação deste ensaio, a porcentagem de coque > 25mm - parâmetro de coque metalúrgico para uso em Alto-forno. Finalmente, o coque está pronto para ser entregue ao laboratório de matérias primas, onde são realizadas as análises do coque piloto referentes ao CSR e ao DI. A Figura 4.1 ilustra as etapas deste trabalho.

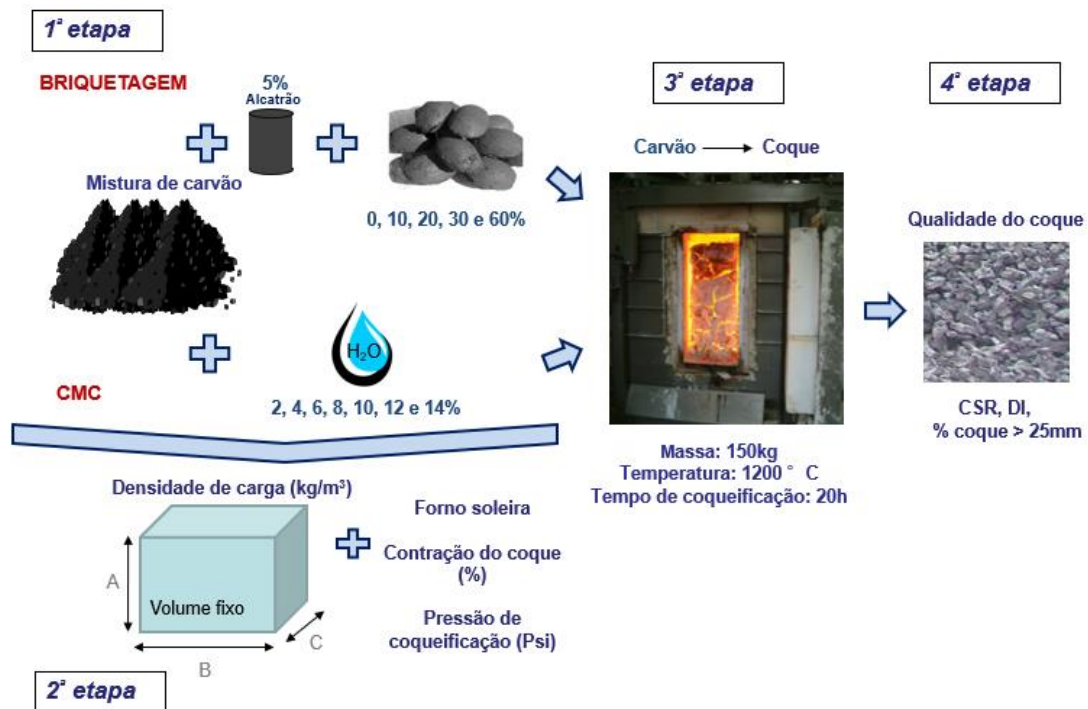


Figura 4.1: Fluxograma da metodologia utilizada.

Após as análises, é feita uma comparação entre a qualidade física e metalúrgica dos coques produzidos a partir das técnicas de briquetagem e de controle de umidade, bem como entre as características de cada processo que configure a utilização de uma delas na cadeia de produção do coque.

4.1 Formulação e Amostragem da Mistura de Carvões

A formulação da mistura base utilizada neste projeto é composta por 6 diferentes tipos carvões e foi projetada pela Gerdau, na qual é fundamentada nos custos e nas restrições de qualidade impostas pelo processo. Mistura base semelhante foi utilizada para a briquetagem e para o CMC.

4.2 Caracterização Química, Física e Metalúrgica da Mistura de Carvões

Inicialmente, a mistura base foi submetida à análise imediata, composição química das cinzas, granulometria, plastometria e microscopia ótica para análise petrográfica. Em seguida, as misturas base sem e com adição de briquetes e com diferentes níveis de umidade, tiveram suas densidades a granel, contração/dilatação e pressão avaliadas. Todos esses ensaios foram realizados de acordo com a normatização, como mostrado pela Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Metodologia de caracterização da mistura de carvão e do coque produzido.

ANÁLISES E TESTES	CONTEÚDO	NORMAS
Análise Imediata	Cinzas	ASTM D3174
	Matéria Volátil	ASTM D3175
	Umidade	ASTM D3173
Enxofre	Enxofre total	ASTM D2492
Composição química das cinzas	Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MnO, CaO, MgO, P ₂ O ₅ , ZnO, Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂	ASTM 6349/ ASTM 4326
Granulometria	Percentual retido na série de peneiras Tyler	ASTM D4749
Petrografia de carvões e Reflectância	Macerais e Rank	D2799/ D2798
Forno Soleira aquecida	Contração/dilatação Pressão	ASTM D2014
Plastometria	Fluidez	ASTM D2639
CRI – CSR	Reatividade e Resistência após reação com CO ₂	NSC - ASTM D5341
DI	Resistência mecânica a frio - Drum Index	JIS 2185
MEV	Estrutura morfológica do coque	Nanolab/UFOP

4.2.1 Análise de umidade

O método de ensaio, segundo a norma ASTM D3173 (2011), é usado para calcular a umidade a uma base seca. Para confirmar o teor de umidade presente na mistura antes do seu enforamento, uma amostra representativa foi pesada, colocada em estufa a 105°C, e após 1 hora, sua umidade foi determinada pela Equação 4.1.

$$\% \text{ umidade} = \frac{\text{Massa inicial} - \text{Massa final (após secagem)}}{\text{Massa inicial}} * 100 \quad (4.1)$$

4.2.2 Granulometria

Na análise granulométrica, a amostra é peneirada em um vibrador ROTAP por 15 minutos, onde passa por uma série de peneiras: 4mm, 2,8mm, 1,4mm, 0,5mm, 0,25mm e 0,15mm.

A porcentagem retida em cada peneira é dada pela relação entre a massa retida (m) e a massa total da amostra, como descrito na Equação 4.2 abaixo.

$$P = \frac{m}{M} * 100 \quad (4.2)$$

4.2.3 Análise imediata

Na análise imediata são avaliados: cinzas, matéria volátil e carbono fixo. Para tal, é utilizado forno para ensaio Termogravimétrico (TGA), Figura 4.2, que permite quantificar a mudança de massa do material em função da temperatura e em condições padronizadas.



Figura 4.2: Termogravimétrico.

A partir de 1kg de material, a amostra é homogeneizada, quarteada e corrigida na malha < 0,250mm até se obter 60g de amostra. Após, 1g de material é pesado e colocado em cadinho para a realização do ensaio.

Primeiramente, a amostra é submetida a uma temperatura de 105°C por 30 minutos para a retirada de umidade. Em seguida, tampa-se o cadinho, aquece a amostra em presença de nitrogênio até 950°C por 7 minutos, e então, calcula-se a matéria volátil através da Equação 4.3.

$$\% \text{ Matéria Volátil} = \frac{\text{Massa (cadinho+amostra)} - \text{Massa (cadinho+resíduo)}}{\text{Massa (cadinho+amostra)}} * 100 - \text{umidade} \quad (4.3)$$

Para a determinação do teor de cinzas, 1g de amostra é colocada no TGA a uma temperatura de 950°C até completa calcinação (tempo mínimo de duas horas), e em seguida, resfriada em dessecador. Com o peso final do resíduo no cadinho é obtido o teor de cinzas através da Equação 4.4.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{\text{Massa do resíduo}}{\text{Massa da amostra}} * 100 \quad (4.4)$$

O teor de carbono fixo é encontrado subtraindo-se de 100, o teor de cinzas, a matéria volátil e a umidade encontrados (Equação 4.5).

$$C_{fixo} = 100 - \% \text{ Matéria volátil} - \% \text{ Cinzas} - \% \text{ Umidade} \quad (4.5)$$

4.2.4 Enxofre

A determinação do enxofre total é realizada via instrumental, empregando o equipamento LECO SC 132, no qual se realiza a combustão da amostra com detecção por infravermelho dos gases produzidos.

4.2.5 Petrografia de carvões

A Petrografia é realizada via microscópio ótico, sobre superfícies altamente polidas de carvão e sob condições padronizadas de iluminação. A análise dos macerais de carvões é feita através da técnica de contagem de pontos, na qual o número de pontos contados para cada maceral é expressa em relação ao número total de pontos.

4.2.6 Plastometria - Fuidez

Para a determinação da fluidez são utilizados 5g de carvão < 0,425mm. A propriedade plástica do carvão é medida por plastômetro Geiseler (Figura 4.3), no qual mede o número de voltas que uma haste (dial) com 100 divisões realiza por minuto quando as amostras são aquecidas em um intervalo de 300 a 500°C a uma taxa de 3°C/min, enquanto uma haste de agitação com um torque constante de 300rpm é incorporado ao carvão.



Figura 4.3: Plastômetro usado para o teste de fluidez.

4.2.7 Densidade de carga

Para a determinação de densidade de carga para briquetagem, 20 kg de amostra (mistura base mais briquetes = M1) foram colocados dentro de uma caixa (Figura 4.4) de dimensões de 0,24m² de área de base x 0,30m de altura. A partir do volume ocupado pela amostra (V1), a densidade (D1) foi determinada como $D1 = M1/V1$.



Figura 4.4: Determinação da densidade para a briquetagem a partir de uma caixa de dimensões conhecidas.

Para as amostras de CMC foi utilizado um recipiente de volume conhecido (Figura 4.5), 0,0061m³ (V2). A partir do peso da amostra que ocupa todo o recipiente (M2), a densidade (D2) foi determinada como $D2 = M2/V2$.



Figura 4.5: Determinação da densidade para o CMC a partir de um recipiente de volume conhecido.

4.2.8 Teste em forno de soleira aquecida

O comportamento de contração/expansão da mistura de carvão, segundo a norma ASTM D2014 (2010), é realizado a partir de 9kg de amostra, no qual é dividido entre duas câmaras no forno de soleira (Figura 4.6). Neste, o carvão é carbonizado sob uma carga constante de 2psi e, tem então, a sua variação volumétrica medida quando a sua temperatura de superfície atinge 500°C.

A temperatura da soleira alcança a temperatura de 950°C, permitindo a coqueificação completa do carvão próximo a ela. O processo tem duração de aproximadamente 7 horas.



4.6: Forno de soleira aquecida da Gerdau Ouro Branco (ALVES, 2017).

A pressão exercida pelo carvão é obtida por uma equação de regressão linear definida pela própria empresa e a partir dos valores encontrados no teste de contração/expansão.

4.3 Fabricação dos Briquetes

A fabricação dos briquetes foi realizada pela Empresa WALMAR em Itaúna, MG. Para a produção de briquetes, a mistura de carvões (mistura base) foi homogeneizada durante 5 minutos em misturador de 2000rpm com a adição de 5% de alcatrão que foi previamente aquecido até 70°C, condições essas encontradas para uma boa qualidade dos briquetes produzidos no trabalho de Oliveira (2017).

Em seguida, a mistura segue via correia transportadora até a etapa de compactação que foi realizada em uma máquina de rolo duplo simétrico, com cavidades em forma de travesseiro e dimensões como apresentado na Figura 4.7, e uma velocidade de 1711rpm em direções opostas.



Figura 4.7: Rolo compactador com cavidades em formato de travesseiro.

Posteriormente, misturas de carvões com diferentes adições de briquetes 10, 20, 30 e 60% foram preparadas.

4.4 Controle de Umidade das Misturas de Carvões

O teor de umidade das misturas foi controlado em 2, 4, 6, 8 (mistura base), 10, 12 e 14% em um canteiro por sua exposição ao tempo em ambiente fechado para a redução da umidade, quanto pela adição de água para maiores teores, como ilustra a Figura 4.8.



Figura 4.8: Canteiro para a mistura de carvões para o controle de umidade.

4.5 Enfornamentos

Foram realizados 4 enfornamentos para misturas com adição parcial de briquettes e 7 enfornamentos com controle de umidade no forno piloto da Gerdau, visando simular a produção de acordo com a industrial, como segue a Tabela 4.2 abaixo. Vale ressaltar que a mistura com 0% de briquete corresponde a mistura com 8% de umidade, sendo estas a mistura base. Cada mistura continha 150kg de carvão em base seca.

Tabela 4.2: Adição de briquetes e teor de umidade nas misturas bases enfornadas.

Mistura base +	Adição de briquetes	0%	10%	20%	30%	60%	
	Teor de umidade	2%	4%	6%	8%	10%	12%

4.5.1 Principais características do forno Piloto da Gerdau

A Unidade Piloto da Gerdau permite reunir um número de informações relativas ao comportamento de um carvão individual, mistura de carvões e outros materiais durante a

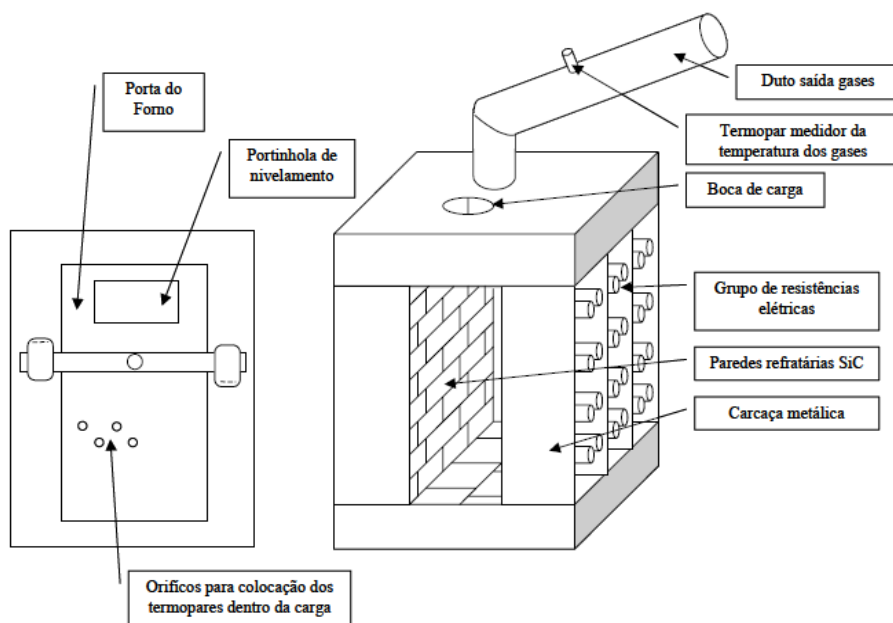
coqueificação, de modo que o nível qualitativo do coque obtido sirva para estabelecer sua possível utilização em escala industrial.

O atual forno piloto utilizado na Gerdau foi fabricado na Inglaterra e possui uma estrutura constituída por chapas grossas e ferro fundido perfilado em formato retangular. Este também possui uma parede fixa e outra parede móvel montada sobre mancais lineares, facilitando assim a medida de pressão de coqueificação. A Tabela 4.3 descreve as características do forno.

Tabela 4.3: Características do forno piloto da Gerdau.

Características do forno piloto	
Largura (mm)	455
Comprimento (mm)	830
Altura (mm)	930
Volume útil (m ³)	0,35
Capacidade de carga (kg por base seca)	255
Densidade de carga (kg/m ³) por base seca	750

Além de possuir todas as facilidades necessárias ao enformamento da carga de carvão e ao desenformamento do coque, o forno também possui aparelhos para a medida e registro de pressão de coqueificação, temperaturas das paredes, temperatura do centro de carga, medidor de contração e expansão. O desenho esquemático do forno pode ser visualizado pela Figura 4.9.



(a)



(b)

Figura 4.9: a) desenho do forno piloto e b) visão geral do forno piloto da Gerdau Ouro Branco.

O aquecimento elétrico do forno piloto é realizado por setenta e duas resistências de carvão de silício em formato de espiral duplo, nas quais se encontram divididas em seis zonas e que elevam a temperatura do forno em até 1200°C. Em cada zona possui também um sistema de ventilação que proporciona uma distribuição homogênea de temperatura e um termopar ligado a um controlador de temperatura.

Através de um supervisor, o comportamento das temperaturas das paredes de aquecimento e da carga enfiada é visualizado por gráficos que ao gerar um banco de dados, possibilita também a contagem do tempo de líquido de coqueificação (até atingir 1000°C) e prever a quantidade de calor requerida no processo.

4.6 Caracterização Física e Metalúrgica do Coque

A título de comparação da qualidade do coque produzido a partir do processo de briquetagem e àqueles produzidos pelo CMC, foram avaliados os parâmetros de CSR, DI e granulometria do coque > 25mm, utilizando as normas citadas na Tabela 4.1.

4.6.1 Granulometria

Para análise granulométrica, o coque passa por uma peneira vibratória durante 20 minutos, utilizando malhas de 50mm, 25mm e 10mm, e tem-se então, as porcentagens retidas quantificadas. A principal informação retirada desse teste é a % do coque > 25 mm.

4.6.2 Ensaio de resistência a frio (DI) do coque

Nesse teste, 10kg de amostras de coque com granulometria acima de 25mm são carregados dentro de um tambor, Figura 4.10, feito de chapa de aço com espessura entre 6mm e 9mm, diâmetro interno e largura de 1500mm, onde passa por 150 revoluções. Em seguida, a amostra é retirada e a porcentagem granulométrica é analisada, obtendo o índice DI 150-15, no qual expressa a maior resistência do coque quanto maior for o seu índice, segundo a Equação 4.6.

$$DI = \frac{M2}{M1} * 100 \quad (4.6)$$

Sendo:

M2 = massa retida na peneira de 15mm após tamboramento

M1 = massa inicial da amostra

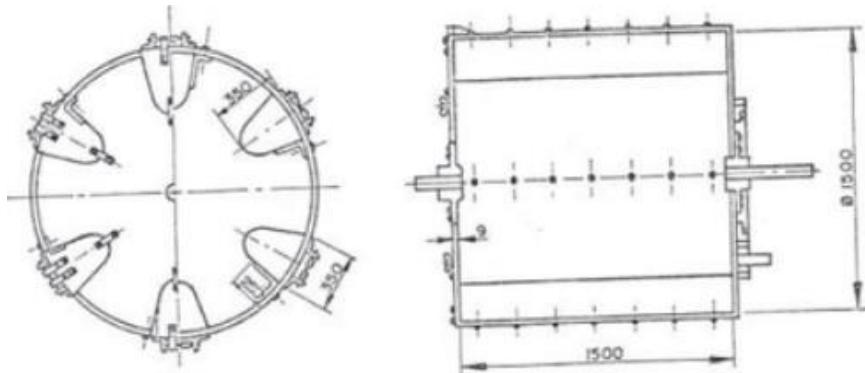


Figura 4.10: Tambor utilizado para análise de DI.

4.6.3 Ensaio de CRI e CSR

O teste combinado de CRI e CSR segue a norma ASTM D5341. Para a determinação do CRI, 200g da amostra com granulometria entre 19 e 22,4 mm são colocadas sob atmosfera inerte (vazão de nitrogênio de 5l/min) e aquecidas até 1100°C. Ao alcançar esta temperatura e após a estabilização por 10 minutos, é feito a troca do fluxo de N₂ para CO₂, mantendo a vazão e a temperatura de 1100°C constante durante duas horas. Em seguida, a amostra é resfriada novamente em atmosfera inerte até a temperatura ambiente. A Figura 4.11 ilustra as etapas do ensaio.

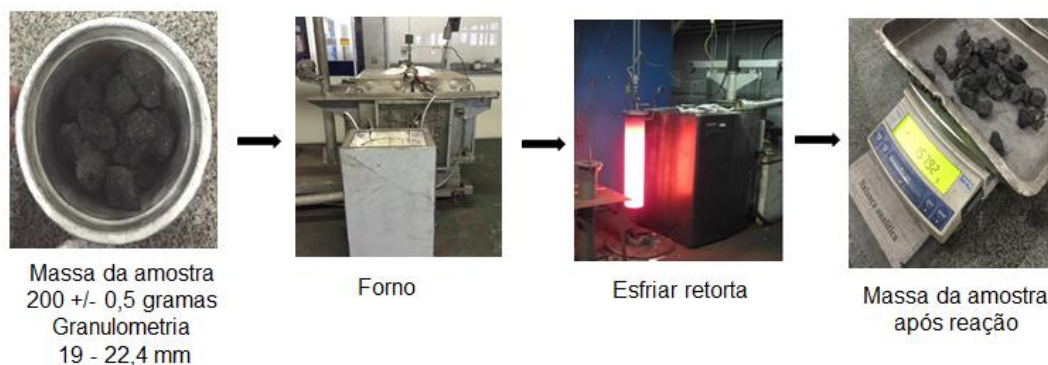


Figura 4.11: Etapas do Ensaio de determinação de CRI.

Por fim, a reatividade é definida pelo percentual de massa perdida durante o ensaio por adição de CO₂ nas condições estabelecidas e calculado pela Equação 4.7, em que M1 é a massa inicial e M2 é a massa obtida após reação.

$$CRI = \frac{M1-M2}{M1} \times 100 \quad (4.7)$$

Para a determinação do CSR, a amostra oriunda do teste de CRI é submetida a um tambor rotativo com 600 rotações e velocidade angular de 20rpm por 30 minutos. Após, peneira-se a amostra em malha de 9,52mm, e então, calcula-se o CSR pela Equação 4.8, em que M3 é a massa da amostra retida na malha de 9,52mm e M2 é massa da amostra oriunda do CRI. A Figura 4.12 ilustra as etapas da determinação do CSR.

$$CSR = \frac{M3}{M2} \times 100 \quad (4.8)$$



Figura 4.12: Etapas do ensaio de CSR.

4.6.4 Análise via MEV

A análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV) tem sido utilizada para demonstrar mudanças na estrutura morfológica de diferentes amostras de coque (CUI et al, 2015), uma vez

que permite maior profundidade de foco com o uso de amostras polidas. Assim, as amostras podem ser observadas de maneira mais detalhada (SOUZA, 2016).

O MEV parte do princípio de funcionamento da emissão de elétrons primários e secundários. Enquanto os elétrons primários são responsáveis por varrer a amostra gerando variações de sinais emitidos por eles quando há diferença na superfície da amostra, os secundários têm a função de gerar as imagens (SOUZA, 2016).

Neste trabalho foi utilizado o MEV modelo JSM-5510 (Figura 4.13), no qual reproduz imagens com aumento de até 300.000x. O mesmo encontra-se no Nanolab, pertencente a REDEMAT/UFOP.



Figura 4.13: Microscópio Eletrônico de Varredura do Nanolab/UFOP.

As amostras de coque com granulometria entre 19 e 22,4mm foram fragmentadas para compor o porta amostra e metalizadas com ouro a fim de aumentar a condutibilidade das mesmas. Em seguida, estas foram levadas ao microscópio eletrônico para análise das imagens.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Química, Física e Metalúrgica da Matéria-prima

O resultado da caracterização química, física e metalúrgica da mistura base de carvões utilizada para a produção de briquetes e para a produção dos coques pode ser visualizado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados da caracterização química, física e metalúrgica da mistura de carvão.

Mistura Base							
Carvão (%)		Análise Imediata (%)		Reologia			
EUA	18	MV	23,46	Máx. Fluidez (ddpm)	185		
CAN	10	Cinzas	7,57	Log máx fluidez	2,2		
AUS	10	Umidade	8,00	Temp. de amolecimento (°C)	309		
COL	37	Enxofre	0,81	Temp. de máx fluidez (°C)	360		
EUA	5			Temp. de solidificação (°C)	382		
BRA (coque petróleo)	20						
Petrografia (%)		Granulometria carvão do briquete (mm)		Composição química das cinzas (%)			
Reflectância	1,14	> 2	28,61	SiO ₂	58,46	K ₂ O	1,26
Vitrinita	60,2	2 > x > 1	32,83	Al ₂ O ₃	25,65	Na ₂ O	0,36
		1 > x > 0,355	35,8	Fe ₂ O ₃	6,23	MgO	0,75
		1 > x > 0,149	2,74	TiO ₂	1,36	IB	0,12
		< 0,149	0,02	CaO	1,42		
Granulometria carvão da mistura base (mm)		Granulometria carvão do briquete (mm)		Composição química das cinzas (%)			
> 2,8	85,54	> 2	28,61	SiO ₂	58,46	K ₂ O	1,26
		2 > x > 1	32,83	Al ₂ O ₃	25,65	Na ₂ O	0,36
		1 > x > 0,355	35,8	Fe ₂ O ₃	6,23	MgO	0,75
		1 > x > 0,149	2,74	TiO ₂	1,36	IB	0,12
		< 0,149	0,02	CaO	1,42		

5.2 Qualidade do Coque Produzido a Partir de Briquetes

A medida que a quantidade de briquetes na mistura aumenta, a densidade de carga (a granel) também aumenta de maneira linear, como mostra a Figura 5.1. Este fato era esperado, uma vez que a redução do espaço entre partículas diminui, permitindo o aumento da massa de carvão, consequentemente da densidade. A regressão obtida de aproximadamente 0,97 mostra a forte correlação entre a adição de briquetes na mistura e o aumento da densidade.

O aumento de densidade teria impacto positivo na produtividade caso a temperatura da bateria também fosse aumentada, desde que a taxa de aquecimento constante, o tempo de coqueificação é proporcional a densidade de carga de carvão (ISLER, 2012).

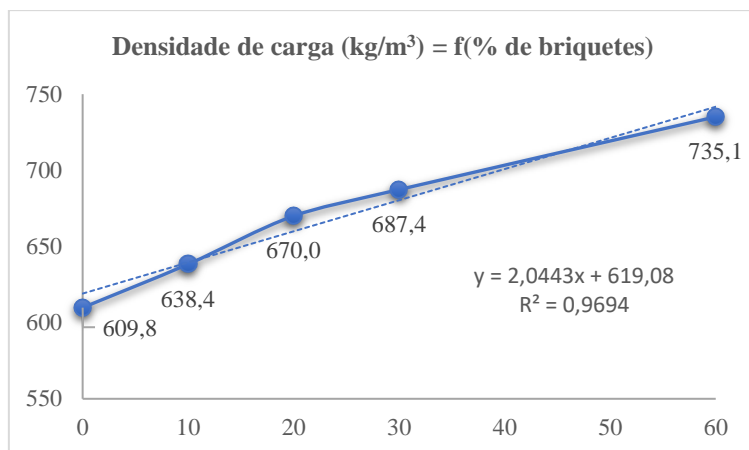


Figura 5.1: Densidade de carga em função da porcentagem de briquetes na mistura de carvões.

Observando o efeito da porcentagem de briquetes sobre os parâmetros de resistência do coque, exibidos pela Figuras 5.2 - a - b e c, há um valor máximo para a mistura com 30% de briquetes. Para além deste valor (> 30%), o efeito da adição de briquetes não é totalmente eficaz devido ao aumento do espaço livre entre as partículas de carvão e a supersaturação de briquetes (Figura 5.3), causando vazios e fissuras na massa do coque que levam ao seu enfraquecimento e diminuição da partícula (LIMA, 2016), o que comprometeria a permeabilidade de carga em Alto-Forno.

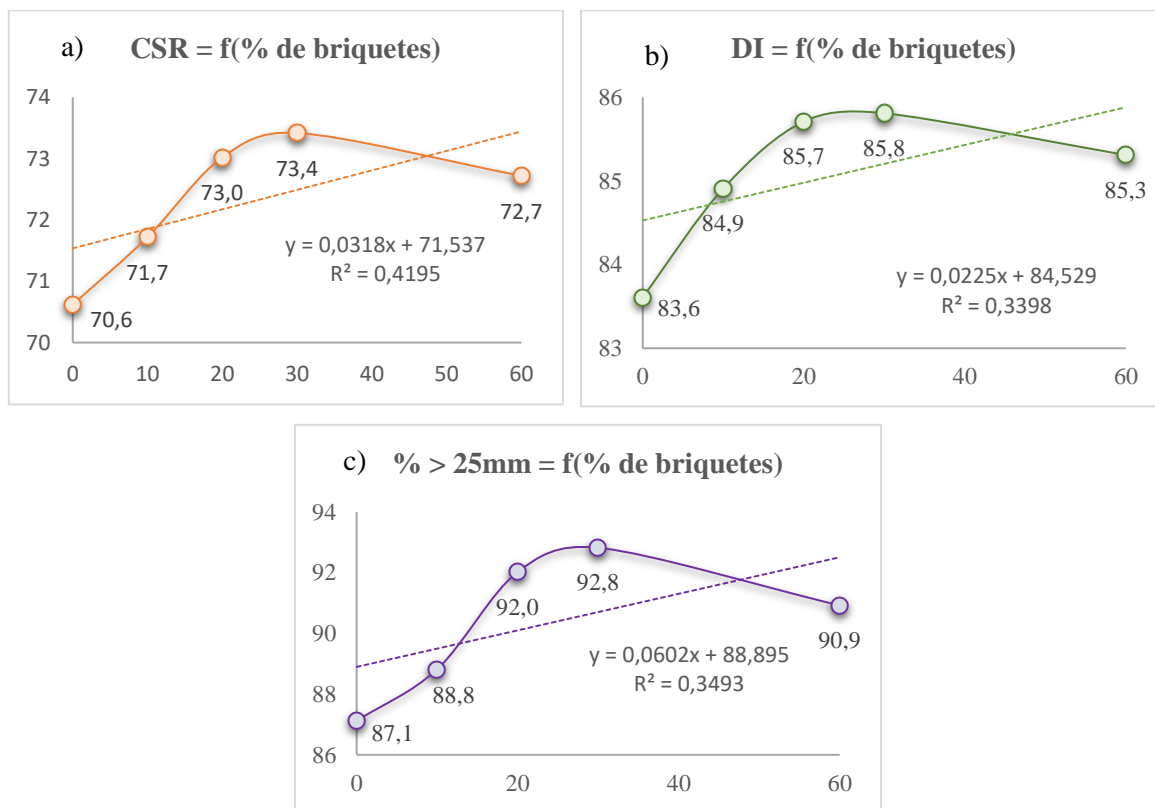


Figura 5.2: Efeito da adição de briquetes sobre o a) CSR, b) DI e c) % de coque > 25mm.

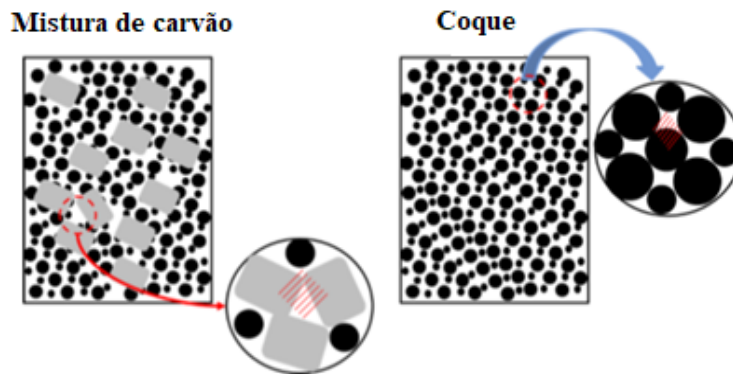


Figura 5.3: Espaços vazios apresentados na mistura e seu efeito no coque (LIMA, 2016).

Entretanto, quando levado em consideração a capacidade de manter a integridade dos fornos de coque à partir dos ensaios em forno de soleira aquecida, embora a mistura com 30% de briquetes apresente valores dentro do especificado para o teste de contração (Figura 5.4 - a), isto é, entre -7 a -15, o valor encontrado para o teste de pressão está fora do especificado, cujo o valor alvo máximo é de 1.0psi (Figura 5.4 - b).

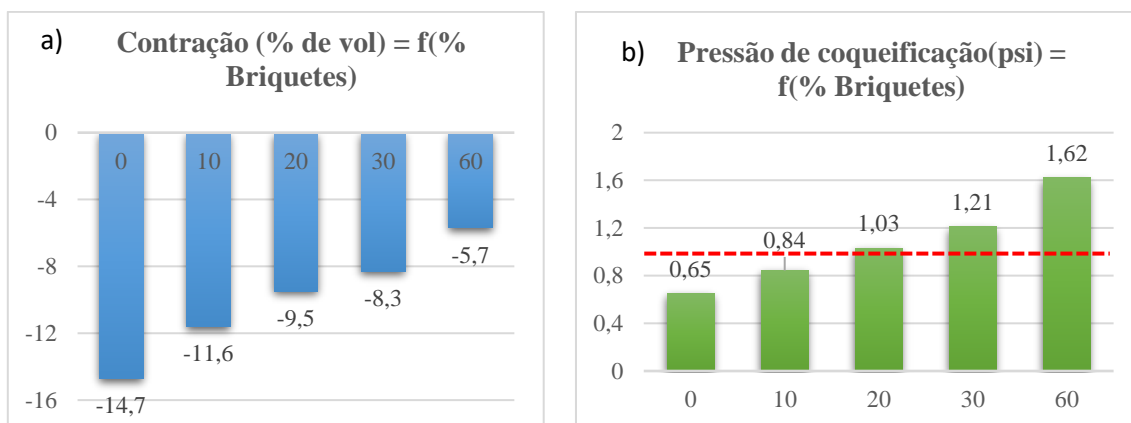


Figura 5.4: Resultados de a) contração e b) pressão de coqueificação para misturas com briquetes.

Assim, o melhor cenário para a viabilidade da adição parcial de briquetes na mistura, considerando os resultados acima, seria de 20%. Comparando coques com 20% de adição de briquetes em relação àqueles sem briquetes na mistura, há um aumento sobre a densidade de carga de 10%, no CSR de 2,4%, no DI de 2,1% e na % de coque > 25mm de 4,9%.

5.3 Qualidade do Coque Produzido a Partir do Controle de Umidade

A variação da densidade de carga de carvão (a granel) em relação ao teor de umidade é mostrada na Figura 5.5, na qual alcança um máximo para o carvão com menor teor de umidade (2%),

diminui a um mínimo entre 10 e 12%, e sofre um leve aumento novamente com 14% de umidade.

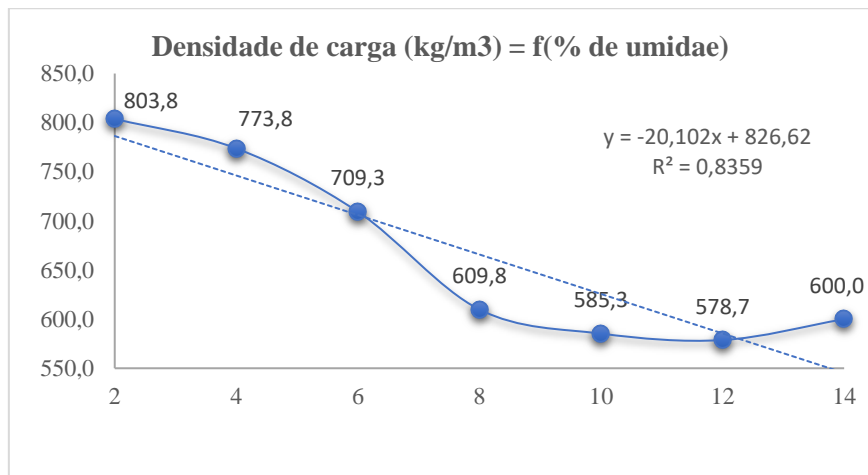


Figura 5.5: Efeito do controle de umidade de carvão sobre a densidade.

O efeito da umidade sobre a densidade de carga segue uma curva em forma de “U” que sofre a ação de dois efeitos aqui denominados de “substituição” e de “compactação”, na qual possui um vale onde a mínima densidade ocorre e que aumenta tanto para elevados quanto para baixos níveis de umidade (Figura 5.6).

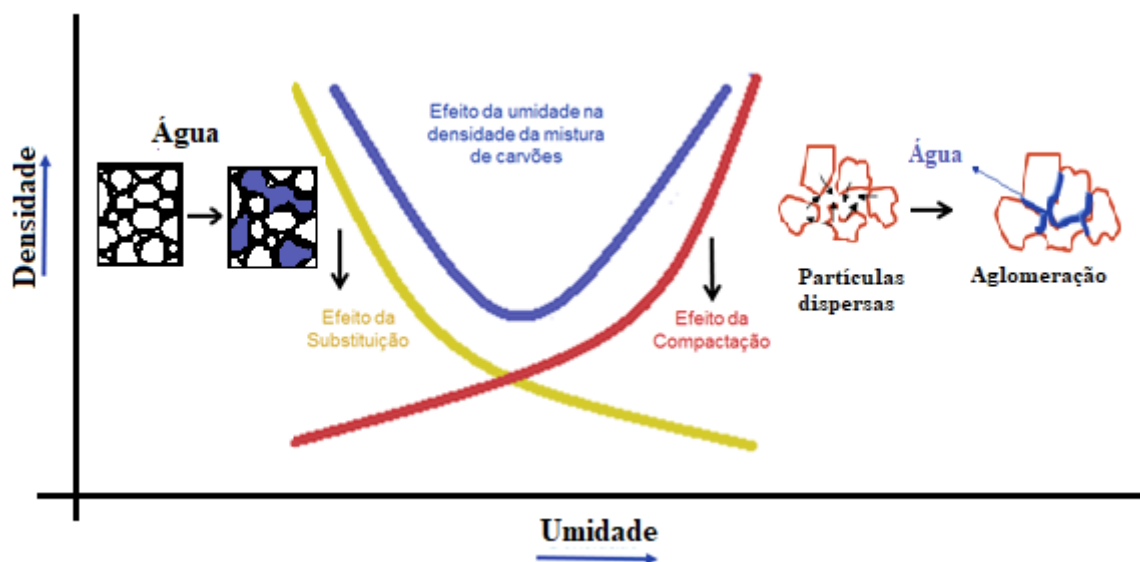


Figura 5.6: Efeito da substituição e compactação sobre a densidade de mistura.

Inicialmente, a densidade diminui devido à “substituição” de partículas de carvão de $1,41\text{g/m}^3$ por água de 1g/cm^3 e às partículas hidrofóbicas de carvão que causam repulsão entre si, aumentando o espaço vazio. Por outro lado, com o alto teor de umidade, a água se comporta como ligante, fazendo com que as partículas se adiram entre si formando pseudo-partículas.

Assim, o efeito de “compactação” ou aglomeração diminui a fração de espaços livres, explicando o leve aumento de densidade na segunda parte do gráfico das Figuras 5.5 e 5.6.

A medida que a umidade presente na mistura diminui, melhoras sobre os parâmetros de CSR, DI e % de coque > 25 mm foram encontrados como resultado do aumento de densidade, onde todos os resultados de resistência do coque exibem um perfil de gráfico semelhante ao da densidade, exceto para um desvio no resultado de 10% de umidade para a % de coque > 25mm, o que fez com que a correlação entre as variáveis diminuísse (Figura 5.7 - a - b e c).

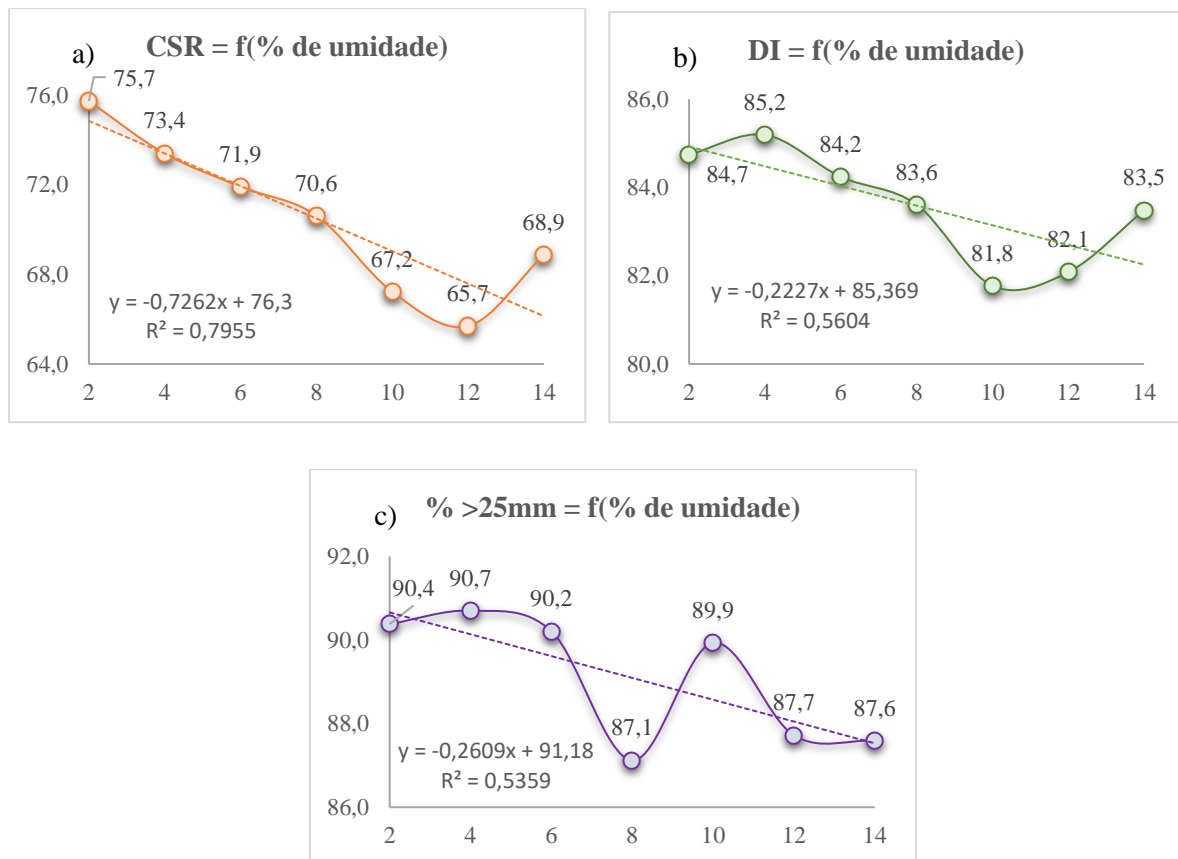


Figura 5.7: Efeito do CMC sobre o a) CSR, b) DI e c) % de coque > 25mm.

Assim como na briquetagem, o aumento de densidade tem impacto nos parâmetros da qualidade do coque como efeito da aproximação das partículas de carvão que garantem o contato efetivo durante a fase plástica, produzindo um coque resistente.

De modo suplementar, a qualidade inferior do coque para elevados teores de umidade poderia ser atribuída à maior presença de poros formados a partir da evaporação da água durante a fase de resolidificação do carvão, como pode ser visualizado nas imagens feitas através do MEV (Figura 5.8).

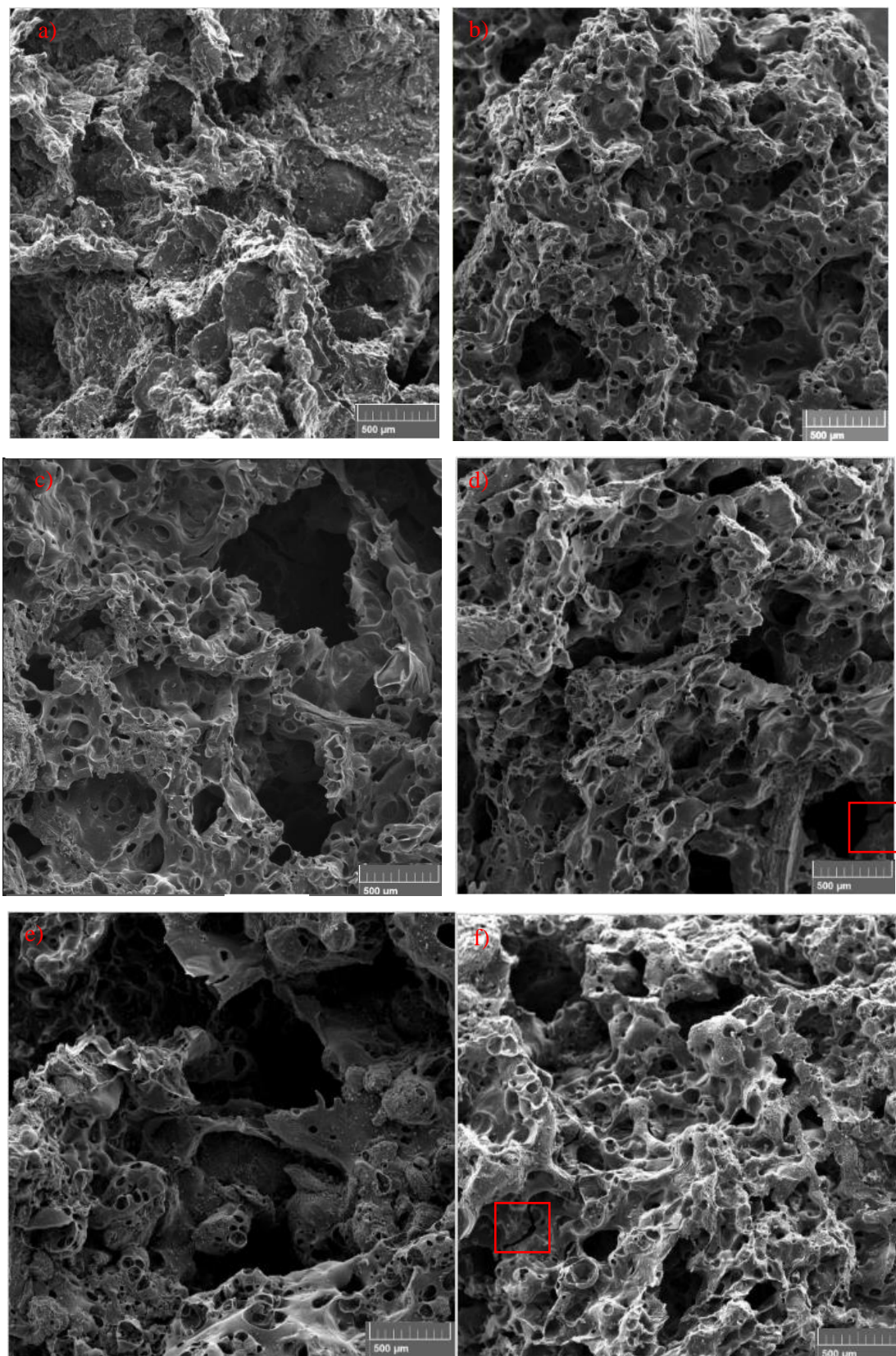


Figura 5.8: Micrografias de superfícies com aumento de 100x para o coque produzido a partir de a) 2%, b) 4%, c) 8%, d) 10%, e) 12% e f) 14% de umidade na mistura de carvão.

Quanto maior a porosidade, maior é superfície específica disponível para reação com CO_2 , levando a maior reatividade e enfraquecimento do coque, como encontrado nos parâmetros avaliados nas Figuras 5.7 - a - b e c. Adicionalmente, podem ser vistos nas Figuras 5.8 - d e f, pontos de fissuras responsáveis pela menor resistência apresentada pelos coques com maiores teores de umidade.

Assim, o melhor cenário para o controle de umidade, seria trabalhar com misturas de carvões contendo 4% de umidade, uma vez que a mistura com 2% de umidade apresenta uma densidade de carga muito elevada, o que poderia comprometer a integridade dos fornos de coque.

Portanto, se o processo for capaz de reduzir a umidade na mistura de carvão de 8% (média típica da Coqueria da Gerdau) para 4%, tem-se como resultado o aumento sobre a densidade de 27%, no CSR de 2,8%, no DI de 1,6% e no coque > 25mm de 3,6%.

5.3.1 Análise do tempo de coqueificação

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram o tempo que as misturas de carvões levam para atingir a temperatura de 1000°C (tempo líquido). O gráfico 5.9 exibe um deslocamento para a esquerda em direção ao menor teor de umidade na mistura, o que significa que para essas as frentes de coqueificação se encontram mais rapidamente.

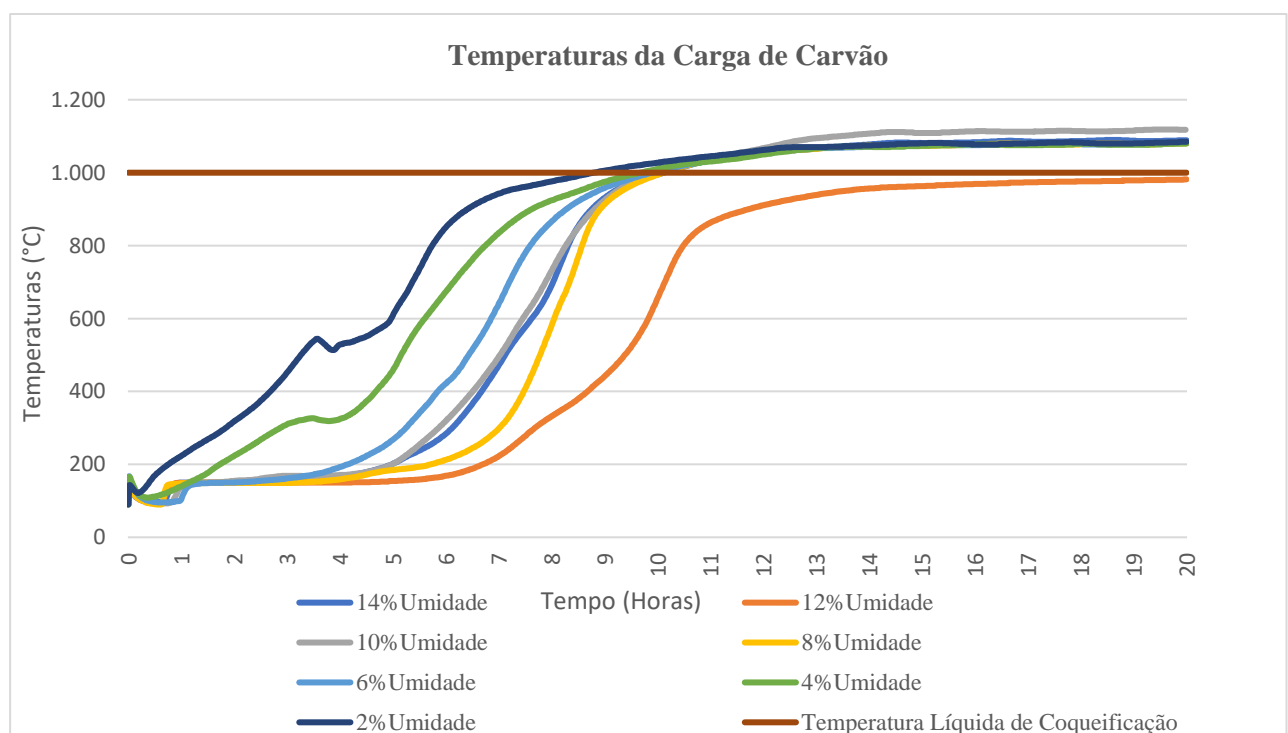


Figura 5.9: Curvas do tempo de coqueificação.

A partir do gráfico 5.10, infere-se que com controle de umidade da mistura de carvão em 4% é possível reduzir em 27 minutos ou 4,5% o tempo líquido em relação a mistura com 8% de umidade.

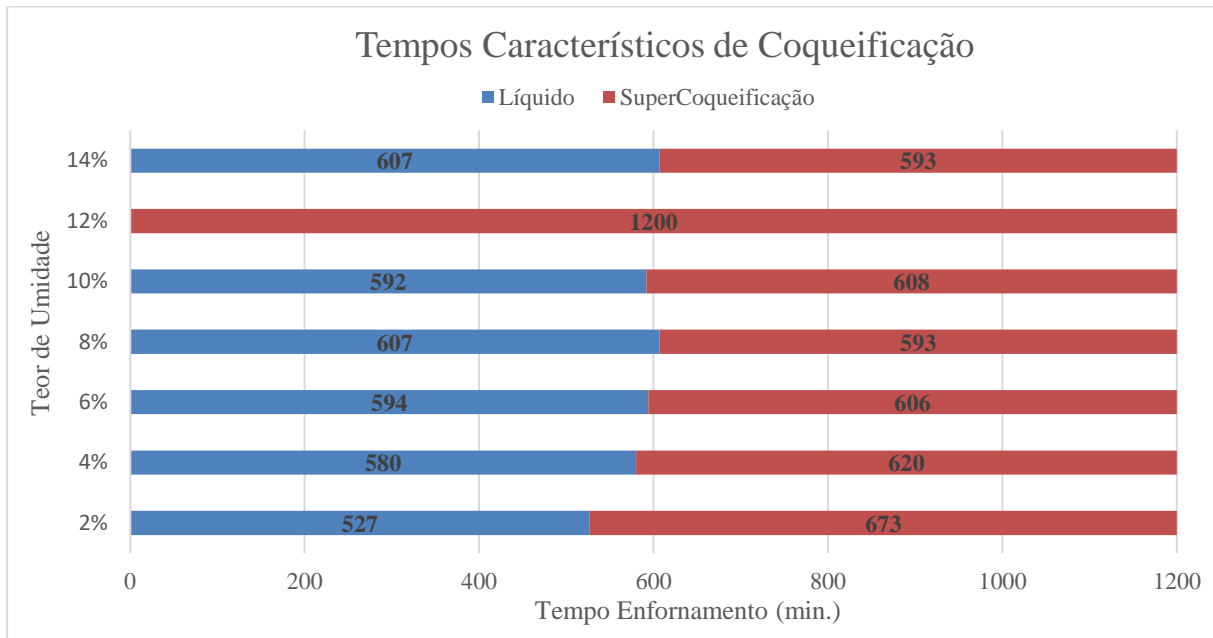


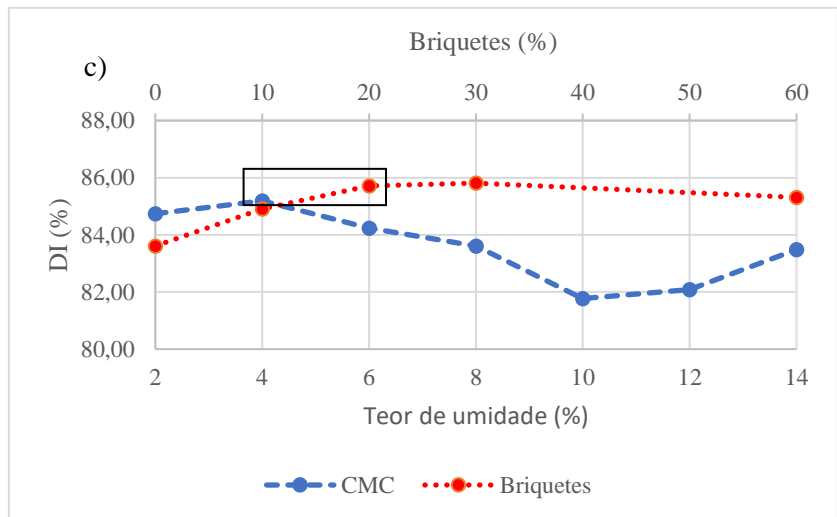
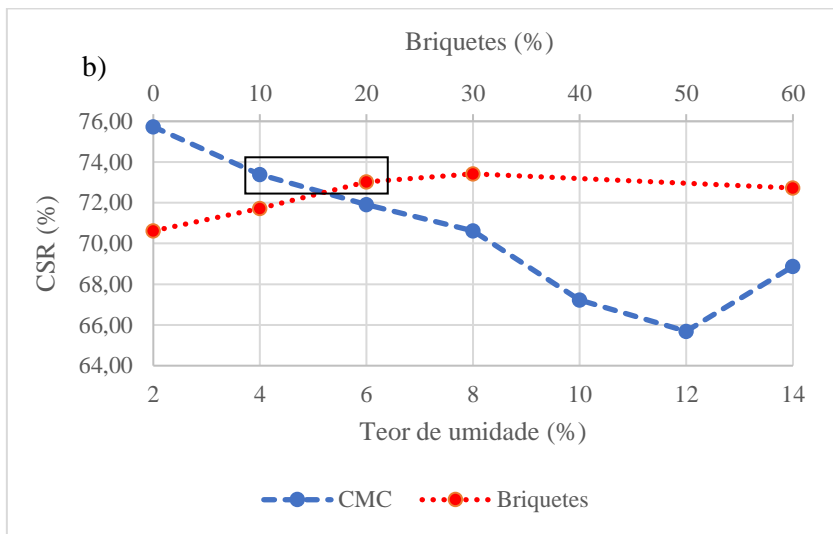
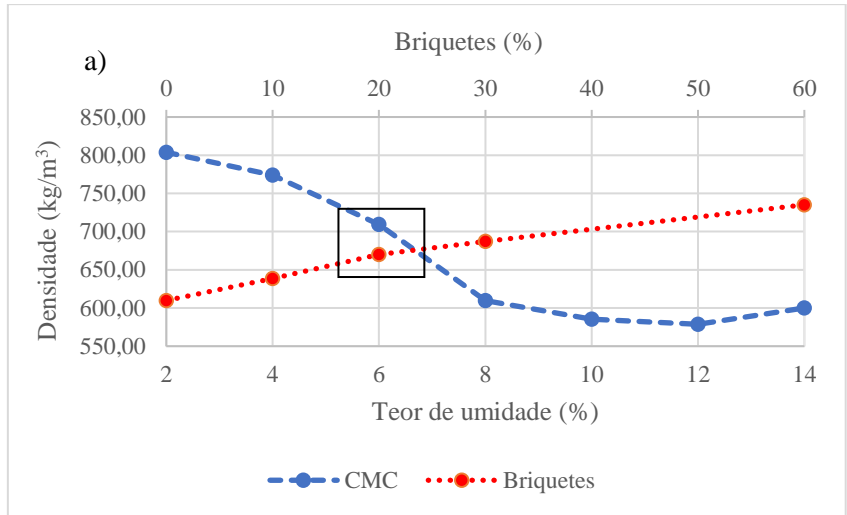
Figura 5.10: Tempos característicos de coqueificação.

Por alguma anomalia do sistema durante o processo, a carga com 12% de umidade não teve o seu tempo de coqueificação aferido.

5.4 Comparação de Efeitos

Como estabelecido no item 5.2, a quantidade ideal de briquetes foi de 20%. Neste tópico é mostrado a comparação de resultados para briquetagem e para o CMC (Figuras 5.11 - a - b - c e d), visando estabelecer qual teor de umidade produziria o mesmo efeito, ou aproximadamente, que a adição de 20% de briquetes na mistura de carvão.

Analisando a Figura 5.11 - a, coque produzido a partir de mistura com 6% de umidade tem o valor de densidade mais próximo daquele produzido a partir da adição de 20% de briquetes. Para todos os outros gráficos, Figuras 5.11 - b - c - d, coque produzido a partir de mistura com 4% de umidade apresenta valores próximos ao produzido com 20% de briquetes para o CSR, DI e % de coque > 25mm.



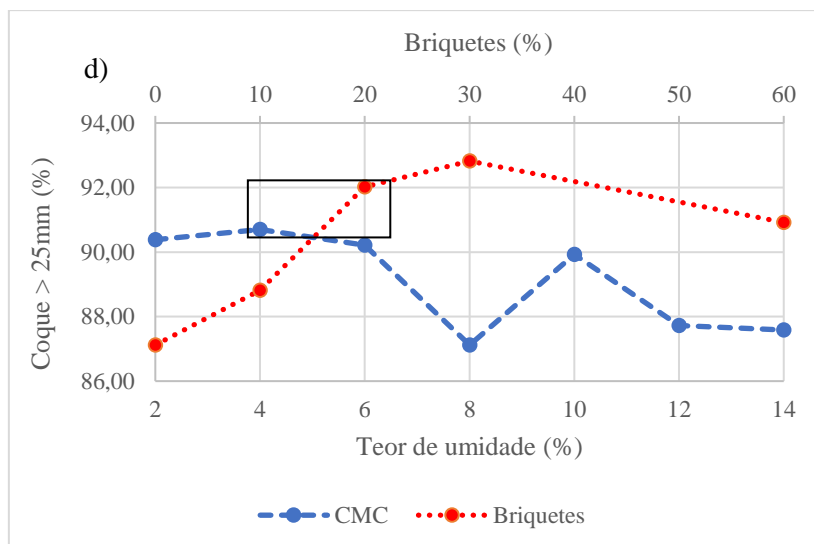


Figura 5.11: Comparação de resultados de a) densidade, b) CSR, c), DI e d) % de coque > 25mm para briquetagem e CMC.

Quando avaliado o efeito da adição parcial de briquete e do CMC no *coke rate*, como mostrado na Tabela 5.2, e segundo FLINT (1962), observa-se que a viabilidade técnica da introdução da tecnologia de briquetagem na produção do coque reflete de maneira mais positiva no *coke rate*, isto é, haveria uma redução de 15,30kg/t de coque por tonelada de gusa produzido, enquanto que para o CMC, esse efeito seria de 13,44kg/t. Assim, haveria uma redução de 14% do consumo anual de coque pelas indústrias siderúrgicas aplicando-se briquetagem em relação ao CMC.

Tabela 5.2: Efeito da briquetagem e CMC no *coke rate*.

Parâmetro	Mistura base (%)	20% de briquetes (%)	4% de umidade (%)	Delta briquete	Delta CMC	Impacto no Coke rate briquete (kg/t)	Impacto no Coke rate CMC (kg/t)
CSR	70,62	73,02	73,39	2,40	2,77	4,8	5,54
DI	83,61	85,71	85,19	2,10	1,58	10,5	7,9
TOTAL						15,3	13,44

Eventualmente, a Tabela 5.3 foi construída para comparar os efeitos de cada tecnologia sobre a qualidade do coque encontrados neste trabalho, que justifique a adoção de uma delas no processo, levando também em consideração, as suas características do ponto de vista ambiental, de acordo com a Tabela 3.13.

Tabela 5.3: Comparação entre as características das tecnologias de briquetagem e de CMC.

	BRIQUETAGEM		CONTROLE DE UMIDADE	
Efeito na mistura de carvão e na qualidade do coque	Densidade	+10%	Densidade	+27%
	CSR	+2,4%	CSR	+2,8%
	DI	+2,1%	DI	+1,6%
	% de Coque > 25mm	+4,9%	% de Coque > 25mm	+3,6%
	<i>Coke rate</i>	-15,3kg/t	<i>Coke rate</i>	-13,4kg/t
			Tempo de coqueificação	- 4,5%

Embora a briquetagem apresente alguns parâmetros de qualidade do coque – DI, % de coque > 25mm – e efeito no *coke rate* um pouco superior que o controle de umidade, porém não muito enfático, as melhorias alcançadas pelo controle de umidade, principalmente considerando o aumento sobre a densidade e a diminuição no tempo de coqueificação que levariam ao aumento de produtividade e à redução do consumo de calor nos fornos de coque, bem como o efeito ambiental na redução de emissão de CO₂, justificam, portanto, a sua aplicação ao invés da briquetagem.

6 CONCLUSÃO

Tecnologias para aumento de densidade como briquetagem e CMC tem provado seus impactos sobre a qualidade do coque. Esse efeito combinado implica na redução do *coke rate* devido à melhora nas propriedades de resistência, que poderia, por outro lado, ajudar no empobrecimento da mistura, conseqüentemente, tornando-a mais barata.

Em relação ao processo de briquetagem, foi encontrado que a quantidade ideal de briquetes na mistura é de 20% e que esta promoveu um aumento na densidade de 10%, no CSR de 2,4%, no DI de 2,1%, na % de coque > 25mm de 4,9%. A redução no *coke rate* utilizando esta tecnologia seria de 15,3kg/t.

Para a tecnologia de CMC, coque com 4% de umidade produziu o seguinte efeito de aumento: 27% sobre a densidade, 2,8% sobre o CSR, 1,6% sobre o DI e 3,6% sobre a % de coque > 25mm em relação ao coque produzido à partir da mistura com 8% de umidade. Além disso, o controle de umidade da mistura em 4% permite reduzir o tempo de coqueificação em 4,5% e o *coke rate* em 13,4kg/t.

A comparação de resultados de ambas tecnologias revelou que a adição de 20% briquetes na mistura de carvões produz aproximadamente o mesmo efeito que o coque produzido com 4% de umidade na mistura.

Uma das grandes vantagens do CMC é que a redução da umidade da carga de carvão enforada permite reduzir o tempo gasto durante a coqueificação para a sua evaporação, como encontrado neste trabalho, o que reduziria o consumo de calor nos fornos de coque e a quantidade de gás de efeito estufa lançado ao ambiente, como citam os autores da revisão. Adicionalmente, a produtividade poderia ser expandida devido ao aumento na densidade e ao menor tempo de coqueificação.

Assim, do ponto de vista técnico e ambiental, a aplicação do CMC em Coqueria teria mais benefícios do que a tecnologia de briquetagem, ressaltando, que para a escolha de aplicação em escala industrial é necessário ainda um estudo do custo (CAPEX e OPEX).

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Empobrecer a mistura utilizando cada tecnologia para se determinar o aumento da relação de carvões SSCC permitido que atenda os critérios de qualidade.

Avaliar os mecanismos da qualidade microestrutural que justifiquem a resistência do coque apresentado ao se aplicar cada tecnologia.

Avaliar a quantidade de poeira e do depósito de carbono nos fornos de coque devido à redução excessiva de umidade nas misturas de carvões.

Avaliar o consumo de calor dos fornos para a produção de coque com controle de umidade.

Avaliar a qualidade do coque produzido a partir da aplicação simultânea de ambas as técnicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUN, N. E.; HICYILMAZ, C.; BAGCI, A. S. Combustion Characteristics of Coal Briquettes.1. Thermal Features. **Fuel Processing Technology**, v. 17, p. 1266-1276. 2003.

ALVES, F. I. Cunha. **Produção de coque metalúrgico a partir de carvão densificado por vibrocompactação em forno de soleira aquecida**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

ANDRIOPOULOS, N.; LOO, C. E., DUKINO, R. and McGUIRE S. J. Micro-properties of Australian coking coals. **ISIJ international**, v. 43, n. 10, p. 1528-1537, 2003.

APP - Asia Pacific Partnership for Clean Development and Climate **The State-of-the-Art Clean Technologies (SOACT) for Steelmaking Handbook**. 2010. Disponível em: <<http://asiapacificpartnership.org/pdf/Projects/Steel/SOACT-Handbook-2nd-Edition.pdf>>. Acesso em 16 de julho de 2016.

ASSIS, C. F. C. de. **Caracterização de Carvão Vegetal para a sua Injeção em Altos-fornos a Carvão Vegetal de Pequeno Porte**. 2008. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) -Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

ASTM D2014 – 97(2010) - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Expansion or Contraction of Coal by the Sole-Heated Oven**. 2010.

ASTM D2492 - 02 - American Society for Testing and Materials. **Standard Test for Forms of Sulfur in Coal**. 2012.

ASTM D2639/D2639M - 13 - American Society for Testing and Materials. **Standard Test for Plastic Properties of Coal by the Constant - Torque Gieseler Plastometer**. 2013.

ASTM D2798 - 11a. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal**. 2011.

ASTM D2799 - 13. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Microscopical Determination of the Maceral Composition of Coal and Coke.** 2013.

ASTM D3173 - 11. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal .** USA. 2011.

ASTM D3174 - 12. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.** 2012.

ASTM D3175 - 11. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.** 2011.

ASTM D4326 - 13. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence.** 2013.

ASTM D4749 - 87(2012). American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size.** 2013.

ASTM D5341-05. **Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength after Reaction (CSR).** (Reaprovada). p.1-4, 2004b.

BAPTÍSTA, A. L. B. **Desenvolvimento de um briquete auto-fundente, multiconstituído de rejeitos, resíduos e descartes recicláveis gerados na planta integrada de produção de aço, aplicado como componente da carga de fornos de redução de ferro.** 2016. 195 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) Centro Universitário de Volta Redonda, Fundação Oswaldo Aranha, 2016.

BHATTACHARYYA, A.; SCHENK, J.; JAGER, M.; STOCKER, H., THALER, C. **Experimental Simulation of the Interaction of Slag and Hot Metal with Coke at the Bosh Region of Blast Furnace.** In: 7th European Coke and Ironmaking Congress – ECIC 2016, Linz.

BOJORGE, N. Fluidização. Disponível em: < http://www.eq.ufrj.br/docentes/ninoska/docs_PDF/Fluidizacao_09.pdf>. Acesso em 14 de maio de 2018.

BORBA, Roberto Ferrari. Carvão Mineral. **Balanco mineral brasileiro**, 2001.

BORREGO, A. G. **El rango del carbón y la reflectancia de la vitrinita**. Universidad Autónoma de Coahuila, Nueva Rosita Febrero, 2012.

BOROWSKI, G.; HYCNAR, J. J. Utilization of Fine Coal Waste as a Fuel Briquettes. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 33, p. 194-204, 2013.

CARVALHO, E. A. D.; BRINCK, V. **Aglomeração. Parte I: Briquetagem**, p. 683-703. CETEM, Rio de Janeiro, 2010.

CASAGRANDE, C. **Avaliação dos Parâmetros de CRI e CSR do Coque Produzido em Forno Industrial, Forno de Soleira Aquecida e BOX TEST**. Dissertação (Mestrado) — REDEMAT, Ouro Preto, 2010.

CECMS - CEC Mining System. **MIR Steel Belt Drying (SBD) Technology**. Disponível em: < <http://cecminingsystems.com/technologies/drying/mir-steel-belt-dryer/>>. Acesso em 4 de maio de 2018.

CHATTERJEE, A. and RAO, P.V.T. Monograph on coal and coke at Tata Steel, *Illustrated Edition*, Jamshedpur, Índia: Tata Steel, 1992 *apud* DAS, S. K.; NANDY, A. S.; PAUL, A.; SAHOO, B. K.; CHAKRABORTY, B & DAS, A. Coal blend moisture—a boon or bane in cokemaking?. **Coke and Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 126-136, 2013.

CHAVES, A.P.; **Britagem e Moagem de carvão**. Curso da ABM; São Paulo, 2002.

CLARKE, D.; MARSH, H. Factors influencing properties of coal Briquettes. **Fuel**, v. 68, p. 1031 – 1038, 1989a.

CLARKE, D. E. e MARSH, H. Influence of coal/binder interactions on mechanical strength of briquettes. **Fuel**, v. 68, p. 1023-1030, 1989b.

COAL FIRE RESEARCH – A SINO – German Initiative – Understanding selfignition of coal, Work Package 2000; Preconditions & Spontaneous Combustion, 2000 *apud* OLIVEIRA, E. M. **Avaliação da influência do tempo de estocagem em pilhas na qualidade de carvões metalúrgicos**. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008. 113p.

COLLABORATIVE MEETING. **Technologies Customized List & Technologies One by One Sheets**. Ver. 2, Japão, 2014. 42p.

CUI, P.; QU, K. L.; LING, Q.; CHENG, L. Y.; & CAO, Y. P. Effects of coal moisture control and coal briquette technology on structure and reactivity of cokes. **Coke and Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 162-169, 2015.

DAS, S. K.; NANDY, A. S.; PAUL, A.; SAHOO, B. K.; CHAKRABORTY, B & DAS, A. Coal blend moisture—a boon or bane in cokemaking?. **Coke and Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 126-136, 2013.

DEHONT, F. **Coal Briquetting Technology**. SAHUT-CONREUR S.A. Raismes, 10p. 2006.

DIEZ, M. A.; DOMINGUEZ, A., BARRIOCANAL, C., ALVAREZ, R., BLANCO, C. G., & CANGA, C. S Hydrogen donor and acceptor abilities of pitches from coal and petroleum evaluated by gas chromatography¹. **Journal of Chromatography A**, v. 830, n. 1, p. 155-164, 1999.

DIEZ, 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**, v. 50, n. 1, p. 389-412, 2002.

DNPM. (2015). **Sumário Mineral 2015**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em 16 de julho de 2016.

DOLLIMORE, D.; DOLLIMORE, J.; NOWELL, D. V. The pore structure of coal briquettes prepared at various compacting pressures. **British Journal Applied Physics**, v. 14, p. 365-367. 1963.

ELDER, G.; BEDARD, R.; BLAKE, K.; CHENG, A. HODSON, J.; IRONS, G. READYHOUGH, P. **Principles, Raw Materials and Design**. 4th McMaster Cokemaking Course. Hamilton, 2005, vol. 1.

ELLIOTT, M. A. **Chemistry of coal utilization**. Second supplementary volume. 1981.

ERRERA, M. R., MILANEZ, L. F. **Thermodynamic analysis of a coke dry quenching unit**. Energy Conversion & Management (2000), 41, pp. 109-127.

ESPOSITO, A.; KRULL, J.; KERN, W.; MOLINARI, A.; SILVA JUNIOR, H. R. "**State-of-the-art**" coking technologies. **Challenging emissions at the service of the environment: a practical Brazilian example**. Technical contribution to the 44th Ironmaking and Raw Materials Seminar, 15rd Brazilian Symposium on Iron Ore and 2nd Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore, September 15th to 18th, 2014, Belo Horizonte, MG, Brazil.

ESPOSITO, A.; FABRI, A.; LAMBARDI, F.; CALCAGNO, R. **Coke Dry Quenching: a solution for environmental control and energy saving**. In: 7th European Coke and Ironmaking Congress – ECIC 2016, Linz.

FLINT, R. **Effect of Burden Materials and Practices on Blast Furnace Coke Rate**. Blast Furnace and Steel Plant, January 1962.

FUKADA, Kiyoshi. Development of New Cokemaking Process, SCOPE21. **Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation.[SI](Japão)**, 2003.

FURUSAWA, A.; Nakagawa, T.; Maeno, Y.; & Komaki, I. Influence of coal moisture control on carbon deposition in the coke oven chamber. **ISIJ international**, v. 38, n. 12, p. 1320-1325, 1998.

GERDAU. **Utilização do Alcatrão na Mistura de Carvões**. 2017.

GERDAU. **Tecnologias Coqueria**. 2018.

GROßPIETSCH, K. H.; LUNGEN, H. B.; DAUWELS, G.; FERSTL, A.; KARJALAHTI, T.; NEGRO, P.; VAN DER VELDEN, B., WILLMERS, R., 2000. **Coke quality requirements by European blast furnace operators on the turn of the millennium**. Proc. 4th European Coke and Ironmaking Cong., ATS-RM, Paris, vol. 1, pp. 2–11 *apud* DIEZ, 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**, v. 50, n. 1, p. 389-412, 2002.

HAGA, T., KATOH, K., & IBARAKI, T. Technical Developments for Saving Natural Resources and Increasing Material Recycling. **Nippon Steel Technical Report**, n°101, 2012. p. 196-202.

HUHN, F. **Improvement of the environmental performance of coke quenching**. Aistech2013, Pittsburgh - PA, EUA, 2013.

IABR. **Relatório de sustentabilidade**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>> .Acesso em 16 de julho de 2016.

ICS - INSTITUTO CLIMA E SOCIEDADE. **Desafios para o Brasil**. Disponível em: <<http://climaesociedade.org/desafios/#desafios-para-o-brasil>>. Acesso em 16 de julho de 2016.

ISLER, D. Coal Blend Preparation Techniques. **ArcelorMittal University**. 2012.

ISLER, D. **Coal to Coke Transformation**. In: 2nd International VDEh-Seminar on Cokemaking, 2016, Cologne.

ITOH, S., SANADA, T., TANAKA, S., NAKAGAWA, K., YAMAMURA, Y., NAKANO, K., NAKAGAWA, Y.: CAMP-ISIJ. 7, 115 (1994) *apud* KATO, K.; NAKASHIMA, Y.; YAMAMURA, Y. Development of Dry-cleaned and Agglomerated Precompaction System (DAPS) for Metallurgical Cokemaking. **SHINNITTETSU GIHO**, v. 384, p. 38, 2006.

JUNCA, E. OLIVEIRA, J. R.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Briquetagem da granalha de aço recuperada do resíduo de rochas ornamentais. **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, 64(2), 175-179, abr. jun. | 2011.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; QIAN, E. W., SUTRISNA, I. P.; KABE, Y. **Coal and Coal-related Compounds: Structures, Reactivity and Catalytic Reactions**. Tokyo: Elsevier, 2004. Vol. 150.

KARR, C. Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol. I; **Academic Press**: New York, 1978.

KATO, K.; NAKASHIMA, Y.; YAMAMURA, Y. Development of Dry-cleaned and Agglomerated Precompaction System (DAPS) for Metallurgical Cokemaking. **SHINNITTETSU GIHO**, v. 384, p. 38, 2006.

KERKKONEN, O. Oil Addition to the Coal Blend at the Ruukki Coking Plant. Ruukki Production, Rautaruukki Oyj, Finland *apud* SABADINI, M. B.; FERNANDES, D. C.; REIS, H. M. B. **Adição de Óleo na Mistura de Carvões para Fabricação de Coque na Usiminas Ipatinga**. Contribuição Técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas. ABM, Belo Horizonte, 2013.

KOMAREK. **Briquetting Solutions**. Disponível em: < <http://www.komarek.com/briquette-solutions.html>>. Acesso em 07 de maio de 2018.

KUBOTA, Y.; NOMURA, S.; ARIMA, T.; KATO, K. Effects of coal inertinite size on coke strength. **ISIJ international**, v. 48, n. 5, p. 563-571, 2008.

KUBOTA, Y., NOMURA, S., ARIMA, T., & KATO, K. (2011). Quantitative evaluation of relationship between coke strength and pore structure. **ISIJ international**, 51(11), 1800-1808.

LEEDER, W. R.; PRICE, J. T.; GRANSDEN, J. Operation of pilot scale ovens to produce coke with industrial properties. In: **59 th Ironmaking Conference**. 2000. p. 55-65.

LEEDER, R.; HOWEY, C.; TODOSCHUK, T.; GRANSDEN, J.; GIROUX, L.; & Ng, K. W. **Coal Stockpile Moisture and Cokemaking**. AISTech 2014, Indianápolis, EUA.

LIMA, B. S. C. **Briquetagem de Carvões para Produção de Coque Metalúrgico**. 2016. 81f. Trabalho de conclusão de curso (Monografia em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

LISZIO, P. **Coke Quenching**. Seminar Coke Making. Steel Academy. Dusseldorf, Germany, 2016.

LUZ, A. B. D.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 2010. 963p.

MACHADO, M. L., SOBRINHO, V., & ARRIVABENE, L. F. **Siderurgia para não Siderurgistas**. Companhia Siderúrgica Tubarão, Vitória-ES, Brasil, 2003.

MASAKAZU, Y.; MITSUGU, S.; TOSHIAKI, O.; MATAICHI, U.; HIDEKI, Y. Present status of production procedure for briquette blend coke, **Nippon Steel Tech. Rep.** 10 (1977) 27–35.

MENG, F., GUPTA, S., FRENCH, D., KOSHY, P., SORRELL, C., & SHEN, Y. (2017). Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties. **Powder Technology**, 320, 249-256.

MIYAZU, T., 1974. **The evaluation and design of blends using many kinds of coals for cokemaking**. Int. Iron Steel Cong., Dusseldorf, Pap. 1.2.2.1. *apud* DIEZ, 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**, v. 50, n. 1, p. 389-412, 2002.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Política Nacional sobre mudança do clima.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-sobre-mudan%C3%A7a-do-clima>>. Acesso em 16 de julho de 2016.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Matriz Energética Nacional 2030.** 2007. 254p. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138787/1732860/Matriz+Energ%C3%A9tica+Nacional+2030/39d39feb-1307-4f4f-658039b86b94bbd;jsessionid=663523DDBACC54787760CDC404F8C998.srv155>>. Acesso em 17 de julho de 2016.

MONTIANO, M. G.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Effect of briquette composition and size on the quality of the resulting coke. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 155-162, 2016.

NAGAIHIRO, K.; OKAZAKI, T.; NISHINO, M. Activities and technologies for environmental protection at Nippon Steel: a perspective. **Ironmaking & steelmaking**, v. 32, n. 3, p. 227-234, 2005.

NASCIMENTO, L. M. **Simulação física a frio da densificação da mistura de carvões em Coqueria via vibração mecânica.** 2016. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

NISCHIGUCHI, H.; YAMASHITA, K.; SAKAWA, K.; IIDA, M. . **Properties of the Block for Coke Oven Door Over 12 years Commercial Application.** Shinagawa Technical Report, n° 58, 2015.

NOMURA, S.; ARIMA, T. Influence of binder (coal tar and pitch) addition on coal caking property and coke strength. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 369-375, 2017.

NOMURA, S.; KATO, K.; ARIMA, T.; YAMAGUCHI, K. Coal Blending Theory for Dry Coal Charging Processes. **SHINNITTETSU GIHO**, v. 384, p. 43, 2006.

NSENGI - NIPPON STEEL & SUMIKIN ENGINEERING CO., LTD. **Coal Moisture Control (CMC) System.** Disponível em: <<https://www.eng.nssmc.com/english/whatwedo/>>

steelplants/ironmaking/coal_moisture_control/>. Acesso 19 de setembro de 2017.

NSENGI - NIPPON STEEL & SUMIKIN ENGINEERING CO., LTD. **Fluidized Bed Type CMC Utilizing Coke Oven Exhaust Gas**. 2011. Disponível em: <<https://www.eng.nssmc.com/english/whatwedo/upload/docs/CMC%20presentation.pdf>>. Acesso em 19 de setembro de 2017.

OKANISHI, K.; ITOH, S.: **CAMP-ISIJ**. 7, 986, 1994 *apud* TAKAMATSU, N.; KURIHARA, K., HATANAKA, A.; SAITOH, G.; & KAKU,. Development of iron-making technology. **Nippon Steel Technical Report**, v. 101, p. 79-88, 2012.

OKAZAKI, T.; ONO, T. Program for Sustainable Development in Nippon Steel. **Nippon Steel Technical Report**, nº101, 2012. p. 189-195.

OLIVEIRA, E. M. **Avaliação da influência do tempo de estocagem em pilhas na qualidade de carvões metalúrgicos**. 2008. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

OLIVEIRA, R. S. Produção de coque metalúrgico através da utilização parcial de briquetes de carvão mineral. 2017. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

ONUBR - NAÇÕES UNIDAS DO BRASIL. **Acordo global sobre mudança do clima é adotado em Paris**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acordo-global-sobre-mudanca-do-clima-e-adotado-em-paris/>>. Acesso em 16 de julho de 2016.

OSMAN, H.; JANGAM, S. V.; LEASE, J. D. & MUJUMDAR, A. S. (2011). Drying of low-rank coal (LRC)—a review of recent patents and innovations. **Drying Technology**, 29(15), 1763-1783.

OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F.; SAMPAIO, C. H. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico**. NT Carvão e Coque. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos CGEE. ABM, Brasília. 2008, 24p.

PEREIRA, F. A.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; LÚCIA, R. M. D.; JÚNIOR, W. P.; BIANCHE, J. J. Propriedades físico-químicas de briquetes aglutinados com adesivo de silicato de sódio. **Floresta e Ambiente**, v. 16, n. 1, p. 23-29, 2009.

PLATTS. Preços de commodities. 2018.

RAHMAN, A. N. E.; MASOOD, M. A.; PRASAD, C. S. N.; VENKATESHAM, M. Influence of Size and Shape on the Strength of Briquettes. **Fuel Processing Technology**, v.23, p. 185-195. 1989.

RANTITSCH, G.; BHATTACHARYYA, A.; SCHENK, J. & LUNSDORF, N. K. Assessing the quality of metallurgical coke by Raman spectroscopy. **International Journal of Coal Geology**, v. 130, p. 1-7, 2014.

REQUENA, A. **Ensayos para la caracterización del carbón**. USB - Universidad Simón Bolívar, 2012. Disponível em: <<http://es.slideshare.net/alejandrerequena/ensayos-parala-caracterizacin-del-carbn>>, Acesso em: 23/04/2014.

RUBIO, B.; IZQUIERDO, M. T.; SEGURA, E. Effect of binder addition on the mechanical and physicochemical properties of low rank coal char briquettes. **Carbon**, v. 37, p. 1833-1841. 1999.

SABADINI, M. B.; FERNANDES, D. C.; REIS, H. M. B. **Adição de Óleo na Mistura de Carvões para Fabricação de Coque na Usiminas Ipatinga**. Contribuição Técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas. ABM, Belo Horizonte, 2013.

SÁNCHEZ, J. C.D.; FERNANDES, I.D.; MERGEL, N.M.D. **Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização**. In: Capítulo 9. Amostragem e Caracterização Físico-Química. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, 2002. p.175-210.

SCHINZEL, W. **The briquetting of coal**. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. 1981.

SKOCZYLAS, N.; DUTKA, B.; SOBCZYK, J. Mechanical and gaseous properties of coal briquettes in terms of outburst risk. **Fuel**, v. 134, p. 45-52, 2014.

SILVA, G. L. R. **Caracterização química, física e metalúrgica das frações granulométricas da mistura de carvão da Gerdau Açominas**. 2008, 74p. Dissertação (Monografia) — Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008a.

SILVA, G. L. R.; DESTRO, E.; MARINHO, G. M.; ASSIS, P. S. **Problema na Otimização de Mistura de Carvão na Produção de Coque Metalúrgico**. In: 1º Seminário de Carvão, Rede Carvão, Gramado. 2011a.

SILVA, G. L. R. **Utilização da moinha de biorredutor e pneu inservível na produção de coque metalúrgico**. 2016. 188f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) -, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2016.

SILVA, J. N. S. **Siderurgia**. 2011, 110p.

SILVA, O. J. **Caracterização Tecnológica de Carvões para Coqueria**. 2008. 74p. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da Redemat. Ouro Preto, 2008b.

STANDISH, N.; YU, A. B.; ZOU, R. P. Optimization of coal grind for maximum bulk density. **Powder technology**, v. 68, n. 2, p. 175-186, 1991.

STISKALA, V. **Coal Quality**. In: In: 2nd International VDEh-Seminar on Cokemaking, 2016, Cologne.

SOUZA, R. D. S. **Caracterização de Coque Metalúrgico Produzido com Adição de Pneu Inservíveis nas Misturas de Carvão Mineral**. 2016. 83p. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da Redemat. Ouro Preto, 2016.

SUN, K.; TSENG, C. T.; WONG, D. S. H.; SHIEH, S. S.; JANG, S. S.; KANG, J. L.; & HSIEH, W. D. Model predictive control for improving waste heat recovery in coke dry quenching processes. **Energy**, v. 80, p. 275-283, 2015.

TAYLOR, J. W. e HENNAH, L. The effect of binder displacements during briquetting on the strength of formed coke. **Fuel**, v. 70, p. 873-876, 1991.

TK - THYSSENKRUPP SE. Eurocoke, 2013- Cracovia, Polonia.

TK - THYSSENKRUPP SE. **Coke ovens batteries**. Disponível em: <<https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/coke-plants/coke-oven-batteries/>>. Acesso em 25 de julho de 2018.

TOWSEY, P. **Comparison of by-product and heat-recovery cokemaking technologies**. Coke and Chemistry (2013), 56, pp.7-15.

TSK. **Fluidized-bed dryer**. Disponível em: < <https://www.tsk-g.co.jp/en/tech/industry/fluidized-bed-dryer.html>>. Acesso em 14 de maio de 2018.

ULHÔA, M. B. **Britabilidade de carvões**. Seminário ABM; Rio de Janeiro, 1988.

ULHÔA, M. B. **Caracterização e classificação de carvão para coque de alto-forno. In: Carvão metalúrgico para a siderurgia**. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração ABM. Volta Redonda, 1991 *apud* SOUZA, R. D. S. **Caracterização de Coque Metalúrgico Produzido com Adição de Pneu Inservíveis nas Misturas de Carvão Mineral**. 2016. 83p. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da Redemat. Ouro Preto, 2016.

ULHÔA, M. B.; **Origem e Formação do Carvão. In: Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, junho. p10-15, 2003a.

ULHÔA, M. B., CARNEIRO R.T.S., SILVA E. G. S., PINHEIRO J. A. - **Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto-Forno**. Curso Interno da USIMINAS, Ipatinga-MG, Março 1999.

VIANA FILHO, O. A. **Estudo para o uso de matérias-primas em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em Altos-fornos de alta produtividade**. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. UFMG. Belo Horizonte, 2007.127p.

WAKURI, S.; OHNO, M., HOSOKAWA, K., NAKAGAWA, K., TAKANOHASHI, Y., OHNISHI, T. & KONNO, Y. New moisture control system of coal for coking. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 25, n. 11, p. 1111-1115, 1985.

WORLD COAL INSTITUTE. **Coal and steel facts 2014 edition**. Coal Facts 2014, Londres, setembro, 2014. p.1-2. Disponível em:< <http://www.worldcoal.org/coal-facts-2014>>. Acesso em: 09 de maio de 2018.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel Statistical Yearbook**, 2016. Disponível em: < <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:37ad1117-fefc-4df3b84f6295478ae460/Steel+Statistical+Yearbook+2015.pdf>>. Acesso em 16 de julho de 2016.

WU, P., CUI, W., HU, J., LIANG, Y., A study on pretreatment process of charging coal to improve the coke quality and enlarge caking coal resources in coking process, **J. Tangshan Teachers College**, 2011, vol. 33, no. 5, pp. 30–33.

ZINGERMAN, Y. **Coke ovens for Stamp Charging. Design and Technology – Giprokoks Experience**. Eurocoke, 2013- Cracovia, Polonia.