



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG



Dissertação de Mestrado

"Estudo da degradação mecânica de pequenas quantidades de coque em testes de tamboreamento"



Autor: Antonio Marlon Barros Silva

Orientador: Dr. Paulo Santos Assis

Co-orientador: Eng. Dr. Guilherme Liziero R. da Silva

Dezembro de 2016



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Antonio Marlon Barros Silva

"Estudo da degradação mecânica de pequenas quantidades de coque em testes de tamboreamento"

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

Área de concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis

Co-orientador: Eng. Dr. Guilherme Liziero R. da Silva

Ouro Preto, dezembro de 2016.

S586e

Silva, Antonio Marlon Barros .

Estudo da degradação mecânica de pequenas quantidades de coque em testes de tamboreamento [manuscrito] / Antonio Marlon Barros Silva. - 2016.

110f.: il.: color; graf; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Liziero R. da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Universidade Federal de Ouro Preto . REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Coque metalurgico. 2. Resistencia de materiais. 3. Teste de tamboreamento. 4. Confiabilidade (Engenharia). I. Santos Assis, Paulo. II. Silva, Guilherme Liziero R. da. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Titulo.

CDU: 62-5

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



"Estudo da Degradação Mecânica de Pequenas Quantidades de Coque em Testes de Tamboreamento"

Autor: Antônio Marlon Barros Silva

Dissertação defendida e aprovada, em 20 de dezembro de 2016, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Paulo Santos Assis (Dr. Ing.) – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Carlos Frederico Campos de Assis (Doutor)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
Campus Timóteo

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

Eng.º Guilherme Lizero Ruggio da Silva (Mestre) - Co-Orientador
GERDAU Açominas

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar, pela proteção e por me guiar todo esse tempo nas jornadas que pareciam ser impossíveis.

Aos meus pais, Antonio e Terezinha, pelo amor, apoio incondicional e pelo exemplo de perseverança e serenidade.

À minha irmã, Jussara, pelo companheirismo, amizade, amor e pelo exemplo de força e determinação.

À Geriane pelo amor, carinho e por me dar força e inspiração para trilhar os mais árduos e vitoriosos caminhos.

Agradeço a toda minha família, pela união e carinho.

Ao meu orientador, Prof. Paulo Santos Assis, pela paciência, sabedoria e orientação acadêmica.

Agradeço ao meu co-orientador, Guilherme Liziero, por todo apoio e pela orientação.

Ao Ninho, por sempre me acolher e proporcionar grandes amizades.

Agradeço a REDEMAT e seus renomados pesquisadores por todo ensinamento.

Aos servidores do IFMG, campus Ouro Branco – MG, pelo apoio e incentivo.

Agradeço a Gerdau, Açominas, e aos seus profissionais que contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivos Gerais	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Formação do Carvão Mineral	4
3.2. Reservas e Mercado do Carvão	5
3.3. A Coqueificação	6
3.4. Coquearias	10
3.4.1. Coqueificação em Bateria de Subproduto	11
3.5. Funções do Coque no Alto-forno	14
3.5.1. Papel Químico	16
3.5.2. Papel Térmico	16
3.5.3. Função Física.....	18
3.5.4. Carburante do Gusa.....	18
3.6. Mistura Coqueificável	19
3.6.1. Características Químicas	19
3.6.2. Caracterização Física.....	23
3.6.3. Caracterização das Propriedades Metalúrgicas (Aglutinantes)	24
3.6.4. Petrografia de Carvões	29
3.7. Parâmetros de Qualidade do Coque.....	31
3.7.1. Composição Química	32
3.7.2. Resistência à Degradação Térmica e Química.....	34
3.7.3. Granulometria.....	36
3.7.4. Resistência Mecânica do Coque.....	37
3.8. Testes de Fragmentação.....	40
3.8.1. <i>ShatterTest</i>	40
3.8.2. Fragmentação Por Tamboreamento	41
3.9. Estabilização Mecânica	46
3.10. Método de Previsão de Resistência do Coque.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1. Caracterização das Misturas de Carvões e do Coque	50
4.2. Estudo da Degradação Mecânica por Tamboreamento	54
4.2.1. Determinação dos Parâmetros de Tamboreamento	54
4.2.2. Avaliação da influência da Granulometria na Degradação por Tamboreamento	59
4.2.3. Misturas de Faixas Granulométricas	60
4.2.4. Previsão do DI industrial	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. Caracterização dos Insumos Testados	64

5.2. Resultado dos Testes de Tamboreamento	65
6. CONCLUSÕES	90
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
8. ANEXO 1 – TAMBOR DE LABORATÓRIO	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Principais reações que ocorrem durante a coqueificação..	8
Figura 3.2 – Trincas nucleadas na interface matriz-material inerte devido à diferença de contração..	9
Figura 3.3 – Perfis de temperatura da carga enfiada em função da posição em diversos momentos da coqueificação.	13
Figura 3.4– Fluxograma de produção de coque.	14
Figura 3.5 - O alto-forno como um reator de contra corrente.	15
Figura 3.6- Perfil de temperatura num alto-forno (exemplo típico).	17
Figure 3.7– Série de perfis padrões para determinação do Free Swelling Index (FSI).	26
Figura 3.8 – Plastômetro Gieseler e curva de fluidez característica de um carvão coqueificável.	27
Figura 3.9– Influência da taxa de aquecimento na plasticidade de um carvão.	28
Figura 3.10– Correlação entre plasticidade (fluidez) e a dilatação de diversos carvões/misturas.	29
Figura 3.11– Influência da reflectância máxima média da vitrinita em três parâmetros de qualidade do coque.	31
Figura 3.12– Variação da resistência mecânica com a temperatura para coques obtidos por diferentes misturas de carvões.	35
Figura 3.13– Influência da temperatura no tamanho do cristalito presente no coque, e a implicação na micro resistência do coque.	36
Figura 3.14– Preenchimento de vazios devido à geração de finos.	38
Figura 3.15 – Distribuição granulométrica longitudinal da resistência (a) e tamanho médio do coque (b).	39
Figura 3.16 – Distribuição granulométrica em função da distância da ventaneira.	39
Figura 3.17– Efeito da velocidade de sopro na degradação (geração de finos) do coque.	40
Figura 3.18– Mecanismos de degradação de uma partícula de coque.	42
Figura 3.19– Mecanismos de fratura volumétrica.	43
Figura 3.20– Correlação entre o índice DI_{15}^{150} e a micro resistência.	45
Figura 3.21– Relação entre a resistência de um coque e a quantidade de pontos com falha de adesão.	46
Figura 3.22– Diagrama MOF para diversos carvões.	48
Figura 4.1 – Fluxograma de amostragem de carvão para análises química,	53
Figura 4.2 – Fluxograma de amostragem de coque para análises química, física e metalúrgica.	54
Figura 5.1 – “Polimento” de duas partículas de coque mediante o tamboreamento a 24 rpm – 4200 revoluções.	66
Figura 5.2 – Mecanismos de fragmentação.	67
Figura 5.3 – Distribuição granulométrica após o tamboreamento utilizando-se diferentes velocidades de rotação.	68
Figura 5.4 – Determinação da Taxa de degradação superficial sob diferentes condições de tamboreamento.	69
Figura 5.5 – Determinação da Taxa de degradação superficial para o tambor industrial.	70
Figura 5.6 – Mudança de inclinação (valor de K) ao longo do tamboreamento.	71
Figura 5.7 – Variação de K com a progressão do tamboreamento (estabilização mecânica).	72
Figura 5.8 – Variação de K com a progressão do tamboreamento (estabilização mecânica).	73
Figura 5.9 – Variação de K com a velocidade de rotação para diferentes massas.	74

Figura 5.10 – Relação esquemática entre o regime de movimentação de um moinho e a granulometria do produto gerado (cominuído).	75
Figura 5.11– Influência da massa testada na taxa de degradação superficial..	75
Figura 5.12 – Influência do tamanho médio de partícula na taxa de degradação superficial. .	76
Figura 5.13 – Influência de partículas grosseiras na taxa de degradação superficial.....	79
Figura 5.14 – Influência da granulometria na degradação volumétrica.	80
Figura 5.15 – Interpolação para cálculo do DI25 para o número de revoluções correspondentes.	81
Figura 5.16 – Percentual acima de 37.5 mm (DI37) em tamboreamento progressivo (industrial e laboratorial), bem como a estimativa para os valores obtidos no tamboreamento industrial.	83
Figura 5.17 – Porcentagem acima de 25,4 mm (DI25) em tamboreamento progressivo (industrial e laboratorial), bem como a estimativa para os valores obtidos no tamboreamento industrial.....	83
Figura 5.18 – Porcentagem acima de 9.5 mm (DI9) em tamboreamento progressivo (industrial e laboratorial), bem como a estimativa para os valores obtidos no tamboreamento industrial.	84
Figura 5.19– Relação entre os parâmetros FI (fine index) e K (constante: taxa de degradação superficial).....	85
Figura 5.20 – Estimativa do DI_{15}^{150} utilizando o DI9 estimado.....	86
Figura 5.21 – Tamboreamento progressivo, tambor Gerdau/JIS.	88
Figura 5.22 – Tamboreamento progressivo, tambor laboratório.....	89
Figura 8.1 – Vista lateral do tambor de laboratório em posição para tamboreamento... ..	97
Figura 8.2- Geometria interna do tambor de laboratório.....	97
Figura 8.3 - Vista superior do tambor de laboratório evidenciando porta articulada para carregamento e descarregamento do tambor.....	98
Figura 8.4 -Vista lateral do tambor de laboratório evidenciando articulação que permite remoção do tambor da carcaça, possibilitando o descarregamento do coque.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química para cada estágio de formação do carvão mineral.....	4
Tabela 3.2 – Composição típica da cinza de carvões de diferentes locais..	21
Tabela 3.3 – Testes de tamboreamento de coque de alto-forno..	41
Tabela 4.1 – Caracterização física e química da mistura de carvões.	50
Tabela 4.2 – Caracterização física e química do coque.	50
Tabela 4.3 – Caracterização Metalúrgica e petrográfica dos carvões.	50
Tabela 4.4 – Caracterização Metalúrgica do Coque	51
Tabela 4.5 – Tamboreamento progressivo – Tambor de laboratório.	59
Tabela 4.6 – Tamboreamento progressivo - Laboratório - Variação da Granulometria.	60
Tabela 4.7 – Tamboreamento com faixa ampla de granulometria.	60
Tabela 4.8 – Tamboreamento Progressivo - Tambor Industrial (1.5 x 1.5 m).....	61
Tabela 4.9 – Tamboreamento progressivo dos lotes A, B, C e D.	62
Tabela 4.10 – Sequência de tamboreamento contínuo.	63
Tabela 5.1 – Caracterização química, física, metalúrgica e petrográfica dos insumos testados.	64
Tabela 5.2 - Caracterização química, física, metalúrgica e petrográfica de misturas destinadas à coqueria bem como do coque produzido.....	65
Tabela 5.3– Funções plotadas no gráfico da figura 5.4.....	70
Tabela 5.4 – Funções plotadas no gráfico da figura 5.5.....	70
Tabela 5.5 – Constante de degradação.	78
Tabela 5.6 – Interpolação para cálculo do DI25 para o número de revoluções correspondentes.	81
Tabela 5.7 – Funções obtidas utilizando a metodologia descrita na tabela 4.....	82
Tabela 5.8 – Índices de fissuração volumétrica e superficial.....	84
Tabela 5.9 – Padrões tradicionais e alternativo (laboratório) para avaliação da resistência mecânica a frio do coque.....	87
Tabela 5.10 – Comparação entre o grau de estabilização mecânica do coque nos tambores Gerdau/JIS e de laboratório.....	89

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials;

CSR – Coke Strength after Reaction;

CRI – Coke Reactivity Index;

CBI – Índice de composição de balanço ou índice de inertes;

DI – Drum Index;

ddpm – Divisões de dial por minuto;

DMET/EM/UFOP – Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto;

FI – Fine Index

FLZ – Fluidez;

DRI – Direct Reduced Iron;

ICCP – International Committee for Coal;

g – Grama;

HGI – Índice de Britabilidade Hardgrove;

JIS – Japanese Industrial Standards;

K – Taxa de degradação superficial;

mm – Milímetro;

MOF – Miyazu, Okuyama e Fukuyama

rpm – Rotações por minuto;

rev. – Revoluções

T_a – Temperatura de amolecimento;

T_{mc} – Temperatura de contração máxima;

T_r – Temperatura de ressolidificação;

TSOP – *The Society for Organic Petrology*;

ΔH – Variação de entalpia.

RESUMO

Esse estudo visa avaliar a resistência mecânica a frio do coque, utilizando pequenas quantidades (300 a 1200 g) desse material, como alternativa aos testes usuais que utilizam 10 e 50 kg de coque. Para isso, as degradações volumétrica e superficial foram avaliadas em um tambor de menores dimensões (Diâmetro: 268 mm, comprimento: 470 mm), bem como no tambor especificado pela norma JIS K2151 (1.5x1.5 m). Para o equipamento menor encontrou-se que a taxa de degradação superficial (K) aumenta ligeiramente com a massa tamboreada. O fator de maior relevância foi a velocidade de rotação do tambor, que variou de 24 a 85 rpm. Nesse caso, K decresce com a velocidade. Embora a 24 rpm a taxa de degradação superficial tenha sido alta, a quebra volumétrica não ocorreu de forma relevante, sendo que essa ocorreu somente acima de 45 rpm. No tambor maior obteve-se uma maior degradação (volumétrica e superficial), em comparação com o tambor menor. Entretanto, há uma boa correlação entre a degradação nos dois equipamentos, possibilitando obter funções para se estimar a degradação que seria obtida no tambor maior mediante a degradação observada no tambor menor, ou seja, é possível avaliar a degradação do coque utilizando pequenas quantidades desse material.

Palavras-chave: Coque, degradação mecânica do coque, teste de tamboreamento, resistência mecânica a frio do coque.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the coke's cold strength using small sample mass (300 to 1200g) in alternative to the usual tests which use 10 to 50 kg of coke . For this objective the surface and volume breakage were evaluated in a small drum (268 mm in diameter and 470 mm in length) as well as in the drum specified by the regulation JIS K2151 (1.5 m in diameter and 1.5 m in length). For the small equipment it was found that the surface breakage rate constant (K) slightly increases with the mass tumbled. The most relevant factor was the drum rotation speed that varied from 24 to 85 rpm. In this case, K decreases as speed decreases too. Although at 24 rpm this surface breakage was high, the volume breakage did not occur relevantly, and this happened only above 45 rpm. When the tumbling was conducted in a bigger drum (1.5 m x 1.5 m), it was obtained a higher degradation, comparing to the smaller drum. However, there is a close relationship between the degradation in both drums, allowing to obtain functions that correlate degradation observed in the smaller drum, that is, it is possible to evaluate the coke's degradation using small quantities of this raw material.

Keywords: Coke, mechanical degradation of coke, drum test, coke mechanical strength.

1. INTRODUÇÃO

A produção mundial de aço vem crescendo a cada ano, chegando a um crescimento de 3,3% em 2014. Em 2015 chegou-se a marca de 1,6 bilhão de toneladas, das quais o Brasil produziu cerca de 33,3 milhões de toneladas. A maior parte da produção de aço no Brasil e no mundo está vinculada à redução de uma carga metálica (sinter, minério e pelota) em alto-forno a coque, sendo esse o insumo com maior impacto no custo do aço. Para a obtenção do coque que seja passível de consumo no alto-forno é necessária a utilização de carvão mineral de alta qualidade, ou melhor, é requerida uma mistura adequada, contendo carvões minerais de alta qualidade. Nesse cenário inicia-se um grande desafio para a continuidade e competitividade desse processo, uma vez que os recursos naturais de carvão mineral tornam-se cada vez mais escassos e de menor qualidade. Embora o carvão vegetal seja uma alternativa sustentável para a substituição do coque no alto-forno, com esse insumo os níveis de produtividade e produção ainda são baixos, em comparação com altos-fornos a coque. A produção de gusa em altos-fornos a coque em 2016 foi superior a 99% de toda a produção mundial de ferro-gusa, considerando os dois redutores: coque e carvão vegetal. Com essa perspectiva é crescente o número de estudos destinados à utilização de materiais alternativos na mistura destinada à coqueificação. Em se tratando de alteração na mistura de carvões e/ou algum parâmetro operacional, em geral, faz-se uma avaliação prévia de parâmetros de qualidade do coque obtido em fornos de escala piloto. Embora a condução de testes em escala piloto seja de menor custo, ainda assim limita muitos estudos, em virtude do preço do equipamento bem como fatores operacionais dos mesmos. Esses fornos possuem uma capacidade variada, que vai desde alguns quilos até toneladas, sendo que, o tempo de coqueificação é próximo do que é praticado em uma planta industrial. A avaliação do coque, seja ele produzido em escala piloto ou em uma planta industrial, é feita com diversos padrões, cada um com o intuito de simular uma determinada demanda a que o coque estará submetido. Um desses parâmetros é o DI – *Drum Index*, que faz inferências sobre a resistência mecânica a frio do coque com base na degradação desse material em um tambor rotativo. Em se tratando de testes em laboratório, a mensuração do DI dificulta certos estudos relacionados ao processo de coqueificação, uma vez que a quantidade de coque utilizada para tal avaliação é grande (os padrões de maior relevância utilizam 10 e 50 kg de coque). Com base no exposto, um estudo que possibilite a avaliação da degradação mecânica do coque utilizando-se pequenas quantidades desse material em um tambor rotativo facilita futuros estudos na área de coqueificação, uma vez que

enforamentos de pequenas quantidades de carvão geram um menor gasto inicial (menor investimento), menor custo operacional, e obtêm-se respostas com maior rapidez.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Desenvolver um equipamento, em escala de laboratório, que possibilite a caracterização da resistência mecânica a frio de pequenas quantidades de coque mediante testes de tamboreamento como alternativa aos testes usuais que utilizam grandes quantidades desse insumo.

2.2. Objetivos Específicos

Caracterização da Mistura: Caracterização física, química, petrográfica e metalúrgica da mistura base de carvão utilizada na coqueria da Gerdau, unidade Ouro Branco – MG.

Caracterização do Coque a Ser Testado: Caracterização física, química e metalúrgica do coque utilizado na Gerdau, unidade Ouro Branco – MG.

Avaliação da Resistência Mecânica do Coque com Pequenas Quantidades Desse Insumo

Avaliar a influência dos parâmetros: velocidade, massa carregada no tambor e granulometria do coque, na degradação mecânica desse material em testes de tamboreamento, utilizando um tambor em escala de laboratório (menores dimensões em relação aos tambores utilizados em testes usuais).

Padronizar uma rotina de teste de tamboreamento utilizando pequenas quantidades de coque no tambor de laboratório que permita substituir, ou mesmo auxiliar, a avaliação da resistência mecânica do coque segundo a norma JIS K2151.

Determinar as condições de estabilização mecânica do coque utilizado nos testes de tamboreamento (tambor de laboratório e tambor industrial).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da bibliografia disponível sobre o tema em estudo.

3.1. Formação do Carvão Mineral

Segundo Ulhôa (2003), o carvão é uma rocha sedimentar orgânica, tendo em sua composição química substâncias orgânicas contendo carbono, hidrogênio e oxigênio, além de teores mais baixos de nitrogênio, enxofre e outros elementos minoritários, tais como substâncias inorgânicas em menores proporções.

A formação do carvão inicia-se com a deposição de detritos vegetais em ambientes pantanosos, formando um sedimento esponjoso chamado turfa. No entanto, processos físicos e químicos provocados pela compactação em temperaturas elevadas e em profundidades de até vários quilômetros, por um período de centenas de milhões de anos, a turfa se transforma em carvão. Esse processo é conhecido como carbonificação (Ruiz e Crelling, 2008).

Nesse processo de carbonificação (ou coalificação) têm-se o aumento do teor de carbono e redução dos teores de oxigênio e nitrogênio. Tal processo ocorre em estágios, em que se têm diferentes produtos, estando esses relacionados ao teor de carbono. Essa evolução fica evidente com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química para cada estágio de formação do carvão mineral. Ulhôa (2003).

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

O carvão pode ser classificado utilizando-se três parâmetros, que de certa forma estão relacionados com a formação geológica de cada um. Segundo Ruiz e Crelling (2008), esses parâmetros são:

1. **Rank** – está relacionado ao grau de carbonificação que o sedimento sofreu, que está relacionado com a temperatura máxima em que a matéria orgânica foi submetida e ao

tempo de permanência nessa temperatura. Essas condições geotérmicas, para a maioria dos carvões, remetem à profundidade do sedimento e ao gradiente térmico predominante durante a carbonificação.

2. **Tipo de carvão** – remete a natureza da planta que deu origem à turfa, incluindo-se a mistura de componentes da planta (tronco, folhas, raízes e etc) envolvidos, bem como o grau de degradação que essa parte e/ou mistura sofreram antes da sedimentação. Partes individuais de plantas, e em alguns casos fragmentos dessas partes, no carvão, originam diferentes constituintes, denominadas macerais.
3. **Grade** – reflete a contaminação da matéria orgânica por matérias inorgânicas, seja essa contaminação antes ou após a sedimentação, podendo ocorrer também durante a carbonificação. Carvão com um alto *grade* é, portanto, um material, independentemente do tipo ou *rank*, com um conteúdo de material orgânico alto, conseqüentemente, baixa porcentagem de matéria inorgânica.

3.2. Reservas e Mercado do Carvão

O carvão mineral é um combustível fóssil com ampla utilização doméstica e industrial. Esse importante insumo tem sua maior utilização na geração de energia elétrica, seguida pela produção de coque destinado à fabricação de aço. Também é utilizado como combustível para indústrias dos mais variados setores, utilizado inclusive para o aquecimento de prédios. É a principal matéria-prima para a produção de eletrodos de carbono destinados à produção de alumínio, dentre outros produtos e aplicações (Ruiz e Crelling, 2008).

As maiores reservas de carvão estão localizadas nos Estados Unidos, Rússia; China; Índia; Austrália; África do Sul; Ucrânia e Cazaquistão (Ruiz e Crelling (2008) apud World Energy Council, 2007). Estima-se que ainda existem cerca de 891,53 bilhões de toneladas de carvão, dessa quantidade cerca de 403,2 bilhões de toneladas são betuminoso e antracito e 488,33 sub-betuminoso e linhito (BP Statistical Review of World Energy, 2016).

Estima-se que, de todo carvão existente, com vida útil estimada em 114 anos (BP *Statistical Review of World Energy*, 2016), apenas 15 % possuem poder coqueificante, os demais 85% são considerados carvões não-coqueificáveis (De Oliveira, 2008).

As jazidas brasileiras de carvão mineral estão localizadas na região Sul, onde 78% das reservas no estado do Rio Grande do Sul, seguido por Santa Catarina e menos de 1 % no Paraná, sendo que a produção brasileira de carvão mineral está em torno de 0,1% da produção mundial. Praticamente toda a produção de carvão mineral no Brasil é destinada à geração de energia elétrica em termoeletricas da região. Atualmente todo o carvão para uso do setor siderúrgico brasileiro é importado (Osório et al., 2008), sendo que no ano de 2014 foram importadas cerca de 23,6 milhões de toneladas de carvão mineral (DNPM, 2015).

3.3. A Coqueificação

Coque é produzido a partir de uma mistura de carvões com propriedades coqueificantes, que é aquecida a altas temperaturas (~1100 – 1300 °C) num ambiente isento de ar (oxigênio). À medida que a temperatura aumenta, a matéria volátil do carvão é liberada e uma matriz sólida e porosa de carbono é formada (Geerdes et al., 2004). O caráter monolítico do coque vai sendo desfeito durante a operação de desenformamento, ao cair no vagão de extinção, local em que o coque já se apresenta sob a forma de partículas discretas (Ulhôa, 2011).

Segundo Seetharaman et al. (2014), ainda podem ser adicionados outros materiais às misturas destinadas à coqueificação, tais como óleos e materiais advindos de reciclagem.

Segundo Bennett et al. (2015), as propriedades do coque estão relacionadas basicamente com dois grupos de fatores, sendo esses as propriedades dos carvões que compõem a mistura e as condições de coqueificação.

Costa (2008) apud Koch et al. (1995) divide o processo de pirólise do carvão, que ocorre durante a coqueificação, em três etapas principais. A primeira ocorre no aquecimento do carvão até uma temperatura de 350°C. Esse aquecimento provoca a vaporização da água e dá início à desvolatilização.

Na segunda etapa, conhecida como fase plástica, que ocorre numa faixa de temperatura de 350-500 °C, há a decomposição do carvão em alcatrão e gases, formando uma “massa plástica” que envolve as partes que não amoleceram e nem foram dissolvidas pelo líquido formado (Costa, 2008). Nessa faixa de temperatura o carvão amolece, aglutina e incha. Esse inchamento é consequência da evolução de bolhas de gases dentro do material no estágio plástico, o que permite um contato mais íntimo entre as partículas, além de ser responsável por produzir uma estrutura porosa (Peirce et al., 1980). Bolhas de gás com tamanho superior a 10µm, que ficam aprisionadas no semi-coque, representam aproximadamente 50% do volume do coque (De Araújo, 2005).

Observações experimentais têm demonstrado que um carvão não pode ser mantido por um longo tempo no estágio plástico. Normalmente uma coqueria trabalha com uma taxa média de aquecimento de 2 a 4 °C.min⁻¹, sendo que o estágio plástico pode ser mantido em uma faixa de temperatura de 350 a 500°C por quase uma hora. Caso o processo de carbonização seja interrompido de forma prematura, tal que a pirólise não tenha ocorrido de forma completa, ocorre uma ressolidificação aparente e não permanente. Nesse caso o carvão mantém a capacidade de amolecer quando aquecido novamente, a menos que o material volátil remanescente seja menor do que 11-15% (Loison et al., 1989).

Segundo Loison et al. (1989), existem dois tipos de reações que ocorrem quase que de forma simultânea, que, embora tenham efeitos contrários, são necessárias, tal que se tenha o balanço de hidrogênio. Tais reações são descritas abaixo:

1. **Reação de craqueamento** – Consiste na ruptura das ligações químicas do tipo carbono-carbono. Essa reação produz componentes de menor polimerização do que o carvão, muitos deles são líquidos às temperaturas típicas desse estágio do processo. Devido à ruptura da ligação C-C a saturação será alcançada com dois átomos de hidrogênio para cada ligação rompida. Esse hidrogênio é suprido por uma segunda reação (Reação de aromatização);
2. **Reações de aromatização e condensação** – Nesse caso tem se a formação de cadeias aromáticas mais longas, que é devido à desidrogenação de anéis saturados e, portanto aromatização, e também pela recombinação de grupos aromáticos. Tais reações

liberam hidrogênio, deixando um resíduo sólido de carbono. Esse resíduo é formado tanto pelo carvão como por líquidos intermediários que se formaram.

Na Figura 3.1 há uma esquematização das duas principais reações que ocorrem durante a coqueificação.

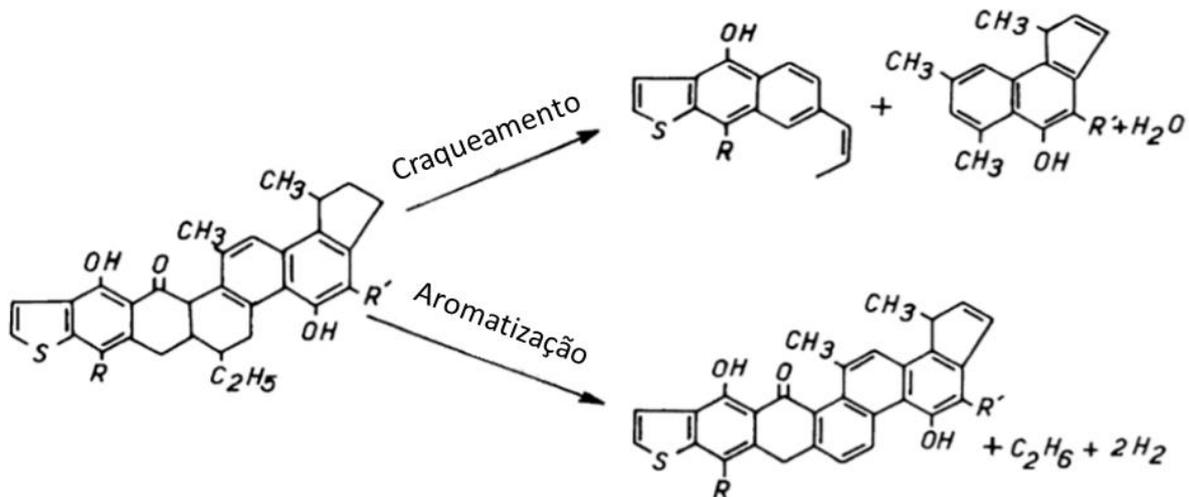


Figura 3.1 – Principais reações que ocorrem durante a coqueificação. Adaptado de Loison et al. (1989).

Na terceira e última etapa, o material amolecido perde matéria volátil. Essa perda causa o endurecimento, contração e, conseqüentemente, leva ao trincamento do resíduo carbonoso formado. Essa fase inicia-se por volta de 500°C, podendo atingir temperaturas acima de 1000°C (Costa, 2008).

Para Loison et al. (1989), não existe temperatura que seja tão importante quanto à temperatura que antecede a ressolidificação em alguns graus (20 °C abaixo da temperatura de ressolidificação - Tr, aproximadamente). Segundo esse autor, após essa temperatura não é possível que se tenha modificações significativas na disposição dos átomos de carbono e nem na estrutura de poros formada. Tensões que causam trincas no coque durante a carbonização possuem forte dependência com o que ocorre nesse estágio de ressolidificação.

Na fase em que o material perde voláteis ocorre a contração e, portanto, a formação de trincas no coque. Segundo Jenkins (2009), não é a contração total propriamente que provoca o trincamento, mas a irregularidade na contração durante o processo de coqueificação.

Componentes inertes e reativos (que dão origem à matriz do coque) apresentam diferentes graus de contração, devido às diferenças nos coeficientes de dilatação térmica. Durante a coqueificação, essa diferença na dilatação contribui para a nucleação de trincas na interface matriz-inerte, como pode ser visto na Figura 3.2 (Ulhôa, 2011).

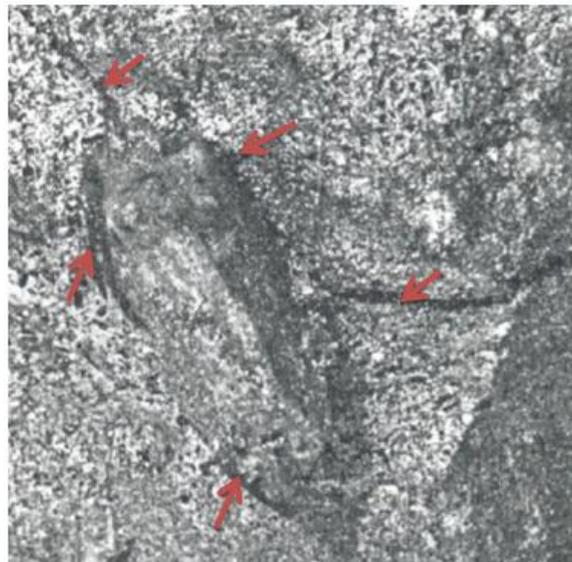


Figura 3.2 – Trincas nucleadas na interface matriz-material inerte devido à diferença de contração. Adaptado de Ulhôa (2011).

Mesmo sob baixa pressão, duas partículas são facilmente aglomeradas quando atingem o estágio plástico. No entanto, em um processo de coqueificação, existem partículas que apresentam baixa plasticidade, inertes (inertita – maceral típico de um carvão) e até mesmo partículas minerais. Para a aglomeração de partículas que apresentam plasticidade com materiais inertes é requerida alta plasticidade e certo grau de pressão de contato (Loison et al., 1989).

Na prática, a capacidade que um carvão possui em gerar um coque de alta qualidade está relacionada ao inchamento intergranular, pois esse inchamento ocorre quando as partículas se fundem, tal que, estando bem próximas, aprisionam o gás gerado. Devido a esse aprisionamento uma pressão passa a ser exercida, sendo essa capaz de provocar a

aglomeração dos constituintes inertes. Pode-se dizer que o inchamento é a causa e a consequência da coqueificação (Loison et al., 1989).

Segundo Loison et al. (1989), os fatores que influenciam o inchamento de um carvão durante o aquecimento são:

1. Plasticidade, embora necessária para que ocorra o fenômeno de inchamento, uma plasticidade elevada não é favorável a esse fenômeno, uma vez que essa alta plasticidade facilitaria a saída dos gases da mistura/carvão;
2. Baixa tensão superficial favorece o inchamento, pois permitindo que bolhas se formem mais facilmente e cresçam mais, antes de saírem ou colapsarem no interior da massa em estágio plástico;
3. Partículas muito finas facilitam a saída dos gases, reduzindo, portanto, o inchamento;
4. Uma alta taxa de aquecimento reduz o inchamento, pois aumenta a plasticidade e a taxa de evolução do gás;
5. Uma alta densidade de carga tende a fechar poros intergranulares, o que dificulta a saída dos gases gerados e, conseqüentemente, aumenta a pressão e o inchamento.

Além da pressão exercida devido ao inchamento, a compactação e a umidade da carga permitem um contato mais íntimo entre as partículas, isso favorece a produção de um coque de maior resistência (De Araújo, 2005). Essa compactação ainda permite um aumento da densidade da carga, implicando em maior produção, pois a massa carregada por enformamento aumenta (De Araújo, 2005).

3.4. Coquearias

A coqueificação pode ser realizada em três tipos de coquearias: *Byproduct*; *Heat-Recovery* e forno tipo “colméia”. No primeiro tipo os gases gerados são coletados e destinados a uma planta de subprodutos para a recuperação de diversos produtos químicos. No tipo *Heat-Recovery* os gases não são aproveitados como co-produtos, são utilizados somente para aquecimento (são queimados dentro do próprio forno de coqueificação). O tipo colméia é composto por uma câmara e um teto na forma de arco, sendo esse tipo de forno obsoleto devido à baixa produtividade e altos níveis de poluição (Seetharaman et al., 2014).

Coqueiras do tipo *Byproduct* e *Heat-Recovery* são capazes de produzir coque de alta qualidade para altos-fornos de alta produtividade. A escolha de qual tipo de forno construir está relacionada ao tipo de fonte energética disponível e como a planta de coqueria está inserida na siderúrgica. Do ponto de vista ambiental, fornos do tipo *Heat-Recovery* são menos danosos. Isso se deve ao fato desse tipo de equipamento trabalhar com pressão negativa e incineração dos materiais voláteis que evoluem durante o processo. A configuração do leito de carvão também favorece para a redução da emissão de material particulado (Seetharaman et al., 2014).

Nesse trabalho dar-se-á maior ênfase no processo de coqueificação em fornos do tipo *Byproduct* (subproduto), uma vez que os testes realizados nesse trabalho foram conduzidos com coque proveniente desse tipo de forno.

3.4.1. Coqueificação em Bateria de Subproduto

A consciência da importância dos produtos da destilação do carvão levou ao desenvolvimento dos fornos de coque com aproveitamento de subprodutos (*ByProduct*). Nesse caso a coqueificação se passa em câmaras retangulares com até 7,9m de altura, de 12 a 18m de comprimento e largura de 350 a 500 mm. O carregamento de carvão com uma umidade média de 8% é feito por furos na parte superior (em geral tem-se de 3 a 5 furos por câmara). Nas extremidades das câmaras têm-se portas metálicas revestidas com refratário e travadas por barras (De Araújo, 2005).

Visando a economia de espaço e energia esses fornos são agrupados formando uma bateria (Ulhoa, 2011). Segundo De Araújo (2005), há baterias de até 105 fornos, ou câmaras.

A mistura de carvão previamente preparada é estocada (no *coal bunker*) e enfiada pelo carro de carregamento. O processo de coqueificação é iniciado assim que a mistura é introduzida no forno. Esse fato pode ser confirmado pela evolução de gases durante o enfiamento (Ulhoa, 2011).

O aquecimento para a evolução da coqueificação é feito de forma indireta, entre as câmaras que contém a mistura a ser coqueificada faz-se o aquecimento (Mourão et al. , 2007). Fornos construídos atualmente, na maioria dos casos, podem ser aquecidos tanto por gás rico, com alto poder calorífico (por exemplo, o próprio gás de coqueria, cujo conteúdo energético varia de 4300 a 4800 kcal/Nm³), ou gás pobre (por exemplo, gás de alto-forno, cujo conteúdo energético varia de 750 a 900 kcal/Nm³) (Ulhôa, 2011; De Lima, 2010).

O tempo de coqueificação é um fator primordial no processo de produção de coque. Normalmente esse tempo varia de 16 a 18 h (De Araújo, 2005). A coqueificação ocorre de fora para dentro da carga, através da progressão das frentes de coqueificação. Tais frentes são formadas por um envelope plástico, que envolve o material ainda não coqueificado.

O aquecimento durante a produção de coque não acontece de forma uniforme. No início do processo, ao se fazer o carregamento com a mistura de carvão ainda úmida, há uma queda na temperatura da parede da câmara até um valor mínimo. A partir desse mínimo tem-se um aumento na temperatura com a progressão da coqueificação (Costa, 2008).

Ainda segundo Costa (2008), deve-se levar em conta a dinâmica da formação da zona plástica e o fluxo de material volátil ao longo da coqueificação. Toda essa dinâmica altera-se com o tempo, bem como com a distância da parede do forno.

O carvão que entra em contato com a parede passa rapidamente através do estágio plástico, formando-se assim uma camada de coque de baixa temperatura. Os produtos de coqueificação que vão sendo gerados na camada plástica podem fluir em direção ao centro da carga e/ou em direção às paredes do forno. A temperatura no centro é menor, sendo que os produtos que fluem para o centro vão se condensando de forma seletiva, as zonas adjacentes às camadas plásticas se tornam enriquecidas com piche e as mais distantes com alcatrão e hidrocarbonetos leves (Ulhôa, 2011).

Os gases condensados (piche, alcatrão e hidrocarbonetos leves) nas camadas internas são redistilados à medida que a carbonização prossegue, de tal modo que a zona plástica é precedida por uma zona condensada, que se torna mais larga e mais impermeável ao gás (Ulhôa, 2011).

A taxa de aquecimento da mistura a ser coqueificada é elevada nas proximidades das paredes da câmara e diminui drasticamente em direção ao centro da carga enforada. O centro da carga é mantido a 100 °C por um certo tempo (cerca de 8 h, Figura 3.3), devido à condensação do vapor d'água nessa região. A evolução da temperatura durante um processo de coqueificação em função da posição, em diversos momentos da coqueificação, pode ser vista na Figura 3.3 (Costa, 2008).

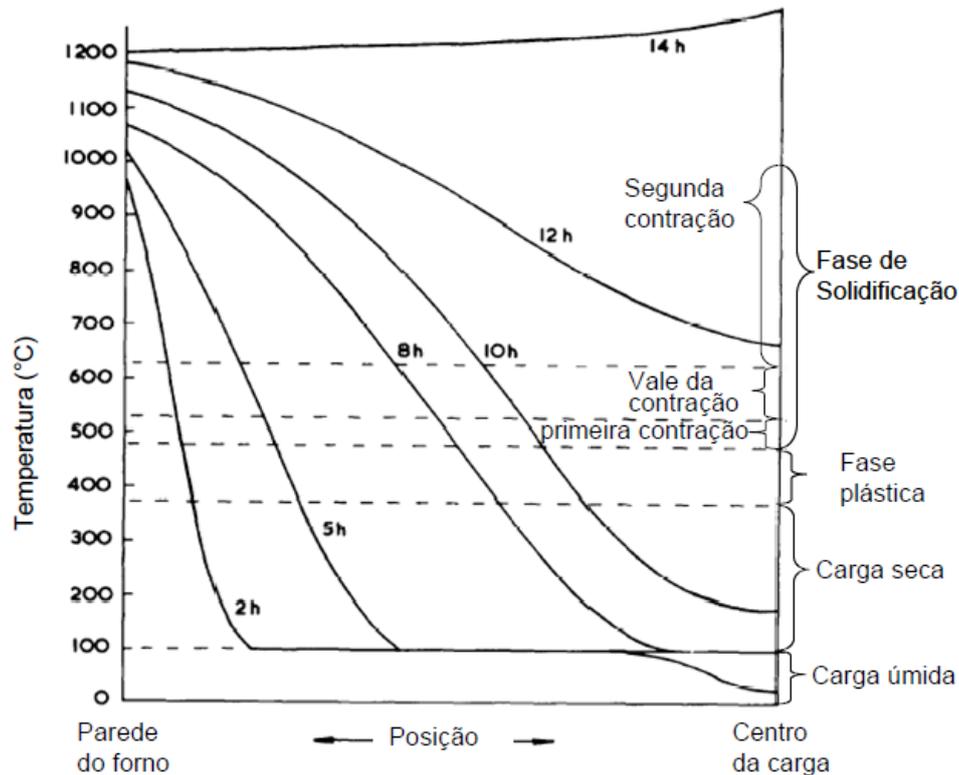


Figura 3.3 – Perfis de temperatura da carga enforada em função da posição em diversos momentos da coqueificação. Costa (2008) apud Merrick (1983).

Quando a taxa de aquecimento aumenta tem-se um aumento da faixa de temperatura da zona plástica, aumentando a plasticidade de um carvão. Isso implica que um carvão que seja infusível sob uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ pode ser tornar fusível, portanto coqueificável, sob uma taxa de aquecimento de 1000 °C.min⁻¹. A recíproca também é verdadeira, ou seja, um carvão passível de coqueificação em taxas praticadas normalmente pode se tornar infusível sob uma taxa de aquecimento baixa (Loison et al., 1989). Isso não implica que altas taxas de aquecimento sejam requeridas, ou mesmo possíveis, pois um processo de coqueificação que

ocorre sob altas taxas de aquecimento (maior *coking rate*) produz um coque de menor resistência (Ulhôa, 2011). Em geral a coqueificação se passa a taxas inferiores a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O final do processo de coqueificação se dá pelo encontro das duas frentes de solidificação. Após essa etapa o coque é desenformado e passa por um processo de extinção, esse pode ser a úmido ou a seco. Um fluxograma da produção de coque com as principais operações, bem como a formação do coque, pode ser visto na Figura 3.4.

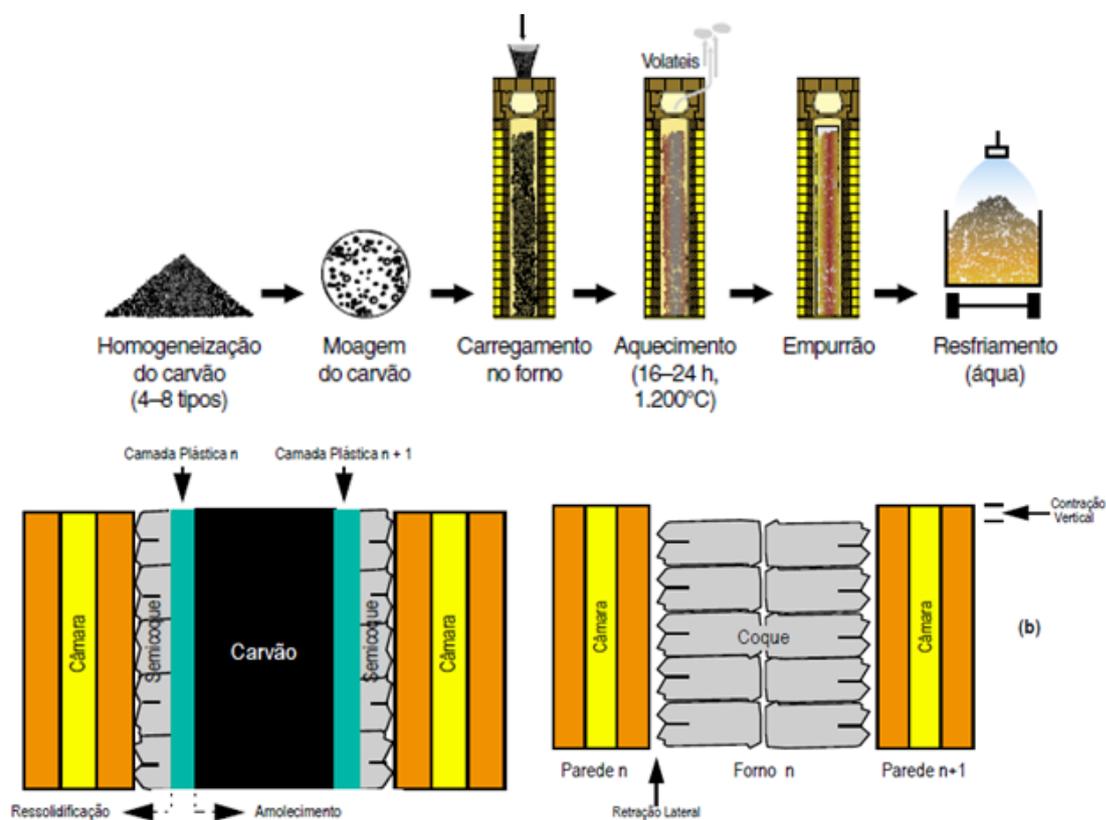


Figura 3.4 – Fluxograma de produção de coque. Adaptado de Geerdes et al. (2004).

3.5. Funções do Coque no Alto-forno

Geerdes et al. (2004) consideram o alto-forno como um trocador de contracorrente de calor e massa. O gás sobe pelo forno, enquanto a carga desce. Enquanto que o gás transfere calor para a carga, aquecendo-a, o oxigênio é transferido da carga para o gás. A Figura 3.5 esquematiza esse aparelho metalúrgico.

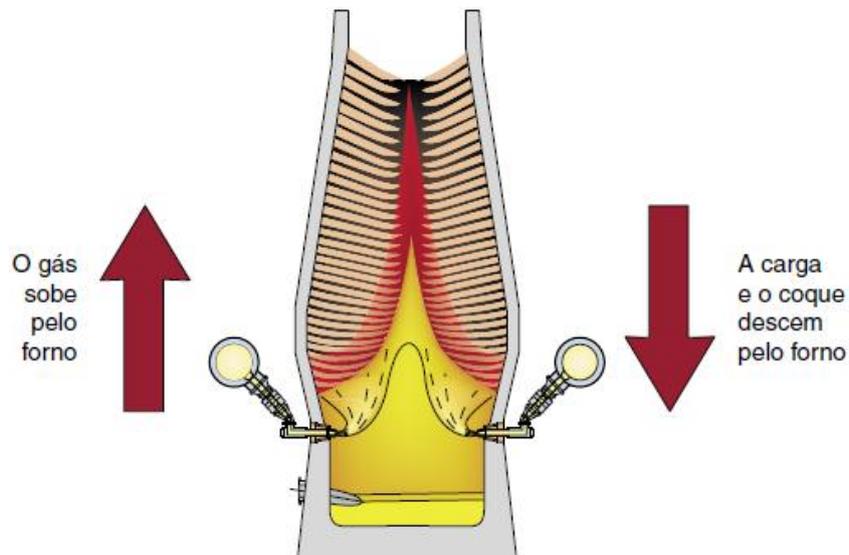


Figura 3.5 – O alto-forno como um reator de contra corrente. Geerdes et al. (2011).

A maior parte da produção de aço no mundo está vinculada à produção de gusa no alto-forno. Em 2015 produziram-se 1,154 bilhão de toneladas de gusa via alto-forno, nesse mesmo ano, apenas 58,62 milhões de toneladas foram produzidas de DRI (*Direct Reduced Iron*) (*World Steel Association*, 2016). Segundo MacPhee (2013), um dos principais fatores para o sucesso do alto-forno são as melhorias que se teve na qualidade do coque.

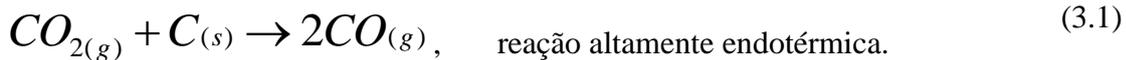
Segundo Díez et al. (2001), cerca de 90% do coque produzido no mundo é destinado à produção de ferro-gusa, via alto-forno.

Em um alto-forno o coque desempenha quatro papéis fundamentais, são eles:

1. Químico (promove a redução do minério de ferro);
2. Térmico (Sua queima supre grande parte da demanda térmica do processo);
3. Físico (possibilita a passagem de fluidos);
4. Carburante do gusa.

3.5.1. Papel Químico

Com a queima do coque (ou carvão vegetal) gera-se uma grande quantidade de calor, produzindo-se o gás CO_2 . Como a temperatura na zona de combustão do alto-forno é elevada o $\text{CO}_{2(g)}$ é instável e reage com o carbono presente no coque e/ou carvão vegetal, segundo a reação de *Boudouard*, descrita pela Equação 3.1.



Esse gás gerado pela reação de *Boudouard*, ou *solution-loss*, sobe permeando pelas camadas do alto-forno reduzindo a carga metálica, retirando o oxigênio que está quimicamente combinado com o ferro. Essa redução ocorre em etapas, conforme descrito pelas reações 3.2, 3.3 e 3.4. A reação 3.5 representa a reação global do processo.



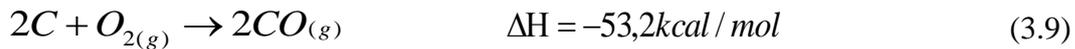
A redução do FeO pode ocorrer na zona de redução direta: O $\text{CO}_{(g)}$ reduz o óxido de ferro produzindo $\text{CO}_{2(g)}$, na temperatura da zona de redução direta ocorre a regeneração do gás, pois o $\text{CO}_{2(g)}$ reage com o carbono e volta à forma de $\text{CO}_{(g)}$. A reação (3.6) é a reação **global** dessa redução direta.



3.5.2. Papel Térmico

A maior parte da demanda térmica de um alto-forno é suprida pela combustão do coque (ou cv-carvão vegetal), e de possíveis materiais injetados pelas ventaneiras. Uma parcela dessa

demanda térmica é suprida pela utilização de ar pré-aquecido. As principais reações na zona de combustão com seus respectivos ΔH 's, estão descritas pelas reações 3.7, 3.8 e 3.9.



As maiores temperaturas do alto-forno são encontradas justamente defronte as ventaneiras. Sendo essa temperatura decrescente da zona de combustão ao topo do alto-forno. Na Figura 3.6 tem-se um perfil térmico esquemático de um alto-forno.

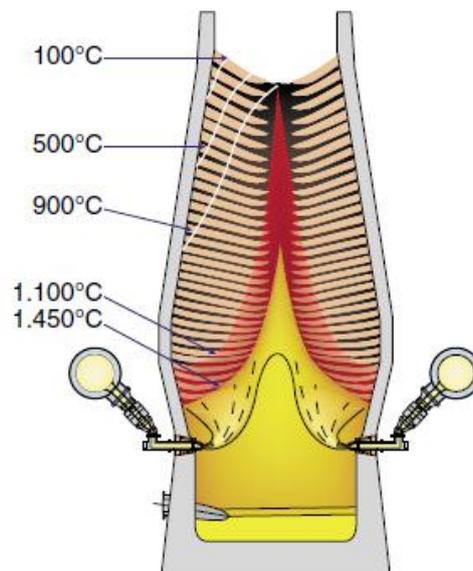


Figura 3.6 – Perfil de temperatura num alto-forno (exemplo típico). Geerdes et al. (2011).

Defronte às ventaneiras essa temperatura atinge cerca de 2200 °C, sendo que o calor gerado supre a demanda das reações endotérmicas de redução do minério, bem como aquece e funde os materiais que dão origem ao gusa e à escória (Díez et al, 2002).

3.5.3. Função Física

As funções térmicas e químicas podem ser supridas pela injeção de óleo, plástico, carvão ou qualquer outro combustível nas ventaneiras de um alto-forno. Entretanto, o papel físico não pode ser exercido por nenhuma outra fonte disponível. A injeção de materiais pelas ventaneiras do alto-forno apenas reduz o consumo específico de coque (*coke rate* - quantidade de coque requerida para se produzir 1 t de gusa), reduzindo-se assim o custo de produção do gusa, e conseqüentemente do aço.

O coque, sendo o único material sólido abaixo da zona de amolecimento e fusão, é responsável pela sustentação de toda a carga do forno, exercendo um papel estrutural. Além disso, provê um leito permeável que possibilita a ascensão dos gases provenientes da zona de combustão, bem como permite a passagem de escória e metal (líquidos) durante o gotejamento e durante a drenagem desses líquidos pelos furos de corrida.

A permeabilidade do coque não é fundamental para o alto-forno somente da zona coesiva para baixo, acima dessa o coque também é de grande relevância, pois permite com maior eficiência a ascensão dos gases. Segundo Geerdes et al. (2011), a permeabilidade do coque é superior à permeabilidade da carga metálica, pois possui maior granulometria que o sínter ou pelotas, e também pelo fato da fração de vazios dentro da camada de coque ser maior. Isso implica que o coque possui menor densidade a granel comparativamente aos outros materiais da carga.

Portanto, o coque precisa ser suficientemente resistente para suportar parte da carga do alto-forno, tem que provê uma coluna permeável que permita a drenagem de líquidos (gusa e escória) e ascensão de gases da zona de combustão até o topo do alto-forno. Para assegurar que tais funções sejam desempenhadas com efetividade, alguns parâmetros de qualidade devem ser alcançados.

3.5.4. Carburante do Gusa

É interessante ressaltar que o coque ainda fornece carbono para o metal líquido, abaixando o ponto de fusão do ferro. A princípio essa carburação facilita a drenagem desse metal do alto-forno pelos furos de corrida (pela obtenção de um líquido de menor ponto de fusão),

entretanto, além de exigir uma etapa posterior de descarburização (realizada na aciaria para a produção de aço), aumenta o *coke rate* (parte do consumo do coque será devido à dissolução de carbono no ferro).

3.6. Mistura Coqueificável

Comumente a coqueificação é aplicada a uma mistura de carvões. Devido à exaustão de carvão de médio teor de voláteis tornou-se necessário misturar diferentes tipos de carvões tal que as propriedades “somadas” atendam aos requisitos da produção de coque (De Araújo, 2005; Seetharaman et al., 2014). Para que uma mistura de carvões, ou mesmo um carvão, seja passível de coqueificação, tal que o coque produzido atenda às demandas do alto-forno, é fundamental que se tenha certas características no carvão/mistura. Tais características são comumente conhecidas através de caracterizações químicas, físicas, petrográficas e metalúrgicas.

3.6.1. Características Químicas

Os parâmetros químicos para carvão são determinados através das análises imediata e elementar (Ruiz e Crelling, 2008), conforme descrição abaixo.

Por definição, a análise imediata de um carvão é um ensaio que determina as quantidades, ou percentuais, de quatro grupos: (1) umidade; (2) material volátil (gases e vapores que são eliminados durante a pirólise); (3) carbono fixo e (4) cinzas (resíduo inorgânico remanescente após combustão). A umidade, materiais voláteis e cinzas são determinados submetendo uma amostra de carvão a determinadas temperaturas e atmosferas durante tempos específicos, sendo o carbono fixo obtido por diferença (Speight, 2005).

Umidade – Segundo Speight (2005), a umidade presente no carvão é proveniente de três fontes distintas, sendo elas:

- Vegetais que deram origem ao carvão;
- Presença de água nas minas, que circulam pelos veios de carvão;

- Durante a preparação para a venda o carvão é lavado, e, além disso, fica exposto a chuva e neve durante o transporte e armazenamento.

A umidade varia de 2 a 15% em carvões betuminosos a cerca de 45% para linhitos. Há diversos métodos de medição da umidade, em geral, aquece-se uma determinada massa de carvão a uma temperatura de 106 °C, em uma atmosfera de nitrogênio (Speight,2005).

Segundo Loison et al. (1989), mesmo carvões considerados secos retém uma certa quantidade de água. Essa quantidade é dependente da microporosidade do material, área superficial e grupos polares na superfície do carvão.

Cinzas – São resíduos sólidos remanescentes após a combustão do carvão em condições específicas (Speight, 2005). Com relação à quantidade de cinzas, ela pode ser maior, menor ou igual à quantidade de matéria mineral no carvão, sendo definida pela natureza da matéria mineral presente, bem como das reações que se passam durante a formação da cinza (Riley, 2007).

Loison et al. (1989) dividem essa matéria mineral em duas categorias:

1. Material mineral inerente: originado dos vegetais que formaram o carvão, sendo quimicamente ligado à parte orgânica do carvão. Geralmente têm-se baixos teores desse tipo de matéria mineral (normalmente < 1%);
2. Matéria mineral “acidental” de múltiplas origens: deposição mineral que ocorre ao mesmo tempo em que a deposição dos vegetais, inclusões em trincas nos veios de matéria orgânica, camadas de rochas estabelecidas ao mesmo que se dá a formação do carvão.

A presença de cinza reduz o poder calorífico do carvão, que pode ser utilizado como combustível, ou do coque produzido a partir do carvão.

A composição da cinza do carvão varia muito, essa é dependente do material mineral presente. Na Tabela 3.2 têm-se exemplos da composição química típica de carvões betuminosos.

Tabela 3-2 – Composição típica da cinza de carvões de diferentes locais. Adaptado de Riley (2007).

Composição típica da cinza de carvões.			
Constituinte	Estados Unidos	Inglaterra	Alemanha
SiO ₂	20–60	25–50	25–45
Al ₂ O ₃	10–35	20–40	15–21
Fe ₂ O ₃	5–35	0–30	20–45
CaO	1–20	1–10	2–4
MgO	0.3–4	0.5–5	0.5–1
TiO ₂	0.5–2.5	0–3	...
Na ₂ O+K ₂ O	1–4	1–6	...
SO ₃	0.1–12	1–12	4–10

Materiais Voláteis – São determinados pela perda de massa resultante do aquecimento de uma amostra de carvão sob condições controladas (Riley, 2007).

É de grande interesse saber a quantidade de material volátil em um processo de coqueificação. Um dos fatores importantes na seleção de carvões é o percentual de voláteis (Riley, 2007). Esse percentual de voláteis é comumente utilizado como um indicador do poder aglutinante (coqueificante) de um determinado carvão, ou mistura.

Segundo De Araújo (2005), cerca de 87% do material volátil em um carvão é destilado durante o processo de coqueificação.

Carbono Fixo – É o material “restante” após a determinação da umidade, materiais voláteis e cinza, sendo considerado o combustível sólido contido no carvão após a desvolatilização. Representa, também, a eficiência aproximada da formação do coque mediante a coqueificação (Speight, 2005) apud Zimmerman (1979), uma vez que o valor exato da eficiência seria determinado pela quantidade de material sólido remanescente (soma do carbono fixo e cinza) após a carbonização (Speight, 2005).

Análise Elementar

Análise elementar do carvão está relacionada com a determinação dos percentuais, em peso, de elementos químicos, sendo os mais comuns o carbono, o enxofre, o nitrogênio, o hidrogênio e o oxigênio (geralmente estimado por diferença). Elementos traços que o carvão

contém também são comumente determinados (Speight, 2005). Essa análise é utilizada, também, em coque, (Riley, 2007).

Carbono e hidrogênio – A maior parte desses elementos está sob a forma combinada, estando presentes em complexos orgânicos encontrados no carvão. Esses elementos podem ser encontrados na forma mineral, no caso do carbono especialmente presente em carbonatos, tais como a calcita, e no caso do hidrogênio presente na água, ligada fisicamente e/ou quimicamente (Riley, 2007).

Nitrogênio – Nitrogênio ocorre quase que exclusivamente na forma orgânica em carvões. O método Kjeldahl (ASTM D-3179; ISO 333) é utilizado por muitos laboratórios para a determinação desse elemento. Essa determinação é necessária para que se obtenha o teor de oxigênio por diferença (Riley, 2007).

Enxofre – Por razões práticas, considera-se que o enxofre ocorre em três formas distintas: componente de matéria orgânica, sulfetos (pirita e marcassita principalmente) e sulfatos (Riley, 2007).

A determinação desse elemento é necessária para que se tenha um controle efetivo das emissões de SO_x, bem como limitar a entrada desse elemento no alto-forno, uma vez que a principal fonte do mesmo nesse reator, de 80 a 90%, é através do coque e combustíveis auxiliares (Seetharaman et al., 2014).

Deve-se trabalhar com o enxofre em níveis o mais baixo possível, pois se trata de um elemento indesejado na composição da maior parte dos aços fabricados. A obtenção de aços com baixo teor de enxofre é dependente da obtenção de gusa com baixo teor desse elemento. Quando se tem um gusa com teores mais elevados de enxofre, têm-se maior custo de produção, isso porque se faz necessário o incremento de aditivos junto a carga e/ou mesmo realizar um processo posterior de dessulfuração (Amaral, 2013). Atualmente é usual limitar o teor de enxofre na mistura em 0,85%, aproximadamente.

Fósforo – Apesar da ocorrência do fósforo no carvão ser em baixos percentuais, o teor desse elemento é importante, já que ele apresenta um efeito adverso na qualidade do gusa. Uma vez

que esse elemento está presente na matéria orgânica do carvão, não pode ser removido nas operações de beneficiamento, sendo totalmente retido no coque (Da Silva, 2011).

A redução dos componentes de fósforo no alto-forno é quase completa, sendo que, mais de 90% desse elemento que é carregado será incorporado ao gusa, apenas uma pequena parcela é absorvida pelos refratários e eliminado junto ao gás e a escória. Portanto, a obtenção de gusa com baixo teor de fósforo requer matérias-primas com baixo teor desse elemento (Seetharaman et al., 2014).

Oxigênio – Esse elemento químico ocorre em carvões nas formas orgânica e inorgânica. Na parte orgânica o oxigênio está presente nos grupos hidroxila (-OH), carboxila (-CO₂H), metoxilas (-CH₃), carbonila (=C=O) e também em fenóis (Speight, 2005). Segundo Riley (2007), enquanto carvões de menores *ranks* possuem o teor de oxigênio entre 6 e 9%, carvões de maiores *ranks* possuem esse teor inferior a 1%.

3.6.2. Caracterização Física

Índice de Britabilidade Hardgrove

Pela norma ASTM - D0409, a moabilidade é a medida da facilidade com a qual um carvão pode ser pulverizado, ou ter seu tamanho de partícula reduzido a uma granulometria adequada ao seu uso como combustível pulverizado. Esse índice é dependente das propriedades do carvão bem como das características mecânicas do equipamento (Speight, 2005).

A moabilidade é expressa através do parâmetro HGI (índice de britabilidade Hardgrove). Mede-se tal parâmetro utilizando uma amostra preparada de carvão e a essa se aplica uma quantidade definida de energia de moagem na máquina Hardgrove (Ulhôa, 2011).

O HGI é calculado através do passante em uma peneira de 200 *mesh*. A moabilidade aumenta à medida que o passante em 200 *mesh* aumenta. Quanto mais alto for o valor do HGI (normalmente esse varia de 30 a 110), maior será a facilidade de se cominuir um carvão (Ulhôa, 2011).

Granulometria

Segundo Da Silva et al. (2011) e Ulhôa (2011), o carvão destinado ao processo de coqueificação passa por um processo de britagem, realizado geralmente em um britador de martelos ou de impacto. Em termos de distribuição granulométrica, normalmente enfora-se o material com 85% abaixo de 3 mm, sendo necessário um controle do percentual de ultrafinos (menor que 0,15mm), pois esses em percentual superior a 12% provocam problemas de depósitos de carbono nas paredes, teto e tubo de ascensão dos fornos, além de contaminação excessiva do alcatrão produzido (Ulhôa, 2011).

A densidade de carga também é influenciada pelo percentual de superfinos. Segundo Da Silva et al. (2011), até um valor de 13%, aproximadamente, a densidade aumenta, a partir desse valor tem-se um decréscimo na densidade. Isso se deve ao fato de que, até 13%, os superfinos tendem a preencher os vazios existentes entre as partículas maiores. Acima desse valor tem-se uma saturação em superfinos, com isso formam-se camadas ou zonas de alta concentração de superfinos fora dos interstícios já saturados.

A granulometria é de fundamental importância no processo de coqueificação. Embora finos sejam indesejáveis, partículas grosseiras também o são, uma vez que a resistência mecânica de um carvão tende a aumentar com a redução granulométrica.

3.6.3. Caracterização das Propriedades Metalúrgicas (Aglutinantes)

Todos os carvões minerais sofrem uma transformação química quando aquecidos, entretanto, há certos tipos de carvões que exibem, além da mudança química, uma mudança física durante o aquecimento. De forma genérica, esse tipo de carvão é denominado carvão coqueificável (Speight, 2005).

Carvões coqueificáveis passam por uma série de mudanças físicas durante o aquecimento, dentro de uma faixa de temperatura esses carvões amolecem, tornam-se plásticos e coalescem em uma massa coerente, que incha e finalmente se solidifica (Ulhôa (2011) e Speight (2005)). As mudanças físicas que ocorrem nessa faixa de temperatura são comumente chamadas de propriedades plásticas do carvão (Speight, 2005).

Segundo Riley (2007), todos os carvões betuminosos exibem certo grau de plasticidade quando aquecidos. A tendência à coqueificação aumenta com o incremento do teor de materiais voláteis até um limite máximo, que, geralmente, se situa numa faixa de 25 a 35% de materiais voláteis (%massa), acima desse limite, têm-se um decréscimo na tendência à coqueificação (Speight, 2005).

Ainda segundo Speight (2005), a tendência que um carvão tem em gerar coque é, geralmente, alta para carvões com teor de carbono entre 81 e 92%. Essa tendência cresce para maiores valores de hidrogênio e decresce à medida que o teor de oxigênio e a matéria mineral são aumentados.

Segundo Ulhôa (2011), existem inúmeros testes para caracterizar as mudanças físicas do carvão durante o aquecimento, dentre eles pode-se citar os mais utilizados:

- *Free Swelling Index* (ASTM D720);
- Fluidez máxima em plastômetro Gieseler (ASTM D 2639);
- Dilatometria Audibert-Arnu (ASTM D5515).

Free Swelling Index (FSI)

É uma medida da expansão volumétrica de uma determinada amostra de carvão quando essa é aquecida em um cadinho na ausência de oxigênio (Ruíz e Crelling, 2008). Essa expansão volumétrica pode ser associada às propriedades plásticas do carvão, sendo que, carvões que não apresentam propriedades plásticas quando aquecidos não sofrem expansão em tal teste (Speight, 2005). Portanto, o FSI pode ser uma medida do caráter aglutinante de um carvão (Ulhôa, 2011), que é de fundamental importância para a coqueificação.

A medida do *Free Swelling Index* é obtida pela comparação entre o “botão” submetido ao teste e perfis padrões, numerados de 1 a 9, sendo que o FSI da amostra é igual ao número do perfil padrão de maior semelhança. Na figura 3.7 há uma esquematização de perfis padrões bem como os respectivos índices.

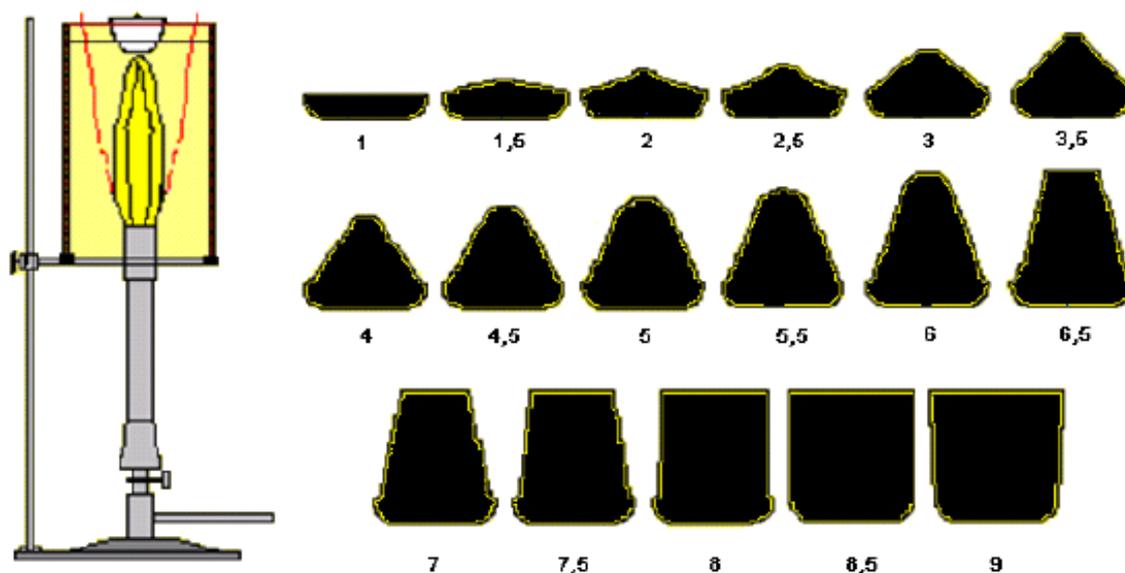


Figure 3.7– Série de perfis padrões para determinação do Free Swelling Index (FSI). Uchôa (2011).

Plastômetria Gieseler

O teste com o plastômetro Gieseler fornece uma medida semi-quantitativa das propriedades plásticas, ou fusão aparente do carvão, quando aquecido em condições específicas (segundo a norma ASTM D 2639) na ausência de oxigênio (Speight, 2005).

O plastômetro Gieseler é um instrumento vertical, que consiste de um suporte de amostras, um agitador com quatro “pás” ligadas na sua extremidade inferior. Em tal instrumento submete-se o agitador a um torque constante tal que, inicialmente não é registrado nenhum movimento. Com o aquecimento do carvão, e início do amolecimento, a velocidade do agitador é aumentada até um valor máximo, denominado temperatura de máxima fluidez. A partir desse ponto a velocidade do agitador decresce até zero, atingindo-se então a temperatura de ressolidificação (Speight (2005) e Uchôa (2011)). Na Figura 3.8 tem-se uma representação de tal aparelho bem como uma curva característica obtida em tal teste.

A unidade de medida de tal instrumento é o ddpm, que é obtida por um disco (dial), que possui 100 divisões, acoplado ao agitador. Como o motor utilizado nesse teste tem uma velocidade angular máxima de 300 rpm, tem-se uma escala que varia de 0 a 30.000 ddpm (Uchôa, 2011).

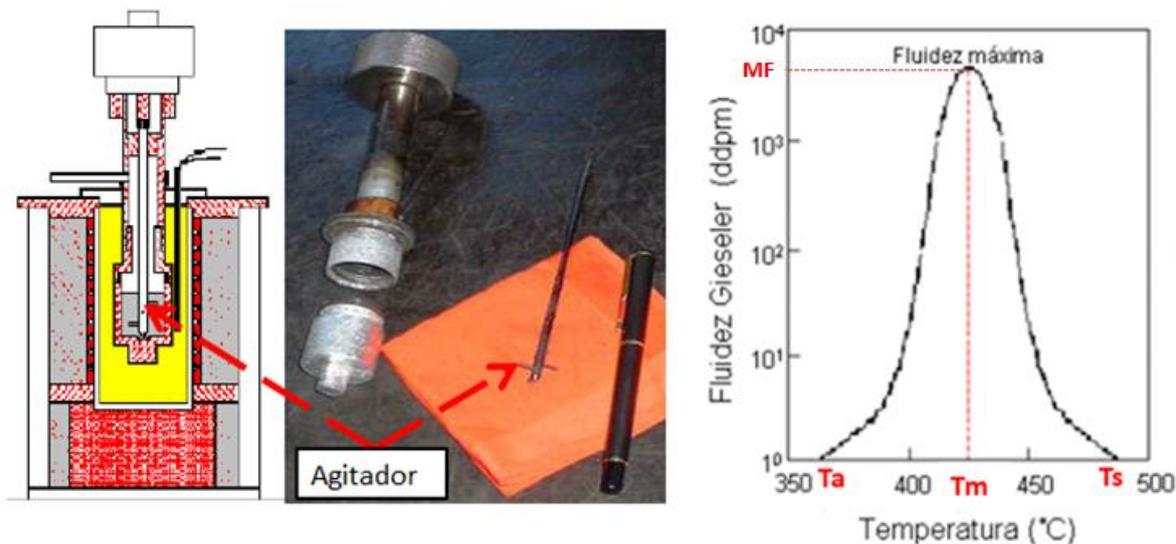


Figura 3.8 – Plastômetro Gieseler e curva de fluidez característica de um carvão coqueificável. Adaptado de Ulhôa (2011).

Segundo Speight (2005), os valores normalmente determinados com o teste de plastometria são:

1. Temperatura de início de amolecimento (T_a): temperatura na qual o valor de 1ddpm é registrado pelo plastômetro. Pode ser utilizado outro valor, entretanto esse é o mais utilizado;
2. Temperatura de máxima fluidez (T_m): Temperatura na qual o agitador se move com maior velocidade;
3. Temperatura de solidificação (ou ressolidificação) (T_s): Temperatura no qual o agitador para de se mover;
4. Máxima Fluidez (MF): Valor máximo obtido no medidor, ou seja, valor em ddpm correspondente à máxima rotação do agitador ($MF=100 \cdot \text{Rotação máxima}$).

OBS: Os valores característicos de T_a ; T_m ; T_s e MF podem ser obtidos na Figura 3.8.

O perfil de uma curva de fluidez obtido em um teste utilizando-se um plastômetro, e, portanto a plasticidade de um carvão, é altamente dependente da taxa de aquecimento, como pode ser visto na Figura 3.9. Com essa figura fica evidente o que foi exposto anteriormente, que o processo de coqueificação possui forte dependência com a taxa de aquecimento.

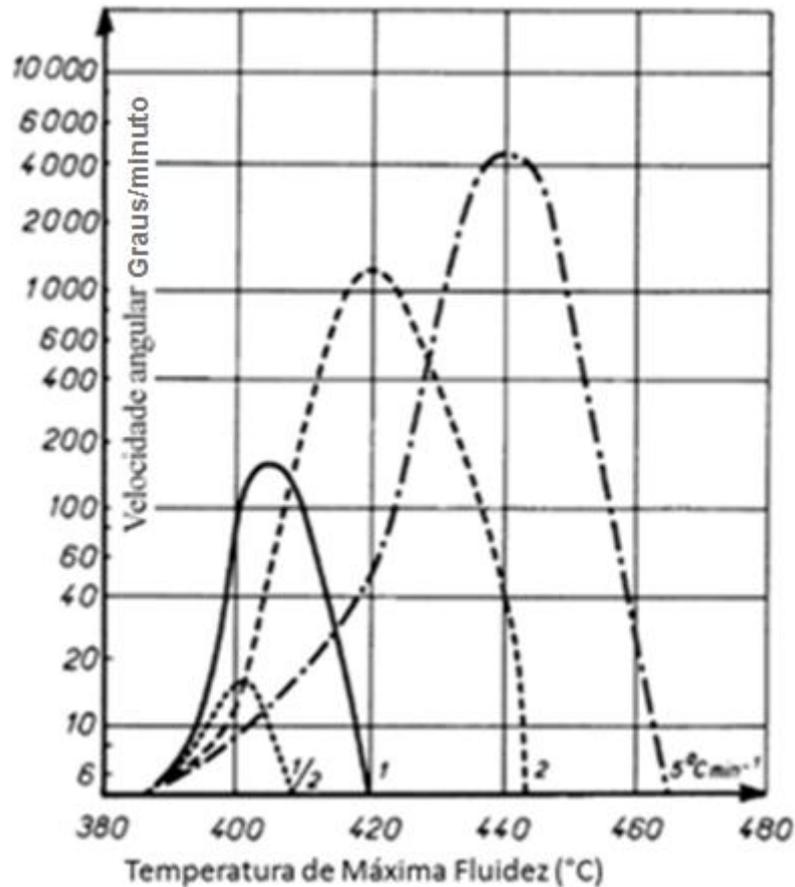


Figura 3.9– Influência da taxa de aquecimento na plasticidade de um carvão. Adaptado de Loison et al. (1989).

Dilatometria

Nesse teste tem-se a mensuração da variação de volume que um carvão betuminoso sofre durante o estágio plástico mediante o aquecimento. Utilizam-se para a execução de tal teste as normas ASTM D 5515 (Speight, 2005) ou DIN 51739 (Ulhôa, 2011). Nesse teste submete-se um pequeno “lápis” de carvão a um determinado ciclo de aquecimento. A variação na altura do lápis é monitorada pelo movimento de um pistão posicionado acima desse lápis e é dada em função da temperatura (Speight, 2005). Para esse tipo de ensaio é comumente utilizado o dilatômetro Audibert-Arnu (Ruíz e Crelling, 2008)

Existe uma tendência de monitorar carvões destinados a coqueria, considerando que a plasticidade e o inchamento são características quase que equivalentes, e, portanto, as propriedades coqueificantes de um carvão podem ser estimadas tanto por um plastômetro ou

por um dilatômetro. Esse não seria um erro grosseiro, uma vez que carvões que são suficientemente plásticos apresentam boas características de inchamento. Entretanto, não há uma boa correlação entre essas duas propriedades, como pode ser observado na Figura 3.10 (Loison et al. , 1989).

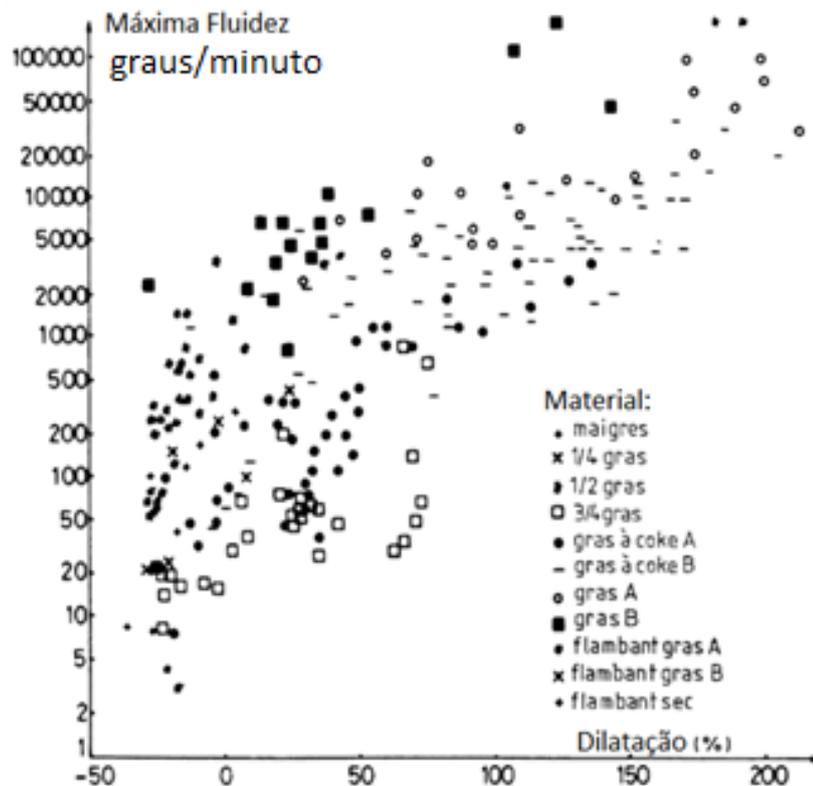


Figura 3.10– Correlação entre plasticidade (fluidez) e a dilatação de diversos carvões/misturas. Adaptado de Loison et al. (1989).

3.6.4. Petrografia de Carvões

O uso generalizado da petrografia de carvão na indústria siderúrgica é marcado pela fundação do *International Committee for Coal Petrology* (hoje chamado *International Committee for Coal*, ICCP) em 1953, e mais tarde do grupo nos Estados Unidos *North American Coal Petrographers* (sucedida pela *The Society for Organic Petrology*, TSOP), em 1984. Serviu para enfatizar o uso de técnicas de microscopia no estudo de carvão, unificando a nomenclatura dos macerais (constituintes do carvão mineral), e estabeleceu uma classificação

dos componentes de carvão que podem ser identificados utilizando técnicas de microscopia (Ruiz e Crelling, 2008). A qualidade de um carvão está relacionada com diversos fatores, sendo a petrografia uma ferramenta muito importante na determinação dessa qualidade.

Segundo esses autores, em se tratando de carvão destinado à coqueificação, os macerais são reunidos nos três grupos:

1. Vitrinita;
2. Exinita;
3. Inertinita.

A reflectância de um carvão é muito útil, pois indica várias propriedades importantes desse material, incluindo a determinação da composição maceral, que, por sua vez, é útil para a previsão do comportamento em um processo de coqueificação. Além de se determinar os constituintes do carvão, com a microscopia pode-se determinar também o percentual volumétrico de cada componente (pode-se utilizar a norma ASTM D-2799). Através da petrografia também é feita a classificação de um carvão quanto ao *rank* (Speight, 2005).

A refletância da vitrinita é calculada por comparação (razão) entre o valor medido da vitrinita e o valor do padrão tomado como referência. Essa razão deve ser multiplicada pela refletância conhecida do padrão (Da Silva, 2011). Este método pode ser utilizado para determinar a reflectância de outros macerais (Speight, 2005).

Segundo Da Silva (2011), entre os macerais reativos estão a vitrinita, a exinita e quantidades variáveis de constituintes do grupo da inertinita (principalmente a semifusinita). Os macerais inertes englobam a semifusinita, fusinita, micrinita, inertodetrinita, esclerotinita, matéria mineral e quantidades variáveis de vitrinita. São considerados reativos os macerais que sofrem fusão e posterior ressolidificação, e funcionam como ligantes. Já os inertes, incluem os macerais que não sofrem fusão e permanecem inalterados durante o processo de coqueificação, esses devem ser aglomerados durante o processo.

A reflectância máxima média da vitrinita tem grande influência nas propriedades do coque. Segundo Ulhôa (2011), dentre as propriedades influenciada por essa reflectância está a resistência mecânica a frio do coque (DI), a reatividade (CRI) e resistência após reação com $\text{CO}_{2(g)}$ (CSR), tal como pode ser visto na Figura 3.11.

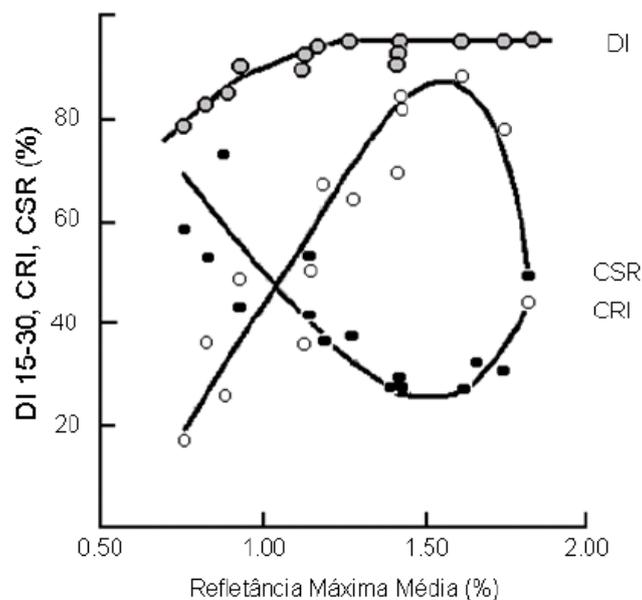


Figura 3.11– Influência da reflectância máxima média da vitrinita em três parâmetros de qualidade do coque. Ulhôa (2011).

3.7. Parâmetros de Qualidade do Coque

Segundo Coelho (2004), para que o coque exerça as funções de combustível, redutor, permeabilizador do processo de alto-forno, descritas em tópicos anteriores, é necessário que alguns requisitos sejam atendidos. Tais requisitos são:

- I. Máximo teor em carbono e mínimos teores em cinza, enxofre e umidade;
- II. Adequados valores de reatividade ao CO_2 e H_2O ;
- III. Faixa granulométrica, ao ser carregado, estreita e adequada;
- IV. Altos valores de resistência à degradação de origem mecânica, térmica e química.

A degradação do coque é influenciada por propriedades particulares desse material e fenômenos que ocorrem no alto-forno, tais como reações químicas, tensão de origem térmica e mecânica, ataque de álcalis, interação com líquidos formados bem como a pressão de sopro (Hilding et al., 2005).

3.7.1. Composição Química

Assim como nos carvões, a caracterização química é feita com base nas análises imediatas e elementares, seguindo rotinas padronizadas.

Umidade

Diferentemente de diversas características do coque, a umidade presente nele não está relacionada com os carvões utilizados na coqueificação. A incorporação de água ocorre durante a extinção do coque incandescente bem como manuseio e estoque. A umidade ainda possui relação com o tamanho da partícula de coque (Sharma et al., 2013), sendo que, uma maior área superficial total contribui para a absorção de água. Com a utilização da extinção a seco obtém-se um coque praticamente isento de água, essa prática ainda reduz a poluição aérea na coqueria (Ulhoa, 2011).

A umidade do coque deve ser a menor possível, sendo que, em geral, trabalha-se com valores de 1 a 6% (Díezet al, 2002). Para valores altos de umidade têm-se maiores perdas térmicas, uma vez que a evaporação da água consome energia, se gasta, portanto, mais combustível.

Cinza

A cinza presente no coque é proveniente da parte inorgânica existente nos carvões que compõe a mistura coqueificada (Da Silva, 2011).

Segundo Sharma et al. (2013), o valor de cinzas deve ser mantido o mais baixo possível, uma vez que a presença de tal material reduz o valor de material combustível bem como reduz o carbono disponível às reações de redução.

As cinzas do coque contribuem para o aumento do volume de escória de um alto-forno (diminuindo seu desempenho). Isso implicará, também, em consumo de coque, uma vez que será demandada uma quantidade de calor para elevar a temperatura da cinza para que essa seja escorificada. Segundo Díez et al. (2002), um aumento de 1% (% em massa) no teor de cinzas reduz a produção em até 3% (% em massa).

Parte da cinza é composta por álcalis (Na_2O , K_2O) e ZnO , que são óxidos metálicos de baixo ponto de ebulição, que, segundo Da Silva (2011), não se volatilizam durante a coqueificação. Esses óxidos condensam-se em partes superiores do alto-forno formando cascões, que interferem negativamente na marcha do alto-forno. Além da formação de cascão os álcalis ainda atacam as paredes refratárias do alto-forno.

Outro ponto negativo da existência dos álcalis é que esses aumentam a reatividade do coque, e, portanto, o consumo específico desse material será maior (Sahajwalla et al., 2012). A presença de álcalis, além do que já foi exposto, aumenta a crepitação das pelotas de baixa sílica (Da Silva, 2011).

Matéria Volátil

Segundo Da Silva (2011), o coque produzido em fornos horizontais de coqueria apresenta cerca de 1% de matéria volátil. Esse material volátil é constituído por gases adsorvidos, especialmente oxigênio e dióxido de carbono.

O percentual de material volátil pode ser tomado como um indicador do grau de carbonização durante o processo de coqueificação e é tido como relevante apenas quando esse valor excede 4-5 % de material volátil (Flores, 2014).

Enxofre

Segundo Filho (2007), o enxofre é um elemento que influencia diretamente na qualidade do gusa produzido. Esse elemento é proveniente dos carvões que compõem a mistura destinada à coqueria.

Na produção de coque, parte do enxofre existente na mistura é eliminada (Speight, 2005), segundo Da Silva (2011), a taxa de dessulfuração durante a coqueificação é de 40%, aproximadamente. O valor remanescente é de fundamental interesse, uma vez que, em processos siderúrgicos são requeridos baixos percentuais de enxofre para que se obtenham aços de alta qualidade e menor custo. Para De Araújo (2005), um teor máximo de 0,8% seria ideal, sendo que, para maiores percentuais desse elemento gastar-se-ia uma maior quantidade de calcário no alto-forno (maior volume de escória) e/ou seria requerida uma operação de tratamento de gusa.

Com o incremento do enxofre na mistura de carvão, tem-se um coque com maior teor desse elemento, implicando em maior consumo de calcário e coque (como já exposto anteriormente). Para que se tenha uma redução de 5% no teor de enxofre do gusa é necessário um incremento de 0,02 na basicidade $((\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2)$ da escória (Geerdes et al. ,2011). Segundo Seetharaman et al. (2014), para cada 100 kg de calcário adicionado no alto-forno tem-se um aumento no coke rate de 25-35 kg/tonelada de gusa.

3.7.2. Resistência à Degradação Térmica e Química

Durante a utilização do coque no alto-forno esse deve suportar ataques químicos (ou pelo menos ter certa resistência a esse tipo de degradação). Nesse caso, o coque fica sujeito à degradação devido à reação com o $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, bem como o ataque de álcalis.

A resistência do coque aumenta, até certo ponto, com a temperatura, principalmente devido ao alívio de tensão e também fechamento de trincas com a expansão do material. Após uma determinada temperatura outros fenômenos, que tendem a degradar o coque, passam a ser preponderantes, tais como a geração e propagação de trincas devido à diferença nos coeficientes de dilatação entre os materiais inertes e a matriz do coque (Okuyama, 1984). Tal comportamento pode ser observado na Figura 3.12.

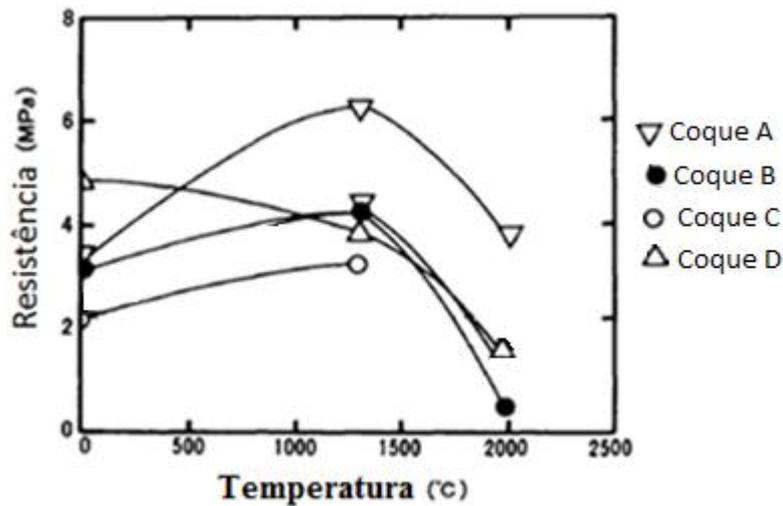


Figura 3.12– Variação da resistência mecânica com a temperatura para coques obtidos por diferentes misturas de carvões. Adaptado de Okuyama (1984).

Se a velocidade de descida do coque é relativamente alta, na região das ventaneiras, há um gradiente térmico alto na partícula de coque, esse gradiente se torna relevante, resultando em um aumento na tensão interna do material, tornando maior a possibilidade de trincamento e ruptura do coque (Iwanaga e Takatani, 1988).

Com o aumento da temperatura tem-se um incremento no tamanho dos cristalitos existentes na estrutura do coque. Esse aumento de tamanho é deletério às propriedades mecânicas do coque, como pode ser visto na Figura 3.13. Ainda nessa figura pode-se ver a dependência do tamanho do cristalito com a temperatura (Okuyama, 1984; Hilding et al., 2005). Compreende-se por cristalitos porções de um material que, embora não se tenha uma estrutura atômica tridimensional definida, há em algumas regiões isoladas pequenos domínios orientados (Barbosa, 2012).

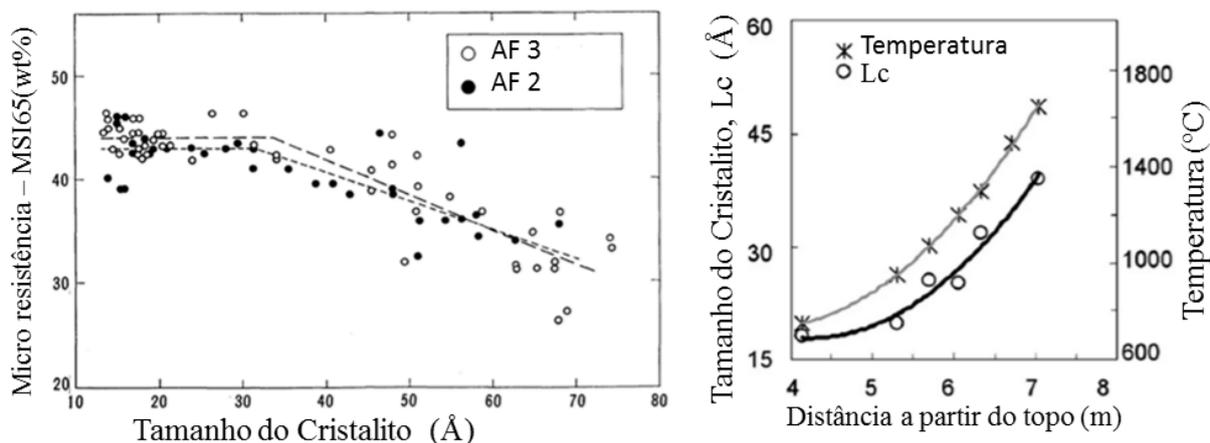


Figura 3.13– Influência da temperatura no tamanho do cristalito presente no coque, e a implicação na micro resistência do coque. Adaptado de Okuyama (1984) e Hilding et al. (2005).

A resistência do coque pode ser definida como sendo a habilidade de tal material descer pelo alto-forno sem que haja uma excessiva redução no tamanho, mesmo com as solicitações mecânicas, químicas e térmicas no ambiente do alto-forno (Curran, 2009). Com relação à degradação mecânica o teste de tamboreamento é capaz de mensurar tal propriedade, e é de grande importância para as siderúrgicas. Esse teste de tamboreamento também é utilizado durante a qualificação do coque frente à reação com CO_2 .

Os índices CSR e CRI, resistência após reação e reatividade, respectivamente, desenvolvidos pela Nippon Steel, são comumente utilizados e são os mais recomendados para a qualificação do coque frente à atmosfera e solicitações no interior do alto-forno. Valores altos de CSR, acima de 70% (Geerdes et al., 2011), previnem a degradação do coque após a sua reação com $\text{CO}_{2(g)}$, garantindo a permeabilidade do alto-forno, e, portanto, aumenta-se a produtividade e reduz-se o consumo específico de coque (*coke rate*) (Hilding et al., 2005).

3.7.3. Granulometria

A granulometria também é um requisito de qualidade do coque, pois a distribuição de tamanho desse insumo carregado em um alto-forno é de fundamental importância ao funcionamento de tal aparelho metalúrgico. Sharma et al. (2013) recomendam uma distribuição de tamanho de 30 a 80 mm, embora algumas empresas trabalhem com valores

menores (em torno 20 mm). Ainda há a utilização de *Small coke*, cuja granulometria está compreendida entre 10 e 25 mm, aproximadamente, (Ulhôa, 2011).

Devido a fatores mecânicos, químicos e térmicos, o tamanho inicial do coque carregado não é mantido no alto-forno, especialmente em zonas de maiores temperaturas. No entanto, a distribuição de tamanho em cada zona é dependente do tamanho inicialmente carregado no reator (Sharma et al., 2013).

Um tamanho de coque acima de 80 mm é caracterizado por uma baixa estabilidade térmica. Entretanto, um coque de menor tamanho, portanto maior área superficial específica tende a sofrer maior degradação química devido à reação de *solution-loss* (Sharma et al., 2013).

3.7.4. Resistência Mecânica do Coque

Durante o manuseio e utilização, o coque fica sujeito a diversas solicitações que tendem a degradá-lo. Tais solicitações iniciam-se mesmo antes do carregamento desse insumo no alto-forno. Durante o desenformamento, extinção e manuseio, o coque é exposto a choques térmicos (em especial na extinção a úmido) e solicitações mecânicas, devido à queda (que tende a fragmentar o coque) e também ao atrito entre as partículas de coque e entre o coque e equipamentos de manuseio (nesse caso a degradação é por abrasão) (Ulhôa, 2011).

A resistência do coque, como visto, não é o único fator importante na distribuição de tamanho desse material em cada zona, entretanto, é um dos principais fatores. A fragmentação do coque não tem como única consequência a redução no tamanho desse insumo, tem-se, também, a geração de finos (Sharma et al., 2013). Esses finos preenchem vazios nas camadas de coque, reduzindo a permeabilidade do alto-forno. O preenchimento de vazios devido à geração de finos pode ser observado na Figura 3.14.



Figura 3.14 – Preenchimento de vazios devido à geração de finos. Adaptado de Geerdes et al. (2004).

Segundo Okuyama (1984), resultados obtidos a partir de dissecação de altos-fornos mostraram que há uma redução considerável no tamanho do coque bem como uma redução na resistência a frio desse material à medida que o coque desce pelo alto-forno.

Além do coque carregado no alto-forno ser degradado à medida que esse desce por esse reator, em termos de resistência mecânica, Iwanaga e Takatani (1988), em testes com coque retirado de diferentes regiões de um alto-forno em uma parada para reforma, concluíram que há um decréscimo na resistência do material.

Segundo Gupta et al. (2013), essa redução granulométrica pode chegar a 50% quando o material atinge a zona de combustão. Essa diminuição do tamanho, bem como da resistência, de acordo com a região do alto-forno, pode ser vista nos gráfico da Figura 3.15.

Segundo Iwanaga e Takatani (1988), o fato do percentual de partículas maiores reduzir e o de finos aumentar na zona S2 (cuba – Figura 3.15) do alto-forno, implica que, nessa parte do reator a degradação é predominantemente por abrasão superficial.

Uma diferença no tamanho do coque não é observada somente longitudinalmente. No nível da zona de combustão há uma distribuição heterogênea no tamanho do coque em função da posição em relação às ventaneiras, como pode ser visto na Figura 3.16.

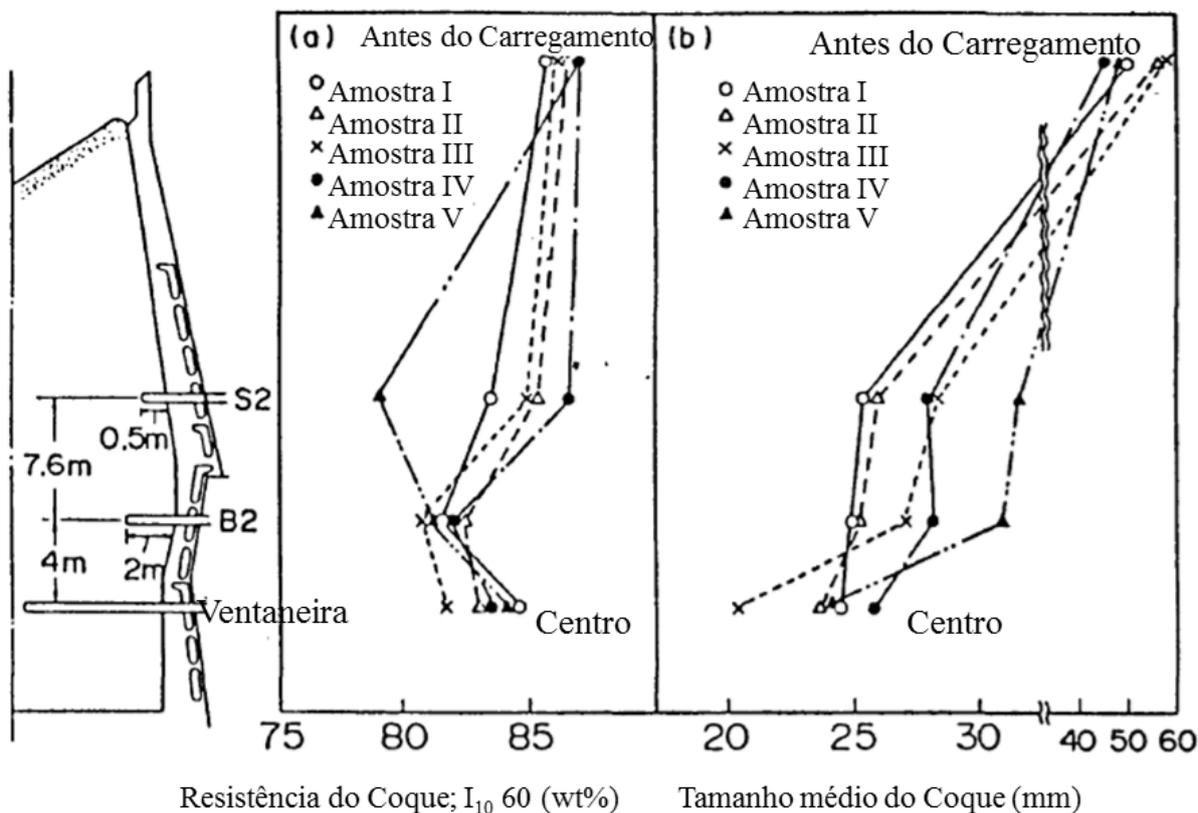


Figura 3.15 – Distribuição granulométrica longitudinal da resistência (a) e tamanho médio do coque (b). Adaptado de Iwanaga e Takatani (1988).

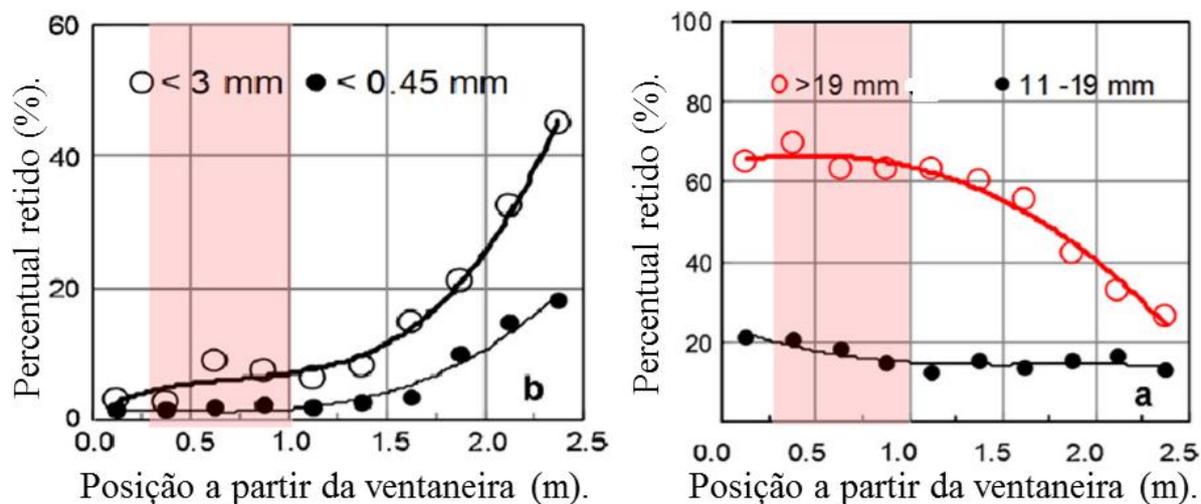


Figura 3.16 – Distribuição granulométrica em função da distância da ventaneira. Adaptado de Gupta et al. (2013).

Na zona de combustão a degradação do coque tem forte dependência com a velocidade do ar soprado (Figura 3.17). À medida que a velocidade de sopro aumenta, tem-se uma maior geração de finos (Iwanaga e Takatani, 1988). Obviamente a velocidade do sopro não pode ser alterada analisando somente a degradação do coque, a produtividade é um fator relevante e é dependente velocidade de sopro.

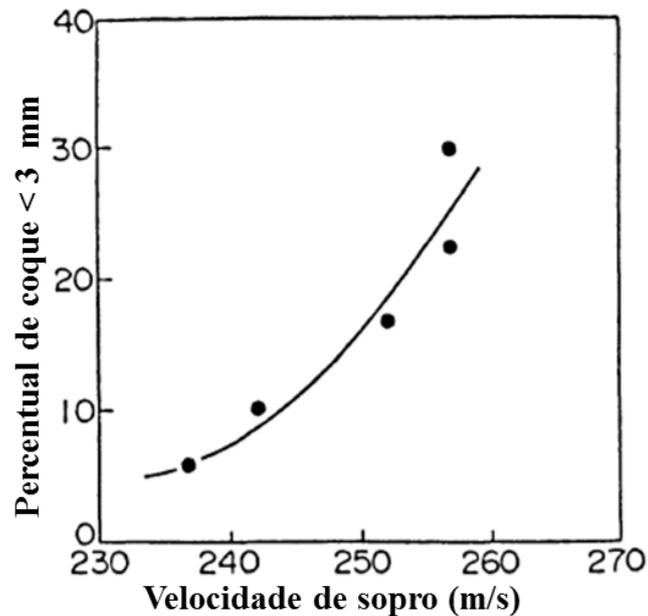


Figura 3.17 – Efeito da velocidade de sopro na degradação (geração de finos) do coque. Adaptado de Iwanaga e Takatani (1988).

3.8. Testes de Fragmentação

3.8.1. *ShatterTest*

Consiste em um teste para avaliar a resistência mecânica a frio do coque. Nesse teste uma determinada massa de coque (com granulometria acima de 50 mm) é carregado em um recipiente, uma caixa com fundo falso. Após quatro quedas sucessivas do coque faz-se um peneiramento. O índice de resistência do coque nesse teste é o percentual de material retido na peneira de 50 mm (De Araújo, 2005).

3.8.2. Fragmentação Por Tamboreamento

A resistência do coque é frequentemente medida em testes de tamboreamento, sendo que os índices de resistência obtidos estão relacionados com a porcentagem de massa que passa e/ou é retida em uma determinada peneira. Um teste de tamboreamento se assemelha a uma moagem autógena (sem a presença de corpos moedores) (Litster et al., 1986).

Nesse tipo de teste, a resistência do coque é definida como sendo a habilidade desse material em resistir à fragmentação quando solicitado mecanicamente (impacto e/ou abrasão) em um tambor rotativo (Ulhôa, 2011). Segundo Okuyama et al. (1985), o teste de tamboreamento é um método muito útil para a medição da resistência de materiais heterogêneos, tais como o coque. Para esse tipo de teste existem diversos procedimentos padronizados, sendo os principais listados na Tabela 3.3.

Ao analisar a Tabela 3.3, pode-se perceber uma série de diferenças entre padrões que são comumente utilizados para avaliação da resistência a frio do coque.

Tabela 3-3 – Testes de tamboreamento de coque de alto-forno. (Ulhôa, 2011).

Tambor	MICUM	IRSID	JIS	ASTM
Norma	M03-046	M03-046	K2151	D3402
Granulometria do coque (mm)	+ 60	+ 20	+ 25	51-76
Peso da amostra (kg)	50	50	10	10
Dimensões do tambor (m)	1,0 x 1,0	1,0 x 1,0	1,5 x 1,5	0,914 x 0,457
Velocidade de rotação (rpm)	25	25	15	24
Total de revoluções	100	500	30 ou 150	1400
Peneiras (mm)	60, 40 e 10	40, 20 e 10	50, 25 e 15	25 e 6
Furo das peneiras	Redondo	Redondo	Quadrado	Quadrado
Símbolos dos índices	M40 M10	I ₄₀ I ₂₀ e I ₁₀	DI 15-30 DI 15-150	Estabilidade (+ 25 mm) Dureza (+ 6 mm)

Esse tipo de teste reflete com eficiência a habilidade do coque em resistir à degradação antes do carregamento no alto-forno e nas partes superiores desse reator (Sundholm, 1999). E, embora o teste em um tambor rotativo não simule todas as solicitações a que o coque está submetido em um alto-forno, segundo Okuyama et al. (1985), um determinado lote de coque que possui baixos valores de resistência em um teste de tamboreamento dificulta a operação em um alto-forno.

A fragmentação do coque em um tambor rotativo é muito mais complexa, em comparação com testes estáticos ou mesmo no *shatter test*. O mecanismo de fragmentação predominante é dependente da geometria do tambor, duração do teste, velocidade, da quantidade de elevadores, bem como as dimensões e ângulos desses componentes (Ragan et al., 1981).

A fragmentação, nesse tipo de teste, ocorre por fissuração volumétrica, devido à propagação de trincas preexistentes no material, inerentes ao processo de coqueificação, e também por abrasão, gerando finos. A produção de finos também ocorre na fissuração volumétrica (Ragan et al., 1981). A degradação por abrasão ocorre por solicitações de forças de cisalhamento, sendo que esse mecanismo será tanto mais importante quanto maior for a facilidade que a massa de coque tem de se degradar por atrito (Ulhôa, 2011). Na Figura 3.18 tem-se uma esquematização desses dois mecanismos de degradação.

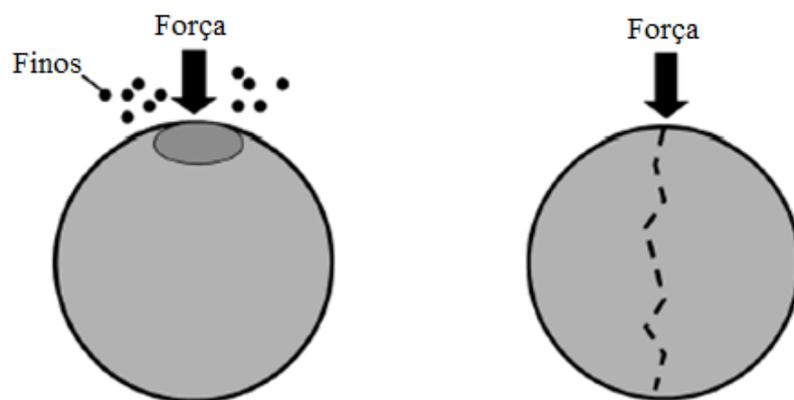


Figura 3.18– Mecanismos de degradação de uma partícula de coque. Adaptado de Aizawa et al. (2010).

A fragmentação volumétrica pode ocorrer por fratura intergranular, devido à deficiência na coesão entre as partículas componentes do coque. Essa pode ser decorrente de fatores operacionais, mas comumente é relacionada ao uso de uma mistura com baixo poder coqueificante. Pode ocorrer, também, a fratura da partícula através de trincas que se propagam pela matriz porosa do coque (Kanai et al., 2012). Esses dois mecanismos estão representados esquematicamente pela Figura 3.19.

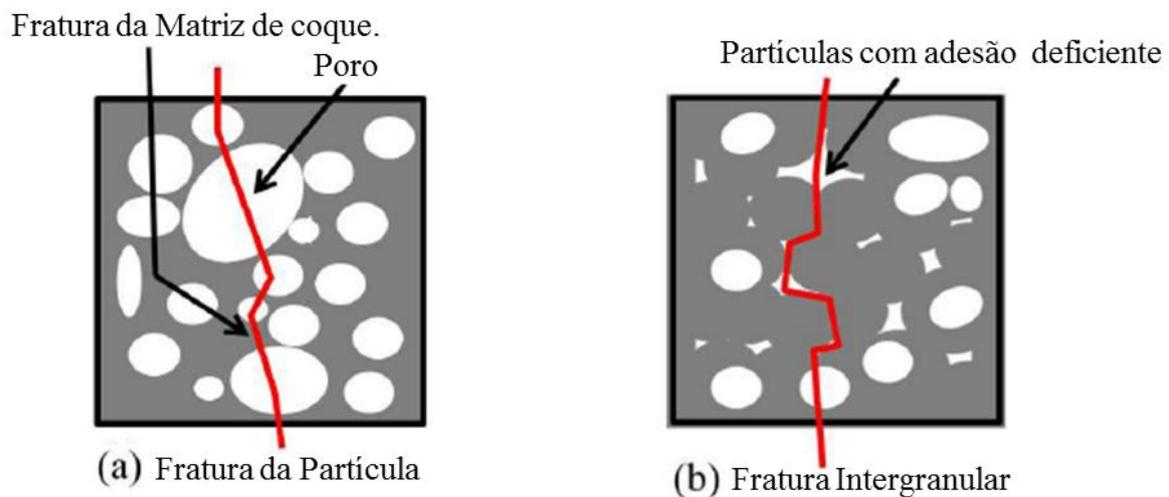


Figura 3.19– Mecanismos de fratura volumétrica. Adaptado de Kanai et al. (2012).

A fragmentação superficial pode ser explicada com a utilização da teoria da degradação parcial, a qual ocorre por atuação de forças de pequena magnitude e aleatórias, que, embora não sejam capazes de promover a fissuração do “núcleo” do material, produz uma fragmentação localizada, com isso tem-se uma distribuição bimodal do tamanho de partícula. Uma parte correspondente às partículas desprendidas superficialmente (de tamanho muito inferior à partícula inicial) e a outra à partícula remanescente, que possui o tamanho próximo ao inicial, antes da fissuração superficial (Peirce, 1980).

Segundo Litster et al. (1987), em se tratando da resistência relacionada à degradação superficial (supostamente por abrasão), mediante o tamboreamento, é conveniente utilizar a Equação diferencial (3.10).

$$\frac{dm}{dN} = -km \quad (3.10)$$

Em que: m – Massa remanescente de material acima de 1,0 mm;

N – Número de revoluções;

K – Constante, taxa de degradação superficial.

Integrando a equação (3.10): $\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = -\int_0^N k dN$, tem-se:

$$\ln\left(\frac{m}{m_0}\right) = -kN \quad (3.11)$$

Sendo m_0 a massa inicial utilizada no teste.

Segundo Litster et al. (1987), a elevação e posterior queda do coque são fundamentais para que haja a degradação superficial do coque, tal degradação não é somente devido à fricção. Esse fato foi comprovado com experimentos conduzidos em um tambor rotativo com e sem elevadores. Com esse experimento comprovou-se que a taxa de degradação superficial (partículas geradas <1mm) é maior quando se utiliza elevadores no tambor.

Coque metalúrgico sendo um material de alta porosidade possui sua resistência mecânica dependente da porosidade bem como da resistência da parede dos poros (Xing et al., 2013).

Embora os testes usuais para caracterização da resistência mecânica do coque sejam aplicados a massas de 10 e 50 kg, há também testes, menos utilizados, com quantidades menores de coque para a avaliação da resistência do coque. Segundo Tsai et al. (1983), a micro resistência, obtida utilizando o dispositivo de Blayden-Riley, no qual uma amostra de 2g de coque (600-1180 μm) é inserida em um cilindro rotativo contendo bolas de aço, apresenta boa correlação com a resistência obtida em um teste de tamboreamento segundo a norma JIS K2151 (DI_{15}^{150}), como pode ser visto na Figura 3.20.

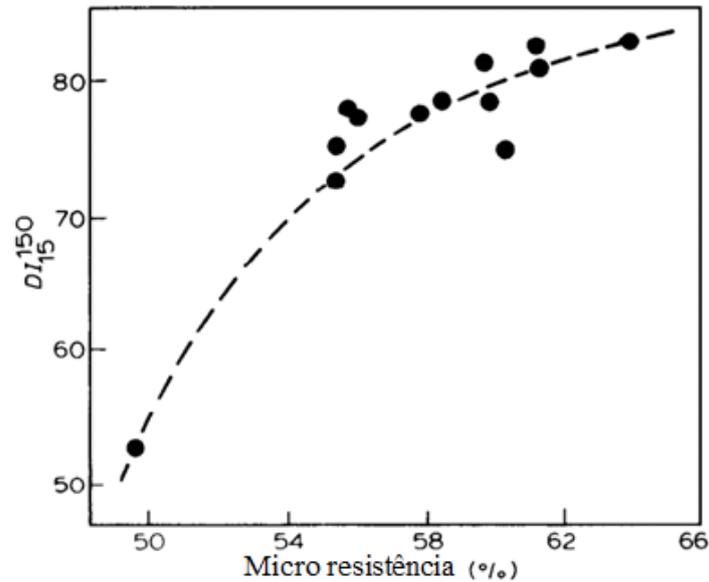


Figura 3.20– Correlação entre o índice DI_{15}^{150} e a micro resistência. Adaptado de Tsai et al. (1983).

Segundo Díez et al. (2001), a possibilidade de se avaliar a resistência mecânica a frio do coque com uma pequena quantidade desse material amplia a possibilidade de estudos utilizando-se fornos em escala de laboratório ou semi-piloto, de menor capacidade, que necessitam de menores investimentos e implicam em menores custos operacionais.

Esses últimos autores avaliaram a resistência mecânica a frio utilizando uma massa de 200 g de coque no equipamento destinado à avaliação da resistência mecânica após reação com $CO_{2(g)}$, que consiste num tambor na forma de I, e que possui menores dimensões do que os tambores utilizados nos tradicionais testes de tamboreamento (MICUM, JIS, IRSID, por exemplo). Nesse experimento determinaram-se novos índices de resistência, que apresentaram boa correlação com os valores de resistência encontrados com o teste IRSID.

Esse mesmo tambor (formato I, $\Phi = 130\text{mm}$, comprimento 700mm) foi utilizado por Kanai et al. (2012) para avaliar a influência da adição de carvões de baixa qualidade em uma mistura a ser coqueificada. O parâmetro de resistência utilizado foi o $I_{0,5}^{600}$, que é obtido pelo percentual acima de 0,5mm após tamboreamento (600 revoluções). Segundo esses autores a relação entre esse novo índice de resistência e o percentual de pontos sem adesão entre partículas é dado pelo gráfico da Figura 3.21.

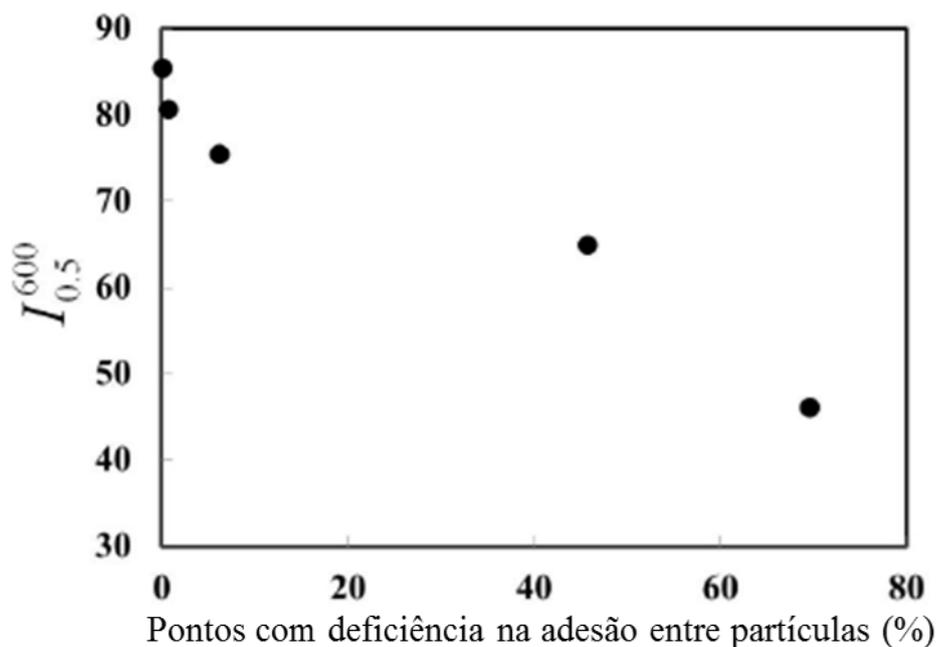


Figura 3.21– Relação entre a resistência de um coque e a quantidade de pontos com falha de adesão. Adaptado de Kanai et al. (2012).

3.9. Estabilização Mecânica

Após a extinção do coque ainda se tem uma grande quantidade de material fora da especificação granulométrica. Durante o transporte o coque sofre uma estabilização mecânica. Essa estabilização consiste na fissuração por meio de trincas preexistentes no material, evitando-se assim que essa fratura ocorra no interior do alto-forno, ou mesmo após o peneiramento que antecede o carregamento desse reator, evitando-se assim a entrada de finos em tal aparelho metalúrgico (Ulhôa, 2011).

Ainda segundo Ulhôa (2011), as partículas grossas são as mais frágeis, sendo que, a cada quebra têm-se pedaços de coque cada vez menores e mais resistentes, aumentando-se assim o grau de estabilização dessa matéria prima.

Durante a estabilização mecânica algumas “peças” de coque irão fraturar primeiro que outras. Em uma certa quantidade de coque que foi submetida a um processo de estabilização, haverá a fissuração volumétrica por meio de trincas pré-existentes de maior extensão, formadas durante o processo de coqueificação. Entretanto, durante essa estabilização, também serão induzidas trincas no material (Peirce, 1980).

Litster et al. (1986), em experiências com um tambor feito em escala (fator de escala: 1/3, similaridade geométrica com o padrão da norma ASTM) e blocos de silicato de cálcio, encontraram que, inicialmente, a taxa de degradação volumétrica é alta devido à propagação de trincas já existentes (inerente ao processo de fabricação). Após 50 revoluções ocorre a estabilização do material, e a partir desse ponto a fissuração volumétrica se torna menos expressiva, a degradação passa a ser governada pela abrasão (degradação superficial) e conseqüentemente produção de finos (partículas desprendidas com tamanho inferior a 1,0 mm).

Para Peirce (1978), um tratamento mecânico adequado (estabilização) é suficiente para eliminar trincas maiores, preexistentes no coque, essa eliminação obviamente é conseguida por uma degradação volumétrica. As partes remanescentes do coque estão “livres” de trincas de grande extensão.

O grau de estabilização pode ser obtido através de tamboreamento progressivo, no qual é feita uma caracterização granulométrica em intervalos de revolução definidos. A estabilização mecânica do coque em um determinado ponto do circuito de transporte pode ser verificada através da máquina *shatter*, considerando a altura total de queda entre os pontos estudados (Ulhoa, 2011).

3.10. Método de Previsão de Resistência do Coque

É uma prática normal da indústria siderúrgica a utilização de modelos de previsão da qualidade do coque. Os diferentes modelos levam em conta determinadas propriedades de cada carvão que compõem a mistura a ser coqueificada. Em geral, cada companhia emprega um modelo adaptado à sua prática operacional que é uma função dos carvões disponíveis no mercado. Esses modelos, embora constituam uma ferramenta de grande importância, não fazem previsões tão precisas, devido à grande variedade de matéria prima utilizada (Álvarez et al., 2006).

Um método eficiente de previsão da resistência do coque é pelo diagrama MOF (Figura 3.22). Nesse diagrama o eixo das abscissas corresponde à reflectância máxima média da vitrinita, enquanto que o eixo das ordenadas tem-se a máxima fluidez obtida em um teste de plastometria com o plastômetro Gieseler (Díez et al., 2001).

Segundo esse último autor, carvões pertencentes aos quadrantes I e II fornecem fluidez adequada à mistura, enquanto carvões dentro do quadrante IV são usados para ajustar o *rank* da mistura. No entanto, carvões com baixo *rank* e baixa fluidez (quadrante III) são usados apenas como uma fonte de carbono para a mistura. Considera-se uma mistura com boas propriedades coqueificantes quando essa se situa na parte central do diagrama (Figura 3.22).

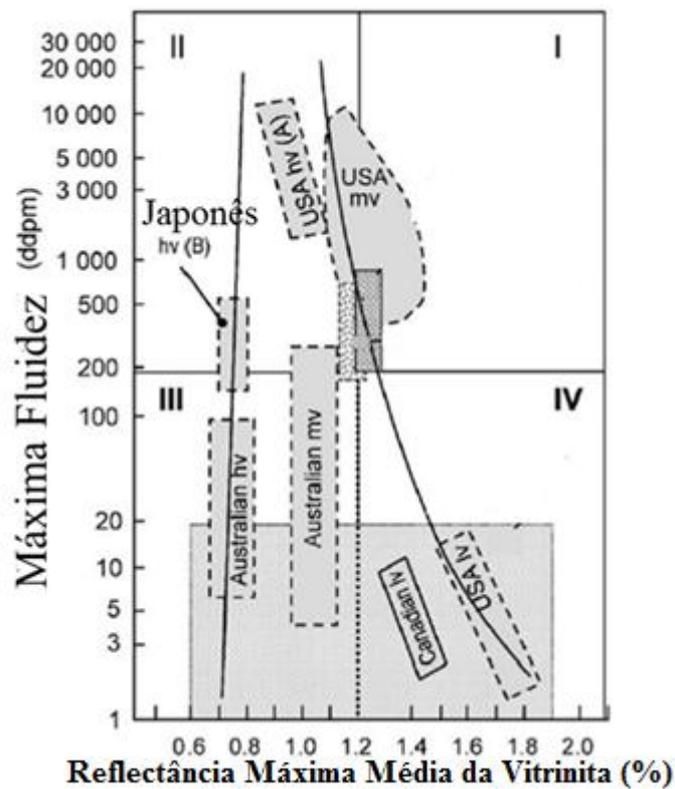


Figura 3.22– Diagrama MOF para diversos carvões. Adaptado de Díez et al. (2001).

Segundo Da Silva (2011) apud Ulhôa (1991), utilizando os valores de fluidez e reflectância da mistura é possível prever a resistência mecânica do coque através de relações lineares, tais como descrito pela Equação 3.12.

$$DI = a \times \text{Fluidez} + b \times \text{Reflectância} \quad (3.12)$$

Sendo a e b maiores que zero.

Diversos métodos de avaliação petrográfica de carvões e misturas foram desenvolvidos baseando-se no conceito de reativos e inertes, sendo o método de *Shapiro-Gray* altamente

relevante nessa previsão da qualidade do coque. De acordo com Da Silva (2011), esse modelo se baseia em dois parâmetros, o CBI (índice de composição de balanço ou índice de inertes), e o SI (índice de resistência ou índice de “rank”). Desses dois parâmetros são previstos os índices de resistência mecânica do coque, de acordo com a Equação 3.13.

$$DI_{15}^{150} = 1,023 \times SI - 2,101 \times CBI + 84,96 \quad , \quad R^2 = 0,68 \quad (3.13)$$

O CBI e o SI são calculados a partir dos resultados da análise de maceral e determinação da refletância do carvão (Ulhôa, 2011). Segundo Da Silva (2011), o CBI e o SI podem ser calculados conforme as relações descritas nas Equações 3.14 e 3.15, respectivamente.

$$CBI = \frac{\text{Total de Inertes no Carvão}}{\left(\frac{R_3}{M_3}\right) + \left(\frac{R_4}{M_4}\right) + \dots + \left(\frac{R_{21}}{M_{21}}\right)} \quad (3.14)$$

$$SI = \frac{(K_3.R_3) + (K_4.R_4) + \dots + (K_n.R_n)}{\text{Total de Inertes no Carvão}} \quad (3.15)$$

Em que:

R_3, R_4, \dots, R_{21} são os percentuais em volume de macerais para os tipos de vitrinita V_3 a V_{21} (R_n);

M_3, M_4, \dots, M_{21} são os percentuais em volume de macerais para os tipos de vitrinita V_3 a V_{21} (R_n/In);

$K_3; K_4, \dots, K_n$ são os índices de resistência de vitrinitas V_3 a V_{21} .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse trabalho foi conduzido nas seguintes etapas:

- (I) Caracterização física, química, petrográfica e metalúrgica da mistura de carvões submetidos à coqueificação, bem como uma caracterização física, química e metalúrgica do coque utilizado;
- (II) Estudo da degradação mecânica por tamboreamento de coque produzido em uma bateria industrial utilizando o tambor industrial, segundo a norma JIS K2151, e um modelo em escala de laboratório (menores dimensões).

4.1. Caracterização das Misturas de Carvões e do Coque

- Caracterização química (Tabelas 4.1 e 4.2)

Tabela 4.1 – Caracterização física e química da mistura de carvões.

ENSAIO	UMIDADE	MATÉRIA VOLÁTIL	CARBONO FIXO	CINZA	ENXOFRE
NORMA	ASTM D 3173	ASTM D 3175	ASTM D 3174	ASTM D 3174	ASTM 2492

Tabela 4.2 – Caracterização física e química do coque.

ENSAIO	UMIDADE	CARBONO FIXO	CINZA	Enxofre	Álcalis	Material Volátil
NORMA	ASTM D 3173	ASTM D 3174	ASTM D 3174	ASTM 2492	Absorção Atômica	ASTM D 3175

- Caracterização Metalúrgica e petrográfica (Tabelas 4.3 e 4.4)

Tabela 4.3 – Caracterização Metalúrgica e petrográfica dos carvões.

ENSAIO	PETROGRAFIA	PLASTOMETRIA
NORMA	ASTM D 2798; ASTM 2799	ASTM D 2639

Tabela 4.4 – Caracterização Metalúrgica do Coque.

ENSAIO	Reatividade (CRI)	Resistência após reação (CSR)	Resistência mecânica a frio (DI)
NORMA	JIS K 2152	JIS K 2152	JIS K 2151

A seguir tem-se uma breve descrição das normas utilizadas para a caracterização do coque e da mistura de carvões. Maiores detalhes sobre essas normas podem ser encontrados em Riley (2007), Speight (2005), Ruiz e Crelling (2008), Ulhôa (2011) ou mesmo em www.astm.org.

ASTM D 3173 – Uma amostra de aproximadamente 1 g, previamente cominuída abaixo de 250 µm, é submetida a um aquecimento sob uma temperatura de $107^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ por um período de 1 hora. A atmosfera durante esse aquecimento é isenta de umidade. A umidade é determinada pela “perda” de massa durante esse aquecimento. Uma alternativa para essa metodologia seria a norma ASTM D 5142, cuja diferença está na atmosfera, que nesse caso é nitrogênio isento de umidade. Essa alternativa se faz necessária quando se deseja uma precisão elevada e/ou quando se trabalha com um carvão cuja oxidação a 100°C , aproximadamente, é relevante.

ASTM D 3174 – Usualmente a amostra utilizada para a determinação do carbono fixo e cinzas é a mesma amostra submetida ao teste para determinação da umidade (ASTM D 3173). Tal amostra é colocada em uma Mufla à temperatura ambiente e o aquecimento é de tal forma que, após uma hora, chega-se à temperatura de $450 - 500^{\circ}\text{C}$. O aquecimento é mantido a uma taxa até que se alcance a temperatura de $700 - 750^{\circ}\text{C}$ no final de duas horas. Após alcançar essa temperatura, a amostra é mantida por mais 2 horas nela. Durante essas 4 horas de aquecimento deve-se garantir que haja um fornecimento de ar (oxigênio) para que haja a combustão. Por meio do material remanescente, após o término do teste, determina-se o percentual (% em massa) de cinzas. O percentual de carbono fixo é obtido por diferença de massa, entre a amostra de carvão, inicialmente submetida ao teste, descontados os valores de umidade, material volátil e cinzas.

ASTM D 3175 – Uma amostra (normalmente de 1 g) é colocada em um cadinho, geralmente de platina, e, após ser tampado (importante para que não haja contato da amostra com o oxigênio), é posto em um forno cujo aquecimento é feito até atingir-se $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$. Esse aquecimento se dá por um período de sete minutos. O percentual associado à perda de massa,

descontado o percentual de água determinada em ASTM D 3173, é o percentual de material volátil.

ASTM D 2639 – Uma amostra de 5g de carvão é pulverizada abaixo de 35 *mesh* e submetida a um aquecimento sob atmosfera isenta de ar (oxigênio). Esse aquecimento é conduzido a uma taxa de 3 °C/minuto de 300 a 500 °C. O valor de fluidez, para cada temperatura, medidos em ddpm, está relacionado com a velocidade angular de um disco com 100 divisões acoplado ao sistema de agitação.

ASTM 2492– Uma amostra de 1 g é submetido a uma queima com oxigênio a 1350 °C. Nessas condições todo enxofre é oxidado a SO_{2(g)} e a SO_{3(g)} (majoritariamente SO_{2(g)}). A quantidade de SO_{2(g)}/SO_{3(g)} é determinada por uma célula de infravermelho. Essa quantificação pode ser determinada, também, fazendo-se a absorção do gás formado por H₂O₂, que forma uma solução de ácido sulfúrico. Através do percentual de ácido na solução determina-se o teor de enxofre que a amostra continha.

ASTM D 2798 (preparação da amostra) e ASTM D 2799 (análise microscópica) – Uma amostra de carvão é cominuída abaixo de 850 µm, sendo essas partículas compactadas juntamente com um aglomerante formando uma pastilha, que é então lixada e polida para análise microscópica. Na análise microscópica obtém-se tanto a reflectância máxima média quanto a reflectância média dos componentes.

CRI – Para se medir a reatividade do coque, submete-se uma amostra de coque seco (200 ± 2 g) e numa faixa granulométrica específica (19-22,4 mm) à ação de dióxido de carbono. Antes de passar o fluxo de CO_{2(g)}, faz-se um aquecimento do coque através de um forno elétrico sob atmosfera de N_{2(g)}, até atingir-se a temperatura de 1100 °C. Nesse teste ocorre a reação de *Boudouard* (CO_{2(g)} + C = 2CO_(g)), que causa um enfraquecimento do coque e deterioração gradual de sua resistência, de forma semelhante ao que ocorre no alto-forno. Após resfriamento da câmara, utiliza-se a “perda em massa” (percentagem em relação ao peso inicial) sofrida pela amostra como o índice de reatividade do coque (CRI), conforme a Equação 4.1.

CSR – O coque remanescente do teste para a determinação do CRI é submetido ao tamboreamento com condições padronizadas (tambor do tipo I (130x600 mm), 600 voltas e

20 rpm) e depois analisado granulometricamente. O retido na peneira de 10 mm (percentagem em relação ao peso após reação) origina o índice de resistência do coque após reação (CRS), de acordo com a Equação 4.2.

$$CRI = \frac{(PESO_{inicial} - PESO_{pós - reação})}{PESO_{inicial}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$CRS = \frac{(\text{Peso da fração } > 10\text{mm pós - tamboreamento})}{PESO_{pós - reação}} \times 100 \quad (4.2)$$

Nos fluxogramas das Figuras 4.1 e 4.2 há uma esquematização da rotina para amostragem de carvão e coque, que são destinados às análises citadas acima. Tal etapa de amostragem é feita de acordo com a norma ASTM D2234.

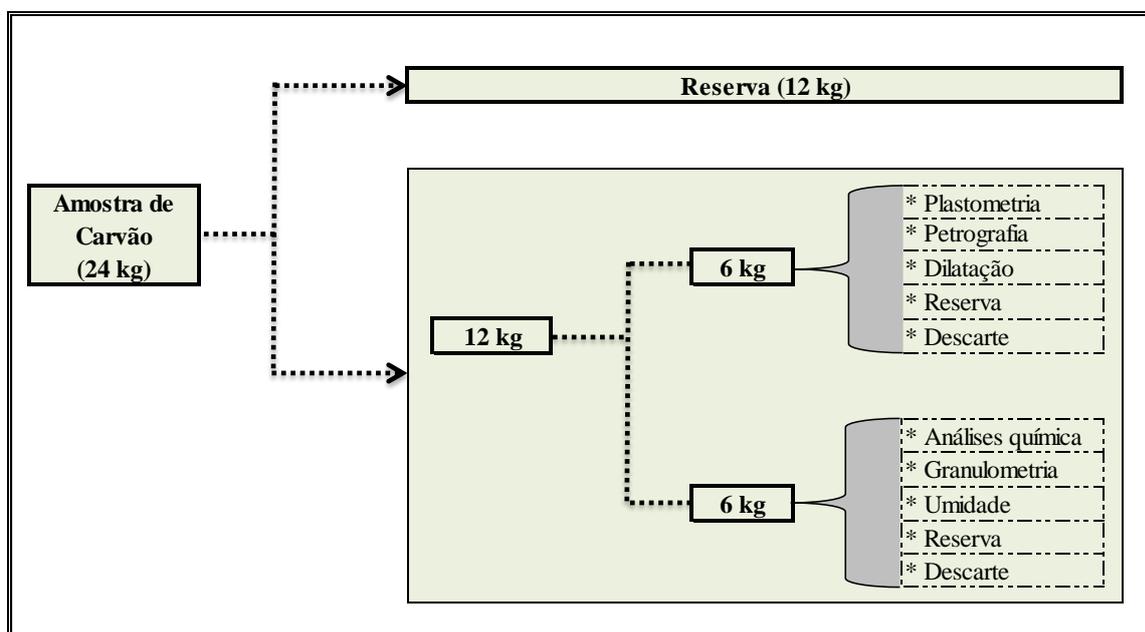


Figura 4.1 – Fluxograma de amostragem de carvão para análises química, física, petrográfica e metalúrgica.

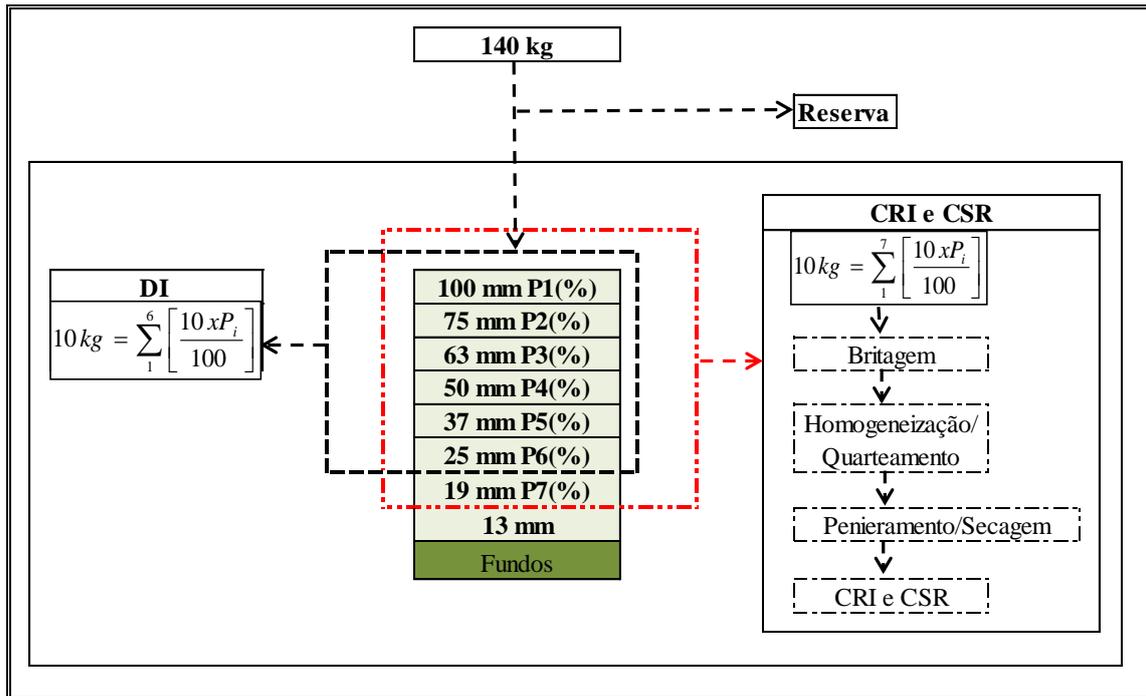


Figura 4.2 – Fluxograma de amostragem de coque para análises química, física e metalúrgica.

4.2. Estudo da Degradação Mecânica por Tamboreamento

4.2.1. Determinação dos Parâmetros de Tamboreamento

Conforme descrito na revisão, alguns parâmetros são fundamentais para a avaliação da degradação do coque em testes de tamboreamento. Dentre esses parâmetros, focou-se, em um primeiro momento, em determinar a influência da velocidade de tamboreamento e da massa tamboreada na degradação sofrida pelo coque no tambor de laboratório.

Para esse estudo utilizou-se um coque produzido em uma planta industrial (coqueria da Gerdau, Usina Ouro Branco – MG). Inicialmente fez-se uma determinação prévia do DI – *Drum Index*, seguindo a norma JIS K2151. O índice adotado utilizando essa norma foi o DI_{15}^{150} , no qual se mede o percentual retido na peneira de 15 mm (furo quadrado) após 150 revoluções em um tambor de 1,5 m de diâmetro e 1,5 m de comprimento. A massa inicial de coque foi de 10 kg, sendo essa acima de 25 mm. A distribuição granulométrica da amostra

que foi utilizada para determinação do DI_{15}^{150} foi semelhante à distribuição da porção amostrada na coqueria acima de 25,0 mm. Portanto, a amostra de 10 kg submetida ao tamboreamento para a determinação do DI_{15}^{150} , foi composta por frações correspondentes, de forma proporcional, à distribuição da fração acima de 25,0 mm da massa amostrada de 140 kg (Figura 4.2).

Em amostras de determinados lotes de coque, em que se determinou previamente o DI_{15}^{150} , conforme descrito anteriormente, fez-se o estudo da degradação no tambor de menores dimensões (Diâmetro: 268mm, comprimento: 470mm– Figura 4.3) mediante o tamboreamento progressivo. Maiores detalhes do tambor estão dispostos no Anexo 1. Para efeito de comparação têm-se uma fotografia do equipamento utilizado na indústria na Figura 4.4.



Figura 4.3 – Tambor em escala de laboratório (268 mm x 470 mm).



Figura 4.4 – Tambor Utilizado na Gerdau Aço Minas, segundo a norma JIS K2151.

No tamboreamento progressivo, após um determinado número de revoluções, o coque foi retirado do tambor, peneirado e, após a determinação da distribuição granulométrica, retornado ao tambor para prosseguir o teste. Essa sequência tamboreamento/peneiramento foi realizada conforme descrito nos itens A e B abaixo:

- A.** Distribuição granulométrica a cada 100 revoluções no teste de tamboreamento, até um valor de 1200 revoluções;
- B.** Após 1200 revoluções a distribuição granulométrica foi realizada a cada 300 revoluções, até um total de 4200 revoluções.

O procedimento descrito nos itens 4.2.1-A e 4.2.1-B foi conduzido em quatro velocidades de tamboreamento: 24; 45; 72 e 85 rpm. Para cada velocidade utilizou-se três valores de massa: 300, 800 e 1200 g, mantendo-se a faixa granulométrica de $-50,0+37,5$ mm.

A faixa granulométrica de $-50,0+37,5$ mm foi escolhida, pois, além de ser uma faixa relevante do coque utilizado em siderúrgicas, em testes preliminares de coqueificação com um forno de pequena capacidade, obteve-se coque cuja faixa $-50,0+37,5$ mm esteve presente com grande representatividade. Além disso, essa faixa está entre as faixas utilizadas pelas normas usuais de tamboreamento de coque (Tabela 3.3).

O controle de velocidade foi realizado mediante associações de polias com diferentes diâmetros. Medidas de velocidade de rotação foram realizadas antes de se iniciar o teste de tamboreamento bem como no final desse, para isso utilizou-se um tacômetro digital modelo DT-2234C, com precisão de 0,1 rpm. Além dessa medição de velocidade utilizando o tacômetro, no início de cada teste fez-se uma averiguação da medição do aparelho por meio de uma cronometragem e contagem do número de revoluções, não havendo divergências significativas.

Para a avaliação da fragmentação volumétrica criou-se novos índices de resistência, DI37, DI25, DI9. Tais índices estão relacionados aos percentuais retidos acumulados nas malhas de 37,5; 25,4 e 9,5 mm, conforme Equações 4.3; 4.4 e 4.5, respectivamente. Essas malhas foram escolhidas mediante uma análise da distribuição granulométrica em cada tamboreamento.

$$DI25 = \left(\frac{m_{>25,4mm}}{m_0} \right) \times 100\% \quad (4.3)$$

$$DI37 = \left(\frac{m_{>37,5mm}}{m_0} \right) \times 100\% \quad (4.4)$$

$$DI9 = \left(\frac{m_{>9,5mm}}{m_0} \right) \times 100\% \quad (4.5)$$

Em que:

$m_{>37,5}$ – Massa retida (acumulada) acima de 37,5 mm após tamboreamento;

$m_{>25,4}$ – Massa retida (acumulada) acima de 25,4 mm após tamboreamento;

$m_{>9,5}$ – Massa retida (acumulada) acima de 9,5 mm após tamboreamento;

m_0 – Massa inicial para o teste de tamboreamento.

A escolha das malhas de 37,5; 25,4 e 9,5 mm, para a determinação dos índices DI37, DI25, DI9, respectivamente, foi feita com base no percentual retido simples nessas peneiras, após o tamboreamento. Poder-se-ia escolher a malha de 15,0 mm, tal como no teste JIS K2151. Entretanto, durante os testes de tamboreamento de laboratório, não houve material retido nessa peneira. Obviamente o coque que ficou retido em 25,4 mm seria retido na peneira de 15,0 mm, entretanto, optou-se por utilizar o percentual retido acima de 25,4 mm por essa

malha representar com maior fidelidade o tamanho de partícula, após tamboreamento. Idem para o percentual acima de 37,5 mm.

Além do exposto acima, a escolha dessas malhas possui uma razão metalúrgica. Há uma classificação do coque que é carregado no alto-forno com base na sua granulometria. Esse insumo estando acima de 25 mm é denominado coque metalúrgico. Abaixo desse valor e acima de 8,0 – 10,0 mm é denominado *Small Coke*. Foi com base nessa classificação, também, que as peneiras foram escolhidas. No caso da peneira de 37,5 mm é interessante avaliar-se o percentual de material da faixa granulométrica inicialmente carregada remanescente, esse fato é de relevância na determinação da estabilização mecânica.

A avaliação da degradação superficial foi feita com base na taxa de degradação superficial (K, Equação (3.11), demonstrada na revisão bibliográfica), e no FI, *Fine index*, Equação (4.6). O cálculo de K e do FI foram realizados com base na massa retida e passante, respectivamente, na malha de 1,0 mm durante o tamboreamento progressivo. A escolha dessa malha foi baseada nos estudos dos autores Litster et al. (1987), Litster et al. (1986) e Díez et al. (2002).

$$FI = \left(\frac{m_{<1}}{m_0} \right) \times 100\% \quad (4.6)$$

Em que:

$m_{<1}$ – Massa passante na malha de 1,0 mm após tamboreamento;

m_0 – Massa inicial para o teste de tamboreamento.

O peneiramento, em todos os casos descritos acima, foi realizado de forma manual com peneiras de furo quadrado. Utilizaram-se as malhas de 50,0; 37,5; 25,4; 9,5 e 1,0mm para a caracterização granulométrica.

Para a caracterização dos finos (material com granulometria inferior a 1,0 mm) gerados durante o tamboreamento, as peneiras de 0,84; 0,425; 0,106; 0,075 mm foram utilizadas. Nesse caso, em se tratando de um material de menor granulometria, utilizou-se o peneiramento com base vibratória, no período de 15 minutos sob uma frequência de 900 Hz.

Os testes descritos em 4.2.1 estão resumidos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Tamboreamento progressivo – Tambor de laboratório.

Tamboreamento progressivo – Granulometria -50,0+37,5 mm			
Velocidade de tamboreamento (rpm)	Massa Objetivada (g)	Massa real (g)	Peneiramento
24	300	329,93	Tamboreamento Progressivo Padrão: 1-Até 1200 revoluções: Caracterização granulométrica a cada 100 revoluções; 2-De 1200 a 4200 revoluções: Caracterização granulométrica a cada 300 revoluções até atingir-se 4200 revoluções. Malhas Utilizadas: 37,5; 25,4; 9,5 e 1,0 mm.
	800	841,37	
	1200	1225,04	
45	300	349,22	
	800	834,25	
	1200	1261,7	
72	300	313,26	
	800	802,26	
	1200	1249,5	
85	300	328,72	
	800	830,6	
	1200	1238	

4.2.2. Avaliação da influência da Granulometria na Degradação por Tamboreamento

Três amostras de coque, com diferentes faixas granulométricas (-50+37,5; -37,5+25,4; -25,4+9,5mm), foram testadas no tambor de laboratório. Os parâmetros utilizados nessa avaliação da influência da granulometria na fragmentação do coque foram: velocidade de rotação do tambor de 85 rpm, massa tamboreada (objetivada) de 300 g. A metodologia utilizada para o tamboreamento progressivo dessas amostras com diferentes tamanhos de partícula foi conforme descrito nos itens A e B do item 4.2.1. A escolha da velocidade de rotação do tambor e da massa tamboreada foi feita com base nos resultados obtidos com os

testes sumarizados na tabela 4.4. Além disso, são valores que geram respostas com maior rapidez e praticidade, sem perder a qualidade dos resultados.

Os testes descritos em 4.2.2 estão resumidos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Tamboreamento progressivo - Laboratório - Variação da Granulometria.

Tamboreamento progressivo			
Velocidade de tamboreamento (rpm)	Granulometria (mm)	Massa real (g)	Malhas Utilizadas
85	-25,4+9,5	333,36	9,5; 5,0 e 1,0 mm.
	-37,5 +25,4	361,57	25,4; 19,5; 9,5; 5,0 e 1,0 mm
	-50 +37,5	328,72	37,5; 25,4; 9,5 e 1,0 mm.

4.2.3. Misturas de Faixas Granulométricas

As faixas granulométricas de -50,0+37,5 mm e -25,4+9,5 mm foram “misturadas” e submetidas a um tamboreamento progressivo de laboratório (conforme descrito nos itens A e B do capítulo 4.2.1). Até o momento, avaliou-se a degradação em uma faixa relativamente estreita de tamanho de partícula, com essa mistura pretendeu-se avaliar a degradação do coque em testes de tamboreamento quando se têm partículas com tamanhos variando numa faixa com maior amplitude. As proporções de cada faixa granulométrica utilizada, bem como os parâmetros do tambor estão descritos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Tamboreamento com faixa ampla de granulometria.

Tamboreamento progressivo - Laboratório – "Mistura" de faixas Granulométricas - 85 rpm - 300g				
% na faixa - 50,0+37,5 mm (objetivado)	% na faixa -25,4+9,5 mm (objetivado)	% na faixa - 50,0+37,5 mm (real)	% na faixa - 25,4+9,5 mm(real)	Malhas Utilizadas
0	100	100%	0%	37,5; 25,4; 9,5 e 1,0 mm.
25	75	75,42%	24,58%	
50	50	48,87%	51,13%	
75	25	25,59%	74,41%	
100	0	0%	100%	

4.2.4. Previsão do DI industrial

O Tamboreamento progressivo com o tambor utilizado na determinação do DI_{15}^{150} (norma JIS K2151) foi realizado utilizando-se quatro lotes de coque (A; B; C e D). Nesse tamboreamento as amostras dos lotes A; B; C e D foram submetidas a um peneiramento a cada 30 revoluções, até completar-se o total de 150 revoluções, conforme especificado pela norma em questão. Para esse procedimento o coque utilizado estava na faixa granulométrica de -50,0+37,5 mm, tal como no tamboreamento realizado em escala de laboratório. Conforme resumo da Tabela 4.8.

As peneiras utilizadas nesse tamboreamento progressivo foram de furo quadrado e aberturas de 37,5; 25,4 e 9,5 1,0 mm, sendo o peneiramento realizado de forma manual, tal como no peneiramento realizado em escala de laboratório.

Tabela 4.8 – Tamboreamento Progressivo - Tambor Industrial (1.5 x 1.5 m).

Tamboreamento progressivo –JIS K5121 - Granulometria -50,0+37,5 mm			
Velocidade de tamboreamento (rpm)	Lote	Massa real (kg)	Tamboreamento/Peneiramento
15	A	10,01	1- Caracterização granulométrica a cada 30 revoluções, até um total de 150; 2 - Peneiras Utilizadas: 37,5; 25,4; 9,5 e 1,0 mm.
	B	10,1	
	C	10,03	
	D	10,00	

A esses quatro lotes de coque (A; B; C e D) aplicou-se, também, o tamboreamento progressivo utilizando o tambor em escala de laboratório. Os parâmetros de tamboreamento utilizados para tal foram: massa de 800 g e velocidade de rotação de 85 rpm. Embora o tamboreamento com uma massa de 300 g seja mais prático e tenha gerado resultados coerentes, com o objetivo de se obter uma representatividade maior, utilizou-se a massa de 800 g. Conforme resumo da Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Tamboreamento progressivo dos lotes A, B, C e D.

Tamboreamento progressivo – Tambor Laboratório- Granulometria -50,0+37,5 mm			
Velocidade de tamboreamento (rpm)	Lote	Massa real (g)	Tamboreamento/Peneiramento
85	A	812,97	1- Caracterização granulométrica a cada 100 revoluções, até um total de 1200; 2 - Caracterização granulométrica a cada 300 revoluções, até um total de 4200; 3 - Peneiras Utilizadas: 37,5; 25,4; 9,5 e 1,0 mm.
	B	809,58	
	C	828,22	
	D	809,58	

Com o tamboreamento progressivo dos quatro lotes de coque (A; B; C e D) comparou-se a evolução da degradação volumétrica (índices DI37; DI25 e DI9) nos dois equipamentos (tambor de laboratório x tambor industrial). Essa comparação foi feita com o intuito de se estimar a degradação que o coque estaria sujeito no tambor maior com base na degradação que o coque sofre no equipamento menor.

Após a determinação da função que correlaciona o DI industrial com o DI obtido com o tambor de laboratório determinou-se os índices DI37; DI25 e DI9 de laboratório para sete lotes diferentes de coque. Para essa determinação utilizou-se o tamboreamento contínuo, no qual o peneiramento foi realizado somente no final do teste, após atingir 4200 revoluções. Os parâmetros de tamboreamento utilizados para tal foram: massa de 800 g e velocidade de rotação de 85 rpm. O tamboreamento para cada lote foi realizado em quadruplicata, conforme resumo da Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Sequência de tamboreamento contínuo.

Tamboreamento contínuo – Tambor Laboratório - Granulometria -50,0+37,5 mm						
Velocidade de tamboreamento (rpm)	Lote	Massa real (g)				Tamboreamento Contínuo
85	1	834,81	819,43	819,89	840,57	1- Caracterização granulométrica somente no final do teste, completando-se 4200 revoluções; 2 - Peneiras Utilizadas: 37,5; 25,4; 9,5 e 1,0 mm.
	2	807,36	820,43	819,32	824,7	
	3	819,99	825,24	831,33	833,75	
	4	806,83	816,80	815,08	803,47	
	5	812,97	803,65	808,32	820,40	
	6	809,58	826,76	806,41	815,92	
	7	830,60	814,26	823,45	809,35	

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos Insumos Testados

O coque utilizado nessa pesquisa foi produzido por uma coqueria do tipo Byproduct. A caracterização da mistura de carvão que gerou o coque tamboreado, bem como do coque utilizado nos testes de tamboreamento, está de acordo com a Tabela 5.1.

A caracterização foi apresentada na Tabela 5.1 para conhecimento do material utilizado nessa pesquisa, bem como da mistura que originou o coque utilizado. Nesse estudo não foi feita uma correlação das características dos insumos com as propriedades do coque, tal estudo foge ao escopo dessa pesquisa.

Os valores mostrados na tabela 5.1 estão de acordo com valores encontrados na literatura, tal como disposto na tabela 5.2.

Tabela 5.1 – Caracterização química, física, metalúrgica e petrográfica dos insumos testados.

Propriedades													
Material	Material Volátil (%)	Cinzas (%)	Álcalis (%)	S (%)	ZnO (%)	Umidade (%)	Fluidez (ddpm)	Reflectância (Vitrinita) Re	Coque - granulometria (mm)		DI (JIS k5121) (%)	CSR (%)	CRI (%)
									Após Coqueria	Antes (AF)			
Coque	----	7.8	2.2	0.65	0.01	4.5	----	-----	65.0	55.0	84.5	70	20
Carvão-Mistura Base	20.0	6.0	2.2	0.8	0.01	8.0	300	1.10	-----	-----	-----	-----	-----

Tabela 5.2 - Caracterização química, física, metalúrgica e petrográfica de misturas destinadas à coqueria bem como do coque produzido. Adaptado de Uchôa (2011), Silva (2008), Casagrande (2010), Flores (2014) e De Oliveira (2008).

Propriedades													
Material	Material Volátil (%)	Cinzas (%)	Álcalis (%)	S (%)	ZnO (%)	Umidade (%)	Fluidez (ddpm)	Reflectância (Vitrinita) Re	Coque - granulometria (mm)		DI (JIS k5121) (%)	CSR (%)	CRI (%)
									Após Coqueria	Antes (AF)			
Coque	---	8	2,1	0,6	0,03	----	----	----	80	60	84	70	21
Carvão-Mistura Base	22,1	7	2,11	0,83	0,03	8,9	200-300	1.2	-----	-----	--	--	--

5.2. Resultado dos Testes de Tamboreamento

Inicialmente os teste de tamboreamento foram conduzidos com uma velocidade de rotação do tambor de laboratório de 24 rpm. Com essa velocidade, independentemente da massa utilizada, a degradação foi majoritariamente superficial, sendo a fissuração volumétrica irrelevante. Tal fato pode ser confirmado ao se analisar a Figura 5.1, na qual são mostradas duas partículas de coque, antes e após o tamboreamento nessas condições.

As partículas de coque submetidas ao tamboreamento sob uma velocidade de 24 rpm, sofreram apenas um “polimento”, ou seja, no final do teste as partículas tornaram-se mais arredondadas e sem porções pontiagudas.



Figura 5.1 – “Polimento” de duas partículas de coque mediante o tamboreamento a 24 rpm – 4200 revoluções.

Normalmente a degradação mecânica do coque durante o manuseio, ou mesmo durante operações de peneiramento, carregamento e utilização desse insumo no alto-forno, tem-se a existência de três mecanismos distintos de fragmentação, tal qual evidenciado na Figura 5.2.

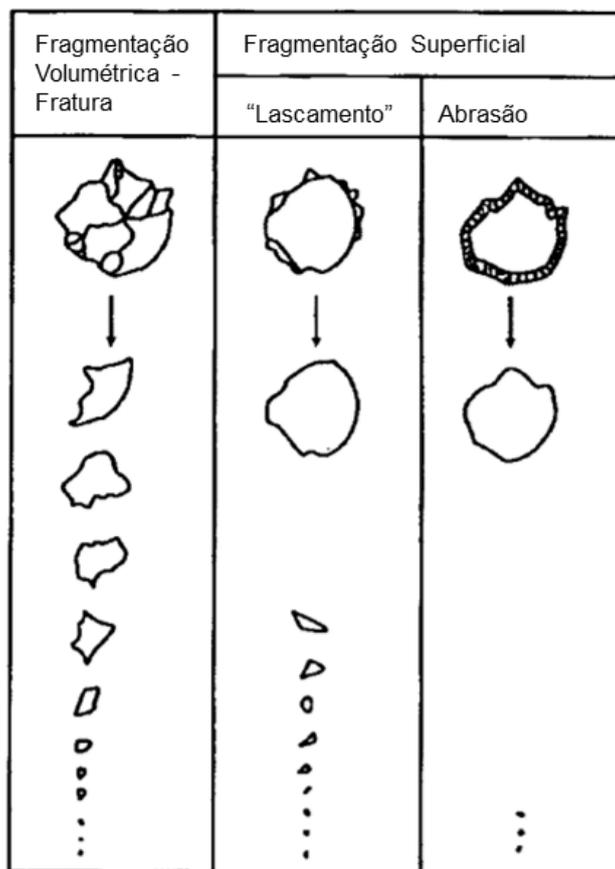


Figura 5.2 – Mecanismos de fragmentação. Adaptado de Sahoo (2007).

Mesmo que o teste de tamboreamento não reflita com exatidão todos os esforços que o coque fica submetido após a sua fabricação, o teste deve, essencialmente, reproduzir ao menos os mecanismos pelos quais ocorre a degradação de tal insumo siderúrgico, haja vista a importância de se avaliar a resistência do coque frente à fragmentação mecânica.

Devido a ausência da fragmentação volumétrica com o tambor de laboratório a 24 rpm, testes utilizando-se maiores velocidades de rotação foram realizados, uma vez que a fragmentação volumétrica, até certo ponto, aumenta com a velocidade de tamboreamento.

Com uma velocidade de 24 rpm, após 4200 revoluções, as partículas apresentaram uma distribuição granulométrica bimodal, na qual se tem um conjunto de partículas com o tamanho próximo do tamanho original (coque antes de se iniciar o tamboreamento) e um grupo de partículas com o tamanho muito inferior ao inicial, tal qual exposto na Figura 5.3. Essa distribuição bimodal é típica de degradação puramente superficial (Peirce, 1980).

Utilizando-se velocidades superiores a 24 rpm, a fragmentação volumétrica passou a ocorrer com relevância, esse fato pode ser confirmado ao se analisar o gráfico da Figura 5.3. Para as velocidades de 45, 72 e 85 rpm tem-se a ocorrência de partículas retidas na peneira de 25,4 mm, fato que não ocorreu a 24 rpm. Obviamente o material retido na peneira de 25,4 mm é proveniente da degradação volumétrica.

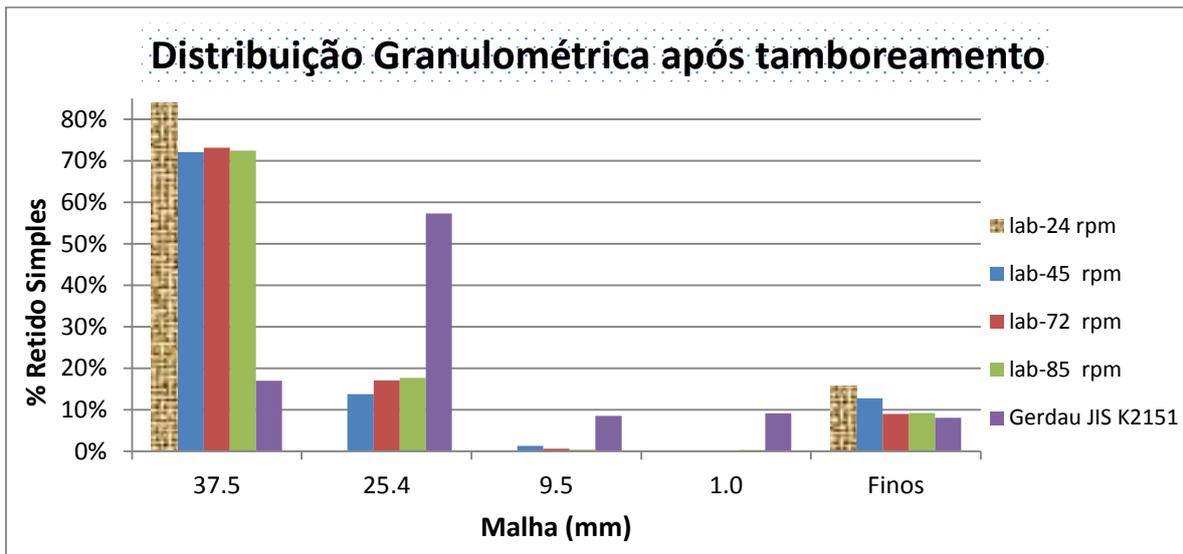


Figura 5.3 – Distribuição granulométrica após o tamboreamento utilizando-se diferentes velocidades de rotação.

O tamboreamento progressivo é muito útil para a determinação da constante de degradação superficial, cujo valor, em rev.^{-1} , pode ser obtido pela inclinação da reta $\ln(m_0/m)$ versus N , Equação 5.1, demonstrada anteriormente na revisão bibliográfica. Tal manipulação, para diferentes valores de massa tamboreada e velocidade de rotação, é mostrada na Figura 5.4 (tambor de laboratório) e na Figura 5.5 (tambor industrial). As funções plotadas nos gráficos das Figuras 5.4 e 5.5 estão dispostas nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

$$\ln\left(\frac{m_0}{m}\right) = KN \quad (5.1)$$

Em que:

m_0 – Massa inicial utilizada no teste.

m – Massa remanescente ($>1\text{mm}$) de material após tamboreamento;

N – Número de revoluções (rev.);

K – Constante, taxa de degradação superficial (rev^{-1}).

A Equação (5.1) mostrou-se adequada ao tratamento da degradação superficial, uma vez que se obteve um bom ajuste de curva, confirmando que essa degradação é um processo de primeira ordem, tal como sugerido pela Equação diferencial (5.10). Portanto, com os gráficos das Figuras 5.4 e 5.5, obteve-se o valor de K para diferentes condições de tamboreamento, inclusive para diferentes tambores.

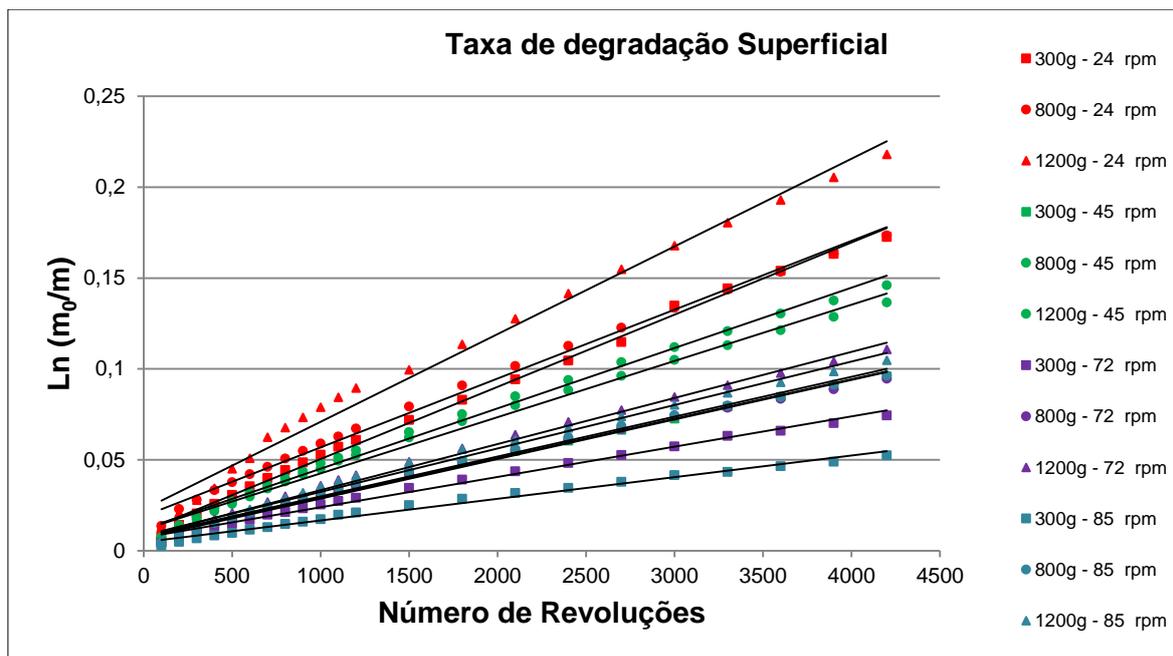


Figura 5.4 – Determinação da Taxa de degradação superficial sob diferentes condições de tamboreamento.

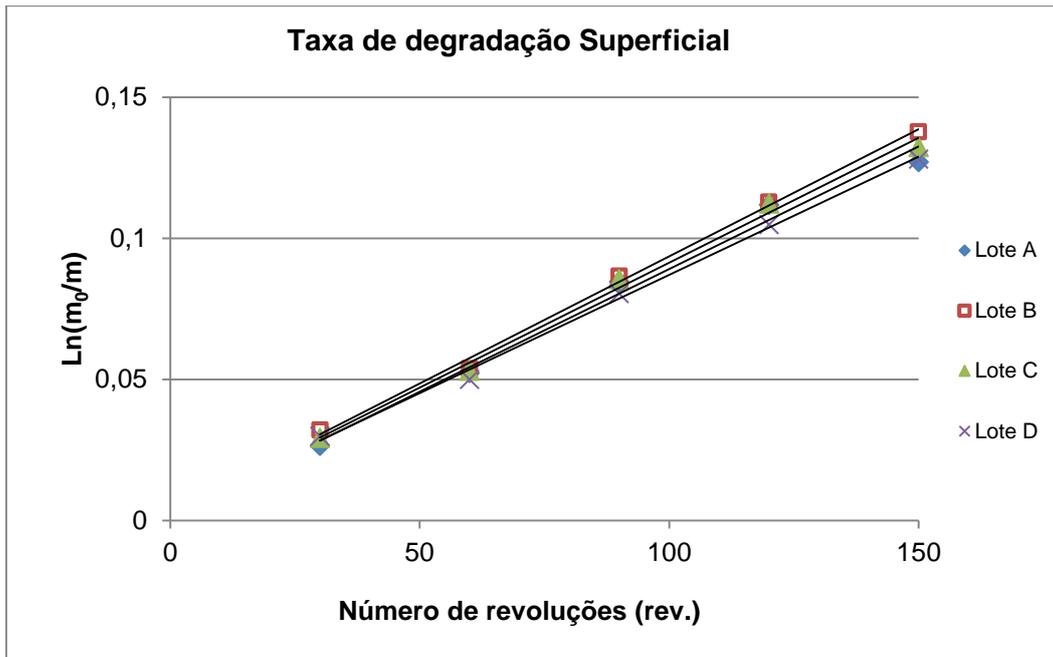


Figura 5.5 – Determinação da Taxa de degradação superficial para o tambor industrial.

Tabela 5.3 – Funções plotadas no gráfico da figura 5.4.

Teste de Laboratório - $F(x)=aX+b$												
Velocidade (rpm)	24 RPM			45 RPM			72 RPM			85 RPM		
Massa (g)	300	800	1200	300	800	1200	300	800	1200	300	800	1200
$a \cdot 10^5$	4,99	3,79	4,82	2,17	3,10	3,32	1,67	2,18	2,53	1,19	2,19	2,39
b	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01

Tabela 5.4 – Funções plotadas no gráfico da figura 5.5.

Teste Industrial - $F(x)=aX+b$				
	Lote A	Lote B	Lote C	Lote D
$a \cdot 10^4$	8,69	9,01	8,85	8,38
b	0,0023	0,0035	0,0029	0,0032

No tamboreamento progressivo com o tambor industrial de 1,5 m de diâmetro (norma JIS) obteve-se um valor de K de aproximadamente $9,0 \times 10^{-4} \text{ rev.}^{-1}$. Esse valor de K é da mesma ordem de grandeza ($2,7 \times 10^{-4} \text{ rev.}^{-1}$) do valor encontrado por Litster et al. (1987), que utilizaram um tambor de 1,0 m de diâmetro. Na atual pesquisa o valor de K foi da ordem de $10^{-5} \text{ (rev.}^{-1})$. Tal grandeza tem relação com o diâmetro do tambor (altura de queda).

Embora todas as curvas (Figura 5.4 – tamboreamento de laboratório) tenham obtido alto valor de R^2 (0,988 – 0,997), é nítido que a inclinação de uma reta formada pelos primeiros pontos, início do teste de tamboreamento, possui maior inclinação, e, portanto maior valor de K , do que uma reta formada pelos pontos no final desse teste (Figura 5.6).

No gráfico da Figura 5.6 evidencia-se o caso em que uma massa de 1225 g que foi tamboreada sob uma velocidade de rotação de 24 rpm. Obtendo-se o valor de K para cada ponto, de acordo com a Equação 5.2, tem-se que o valor dessa grandeza varia com o número de revoluções conforme exposto no gráfico da Figura 5.7.

$$K = \frac{\left\{ \ln \left(\frac{m_0}{m} \right) \right\}}{N} \quad (5.2)$$

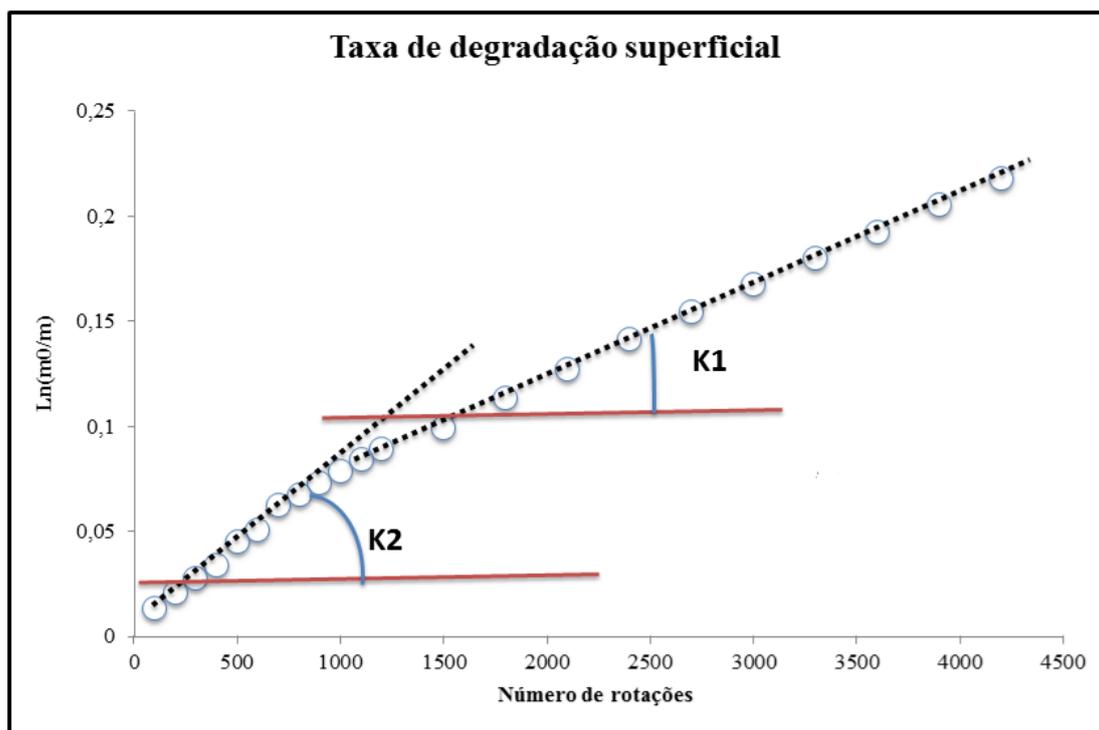


Figura 5.6 – Mudança de inclinação (valor de K) ao longo do tamboreamento.

Inicialmente a taxa de degradação superficial é elevada, reduzindo-se com a progressão do teste. Após 2000 revoluções, aproximadamente, K tende a um valor constante. Normalmente aplica-se o conceito de estabilização mecânica de acordo com a fissuração volumétrica do coque (Ulhôa, 2011), entretanto, pelo exposto na Figura 5.7, o conceito pode ser estendido à degradação superficial. Embora não seja atingido um patamar ((dK/dn)=0), há uma situação próxima disso.

Segundo King (2000), esse mesmo fato ocorre em moagem autógena (que se assemelha ao teste de tamboreamento), em que, inicialmente a taxa de geração de finos é alta, decrescendo após alguns minutos. Esse decréscimo é devido ao “lascamento” de porções pontiagudas no início da moagem e arredondamento das partículas.

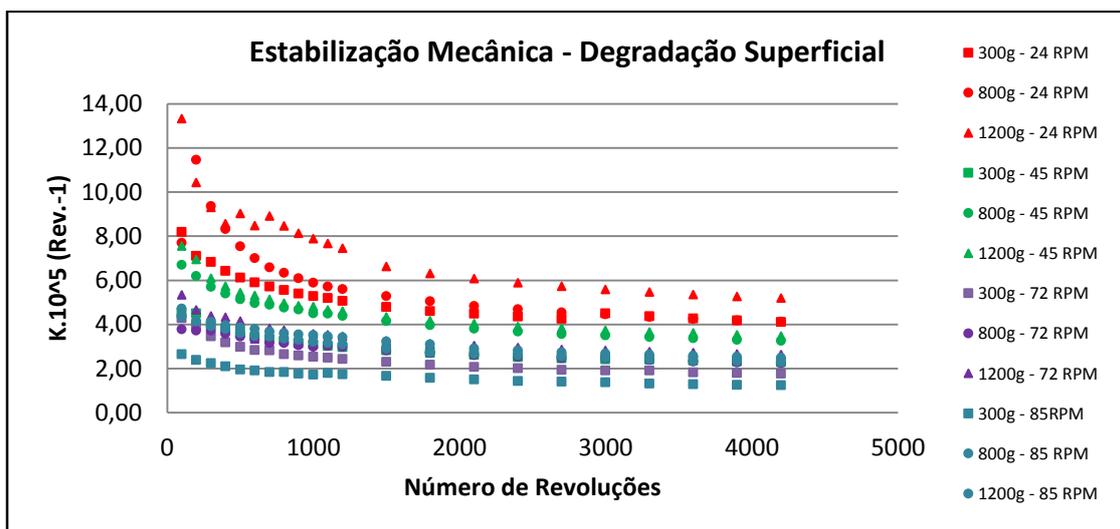


Figura 5.7 – Variação de K com a progressão do tamboreamento (estabilização mecânica).

As curvas de variação de K (Figura 5.7) apresentam uma grande dispersão, mesmo após a estabilização mecânica superficial do coque. Plotando-se um valor de K relativo (K_r , Equação 5.3), sendo esse a relação entre o K calculado para cada ponto (K_i) e o valor médio de K ($K_{médio}$), tem-se uma menor dispersão (Figura 5.8).

$$K_r = \frac{K_i}{K_{médio}} \quad (5.3)$$

Além da menor dispersão entre as curvas, pelo gráfico da Figura 5.8, pode-se perceber que o valor de K tende a se estabilizar em um valor próximo a 0,75 do valor de $K_{\text{médio}}$, ou seja, proporcionalmente, a estabilização mecânica superficial é alcançada próxima a um valor aproximadamente constante, independentemente das condições de tamboreamento.

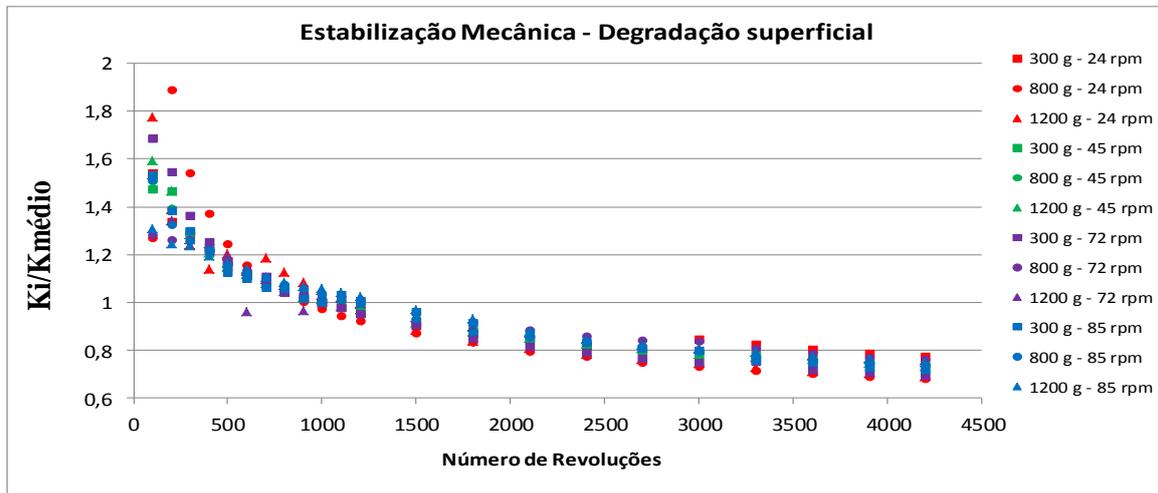


Figura 5.8 – Variação de K com a progressão do tamboreamento (estabilização mecânica).

Deve-se salientar que, embora seja interessante ter um coque com alto grau de estabilização, melhorando a permeabilidade do alto-forno pela redução da quantidade de finos gerada dentro desse reator, o fator “grau de estabilização superficial” deve ser contraposto ao custo associado ao rendimento do coque. Essa avaliação do ponto ótimo, que leva em consideração o rendimento de coque e a estabilização mecânica, foge ao escopo desse trabalho.

Segundo Ragan e Marsh (1979), são de extrema relevância para o teste de tamboreamento as condições de operação do tambor rotativo. Esse fato fica evidente na Figura 5.9, no qual se tem a relação de K com a velocidade de rotação do tambor para diferentes quantidades de coque tamboreada.

À medida que a velocidade aumenta tem-se maior predominância do regime em catarata, o qual favorece a degradação por impacto e reduz-se a geração de finos, por isso há uma redução da constante de degradação superficial e aumento na degradação volumétrica (Figura 5.9). Isso está de acordo com o observado por Litster et al. (1986) e Elber et al. (1994).

Litster et al.(1987), embora tenham utilizado um tambor de maiores dimensões (1,0 m de diâmetro), encontraram uma relação próxima à verificada nesse estudo, acima de 25 rpm a taxa de degradação superficial diminui.

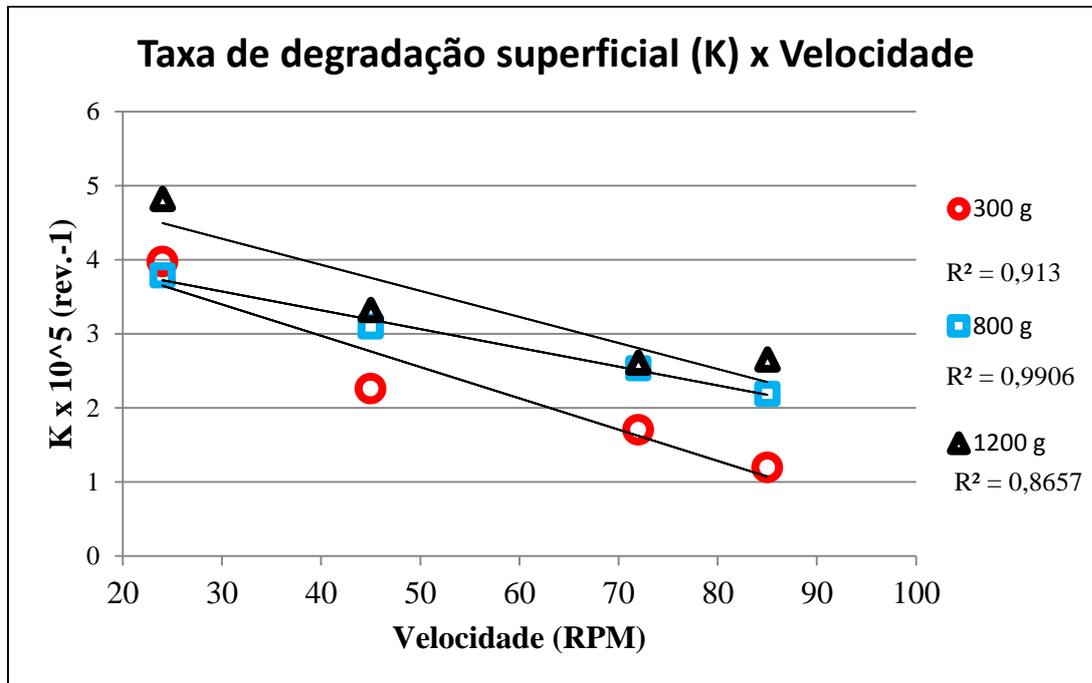


Figura 5.9 – Variação de K com a velocidade de rotação para diferentes massas.

O regime de movimentação que conduz a fragmentação de uma partícula por meio do mecanismo impacto gera finos também, mas não na proporção que é gerado quando se tem o regime cascata de movimentação. Essas teorias para a explicação do produto obtido mediante o regime de movimentação são comumente empregadas para o processo de moagem (Figura 5.10), que tem certa semelhança com o teste de tamboreamento.



Figura 5.10 – Relação esquemática entre o regime de movimentação de um moinho e a granulometria do produto gerado (cominuído). Adaptado de Luz et al. (2010).

Com relação à massa, Litster et al. (1987) mostraram que essa é irrelevante para a determinação da taxa de degradação superficial. Entretanto, seus estudos foram conduzidos utilizando-se massas relativamente altas, acima de 5 kg, conforme gráfico da Figura 5.11. Na atual pesquisa, em que foram utilizadas pequenas quantidades de coque, a massa não se mostrou um fator irrelevante durante o teste (Figura 5.9), uma vez que a degradação tende a aumentar ligeiramente à medida que se aumenta a massa tamboreada, evidenciando-se assim a importância da interação partícula-partícula na degradação do coque.

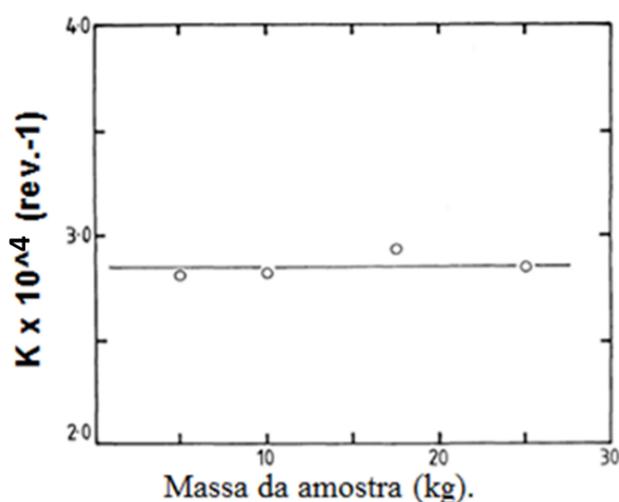


Figura 5.11– Influência da massa testada na taxa de degradação superficial. Adaptado de Litster et al. (1987).

À medida que o coque utilizado no tamboreamento é de maior tamanho há uma redução na taxa de degradação superficial, ou seja, a geração de finos é menor. A geração de finos é um fenômeno predominantemente superficial, sendo que, para a mesma massa, quanto maior a área superficial total (menor tamanho de partícula) maior a degradação superficial (Figura 5.12).

Litster et al. (1986) encontraram o inverso de tal observação, entretanto, no estudo desses autores, as partículas de menor granulometria foram obtidas por um tamboreamento prévio até se atingir o tamanho desejado, sendo que, as partículas menores passaram, em geral, por um pré-tamboreamento de maior duração, em comparação com as partículas maiores, antes de se iniciar o teste. Nesse caso as partículas menores tendem a ter maior grau de estabilização mecânica. No caso desse estudo não foi realizado tal pré-tamboreamento, ou pré-estabilização mecânica mediante o tamboreamento.

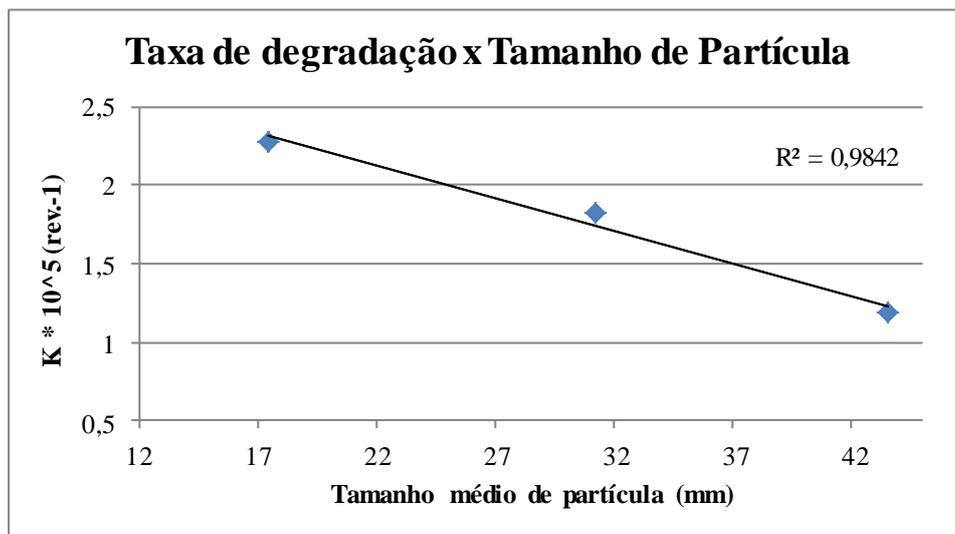


Figura 5.12 – Influência do tamanho médio de partícula na taxa de degradação superficial.

De posse do tamanho médio das partículas pode-se estimar a área total média dessas, e, sendo a geração de finos um fenômeno dependente da área superficial total, como exposto no gráfico da Figura 5.12, calculou-se um fator denominado constante específica (K'), sendo determinado pela Equação (5.4).

$$k' = \frac{k}{A_{total\acute{m}edia}} \quad (5.4)$$

A área total média foi obtida pelo tamanho médio das partículas, sendo esse o valor da média aritmética das malhas que correspondem aos limites inferiores e superiores de cada faixa granulométrica.

$$k' = \frac{k}{A_{total\acute{m}edia}} \rightarrow k' = \frac{k}{n \times A_p} \rightarrow k' = \frac{k}{\left(\frac{m_t}{m_p}\right) \times A_p}$$

$$k' = \frac{k}{\left(\frac{\frac{m_t}{\frac{4}{3}\pi R_m^3 \times \rho}}{3}\right) \times 4\pi R_m^2} \rightarrow k' = \frac{k}{3 \times m_t} \times R_m \times \rho \quad (5.5)$$

Em que:

n – Número de partículas;

A_p – Área superficial por partícula;

m_t – massa total da amostra tamboreada;

m_p – Massa por partícula;

R_m – Raio médio de partícula;

ρ – Densidade do coque;

Os valores obtidos de tal operação estão dispostos na Tabela 5.5. Com essa operação obtêm-se valores próximos de K' , reforçando a premissa de que a geração de finos é um fenômeno superficial.

Tabela 5.5 – Constante de degradação.

R (médio) x 10 ³ m	K * 10 ⁵	K'.10 ⁴ (rev.m ²) ⁻¹
8,73	2,28	1,2
15,60	1,82	1,6
21,75	1,19	1,6

OBS: Para o cálculo acima, considerou-se partículas esféricas. Embora essa aproximação não seja condizente com a realidade, pela tabela 5.5, a aproximação é válida.

Em uma siderúrgica utiliza-se coque em uma ampla faixa granulométrica, conforme pontuado na revisão bibliográfica. No gráfico da Figura 5.13 é mostrada a influência da “mistura” de partículas de diferentes granulometrias na taxa de degradação superficial. A taxa de degradação superficial da “mistura” ($K_{mistura}$) foi estimada por uma média ponderada das taxas de degradação das frações que compõem a massa tamboreada (Equação 5.6). A correlação entre a curva real e a calculada mediante a Equação 5.6 foi de 0,922. O valor real da taxa de degradação de cada mistura foi obtido com base na inclinação da reta $\ln(m_0/m)$ versus N, após tamboreamento progressivo da mistura.

$$K_{mistura} = K_{37-50} \times \left(\frac{M_{37-50}}{(M_{37-50}) + (M_{9-25})} \right) + K_{9-25} \times \left(\frac{M_{9-25}}{(M_{37-50}) + (M_{9-25})} \right) \quad (5.6)$$

Em que:

K_{37-50} – Taxa de degradação superficial de uma amostra numa faixa granulométrica de 37,5 a 50,0 mm;

K_{9-25} – Taxa de degradação superficial de uma amostra numa faixa granulométrica de 9,5 a 25,4mm;

M_{37-50} – Massa com granulometria de 37,5 a 50,0 mm utilizada para compor a mistura;

M_{9-25} – Massa com granulometria de 9,5 a 25,4 mm utilizada para compor a mistura.

Esse resultado também está de acordo com o que foi exposto no gráfico da Figura 5.12. À medida que o tamboreamento foi feito com maior proporção da fração de menor granulometria a taxa de degradação superficial aumentou, devido ao aumento da área superficial total.

Para moagem autógena a equação não é válida, entretanto, em tais operações a relação de tamanho entre as partículas é muito superior à relação entre as partículas de coque utilizadas nesse experimento (Luz et al., 2010).

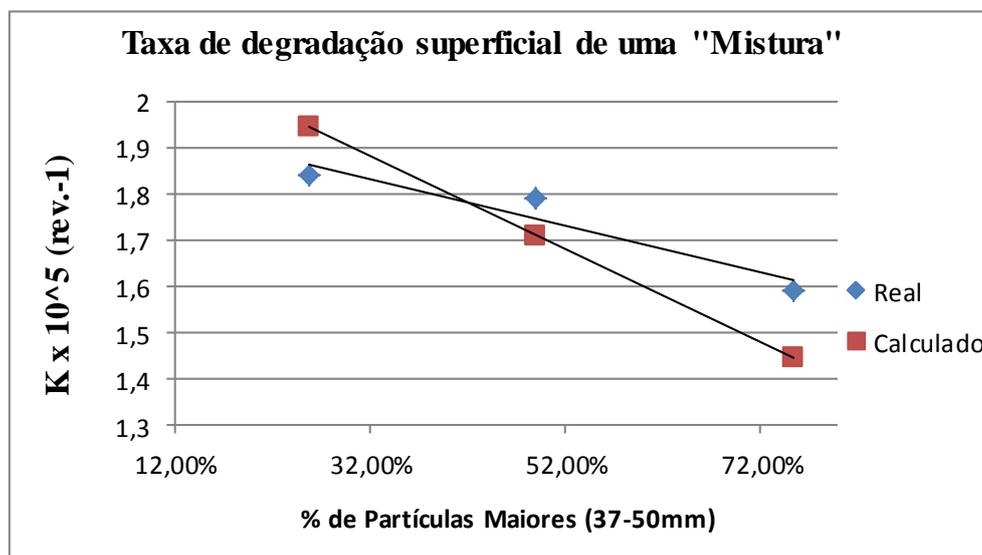


Figura 5.13 – Influência de partículas grosseiras na taxa de degradação superficial.

Com relação à fissuração volumétrica, em geral, partículas maiores tendem a ter menor grau de estabilização, ou seja, possuem maior suscetibilidade à quebra em comparação com partículas menores (Ulhôa, 2011), como já exposto anteriormente. Esse fato pode ser comprovado pelo exposto na Figura 5.14, em que a degradação volumétrica foi menor para o coque de menor granulometria (9,5 – 25,4 mm). Os materiais nas faixas granulométricas de 37,5–50,0 e 25,4–37,5mm obtiveram resultados próximos em termos de fissuração volumétrica. Em tal esboço o DI é calculado a partir do percentual retido na malha inferior da faixa granulométrica do coque antes de se iniciar o teste (granulometria inicial).

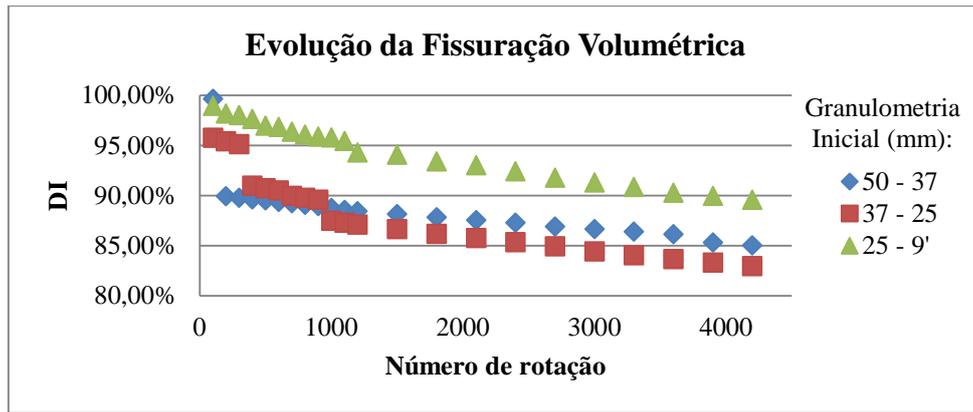


Figura 5.14 – Influência da granulometria na degradação volumétrica.

Para quantificar e separar os dois fenômenos de fragmentação (volumétrica e superficial) novos índices foram criados. Com relação à fragmentação volumétrica criaram-se os índices DI37, DI25 e DI9, que correspondem ao percentual retido acumulado nas peneiras de 37,5; 25,4 e 9,5 mm, respectivamente, após o tamboreamento.

Para a avaliação da fragmentação superficial (geração de finos), além da constante K (taxa de degradação superficial), conforme exposto anteriormente, utilizou-se o FI (*fine index*), sendo esse o percentual abaixo de 1,0 mm, após o tamboreamento.

O tamboreamento progressivo no teste industrial foi realizado com um total de 150 revoluções, peneirando-se o coque em intervalos de 30 revoluções, ou seja, em intervalos de 20% do número total de revoluções.

No caso do tamboreamento com o tambor de laboratório utilizou-se um número maior de revoluções, 4200. Aplicando-se intervalos de revolução de 20% têm-se os valores correspondentes de número de revolução, conforme a Tabela 5.6.

Os intervalos de revolução praticados no tamboreamento progressivo em laboratório não coincidem com os intervalos de 20% correspondentes ao teste industrial (Tabela 5.6). Portanto, os valores de percentual retido em uma determinada malha (DI) para os valores de “Número de revolução correspondente” foram obtidos mediante interpolação, sem prejuízo na qualidade dos dados, como pode ser observado na Figura 5.15.

Tabela 5.6 – Interpolação para cálculo do DI25 para o número de revoluções correspondentes.

Nº de revoluções-teste Industrial. JIS K 2151	% Teste	Nº de revoluções correspondentes- escala laboratorial	Nº de revoluções realizadas - escala de Laboratório	%>25.4 Laboratório (Média dos 4 lotes)	%>25.4 para nº de revoluções correspondentes- escala laboratorial (Interpolação).
30	20	4200*0.2 = 840	800	97.31	97.23
			900	97.10	
60	40	4200*0.4 = 1680	1500	94.53	94.30
			1800	93.96	
90	60	4200*0.6 = 2520	2400	92.97	92.78
			2700	92.48	
120	80	4200*0.8 = 3360	3300	91.68	91.53
			3600	91.30	
150	100	4200*1.0= 4200	4200	90.50	90.50

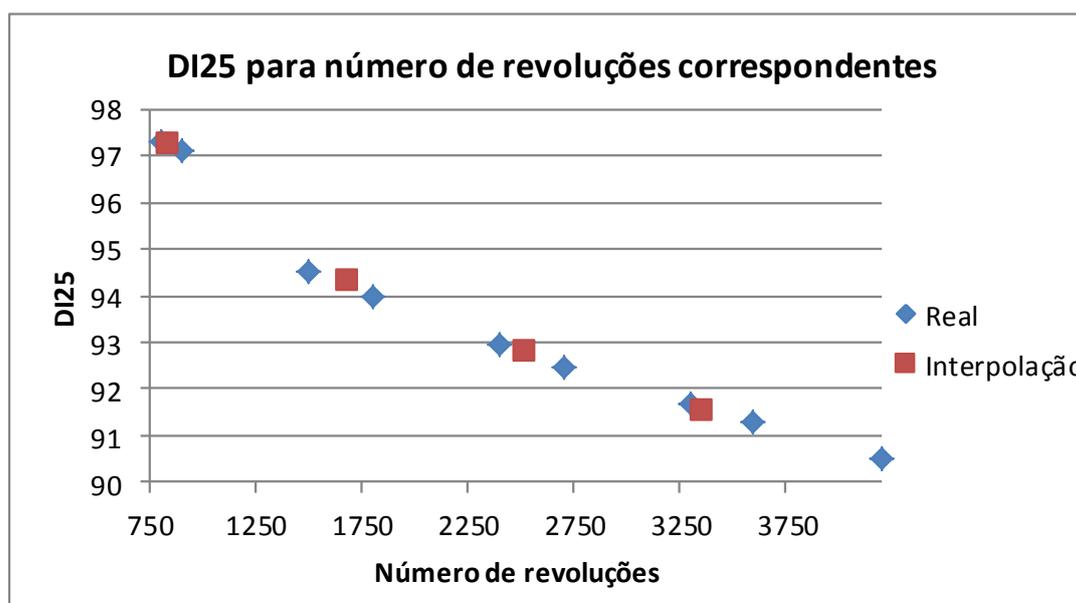


Figura 5.15 – Interpolação para cálculo do DI25 para o número de revoluções correspondentes.

A mesma metodologia de cálculo descrita acima e exemplificada na Figura 5.15 e na Tabela 5.3 foi aplicada para os percentuais retidos nas malhas de 37,5 e 9,5 mm, DI37 e DI9 respectivamente, para os quatro lotes, A, B, C e D.

Embora a fissuração volumétrica no tambor industrial (Gerdau) tenha sido mais intensa, com o ajuste de curva obtido, plotando-se o percentual retido versus o número de revoluções, tanto

para o tamboreamento na condição de laboratório quanto industrial, foi possível obter funções para se estimar o percentual retido no tambor industrial a partir desses respectivos valores obtidos no tambor menor (Figuras 5.16, 5.17, 5.18). As funções estão dispostas na Tabela 5.7.

Como pode ser visto nas Figuras 5.16, 5.17, 5.18 e na Tabela 5.7, é possível estimar com boa precisão o percentual retido nas malhas de 25.4 e 9.5 mm no tamboreamento industrial, a partir dos respectivos valores obtidos utilizando o tambor menor. Para o percentual retido na malha de 37.5 mm, não há uma boa estimativa dos valores obtidos com o tamboreamento industrial. Embora os valores médios (estimado e real) sejam próximos, há uma dispersão alta dos resultados (Tabela 5.6). Essa dispersão pode estar associada ao fato de que, embora a faixa granulométrica seja a mesma para os quatro lotes, não há uma garantia de que o tamanho inicial carregado seja o mesmo. Podendo um lote estar próximo ao limite superior (50,0 mm) e o outro mais próximo ao limite inferior (37.5 mm).

O índice de finos (FI) tanto para o tamboreamento com o equipamento industrial quanto com o tambor menor (laboratório) são valores próximos. Por esse motivo não há necessidade de se estimar tal índice (Tabela 5.8). Com isso demonstra-se que o FI é mais adequado à quantificação da fragmentação superficial (geração de finos) do que a constante de degradação superficial (K) proposta inicialmente.

Tabela 5.7 – Funções obtidas utilizando a metodologia descrita na tabela 5.6.

Valor a Ser Calculado - F(x)	X	Função F(x) = ax + b	
		a	b
%>37.5 Gerdau	%>37.5 (Lab.)	1,596	-0,999
%>25.4 Gerdau	%>25.4 (Lab.)	2,496	-1,549
%>9.5 Gerdau	%>9.5 (Lab.)	2,304	-1,304

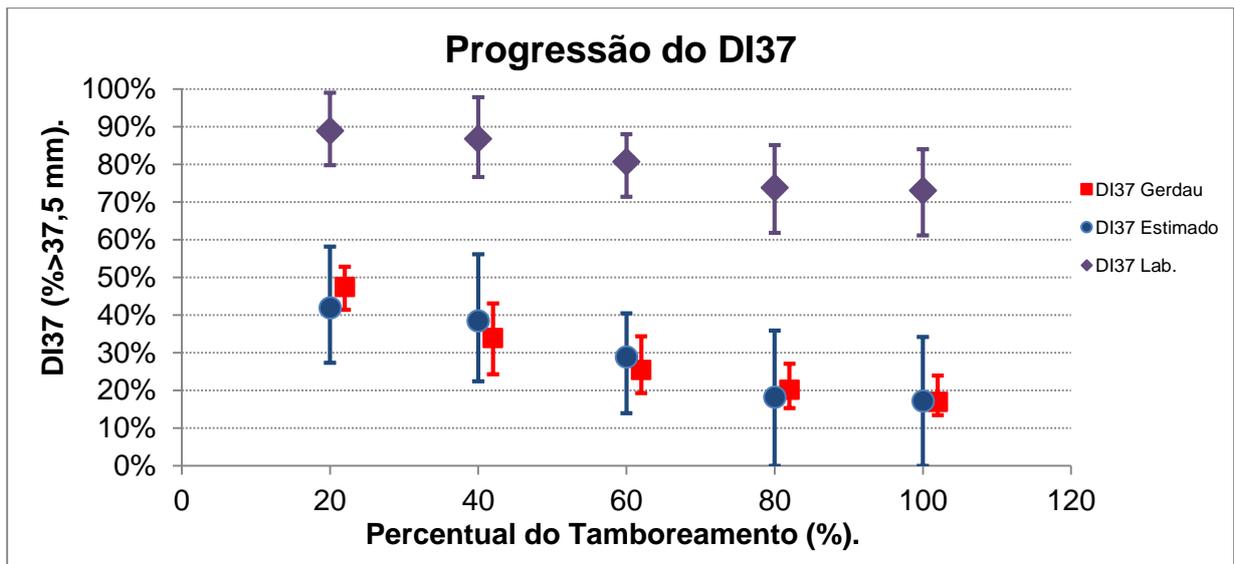


Figura 5.16 – Percentual acima de 37.5 mm (DI37) em tamboreamento progressivo (industrial e laboratorial), bem como a estimativa para os valores obtidos no tamboreamento industrial.

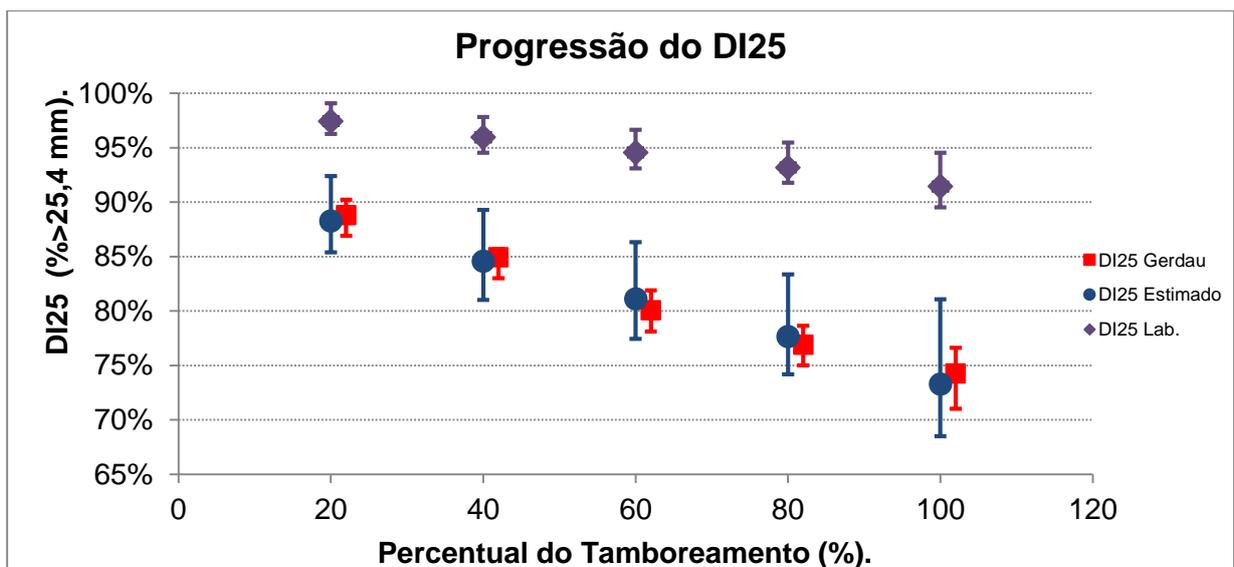


Figura 5.17 – Porcentagem acima de 25,4 mm (DI25) em tamboreamento progressivo (industrial e laboratorial), bem como a estimativa para os valores obtidos no tamboreamento industrial.

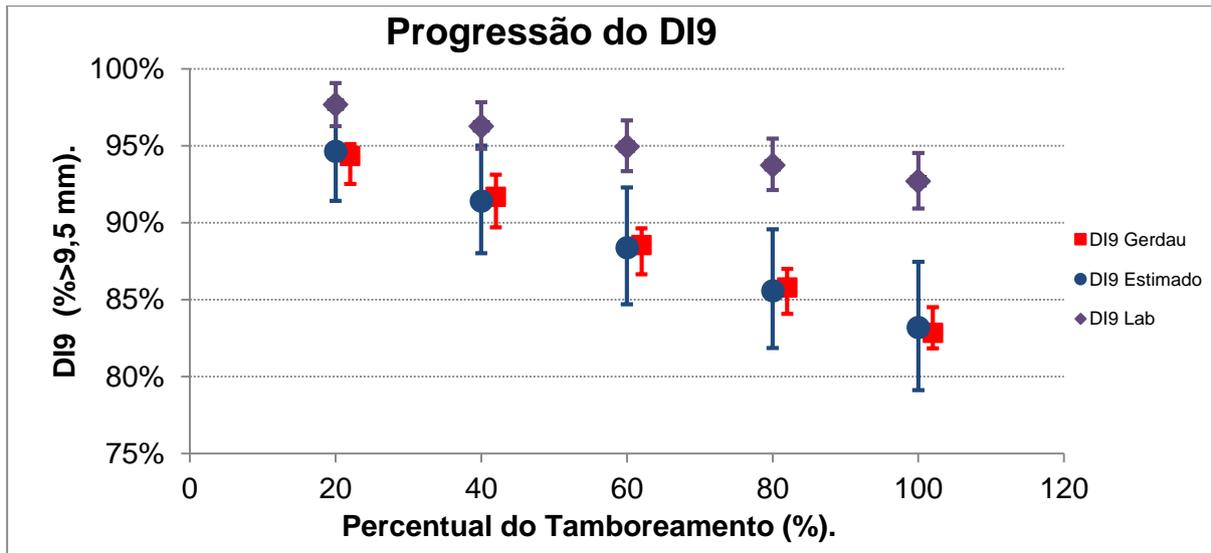


Figura 5.18 – Porcentagem acima de 9.5 mm (DI9) em tamboreamento progressivo (industrial e laboratorial), bem como a estimativa para os valores obtidos no tamboreamento industrial.

Tabela 5.8 – Índices de fissuração volumétrica e superficial.

Lotes	%>37.5 mm			%>25.5 mm			%>9,5 mm			%<1,0 mm (FI)	
	Lab.	Gerdau	Estimado	Lab.	Gerdau	Estimado	Lab.	Gerdau	Estimado	Gerdau	Lab.
A	84,1	13,5	34,2	89,5	76,3	68,5	90,9	84,5	79,1	8,19	8,85
B	61,2	16,0	0,0	90,5	76,6	71,0	91,7	81,8	80,8	8,02	8,04
C	65,5	14,4	4,6	91,2	71,0	72,6	93,6	83,0	85,4	7,78	8,07
D	81,5	24,0	30,1	94,5	73,1	81,1	94,5	82,0	87,4	8,13	8,20
Média	73,1	17,0	17,2	91,4	74,3	73,3	92,7	82,8	83,2	8,03	8,29

É importante ressaltar que a utilização do FI como o índice que quantifica a degradação superficial não invalida a importância do valor de K, uma vez que esses índices, K e FI, estão interligados e possuem uma correlação alta, como pode ser visto no gráfico da Figura 5.19.

A utilização do FI como indicador de qualidade de um coque, relativo à geração de finos, é mais prático não só pela correspondência entre os valores obtidos com os dois tambores, mas pela praticidade de cálculo. Embora não haja complexidade em se determinar a inclinação de uma reta, essencial para o cálculo de K, não é algo desejável em um teste de rotina. Além

disso, a obtenção de K envolve o tamboreamento progressivo, que também é indesejável, do ponto de vista de praticidade de uma análise de rotina.

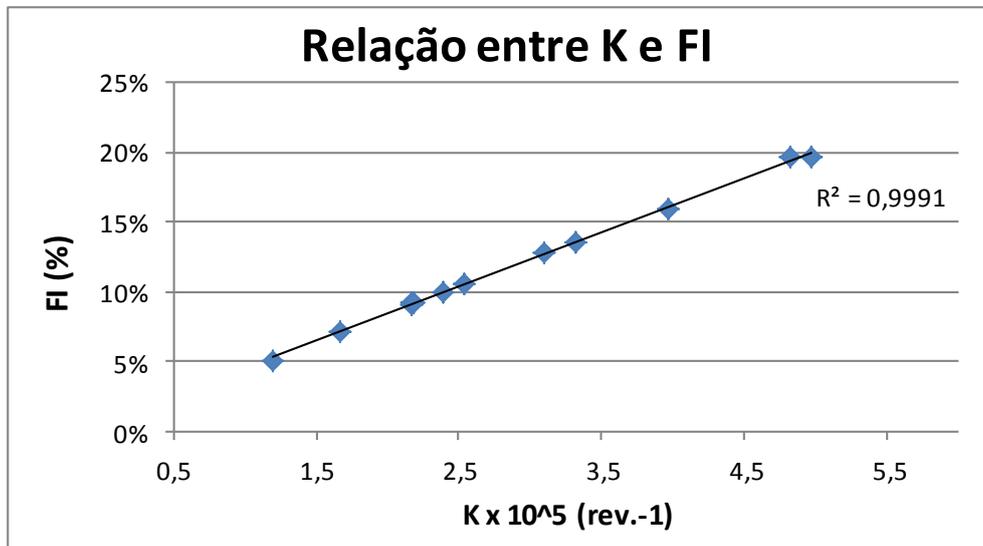


Figura 5.19– Relação entre os parâmetros FI (fine índice) e K (constante: taxa de degradação superficial).

O DI_{15}^{150} normalmente encontrado nos testes de rotina da Gerdau (Usina de Ouro Branco – MB) varia em torno de 83 a 86%, aproximadamente. Esses valores são próximos ao DI9 obtido para cada lote testado, utilizando o tambor industrial, ou mesmo dos valores de DI9 estimados pelas funções da Tabela 5.8. Isso mostra que, o DI_{15}^{150} que é obtido utilizando diversas frações granulométricas para compor a amostra a ser tamboreada, pode ser substituído pelo DI9 (real ou estimado), cuja massa inicial de 10 kg, antes do tamboreamento, foi na fração -50,0+37,5mm.

A fim de averiguar a validade da equivalência entre o DI_{15}^{150} e o DI9 estimado (calculado a partir do DI9 de laboratório), fez-se o tamboreamento contínuo de sete lotes de coque. Essas amostras tiveram o DI_{15}^{150} determinado previamente. O resultado da estimativa do DI_{15}^{150} pelo DI9 estimado está apresentado na Figura 5.20.

Como pode ser visto no gráfico da Figura 5.20, em termos de valores médios, o DI9 pode ser utilizado como uma estimativa razoável para o DI_{15}^{150} , entretanto, deve-se salientar que a variabilidade encontrada no DI9 estimado é alta, em comparação com a variabilidade do teste segundo a norma JIS K2151.

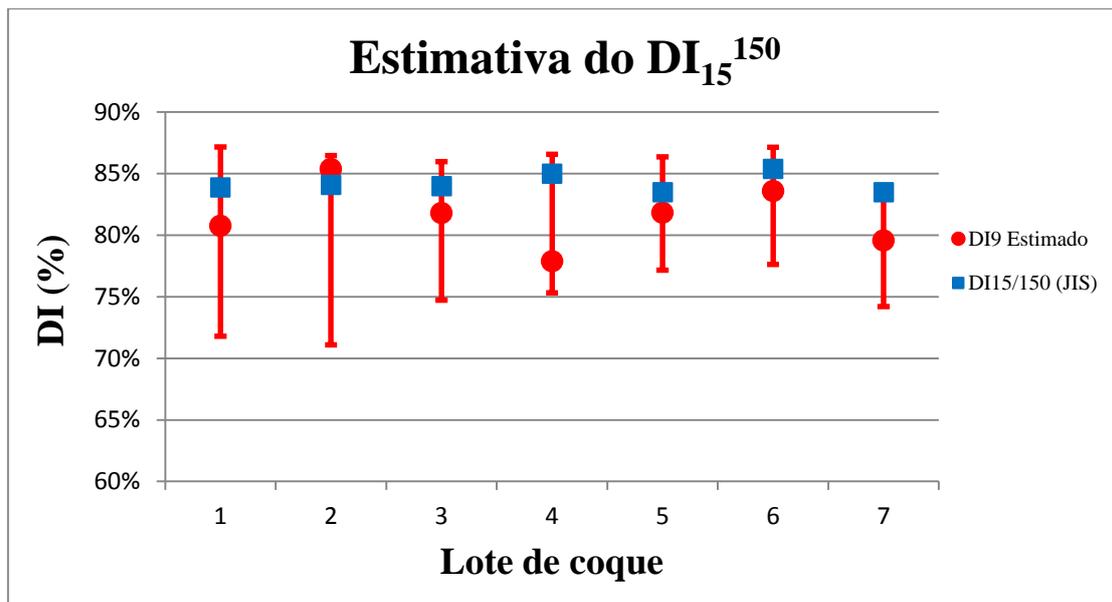


Figura 5.20 – Estimativa do DI_{15}^{150} utilizando o DI9 estimado.

Com a comparação entre os resultados de fragmentação observados nos dois tambores, recomenda-se a utilização do padrão descrito na Tabela 5.9 para a avaliação da resistência mecânica a frio do coque com o tambor de laboratório. Na tabela 5.9 encontram-se, também, de forma resumida, os padrões de maior relevância na caracterização da resistência mecânica a frio do coque.

Tabela 5.9 – Padrões tradicionais e alternativo (laboratório) para avaliação da resistência mecânica a frio do coque.

Tambor	MICUM	IRSID	JIS	ASTM	Laboratório
Norma	M03-046	M03-046	K2151	D3402	Lab.
Granulometria do coque (mm)	60	20	25	-25	-50 + 37,5
Massa da amostra (kg)	50	50	10	50	0,8
Dimensões do tambor (m)	1.0x1.0	1.0x1.0	1.5x1.5	0.914x0.457	0,48x0,268
Velocidade de rotação (rpm)	25	25	15	24	85
Total de revoluções	100	500	30 ou 150	1400	4200
Peneiras (mm)	60; 40 e 10	40; 20 e 10	50; 25 e 15	25 e 6	37,5; 25,4; 9,5 e 1,0.
Índices	M40	I40	DI ₁₅ ³⁰ e DI ₁₅ ¹⁵⁰	Estabilidade (+25 mm)	DI37 DI25 DI9 FI
	M10	I20 e I10	%>15 mm após 30 e 150 revoluções, respectivamente.	Dureza (+6 mm)	

Foi apresentado anteriormente que há uma estabilização mecânica superficial, sendo que, após cerca de 2000 revoluções a constante taxa de degradação tende a um valor constante. Com relação à quebra volumétrica, Ulhôa (2011) descreve a obtenção de um diâmetro no qual um determinado lote estaria supostamente “livre de trincas”. Nesse caso, a determinação da estabilização mecânica, relacionada à quebra volumétrica, é feita com base no tamboreamento progressivo. A cada número de revolução determina-se o diâmetro médio aritmético (D_m), esse é calculado com base na distribuição granulométrica a cada intervalo de revolução.

De posse do diâmetro médio, para cada número de revolução, plota-se em um gráfico a relação ($10^4/D_m^2$) vs. (Número de revoluções). Desse gráfico faz-se a extrapolação da reta para o intercepto em zero volta (número de revoluções igual a zero), esse intercepto gera o tamanho livre de fissuras (*Fissure Free Size* - FFS). Esse tamanho livre de fissuras é igual ao tamanho do coque totalmente estabilizado por fragmentação volumétrica. O grau de estabilização (SD) é obtido por meio da Equação (5.7).

$$SD = \left(\frac{FFS}{Dm} \right) \times 100 \quad (5.7)$$

Obviamente a extrapolação da reta não é a maneira mais fácil de obtenção do FFS, esse pode ser obtido facilmente com a equação da reta.

Originalmente essa metodologia para a determinação do FFS, ou mesmo do grau de estabilização (SD), foi desenvolvida para o tambor MICUM, aplicando-se esse conceito para o tambor utilizado pela norma JIS K2151 e para o tambor menor, utilizado nessa pesquisa, obteve-se as relações descritas nos gráficos das Figuras 5.20 e 5.21 e em resumo na Tabela 5.10.

Pelo exposto nas Figuras 5.20 e 5.21 e na Tabela 5.10, confirma-se que a estabilização mecânica é um conceito relativo, obviamente ela depende da magnitude e natureza do esforço a que o coque estará submetido. Enquanto que, para o tambor de laboratório, que impõe condições de menor severidade, o coque inicialmente carregado (lotes A, B, C e D) está praticamente estabilizado (SD ~ 98%), para as solicitações impostas pelo tambor maior o coque não está totalmente estabilizado.

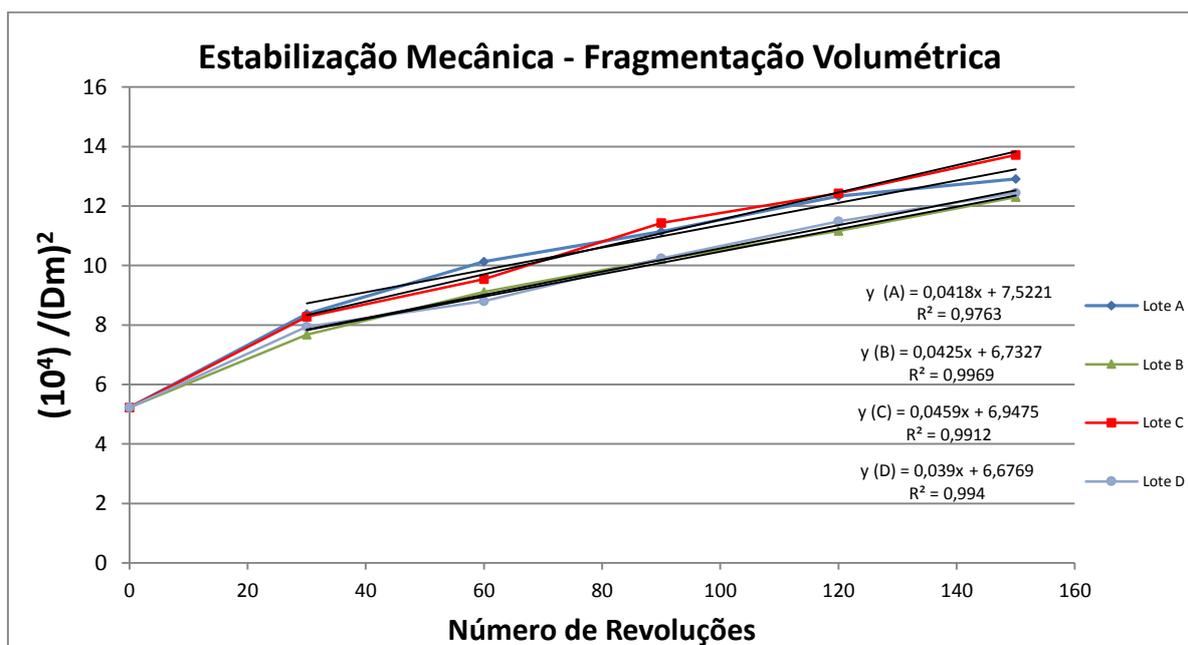


Figura 5.21 – Tamboreamento progressivo, tambor Gerdau/JIS.

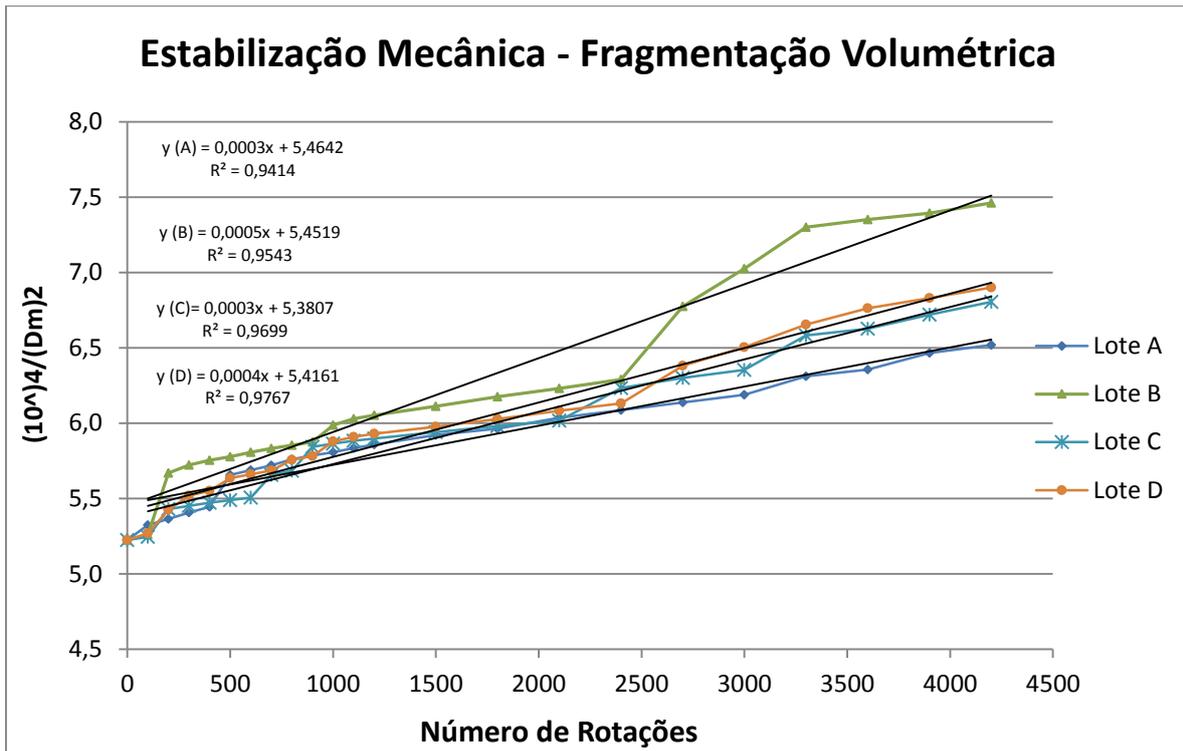


Figura 5.22 – Tamboreamento progressivo, tambor laboratório.

Tabela 5.10 – Comparação entre o grau de estabilização mecânica do coque nos tambores Gerdau/JIS e de laboratório.

	<i>Laboratório</i>			<i>Gerdau/JIS</i>		
	FFS	D _m	SD	FFS	D _m	SD
Lote A	42,78	43,75	97,78	36,46	43,75	83,34
Lote B	42,83	43,75	97,89	38,54	43,75	88,09
Lote C	43,11	43,75	98,54	37,94	43,75	86,72
Lote D	42,97	43,75	98,22	38,70	43,75	88,46

6. CONCLUSÕES

A taxa de degradação superficial é menor à medida que se aumenta a velocidade de tamboreamento, sendo que, a 24 rpm tem-se a maior degradação superficial.

A fissuração volumétrica ocorreu apenas para as velocidades acima de 24 rpm (45, 72 e 85 rpm).

O tamanho de partícula influencia a taxa de degradação superficial, sendo que essa decresce com o tamanho de partícula, ou seja, o coque em uma fração granulométrica menor gera uma quantidade maior de finos.

Embora a geração de finos na faixa granulométrica de 9,5-25,4 mm tenha sido maior, essa faixa apresentou a menor degradação volumétrica, ou seja, possui maior grau de estabilização mecânica, em comparação com as faixas 25,4-37,5 mm e 37,5-50,0 mm, que obtiveram grau de estabilização semelhante.

Os mecanismos de fissuração volumétrica e superficial são distintos, não só pela distinção dos produtos obtidos, mas pela relação com os parâmetros granulometria inicial e velocidade de rotação, sendo que o aumento desses dois parâmetros aumentou a degradação volumétrica e reduziu a degradação superficial.

Foram obtidas as melhores condições para se testar o coque, utilizando-se para isso pequenas quantidades desse material. Essas condições foram selecionadas comparando-se a progressão do % retido nas malhas de 37,5; 25,4 e 9,5 mm, tanto no tamboreamento industrial quanto de laboratório, com o número de revoluções.

Existe uma boa correlação entre o percentual retido nas peneiras de 25,4 e 9,5 mm no tamboreamento industrial com o de laboratório, tornando possível quantificar a quebra volumétrica que seria observada no tambor industrial a partir do que é observado no tambor de laboratório, ou seja, é possível a avaliação da resistência mecânica a frio do coque utilizando pequenas quantidades desse insumo em testes de tamboreamento. No caso do percentual acima de 37,5 mm há uma boa estimativa apenas quando são considerados os valores médios (estimado e real).

O FI (índice de finos) mostrou-se mais adequado do que a constante de degradação superficial (K) para a quantificação da geração de finos, uma vez que há uma correspondência nesse índice utilizando-se os dois equipamentos (industrial e de laboratório). Esse comportamento não foi observado com K, que, no tambor industrial foi cerca de 10 vezes maior do que o encontrado no tamboreamento de laboratório.

A média do DI9 estimado, obtido com o tamboreamento de laboratório, mostrou-se uma estimativa razoável para o DI_{15}^{150} , entretanto, a variabilidade apresentada no DI9 estimado é alta, em comparação com a variabilidade do teste de tamboreamento segundo a norma JIS K2151.

A estabilização mecânica do coque (relativa à degradação volumétrica) é dependente das solicitações a que esse material será submetido. O coque na faixa granulométrica de -50,0+37,5 mm está praticamente estabilizado, considerando a degradação sofrida no tambor de laboratório. Já para as solicitações imprimidas pelo tambor industrial, os mesmos lotes de coque, na mesma faixa granulométrica, não podem ser considerados estabilizados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Álvarez, R. et al. An approach to blast furnace coke quality prediction. 2006Fuel; Vol.86: 2159-2166.
2. Aizawa, S.; Uebo, K.; Yoshida, S. Mechanism of Fine Coke Generation under Drum Test. 2010. Tetsu-to-Hagané Vol. 96: 153-159.
3. Amaral, R. C. V.; “INFLUÊNCIA DO COQUE DE PETRÓLEO SOBRE A QUALIDADE DO COQUE METALÚRGICO”. Monografia de conclusão de curso. Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.p. 102.
4. American Society for Testing and Materials. ASTM D5341-99(2010)e1: Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR), West Conshohocken, USA, 2010.
5. American Society for Testing and Materials. ASTM D2639 – 08: Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant Torque Gieseler Plastometer, West Conshohocken, USA, 2008.
6. Assis, P.S.; Contatos pessoais, Dezembro de 2016.
7. BARBOSA, C. A. L.; Monitoramento do processo de densificação de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono por tomografia computadorizada e resistividade elétrica. 2012. 176 f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.
8. Bennett, P.; Shi. F.; Reifenstein, A. Evaluation of Coke Strength. Metec & 2ND STAD. Düsseldorf, Alemanha, 2015.
9. BP Statistical Review of World Energy, 65th Edition. [acesso em 25 out. 2016]. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>.
10. Casagrande. C. M. Avaliação dos Parâmetros de CRI e CSR do coque produzido em forno industrial, forno de soleira aquecida e box test. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010. 116p.
11. Coelho, R. J.; Silva, O. J.; Alves, M. T.; De Andrade, L. F.; Assis P. S. Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais. REM: R. Esc. Minas. 2004; 57(1): 27-32.
12. Costa, L.C.; Parâmetros de controle do processo de coqueificação das baterias de fornos de coque da cosipa. Dissertação de mestrado, USP, 2008.
13. Curran, J. Fundamental factors influencing coke strength. Tese de Doutorado. The University of New Castle, Austrália, 2009.

14. Da Silva, G. L. R.; Otimização da mistura de carvões na produção de coque metalúrgico. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.173p
15. Da Silva, G. L. R.; Destro, E.; Marinho, G. M.; Assis P. S. Caracterização química, física e metalúrgica das frações granulométricas da mistura de carvão da Gerdau Açominas. 1º Seminário de Carvão - Gramado, 2011.p. 13.
16. Da Silva, M. A.; Estudo da Utilização da Biomassa em Substituição Parcial ao Carvão Mineral no Processo de Fabricação do Ferro-gusa em Alto-forno. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, 2008. 147p.
17. De Oliveira, E. M.; Avaliação da Influência do Tempo de Estocagem em Pilhas na Qualidade de Carvões Metalúrgicos. 126p. Dissertação (Mestrado Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
18. De Araújo, L. A.; Manual de Siderurgia. VOL. 1. Arte e Ciência Editora. 2ª Ed. 2005. 470p.
19. Díez, M.A.; Alvarez, R.; Barriocanal, C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking.200. International Journal of Coal Geology. Vol. 50, p: 389– 412.
20. Díez, M.A. et al. Desarrollo de um nuevo método a escala de laboratorio para determinar la resistencia mecânica del coque. 2002. Revista de Metalurgia. p: 410 - 418.
21. DNPM, Sumário Mineral 2015, ISSN 0101-2053. Brasília-DF. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>. 146p.
22. Elber L, Thomson D, Johnson G. Development of a control system for a sag-b-c grinding circuit. Minerals Engineering. 1994; Vol.7, p:153-167.
23. Filho, O. A. V. Estudo para o uso de matérias-primas nacionais em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em altos-fornos de alta produtividade. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. p: 127.
24. Flores, I. V. Avaliação da Influência do Tamanho de Partícula Sobre as Propriedades de Carvões Coqueificáveis e de Coques Produzidos em Escala de Laboratório. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. p:165.
25. Geerdes, M.; Vliet, C.; Toxopeus, H.; Medeiros, F.T.P. Coque. In: O Processo de ReduçãoemAlto-Forno, IJmuiden, Holanda, 2004. 176 p.
26. Gupta et al. Coke graphitization and degradation across the tuyere regions in a blast furnace.2013. FUEL, Vol. 113, p: 77–85.

27. Hilding, T. et al. Degradation Behavior of a High CSR coke in an Experimental Blast Furnace: Effect of Carbon Structure and Alkali Reactions.2005. ISIJ International, Vol. 45. P: 1041-1050.
28. Kanai, T. et al. Quantification of the Existence Ratio of Non-Adhesion Grain Boundaries and Factors Governing the Strength of Coke Containing Low-Quality Coal.2012.Jornal of Thermal science and technology. VOL. 07, p: 351-363.
29. King, R. P. Technical Notes 8, Grinding. 2000, p:39.
30. Koch, A. et al. A physicochemical study of carbonization phases: part I. Tars migration and coking pressure. 1995. Fuel Processing Technology, Vol.45, p. 135-153.
31. Iwanaga, Y.; Takatani, K. Degradation Behavior of Coke in Blast Furnace at High-temperature Zone.1988.ISIJ, VOL. 28, p: 990-998.
32. Jenkins, D.R. Fissure formation in coke. 1: Coke size distribution and statistical analysis. 2009. Fuel, Vol. 89, p: 1675–1689.
33. Jenkins, D.R. Fissure formation in coke. 3: Coke size distribution and statistical analysis. 2009. Fuel, Vol. 89, p: 1654–1662.
34. Litster JD, Waters AG, Nicol SK. A quantitative measure of coke abrasion. 1986. Transactions ISIJ. Vol. 27, p: 704-709.
35. Litster JD, Waters AG, Nicol SK. Coke degradation by surface breakage in a modified tumble drum. 1987. Transactions ISIJ, Vol. 27, p: 3-9.
36. Loison, R.; Foch, P.; Boyer, A. Coke: quality and production. 2.ed. London: Butterworths, 1989.p: 572.
37. Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; França, S. C. A.; Tratamento de minérios, 5ª Edição. Rio de janeiro, 2010. p: 965.
38. MacPhee et al.; Small Scale Determination of Metallurgical Coke CSR.2013. Fuel, Vol.114, p: 229-234.
39. Merrick, D. Mathematical models of the thermal decomposition of coal. 1983. Fuel, Vol.62, p:534-561.
40. Mourão, M. B. et al, Introdução à siderurgia. ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, 2007. p: 428.
41. Okuyama, Y.; Miyazu, T.; Kishimoto, S. Physical Degradation of Coke in Blast Furnace. 1984. 106th ISIJ Meeting, AKITA. p: 302-310.
42. Okuyama, Y.; Miyazu, T.; Kishimoto, S. Thermal Degradation of Coke in Blast Furnace.1985.FUEL, Vol. 64. p: 475-480.

43. Osório, E.; Vilela, A. C. F.; Sampaio, C. H. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico. ABM- Associação Brasileira de Metalurgia. 2008. p: 24.
44. Peirce, T.J; Horton, A. E.; Tucker, J. Coke breakage behavior in relation to its structure. IOP-Chemical Society Conference on Strength and Structure in Carbons and Graphites, Bath, Avon, 4-6 April, 1980.p: 953 – 967.
45. Ragan, S.; Marsh, H. A critique of industrial methods of measurement. IOP-Chemical Society Conference on Strength and Structure in Carbons and Graphites, Bath, Avon, 4-6 April 1979. p: 983-993.
46. Ragan, S.; Grint, A.; Marsh, H. Strength in metallurgical coke. Correlations of Micro-Strength indices, industrial Drum Test indices and ultrasonic velocity measurements.1981.FUEL, Vol 60,p: 646 – 647.
47. Riley, J. T. Routine Coal and Coke Analysis: Collection, Interpretation, and Use of Analytical Data. Manual 57 in ASTM International’s manual series. U.S.A., 2007.p: 111.
48. Ruiz,I. S.; Crelling, J. C.; Applied Coal Petrology – The role of Petrology in Coal Utilization; Instituto Nacional del Carbon (INCAR-CSIC); 2008.p: 338.
49. Sahoo R. Degradation characteristics of steel making materials during handling.2007. Powder Technology. Vol.176. p: 77–87.
50. Sahajwalla, V. et al. Structure and Alkali Content of Coke in an Experimental Blast Furnace and Their Gasification Reaction. AISTech 2004 Proceedings - Volume I, pp: 491-500.
51. Sharma, R. et al. Study on Coke Size Degradation from Coke Plant Wharf to Blast Furnaces Stock House.Koks i Khimiya, Rússia, 2013, Vol. 11, p: 32–39.
52. Seetharaman et al. Treatese on process metallurgy, vol 3: Industrial Processes, Part A. Book Aid International. Coventry, UK, 2014. p:1356.
53. Silva, O. J. Caracterização Tecnológica de Carvões para Coqueria. Dissertação de Mestrado submetida ao Curso de Pós-Graduação da Rede Temática em Engenharia e Materiais – REDEMAT, Ouro Preto, 2008. 78p.
54. Speight, J. G. HANDBOOK OF COAL ANALYSIS. JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION. Canadá, 2005. 238p.
55. Sundholm, J. L. Manufacture of Metallurgical Coke and Recovery of Coal Chemicals. The AISE Steel Foundation, Pittsburgh. 1999.
56. Tsai, C. Y. et al. Correlation of microstrength and industrial drum strength indices of metallurgical cokes. 1984. FUEL, Vol 63. p: 866 – 868.
57. Ulhôa, M.B. Caracterização e classificação de carvão para coque de alto-forno. “Carvão metalúrgico para a siderurgia”. ABM, Volta Redonda, 1991.

- 58.** Ulhôa, M.B. Modelos de Previsão de Resistência do Coque. In: ULHÔA, Murilo B. Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto-Forno. São Paulo: ABM, 2003.
- 59.** Ulhôa, M. B. - Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno – Curso interno Usiminas, 2011.125p.
- 60.** World Energy Council, 2007, 2007 Survey of energy resources, World Energy Council, London, UK, 586 pp. Disponwww.worldenergy.org/documents/ser2007_full_report.pdf.
- 61.** World Steel Association, [página da internet]. Bruxelas, Bélgica. [atualizado em 25 jan. 2016; acesso em 25 mar. 2016]. <https://www.worldsteel.org/statistics/crude-steel-production-2016-2015.html>.
- 62.** Xing, X. et al. Coke microstructure and strength under blast furnace conditions. 10th Australian Coal Science Conference Proceedings. Australia: Australian Institute of Energy. 2013.p: 1-7.
- 63.** Xing, X. et al. Strength, micro-strength and microstructure of carbonaceous materials. The thirteenth International Ferroalloys Congress Efficient technologies in ferroalloy industry. Almaty, Cazaquistão. 2013.p: 489-498.
- 64.** Zimmerman, R. E. Evaluating and Testing the Coking Properties of Coal. MillerFreeman Publications Inc, San Francisco, CA. 1979.76 p.

8. ANEXO 1 – TAMBOR DE LABORATÓRIO

A utilização do tambor de laboratório teve como base os trabalhos de Litster et al. (1987), Litster et al. (1986) e Díez et al. (2002). Também baseou-se nas normas comumente aplicadas a esse tipo de ensaio (MICUM M03-046; IRSID M03-046; JIS K2151; ASTM D3402).

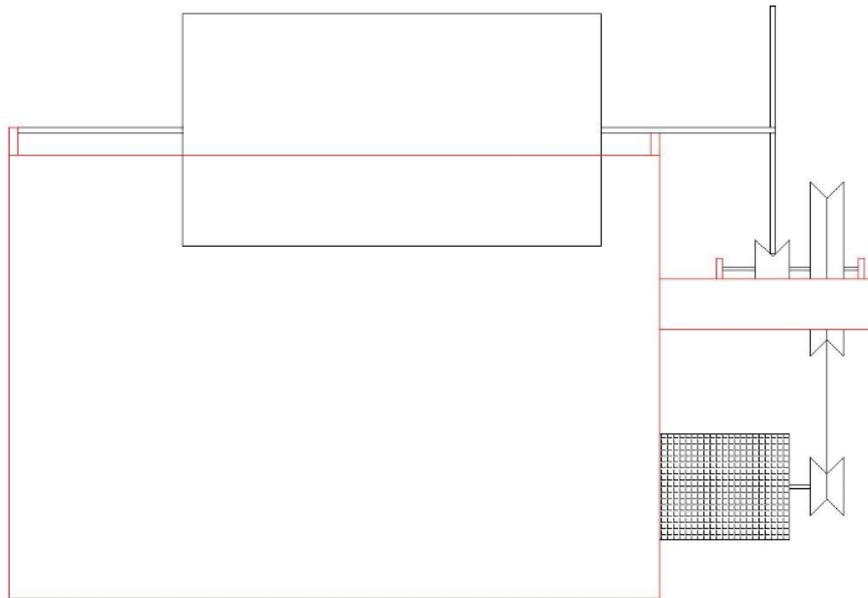


Figura 8.1 – Vista Lateral do tambor de laboratório em posição para tamboreamento.

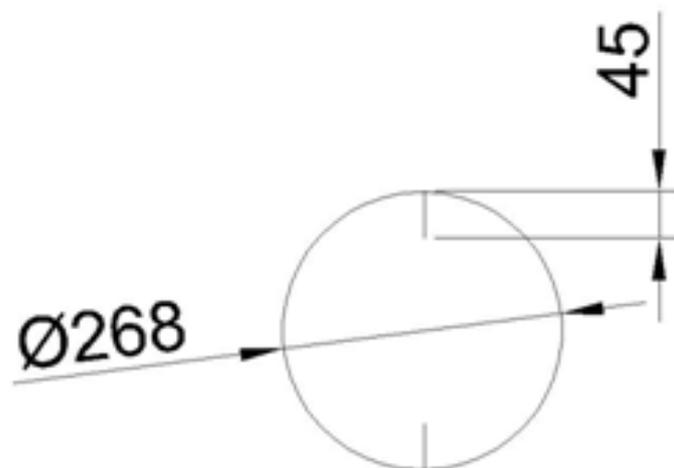


Figura 8.2 – Geometria interna do tambor de laboratório.

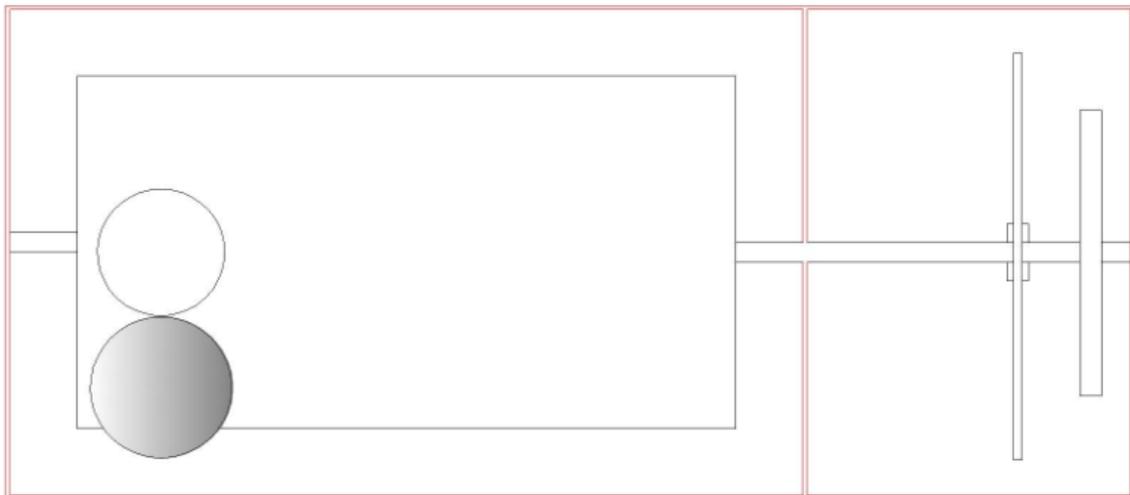


Figura 8.3 - Vista Superior do tambor de laboratório evidenciando porta articulada para carregamento e descarregamento do tambor.

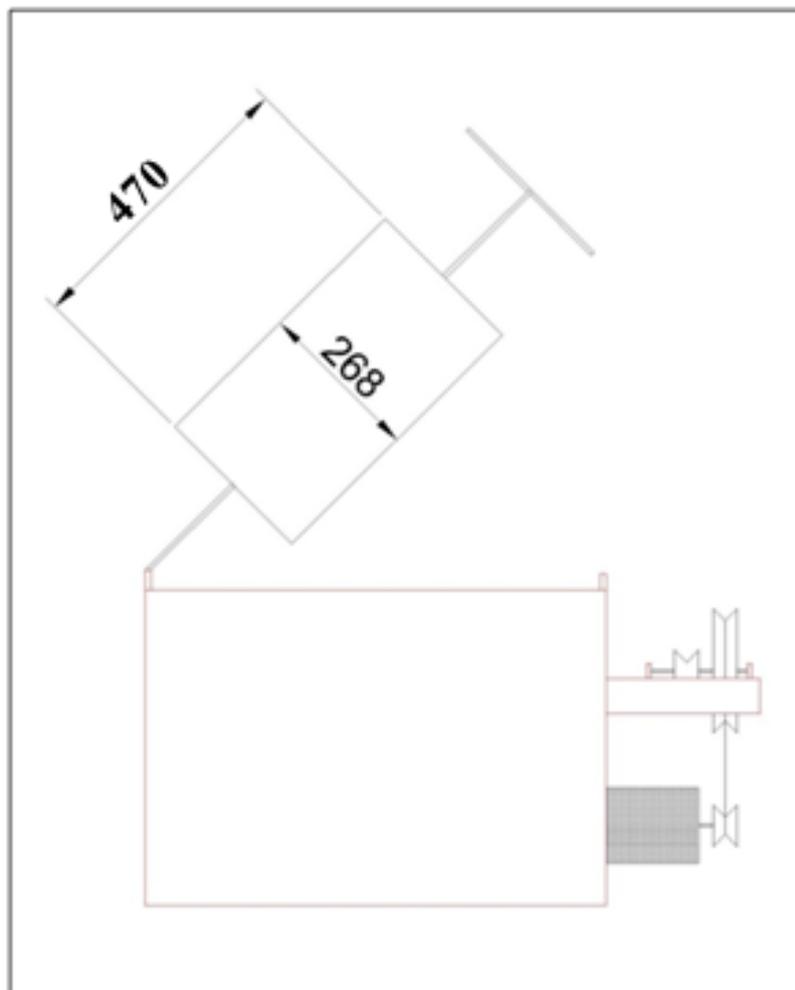


Figura 8.4 - Vista lateral do tambor de laboratório evidenciando articulação que permite remoção do tambor da carcaça, possibilitando o descarregamento do coque.