



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS – REDEMAT  
UFOP – CETEC – UEMG  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



**“AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CRI E CSR DO COQUE PRODUZIDO EM  
FORNO INDUSTRIAL, FORNO DE SOLEIRA AQUECIDA E *BOX TEST*”**

**Cátia Moreira Casagrande**

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Batista Vieira (REDEMAT)

Co-Orientadores: Eng. Odilon Silva, M. Sc. (ArcelorMittal Tubarão)

Eng. Edson Luiz M. Harano (ArcelorMittal Tubarão)

Ouro Preto - MG

Abril 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**“AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CRI E CSR DO COQUE PRODUZIDO EM  
FORNO INDUSTRIAL, FORNO DE SOLEIRA AQUECIDA E *BOX TEST*”**

**Cátia Moreira Casagrande**

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Batista Vieira (REDEMAT)

Co-Orientadores: Eng. Odilon Silva, M. Sc. (ArcelorMittal Tubarão)

Eng. Edson Luiz M. Harano (ArcelorMittal Tubarão)

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

Ouro Preto - MG

Abril 2010

C334a Casagrande, Cátia Moreira.  
Avaliação dos parâmetros de CRI e CSR de coques metalúrgicos produzidos em forno industrial, forno de soleira aquecida e *box test*. [manuscrito] / Cátia Moreira Casagrande – 2010.  
xii, 101 f.: il. color., graf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Batista Vieira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação.

1. Carvão - Minas e mineração - Teses. 2. Coque metalúrgico - Teses. 3. Fornos de coque - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 662.749

Catlogação: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus por estar ao meu lado em todos meus momentos. Quero agradecer aos meus pais, Agostinho Casagrande e Maria do Carmo Moreira por compreender minha ausência e me apoiarem em todas as minhas decisões, razão do meu viver. Agradeço também a minha querida irmã Solange, por seu amor e dedicação, além de estar sempre presente mesmo distante. A minha amiga de sempre, Ludmila Vidal, por me ajudar a manter o ânimo nesse período e por seus sábios conselhos e grande amizade. A minha querida Kátia França por me acompanhar nestes últimos anos, tanto na vida profissional como pessoal, por ter me incentivado no quesito mais importante: autoconfiança. Quero também agradecer a minha prima Bethânia Moreira Oliveira por ter suportado o meu mau humor com o stress nos dias mais críticos e por me apoiar nessa empreitada. Aos meus grandes amigos, Gisela Gava, Laherce Neto, Lucimara e Wallace Pinto que me incentivaram, acreditaram e apoiaram na mudança de vida. E ao eterno amigo Marcos Amend que mesmo distante, sempre presente em todos os momentos. Agradeço também a amiga Luciana Magalhães que me apoiou e incentivou nesta jornada final.

Agradeço também meu orientador Dr. Cláudio Vieira Batista pelas colaborações técnicas e compreensão e ter me apoiado em todas as minhas mudanças. Meus co-orientadores Odilon Silva e Edson Harano pela ajuda. Faço um agradecimento especial aos meus amigos da Vale, em especial, ao Rogério Carneiro, Hamilton Pimenta, Maria Beatriz Vieira e Paulo Freitas Nogueira que me incentivaram nessa empreitada. E ao amigo Washington Mafra por toda paciência, incentivo, apoio, amizade constante, além de suas colaborações técnicas. Agradeço a Vale por ter permitido iniciar e custeado o curso de mestrado.

Agradeço a ArcelorMittal Tubarão por ter permitido a continuação e custeado minhas viagens para a realização desse mestrado. Faço um agradecimento especial ao meu gerente Roney Resende, por ter me dado incentivo e apoio em todos os momentos. Agradeço também aos meus amigos Orlando Valente, Fabiana Ferrari, Ricardo Tauffer e Fábio Dummer por suas colaborações técnicas, conselhos e apoio. Aos amigos da IGT-Coqueria e IGC-Coqueria que suportaram meu mau humor e stress, por estarem presentes me apoiando e acreditando que eu venceria esta etapa. Agradeço também a todos do laboratório da coqueria e da operação industrial, a equipe das empresas PAJ e Magnesita que viabilizaram esses testes, e em especial ao Luciano Pimentel pelo auxílio na aquisição dos dados dos experimentos e apoio

no acompanhamento dos ensaios e Charles Mendes pela execução dos ensaios em forno de soleira aquecida. Agradeço também ao José Maria Clemente por acreditar e me apoiar neste período, pelo incentivo as discussões técnicas, como também me deu oportunidade de realizar os experimentos em escala industrial, principalmente o *box test*. Quero agradecer a Paula Diniz pela ajuda na formatação do texto.

Enfim, agradeço aos amigos Renata Penna e Marcos Meyer, pelo incentivo, conversas, desesperos juntos. E os outros colegas de mestrado que estavam e passaram muitas horas fazendo trabalhos para as matérias do mestrado. Agradeço também a todos aqueles que, de alguma forma me ajudaram nesta jornada e que, por esquecimento ou por não lembrar o nome, não citei aqui.

Simplesmente obrigada a todos.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>5</b>
3.1	JUSTIFICATIVAS.....	5
3.2	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	6
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
4.1	CLASSIFICAÇÃO DOS CARVÕES MINERAIS.....	7
4.2	PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS CARVÕES COQUEIFICÁVEIS.....	9
4.2.1	<b>Características Físicas.....</b>	<b>10</b>
4.2.2	<b>Características químicas.....</b>	<b>11</b>
4.2.3	<b>Características Petrográficas.....</b>	<b>13</b>
4.3	COQUERIA.....	15
4.3.1	<b>Fornos de coqueificação.....</b>	<b>16</b>
4.3.2	<b>Processo de coqueificação.....</b>	<b>19</b>
4.4	ENSAIOS DE LABORATÓRIO.....	23
4.4.1	<b>Forno Piloto de Coqueificação.....</b>	<b>24</b>
4.4.2	<b>Forno de soleira aquecida.....</b>	<b>26</b>
4.4.3	<b>CRI e CSR.....</b>	<b>27</b>
4.4.4	<b>Estudos de qualidade do coque através de forno piloto de coqueificação.....</b>	<b>32</b>
4.4.5	<b>Qualidade Química e Física do Coque.....</b>	<b>35</b>
4.4.6	<b>Previsibilidade de CSR.....</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>40</b>
5.1	INTRODUÇÃO.....	40
5.2	EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS.....	42
5.2.1	<b>Caracterização Física, Química e Petrográfica dos Carvões.....</b>	<b>43</b>
5.2.2	<b>Caracterização Física, Química e Petrográfica das Misturas de Carvões.....</b>	<b>44</b>
5.2.3	<b>Ensaios em Forno Industrial.....</b>	<b>45</b>
5.2.4	<b>Ensaios em Forno de Soleira Aquecida.....</b>	<b>46</b>
5.2.5	<b>Box Test.....</b>	<b>49</b>
5.2.6	<b>Ensaios de CRI e CSR.....</b>	<b>51</b>
5.3	AMOSTRAGEM.....	52

5.3.1	<b>Mistura de carvões.....</b>	<b>52</b>
5.3.2	<b>Coque.....</b>	<b>52</b>
5.3.3	<b>Forno de soleira aquecida.....</b>	<b>52</b>
5.3.4	<b><i>Box Test</i>.....</b>	<b>53</b>
5.3.5	<b>Ensaio de CRI e CSR no coque .....</b>	<b>53</b>
5.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO ENSAIO DE <i>BOX TEST</i> .....	53
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>55</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES .....	55
6.1.1	<b>Caracterização Física .....</b>	<b>55</b>
6.1.2	<b>Caracterização Química .....</b>	<b>56</b>
6.1.3	<b>Caracterização Petrográfica.....</b>	<b>57</b>
6.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE CARVÕES.....	59
6.2.1	<b>Composição das Misturas de Carvões e Origens .....</b>	<b>59</b>
6.2.2	<b>Caracterização Física das Misturas de Carvões .....</b>	<b>61</b>
6.2.3	<b>Caracterização Química das Misturas de Carvões.....</b>	<b>63</b>
6.3	PARÂMETROS OPERACIONAIS EM FORNO INDUSTRIAL .....	66
6.4	PARÂMETROS OPERACIONAIS EM FORNO DE SOLEIRA AQUECIDA.....	69
6.5	PARÂMETROS OPERACIONAIS EM <i>BOX TEST</i> .....	70
6.6	CRI E CSR DO COQUE EM FORNO INDUSTRIAL, FSA E <i>BOX TEST</i> .....	72
6.6.1	<b>CRI e CSR do Coque em Forno Industrial .....</b>	<b>74</b>
6.6.2	<b>CRI e CSR do Coque em Forno Soleira Aquecida .....</b>	<b>78</b>
6.6.3	<b>Comparação entre o CRI e CSR em Forno Industrial e FSA.....</b>	<b>81</b>
6.6.4	<b>CRI e CSR do Coque em <i>Box Test</i> do 1º Experimento .....</b>	<b>82</b>
6.6.5	<b>Comparação entre o CRI e CSR em Forno Industrial e <i>Box Test</i> do 1º Experimento .....</b>	<b>84</b>
6.6.6	<b>CRI e CSR do Coque em <i>Box Test</i> do 2º Experimento .....</b>	<b>87</b>
6.7	CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS DE CRI E CSR ENTRE FORNO INDUSTRIAL, FSA E <i>BOX TEST</i> DO 1º EXPERIMENTO .....	89
6.7.1	<b>Correlação dos Resultados de CRI do Coque entre Forno Industrial e FSA.....</b>	<b>89</b>
6.7.2	<b>Correlação dos Resultados de CSR do Coque entre Forno Industrial e FSA.....</b>	<b>90</b>
6.7.3	<b>Correlação dos Resultados de CRI do Coque entre e CSR em Forno Industrial e <i>Box Test</i> do 1º Experimento .....</b>	<b>91</b>
6.8	CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS DE CRI E CSR ENTRE FORNO INDUSTRIAL, FSA E <i>BOX TEST</i> DO 2º EXPERIMENTO .....	91

6.9	CORRELAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE CSR DO COQUE DO MODELO DE PREVISIBILIDADE E DO FORNO INDUSTRIAL.....	93
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>96</b>
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>98</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Processo geológico de formação do carvão mineral (turfa, sub-betuminoso, betuminoso e antacito) (Ulhôa, 2003b). .....	7
Figura 2 . Plastometria Gieseler. Desenho esquemático do teste e o gráfico da fluidez em função da temperatura (Ulhôa, 2003a). .....	11
Figura 3 . Origens e fatores importantes para a formação do carvão (Ulhôa, 2003c). .....	13
Figura 4 . Micrografias de macerais de carvão betuminoso (Ulhôa, 2003c). .....	14
Figura 5 . Desenho esquemático de uma bateria <i>heat recovery</i> (Valia <i>et al</i> , 2008). .....	16
Figura 6 . Pátios de carvão da ArcelorMittal Tubarão. ....	16
Figura 7 . Vista superior das baterias convencionais da ArcelorMittal Tubarão. ....	17
Figura 8 . Vista lateral das baterias de fornos tipo colméia ( <i>heat recovery</i> ).....	18
Figura 9 . Vista em planta da coqueria convencional da ArcelorMittal Tubarão. ....	20
Figura 10 . Bateria de fornos convencionais evidenciando o sistema de gás. ....	21
Figura 11 . Comportamento da carga no processo de coqueificação algumas horas após o início (a) e no final do processo (b) (Ulhôa, 2003d). .....	22
Figura 12 . Perfis de temperatura da massa de carvão enfiada em diversos momentos da coqueificação (Merrick, 1983).....	23
Figura 13 . Desenho esquemático da parede móvel do forno piloto. ....	25
Figura 14 . Gráfico de pressão de coqueificação em função do tempo em forno piloto....	25
Figura 15 . Esquema de forno de base aquecida e curva de contração de carvão alto volátil de alta contração e expansão de carvão baixo volátil de alta expansão (Ulhôa, 2003d). .....	27
Figura 16 . Desenho esquemático do forno elétrico (ASTM, 2004b). ....	29
Figura 17 . Gráfico de controle de temperatura de uma amostra de coque durante ensaio de reatividade – CRI (ASTM, 2004b).....	29
Figura 18 . Fatores de processo que podem influenciar no parâmetro de CRI do coque. 30	
Figura 19 . Aumento do CSR com a temperatura do coque no desenformamento (Silva, 2008). .....	31
Figura 20 . Fatores de processo que podem influenciar no parâmetro de CSR do coque.31	

Figura 21 Correlação entre CSR previsto a partir do CRI e o CSR obtido em forno piloto na ArcelorMittal Tubarão e INCAR (Silva, 2008).....	35
Figura 22 . Métodos de previsão da resistência do coque (Ulhôa, 2003e).....	37
Figura 23 . Método de previsão de CSR da Nippon Steel Corporation (Valia, 1989).....	38
Figura 24 . Fluxograma geral dos experimentos realizados em misturas de carvões e coques.....	41
Figura 25 . Fluxograma da caracterização física, química e petrográfica dos carvões.....	43
Figura 26 . Macro fluxo da caracterização das misturas de carvões.....	44
Figura 27 . Localização dos termopares (zona livre, Superior e Base carga) no forno industrial, além do tubo de ascensão.....	46
Figura 28 . Desenho esquemático do forno de soleira aquecida.....	47
Figura 29 . Rampa de temperatura dentro do forno de soleira aquecida.....	48
Figura 30 . Fotografia do forno de soleira aquecida da Arcelor.Mittal Tubarão.....	49
Figura 31 . Processo de enforamento e desenforamento no forno de soleira aquecida da ArcelorMittal Tubarão.....	49
Figura 32 . Fotografias do ensaio de <i>box test</i> no forno industrial.....	51
Figura 33 . Gráfico com teores de vitrinita e inertinita dos carvões e índice de refletância.....	58
Figura 34 . Origens das misturas de carvões.....	60
Figura 35 . Tamanho médio e % passante em 3,36mm e 0,149mm.....	61
Figura 36 . Temperatura de amolecimento, fluidez máxima e resolidificação das misturas de carvões.....	62
Figura 37 . Matéria volátil, cinza e umidade das misturas de carvões.....	64
Figura 38 . Análise química da cinza das misturas de carvões.....	64
Figura 39 . Gráfico da temperatura média da câmara versus tempo bruto de coqueificação.....	67
Figura 40 . Medições de temperatura dos termopares localizados dentro do forno e no tubo de ascensão das misturas 01.....	68
Figura 41 . Rampas de temperaturas medidas pelos termopares localizados dentro do forno e no tubo de ascensão.....	69

Figura 42 . Material produzido no FSA, coque e semicoque.....	70
Figura 43 . Temperatura média, tempo líquido e bruto do forno industrial em <i>box test</i> do 1º (verde) e 2º (laranja) experimentos.....	71
Figura 44 . Correlação entre o CRI e CSR do coque produzido em forno industrial. ....	73
Figura 45 . Correlação entre o CRI e CSR do coque produzido em FSA. ....	73
Figura 46 . Gráfico de correlação entre CRI e CSR do coque produzido em <i>box test</i> . ....	74
Figura 47 . <i>Box plot</i> evidenciando os resultados de CRI do coque produzido em forno industrial das misturas de carvões.....	75
Figura 48 . Resultados de CSR do coque produzido em forno industrial.....	77
Figura 49 . Resultados de CRI dos coques produzidos em FSA.....	79
Figura 50 . <i>Box plot</i> dos resultados de CSR do coque produzido em forno de soleira aquecida.....	80
Figura 51 . <i>Box plot</i> dos resultados de CRI do coque produzido em forno industrial e FSA. ....	81
Figura 52 . Comparação entre os resultados de CSR do coque em forno industrial e FSA. ....	82
Figura 53 . Gráfico <i>box plot</i> do CRI do coque produzido em <i>box test</i> do 1º experimento. ....	83
Figura 54 . Gráfico de <i>box plot</i> do CSR do coque proveniente do 1º experimento em <i>box test</i> . ....	84
Figura 55 . Gráficos de <i>box plot</i> dos resultados de CRI entre forno industrial e <i>box test</i> do 1º experimento.....	85
Figura 56 . Gráficos <i>box plot</i> dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial e <i>box test</i> provenientes do 1º experimento. ....	86
Figura 57 . Gráfico de <i>box plot</i> do CRI do coque provenientes do 2º experimento em <i>box test</i> . ....	87
Figura 58 . Gráfico de <i>box plot</i> do CSR do coque proveniente do 2º experimento em <i>box test</i> . ....	88
Figura 59 . Correlação entre o CRI do coque produzido em forno industrial e FSA. ....	89
Figura 60 . Correlação entre o CSR do coque produzido em forno industrial e FSA. ....	90
Figura 61 . Gráficos de <i>box plot</i> dos resultados de CRI do coque produzido em forno industrial e <i>box test</i> provenientes do 2º experimento. ....	92

Figura 62 . Gráficos de *box plot* dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial e *box test* do 2º experimento. .... 92

Figura 63 . Correlação entre o CSR do coque produzido em forno industrial e o modelo de previsibilidade..... 94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição Química da Madeira e dos combustíveis fósseis sólidos (Ulhoa, 2003b).....	8
Tabela 2 Parâmetros de qualidade do coque doméstico da ArcelorMittal Tubarão. ....	35
Tabela 3 . Qualidade do coque chinês e do coque doméstico da USIMINAS.....	36
Tabela 4 Sumário de métodos de previsão de resistência do coque (Ulhoa, 2003e).....	37
Tabela 5 . Interação entre as características do carvão e CSR (Valia, 1989).....	39
Tabela 6 . Resultados da caracterização física dos carvões. ....	55
Tabela 7 . Resultados de matéria volátil, cinza e da análise química da cinza dos carvões. .....	56
Tabela 8 . Resultados de análise petrográfica dos carvões.....	58
Tabela 9 . Misturas de carvões com as respectivas origens.....	59
Tabela 10 . Tamanho médio, passante em 3,36mm e 0,149mm das partículas de carvões. .....	61
Tabela 11 . Matéria volátil, cinza e umidade das misturas de carvões.....	63
Tabela 12 . Resultados de enxofre nas misturas de carvões. ....	65
Tabela 13 . Resultados de tempo líquido e bruto, e temperatura média da câmara de combustão em forno industrial. ....	66
Tabela 14 . Tempo líquido, tempo bruto e temperatura média da câmara do forno industrial em <i>box test</i> do 1º e 2º experimento.....	71
Tabela 15 . Dados operacionais do ensaio de forno industrial e <i>box test</i> .....	72
Tabela 16 . Resultados de CRI do coque produzido em forno industrial. ....	75
Tabela 17 . Resultados de CSR do coque produzido em forno industrial. ....	76
Tabela 18 . Resultados de CRI do coque produzido em FSA.....	78
Tabela 19 . Resultados de CSR do coque produzido em forno de soleira aquecida. ....	80
Tabela 20 . Resultados de CSR do coque do modelo de previsão e produzido em forno industrial. ....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

AUS - Austrália

AV – Alto Volátil

BET – Brunauer-Emmett- Teller (método de porosimetria)

BFG – Gás gerado no alto-forno

BV – Baixo Volátil

CAN - Canadá

COG – Gás gerado na coqueria

COL - Colômbia

CRI – Índice de reatividade do coque (*Coke Reactivity Index*)

CSR – Resistência do coque após reação de CO<sub>2</sub> (*Coke Strength Reaction*)

DI – Resistência mecânica a frio (*Drum Index*)

EUA – Estados Unidos

FI – Forno industrial

FSA – Forno de Soleira Aquecida

HGI – Índice de Moabilidade do carvão (*Hardgrove Grindability Index*)

INCAR – Instituto Nacional Del Carbón

IO – Índice Operacional (razão entre número de fornos desenformados no dia e número de fornos total da bateria)

LC – Lado coque do forno da coqueria

LD – Lado da desenformadora da coqueria

MG – Gás misto (50% de COG + 50% de BFG)

MP – Modelo de previsibilidade

MV – Médio Volátil

NSC – Nippon Steel Corporation

RUS - Rússia

S - Enxofre

Sup - Superior

T - Tonelada

## RESUMO

O controle de processo de uma planta industrial de produção de coque metalúrgico depende de variáveis operacionais e intrínsecas do coque. A busca de modelos de controle e métodos que simulam o forno industrial de coqueria torna-se necessária. As qualidades físicas, químicas e metalúrgicas do coque são importantes na fabricação do ferro-gusa.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar novos métodos em escala piloto em relação à qualidade do coque, antes da mistura de carvão ser enfiada no forno industrial.

Neste trabalho, os carvões e misturas de carvões foram caracterizados por meio de análises físicas, químicas e petrográficas. Com o conhecimento das características dos materiais, os ensaios de forno industrial, forno soleira aquecida e *box test* foram realizados com a finalidade de produzir o coque para avaliação da qualidade do mesmo. Avaliaram-se os dados de índice de reatividade do coque (CRI) e índice de reatividade após reação de CO<sub>2</sub> (CSR) do coque produzido em forno industrial, forno de soleira aquecida e *box test*, como também o modelo de previsibilidade do CSR adotado do Valia (1989).

Posteriormente, estes resultados em escala piloto e o modelo de previsibilidade foram correlacionados com o coque produzido em forno industrial.

A variação dos resultados de CRI e CSR do coque em forno de soleira aquecida foi maior em relação ao forno industrial e *box test*. O modelo de previsibilidade utilizado no trabalho possui boa correlação com o forno industrial, enquanto que a correlação entre os dados dos experimentos em escala industrial e piloto não foram consideradas boas.

Palavras-chave: coque metalúrgico, forno industrial, forno de soleira aquecida, *box test*, CRI e CSR.

## ABSTRACT

The control process of an industrial plant for the coke metallurgical production depends on the operating variables and intrinsic characteristics of the coke. The investigation for control models and methods that simulate the coke plant are necessary. The physical, chemical and metallurgical qualities of coke are important in the production of hot metal.

The main objective of this study is to evaluate new methods on bench scale in relation to the quality of coke, before the coal blend is charged into the oven in coke plant.

In this work, the individual coals and coal blends were characterized by physical, chemical and petrography analysis. With the knowledge of the characteristics of materials, testing of coke plant oven, sole heat oven and *box test* were performed in order to produce coke for assessing its quality. We evaluated the data of the coke reactivity index (CRI) and coke strength reaction to CO<sub>2</sub> (CSR) of the coke produced in the coke plant oven, sole heat oven and *box test*, as well as the prediction model of CSR.

Afterwards, these results in bench scale and prediction model were correlated with the coke produced in coke plant.

The variation of the results of CRI and CSR in sole heat oven was higher than the results from the coke plant oven and from the *box test*. The prediction model used in this work has a great correlation with the coke plant, while the correlation between the data from industrial scale experiments and bench scale were not considered as a great one.

Keywords: Metallurgical coke, coke plant, sole heat oven, *box test*, CRI and CSR.

## 1 INTRODUÇÃO

A rota siderúrgica do alto-forno é responsável aproximadamente por 95% da produção mundial de ferro primário.

As principais matérias-primas para produção do ferro gusa em fornos de grande porte são: carga metálica (sinter, pelotas e minérios granulados), combustíveis (coque metalúrgico e finos de coque para PCI) e fundentes. A participação do coque no custo total de gusa é de aproximadamente 40,5%, sendo considerada a matéria-prima mais cara da carga do alto-forno (Coelho, 2003).

A qualidade do coque influencia diretamente a performance dos altos-fornos. O aporte térmico do alto-forno é fornecido por combustíveis sólidos ricos em carbono que, através de sua combustão, fornecem a energia necessária às reações químicas de redução do minério de ferro. Além disso, o coque tem que ter resistência mecânica e granulometria adequadas a fim de suportar a coluna de carga nas camadas superiores e permitir a ascensão dos gases gerados no processo metalúrgico. Assim, para que a qualidade do coque atenda aos requisitos de qualidade é importante um rigoroso controle do processo desde a formação da mistura de carvões até a coqueificação realizada nas baterias.

Neste contexto, o controle de processo de uma bateria de coque depende de variáveis operacionais e características intrínsecas dos carvões. Estas variáveis estão relacionadas à mistura de carvões, dados operacionais do forno industrial e ao processo de coqueificação. A busca por modelos de previsibilidade e métodos que simulem o forno industrial de coqueificação se torna fundamental para a definição do plano de mistura de carvões.

Os ensaios em escala piloto adotados foram o forno de soleira aquecida e *box test*, com base no CRI e no CSR que indicam o comportamento do coque dentro do alto-forno. Estes parâmetros permitem prever se o coque suportará o peso da carga e se terá uma distribuição granulométrica que permita o escoamento de gases e líquidos na região de amolecimento e fusão dos alto-fornos (Costa, 2008; Jüntgen, 1984).

Na rapidez da elaboração do plano de misturas de carvões e previsão da produtividade da bateria, a equipe técnica (controle metalúrgico) necessita prever as qualidades físicas,

químicas e metalúrgicas do coque antes de enforar a mistura de carvões. Normalmente, o ensaio em forno piloto é realizado para atender esta finalidade em conjunto com o modelo de previsibilidade. Porém o forno de soleira aquecida (FSA) que permite um tempo de resposta menor comparado com o forno industrial, e/ou *box test* podem ser uma das opções para avaliar a qualidade física do coque.

Os resultados de CRI e CSR do coque em forno industrial, FSA e *box test* foram avaliados e posteriormente correlacionados. No planejamento dos testes, tanto no forno industrial quanto em escala piloto, foi adotada técnica do projeto de experimentos sendo previamente realizada uma caracterização dos carvões e das misturas testadas. O modelo de previsibilidade do CSR foi utilizado para comparar o CSR do coque produzido em forno industrial.

## 2 OBJETIVOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Realizar caracterização química, física e petrográfica dos carvões e misturas de carvões.
- Avaliar os parâmetros de CRI e CSR do coque produzido em forno industrial.
- Avaliar os parâmetros de CRI e CSR do coque produzido em forno de soleira aquecida.
- Avaliar os parâmetros de CRI e CSR do coque produzido em *box test*.
- Correlacionar os parâmetros de CRI e CSR do coque produzido em forno soleira aquecida e *box test* com o forno industrial. Além de correlacionar o CSR obtido por modelo de previsibilidade com o do coque em forno industrial.
- Desenvolver procedimento experimental de ensaio de *box test* na ArcelorMittal Tubarão.

### 3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

#### 3.1 JUSTIFICATIVAS

A avaliação prévia da influência da mistura de carvões sobre a qualidade do coque é realizada através dos ensaios em escala piloto. Estes testes permitem estimar a qualidade do coque e o desempenho do mesmo no processo de coqueificação. O forno piloto é um dos recursos disponíveis para interpretar o processo de coqueificação e auxiliar na previsibilidade do seu comportamento em um forno industrial. Além disso, o forno piloto mede a pressão que a mistura de carvão exerce no forno, sendo este dado muito importante para preservação da coqueria. Porém existem algumas limitações do uso do forno piloto que devem ser levadas em consideração:

- Grande volume de amostra de carvão necessária para realizar o ensaio (1000kg de carvões).
- Exigência de grande número de pessoas especializadas para preparação das amostras de carvões e execução do ensaio;
- Resposta do ensaio demorada para o planejamento da mistura de carvões (48hs);

A possibilidade de usar o forno de soleira aquecida e/ou *box test* para substituir parcialmente o forno piloto pode ser interessante para equipe do controle metalúrgico, bem como o modelo de previsibilidade de CSR que auxilia o plano de mistura de carvões, sendo adotado o modelo de previsibilidade do CSR de Valia (1989) neste trabalho.

### 3.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O capítulo 4 apresenta uma descrição da classificação dos carvões e as principais propriedades dos carvões coqueificáveis. Descreve sobre as coquearias da ArcelorMittal Tubarão: Convencional e *Heat Recovery*. Neste capítulo, também foi abordado a descrição dos ensaios para caracterização dos carvões e coques, forno de soleira aquecida, *box test*, modelo de previsibilidade, bem como o processo de coqueificação.

O capítulo 5 apresenta a metodologia de experimento utilizada neste trabalho. Descreve os conceitos básicos do projeto. A finalidade é mostrar o fluxograma e os procedimentos dos ensaios obtidos com essa metodologia. Mostra ainda todas as etapas do projeto de experimentos e os detalhes do forno de soleira aquecida e *box test* usados para os ensaios.

As caracterizações dos carvões e misturas de carvões, os resultados de CRI e CSR obtidos no forno industrial, forno de soleira aquecido e *box test* foram analisados e discutidos no capítulo 6. As tabelas e gráficos mostrados ilustram as análises dos números alcançados. A qualidade prevista do coque, referente ao CSR, através modelo de previsibilidade também está presente neste capítulo.

No capítulo 7 as conclusões do trabalho bem como as sugestões de trabalhos e considerações finais do trabalho são apresentadas.

E finalmente, no capítulo 8 estão citadas as referências bibliográficas consideradas no decorrer do trabalho.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CARVÕES MINERAIS

O carvão é formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação do intemperismo (pressão, tempo e temperatura em ambiente sem contato com o ar), na decorrência de soterramento e atividade orogênica, os restos vegetais se consolidam ao longo do tempo geológico (Ulhôa, 2003b). O processo de carbonificação consiste na perda de oxigênio e hidrogênio com conseqüente enriquecimento em carbono (Figura 1).



Figura 1 Processo geológico de formação do carvão mineral (turfa, sub-betuminoso, betuminoso e antacito) (Ulhôa, 2003b).

Loison *et al.* (1989) descrevem que os carvões são sedimentos orgânicos detríticos originados de uma variedade de materiais de plantas (plantas superiores, samambaias, fungos, algas) e diferentes tecidos (folhas, caules, troncos lenhosos, cascas, pólen, esporos e resinas). Segundo os autores, a composição desses materiais em ambientes aquáticos foi geralmente acompanhada por constituintes minerais. E com esta mistura, o carvão tornou-se uma rocha heterogênea e complexa, refletindo os constituintes originais e as condições de deposição e estratos.

Apesar da maioria dos depósitos rochosos serem de poucos metros a centenas de metros de espessuras muitos outros tipos de depósitos foram reconhecidos, incluindo os depósitos soprados pelo vento e vales de rios e lagos. Peculiar entre as rochas sedimentares são as vastas

acumulações de materiais vegetais que formadas em diferentes espaços de tempo para produzir as camadas de carvão que hoje se conhece (Masuda, 1983).

Embora não existam evidências concretas da conversão de um componente em outro, visto que os processos que originaram os carvões duraram milhões de anos, considera-se que os carvões pertencem a uma série de combustíveis fósseis sólidos, começando pela turfa e terminando no antracito (Ulhôa, 2003b), como pode ser visto na tabela 1.

Tabela 1 Composição Química da Madeira e dos combustíveis fósseis sólidos (Ulhôa, 2003b).

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

Constata-se que partindo da madeira em direção ao antracito, há um aumento de carbono (processo de enriquecimento em carbono chamado de carbonificação) e diminuição dos teores de oxigênio.

Entretanto, Carneiro (2003) não considera a turfa como pertencente à série dos carvões devido às características serem próximas dos vegetais de origem dos combustíveis sólidos e de se tratar de material na fase inicial de transformação da matéria orgânica. Este autor simplifica a série de carvões em três estágios de carbonificação, dos linhitos (macios e duros), dos carvões propriamente ditos (linhito a carvão) e antracitos.

Independente da turfa pertencer ou não à classificação, o carvão é considerado uma mistura complexa de substâncias orgânicas contendo carbono, hidrogênio e oxigênio, além de teores mais baixos de nitrogênio, enxofre e outros elementos minoritários.

A presença de carvão na crosta é bastante freqüente e, embora não haja um equilíbrio geográfico na distribuição de reservas pelo mundo, é encontrado em todos os continentes e

produzido em diferentes países, constituindo uma indústria que movimenta, anualmente, cifras superiores a US\$ 340 bilhões.

Segundo a Classificação Internacional de Carvões, o teor de carbono nos carvões minerais é importante para sua classificação. O índice de refletância da vitrinita e poder calorífico são considerados critérios importantes para “rankear” um combustível sólido fóssil. O ranqueamento pode ser feito usando um dentre vários parâmetros físicos e químicos, particularmente, pela refletância do carvão (medida sobre o maceral vitrinita) e pelo teor de matéria volátil (carvão seco e isento de cinza).

O carvão metalúrgico, também nomeado de carvão betuminoso, possui características que quando submetido ao processo de coqueificação produz o coque. O processo é possível devido aos macerais presentes nos carvões (Costa, 2008).

#### 4.2 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS CARVÕES COQUEIFICÁVEIS

O carvão pode ser considerado coqueificável ou não coqueificável, dependendo de seu comportamento quando submetido à pirólise. Um carvão coqueificável deve, após a fase plástica, resolidificar. A dificuldade de encontrar todas as características necessárias em um único carvão que permite a produção de um coque com qualidade requerida pelo alto-forno faz com que, na prática, sejam necessárias misturas carvões, podendo ser formadas com dois ou mais carvões (Souza, 1988).

As características físicas e a qualidade química dos carvões são os indicadores básicos na avaliação da qualidade total dos carvões. As propriedades físicas são moabilidade, fluidez e dilatação, enquanto que as químicas referem-se à umidade, cinza, matéria volátil, enxofre e fósforo. As propriedades petrográficas como o teor de vitrinita e índice de refletância estão inseridos no rank dos carvões.

O conceito de *rank* ou grau de carbonização é anterior aos estudos de petrográficos, mas foi a petrografia microscópica responsável pela classificação pelo “rank”. De acordo com Loison,

*et al* (1989) no último século o *rank* foi classificado de acordo com a matéria volátil, onde de todas as evidências a que mais relacionava era o desenvolvimento de carbonificação. Porém atualmente o *rank* é definido pela matéria volátil e índice de refletância da vitrinita.

O rank ou grau de carbonização indica o estágio atingido por um carvão ao curso do seu enriquecimento em carbono, durante sua história geológica.

#### **4.2.1 Características Físicas**

Estudos realizados sobre a distribuição granulométrica das misturas muitas vezes levaram à conclusão de que a britagem modifica as propriedades de plasticidade do carvão. Para obter um coque de qualidade uniforme, em que as partículas são bem fundidas é necessário moer os carvões em tamanho adequado. Não é objetivo entrar em detalhe neste trabalho sobre os diversos métodos de moagem, basta descrever que na França a maioria das coquearias usa moinho de martelo para moer e obter um tamanho de partícula entre 65-90% menor que 2mm. No EUA a classificação de 65-70% abaixo de 2mm é considerada excelente. Operacionalmente faz-se necessário um acompanhamento rigoroso desta etapa (Loison, *et al.* 1989).

O índice de moabilidade ou britabilidade do carvão (HGI) é uma medida da “facilidade” com a qual um carvão pode ser cominuído a uma granulometria adequada ao seu uso como combustível pulverizado, sendo dependente sobretudo das características e propriedades do carvão. O HGI é determinado pela cominuição de uma amostra de carvão em máquina Hardgrove, pulverizador tipo anel-bola no qual a britagem é efetuada por oito esferas de aço de 1 polegada de diâmetro (Souza, 1988). O índice é em função do peso da amostra teste menos o retido em 0,074mm.

A fluidez está relacionada diretamente com a capacidade do carvão de se tornar plástico, em um determinado instante da coqueificação, e depois se resolidificar.

Os fenômenos de amolecimento e fusão correspondem às propriedades reológicas do carvão e o teste de plastometria Gieseler (medida da fluidez máxima do carvão fundido aquecido a 3°C/min) cobre o estágio em que eles ocorrem (aproximadamente de 300°C a 500°C). O

amolecimento e fusão de macerais reativos são responsáveis pela aglomeração entre as partículas de carvão (Ulhôa, 2003a).

De acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM) a fluidez Gieseler é uma medida da habilidade aglutinante e é relacionada à área de interface do carvão entre as partículas, ou seja, à resistência inter-partícula (ASTM, 2008a). A fluidez é função do rank do carvão e quantidades relativas de macerais reativos e inertes e pela taxa de aquecimento, constante no caso do plastômetro e em testes de forno piloto. Na figura 2 pode ser visto um desenho esquemático do ensaio de plastometria Gieseler e o gráfico da temperatura versus Fluidez Gieseler.

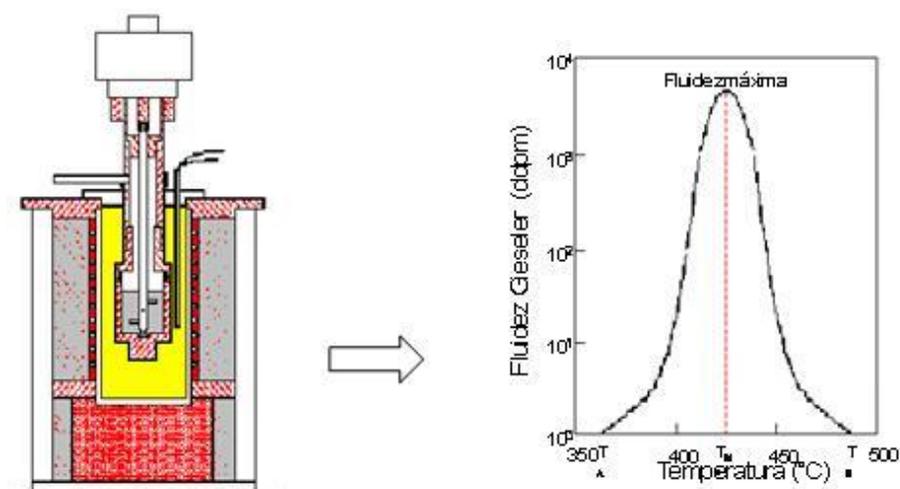


Figura 2 . Plastometria Gieseler. Desenho esquemático do teste e o gráfico da fluidez em função da temperatura (Ulhôa, 2003a).

#### 4.2.2 Características químicas

O carvão é composto, predominantemente, por cinco elementos químicos: carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Em uma base de peso, o carbono é o principal constituinte, cerca de 60 a 95% do total. Para a maioria dos carvões que tem até 90% de carbono, o hidrogênio está na faixa de 5%, caindo para aproximadamente 2% para carvões que tem 95% de carbono.

O teor de nitrogênio de quase todos os carvões encontra-se na faixa de 1 a 2%. O oxigênio é inversamente relacionado ao carbono, por exemplo, carvões de 85% de carbono contêm até 10% de oxigênio, enquanto carvões de 95% de carbono contêm apenas de 2 a 3% de oxigênio (Ulhoa, 2003a).

O teor de umidade depende exclusivamente do tipo de carvão e do processo de beneficiamento do mesmo na mina. A umidade presente no carvão está na forma livres na superfície das partículas e no interior de fissuras e capilares maiores, apresentando pressão de vapor normal e concentração inversamente proporcional ao tamanho do carvão (Souza, 1988).

A umidade inerente (capilares e fissuras) e a umidade superficial são constituintes indesejáveis, pois o seu peso é adicionado ao custo de transporte do carvão, perturba a operação de manuseio, afeta a densidade de carga dos fornos da coqueria e dificulta sobremaneira o controle térmico das baterias de coque.

Quanto ao controle de processo, todas as análises são efetuadas sobre o carvão seco. A cinza de carvão origina da calcinação de inclusões inorgânicas na parte orgânica do carvão. As limitações relacionadas ao percentual de cinza na mistura de carvões e, por conseguinte, no coque produzido se devem aos efeitos causados por alguns elementos químicos presentes na composição das cinzas, como por exemplo, o sódio e potássio que interferem na operação dos altos-fornos, o fósforo e o enxofre na qualidade do ferro gusa, e o cloro que pode provocar perturbações operacionais na coqueria (Souza, 1988).

A matéria volátil e o carbono fixo são as únicas partes orgânicas do carvão, sob a ótica da análise imediata. Eles são usados para classificar um carvão pelo rank conforme a classificação da norma (ASTM, 2005).

O enxofre total é constituído de três formas: orgânico, pirítico e sulfático. O enxofre é parcialmente retido no coque, cerca de 60%, o restante é liberado na matéria volátil sob a forma de  $H_2S$  e outros compostos de enxofre durante a coqueificação (Ulhoa, 2003a; Souza, 1988).

### 4.2.3 Características Petrográficas

O carvão é um material heterogêneo proveniente de uma ampla variedade, quantidade e tamanho de resíduos de plantas que ao longo de períodos de tempo geológico foram consolidados entre rochas na crosta terrestre e alterados pelos efeitos combinados de ações biológicas e geológicas, além de pressão e calor para formar as camadas de carvão, como pode ser visto na figura 3 (Ulhôa, 2003c).



Figura 3 . Origens e fatores importantes para a formação do carvão (Ulhôa, 2003c).

O carvão observado sob o microscópio ótico de luz refletida é composto de diferentes constituintes petrográficos conhecidos como macerais que são agrupados em três categorias (figura 4): vitrinita (cujas cores variam de cinza escuro em carvão betuminoso a branco no antracito), exinita (preta) e inertinita (branca).

Loison *et al* (1989) mostra as maiores diferenças em relação a características dos macerais:

- Exinita é derivada de organismos que são relativamente pobres em oxigênio: algas, esporos, polens, cutículas, resinas. É fluorescente sob luz violeta. É o mais leve maceral (densidade entre 1,1 e 1,25). Não é muito frágil e aumenta a resistência ao choque dos litotipos que contém. É o material mais fluido no processo de coqueificação.

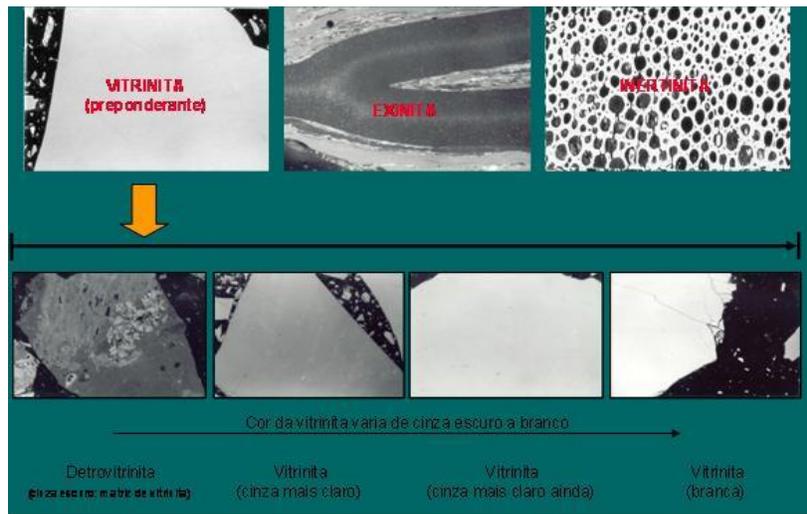


Figura 4 . Micrografias de macerais de carvão betuminoso (Ulhôa, 2003c).

- Inertinita, e em particular a fusinita, é o resíduo dos componentes mais lenhosos e resistentes. É o maceral mais denso ( $d= 1.4$  a  $2.0$ ), duro mais friável, rico em carbono, pobre em hidrogênio e matéria volátil. Permanece inerte durante o processo de coqueificação, exceto por um pouco de semifusinita em suas bordas.

- Vitrinita origina de tecidos de lignocelulose que são destruídas pela ação da bactéria. Parece ser um cimento que fica ao redor de outros macerais e matéria mineral. A vitrinita é facilmente fraturada, posteriormente incha e aglomera durante a coqueificação de carvões médio voláteis. A densidade aumenta com o rank de 1,2 a 1,7.

A refletância esta diretamente relacionada com o grau de carbonificação do carvão, em consequência com a vitrinita e o rank do carvão. Quanto maior o rank do carvão, maior será a viscosidade da massa, dificultando assim a saída de voláteis durante o processo de coqueificação. Porém em relação inversa, também pode ocorrer com uma menor viscosidade da massa de carvão maior a facilidade da saída de voláteis.

Estudo realizado por pesquisadores tem mostrado que a petrografia do coque pode ser usada para estimar as propriedades dos carvões e condições de carbonificação. Por exemplo, se vários fornos da bateria tiverem resistência ao desenformamento ou a qualidade do coque que

diminui de repente, o problema poderia ser devido à distribuição de tamanho inadequado, densidade da mistura, propriedades físicas do carvão ou devido a pobre mistura de carvão e aquecimento do forno desigual. A técnica de petrografia de coque poderia ser útil na escolha destas possibilidades (Loison, *et al.* 1989).

Sharma *et al.* (2005) descrevem que estudos na British Carbonization Research Association têm mostrado que a estrutura de poro é largamente determinada dentro da camada plástica do carvão durante a carbonização. O mecanismo pode ser dividido em quatro fases:

- i) nucleação dos poros dentro das partículas maiores de carvão (sem formação dos poros em partículas menores de aproximadamente 0,2mm, antes de perder a identidade);
- ii) crescimento de intra-partículas de poros seguido de inchamento e fusão quando os vazios da inter-partículas estão completamente preenchidos;
- iii) o crescimento da fusão dos poros de um tamanho máximo;
- iv) uma diminuição no tamanho dos poros, resultando em compactação da estrutura, perto da temperatura de solidificação.

#### 4.3 COQUERIA

No mundo, no desenvolvimento atual da coqueria, a produção de coque metalúrgico ainda vem principalmente a partir de coquerias convencionais do tipo *by-products*, em fornos verticais. O segundo método de produção de coque metalúrgico é o *heat recovery/non recovery* (figura 5). A produção deste tipo de coque no mundo é localizada nos seguintes países: EUA, China, Austrália, Brasil, Colômbia e Peru.

Segundo Valia *et al* (2008) geralmente a qualidade do coque produzido, proveniente de mistura com carvões americanos, em uma coqueria do tipo heat recovey é superior ao coque produzido por uma mesma mistura de carvões em uma bateria convencional. Porém em coque oriundo de mistura de carvões de diversas origens, esta diferença de qualidade não é significativa.

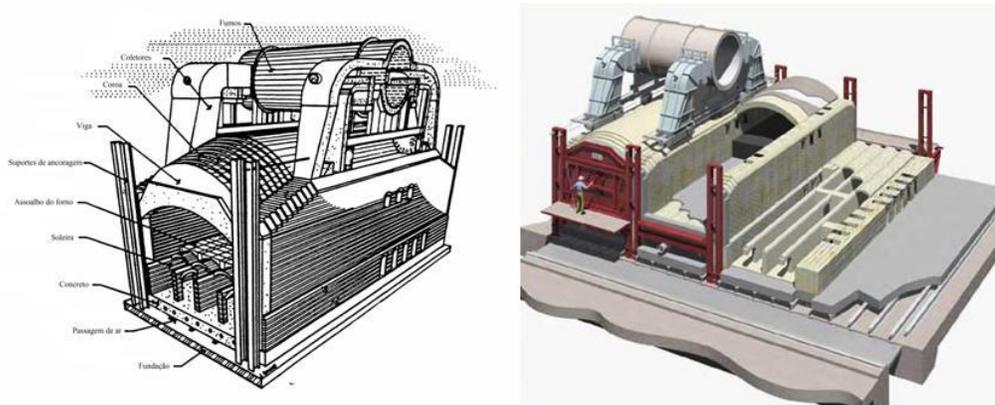


Figura 5 . Desenho esquemático de uma bateria *heat recovery* (Valia *et al*, 2008).

### 4.3.1 Fornos de coqueificação

Os carvões utilizados na ArcelorMittal Tubarão são do tipo baixo, médio a alto volátil e soft. O coque de petróleo também pode ser usado com a finalidade de elevar a produção de coque bruto, mas não pode ser considerado um tipo de carvão. O coque de petróleo não pode ser comparado com os carvões, devido às diferenças de características físicas e químicas. As principais origens dos carvões adquiridos para as coquearias da ArcelorMittal Tubarão são americanos, australianos e canadenses. A área de abastecimento é composta de cinco pátios com capacidade total de aproximadamente 850.000t (figura 6).



Figura 6 . Pátios de carvão da ArcelorMittal Tubarão.

Em 2008, a coqueria convencional da ArcelorMittal Tubarão produziu 1,73Mt de coque, abaixo do previsto devido à crise do mercado iniciada em setembro. Nesta coqueria, diariamente, cerca de 6500t de carvão são consumidas, com produção de 5000ton/dia de coque, gerando 2.2milhões Nm<sup>3</sup>/dia de gás de coqueria e 181t/dia de alcatrão comercializados no mercado.

A coqueria convencional da ArcelorMittal Tubarão possui três baterias fabricadas pela Carl Still, com fornos de 6,5m de altura x 15,2m de comprimento e volume útil de 39,5m<sup>3</sup>.

As duas torres de mistura de carvões da coqueria da ArcelorMittal Tubarão tem capacidade de 3.000t (cada) para o abastecimento de mistura de carvão. Os fornos têm cinco bocas de carga no topo da bateria e um tubo de ascensão, por onde são coletados os gases gerados durante a coqueificação. As paredes dos fornos são constituídas de tijolo refratário, com projeto especial para evitar a passagem de gases. Cada bateria tem 49 fornos intercalados entre 50 paredes de aquecimento. Cada parede de aquecimento é composta de 32 câmaras de combustão, numeradas de 1 a 32 do lado da desenformadora (LD) para o lado da saída do coque (LC). Duas chaminés de 160m de altura permitem a exaustão da fumaça das três baterias. (Figura 7).



Figura 7 . Vista superior das baterias convencionais da ArcelorMittal Tubarão.

A ArcelorMittal Tubarão possui dois sistemas de apagamento do coque, o seco e o úmido. A planta de apagamento a seco, *Coke Dry Quenching*, se destina a efetuar o apagamento a seco de coque através de um conjunto hermético de câmara e caldeira. Esse apagamento se processa devido troca térmica entre a massa de coque descendente e o fluxo ascendente de gás circulante. Para diluir o gás circulante, ocorre injeção de nitrogênio, por sua vez o calor do gás circulante é cedido para uma caldeira de recuperação. Já o processo convencional, extinção a úmido, é realizado através do apagamento com utilização de água industrial. A qualidade do coque difere em relação ao apagamento do mesmo, sendo que o coque apagado a seco apresenta qualidade superior em relação ao coque apagado a úmido, em torno de 2% no CRI e CSR, e 5% no DI, sendo estes resultados devido a trabalhos internos na empresa.

A ArcelorMittal Tubarão possui uma outra coqueria, tipo *heat recovery*, em parceria com ArcelorMittal Monlevade e a empresa americana *Sun Coke*. Esta coqueria é constituída de fornos tipo colméia e não realiza a recuperação de subprodutos. Uma das principais características deste processo é a não recuperação do gás de coqueria (COG). A coqueria *heat recovery* localizada no site da ArcelorMittal Tubarão possui 320 fornos com produção diária de 160 fornos e consumo de 6400t de mistura de carvão no período de produção máxima. Toda matéria volátil presente no carvão é queimada dentro dos próprios fornos, numa atmosfera com pressão negativa (Figura 8).



Figura 8 . Vista lateral das baterias de fornos tipo colméia (*heat recovery*)

### 4.3.2 Processo de coqueificação

O processo de coqueificação tem importância fundamental na produtividade e rentabilidade de uma siderurgia integrada. Segundo Carneiro (2003), o coque exerce vários papéis no alto-forno:

- Térmico (Combustível)

Carbono para suprir o calor requerido pelo processo (cerca de 80 % são introduzidos pelo coque, dependendo da taxa de carvão utilizada).

- Químico (Redutor)

Carbono para as reações químicas do processo

- Físico

Existem várias finalidades, tais como:

- Fornecer o meio permeável para a subida dos gases em direção ao topo e descida do metal/escória para o cadinho: “permeabilizador”;

- Sustentar a carga metálica - sinter, pelotas, minério granulado e fundentes - (small e nut coke também são misturados à carga metálica);

- Fornecer uma matriz permeável (janelas) na parte inferior do forno através da qual os líquidos podem gotejar e o gás quente passar;

O processo de coqueificação em fornos convencionais consiste em submeter à mistura de carvões de características pré-estabelecidas a uma destilação até temperaturas da ordem de 1000 a 1300<sup>0</sup>C. Este processo dá origem a produtos voláteis e um produto sólido e poroso, infusível, basicamente constituído de carbono, denominado coque (Costa, 2008).

A mistura de carvões é carregada pelos carros de carregamento no topo da bateria, em fornos verticais que são aquecidos indiretamente através de paredes laterais (Figura 9).

Em relação ao sistema de combustão, as baterias convencionais podem utilizar o gás de coqueria ou gás misto, com a participação de 10% gás de coqueria (COG) e 90% de gás de alto-forno (BFG). Com índice operacional de 150%, a temperatura média é de 1300°C e tempo de coqueificação de aproximadamente 16h. O índice operacional é conceituado como a relação entre o número de fornos desenfornados no dia sobre o número de fornos da bateria.

Em condições operacionais normais, os fornos são aquecidos com gás misto, o qual é injetado em uma rede de dutos e estes por sua vez, são conectados aos regeneradores, que alimentam dois fornos de coqueificação adjacentes. Sua função é absorver calor dos gases queimados e, posteriormente, ao inverter o fluxo dos gases, eles servem para aquecer o ar que será usado para combustão. A figura 9 mostra o sistema de gases de uma bateria convencional.

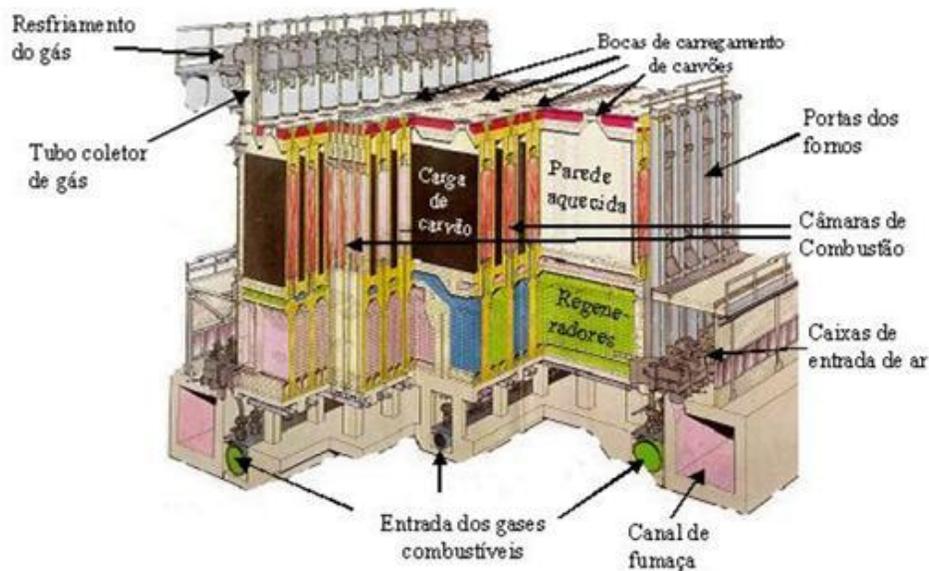


Figura 9 . Vista em planta da coqueria convencional da ArcelorMittal Tubarão.

As camadas de combustão de um gás localizam entre as paredes de fornos adjacentes, o que mantém as paredes dos fornos a uma temperatura exigida pelo processo (figura 10).

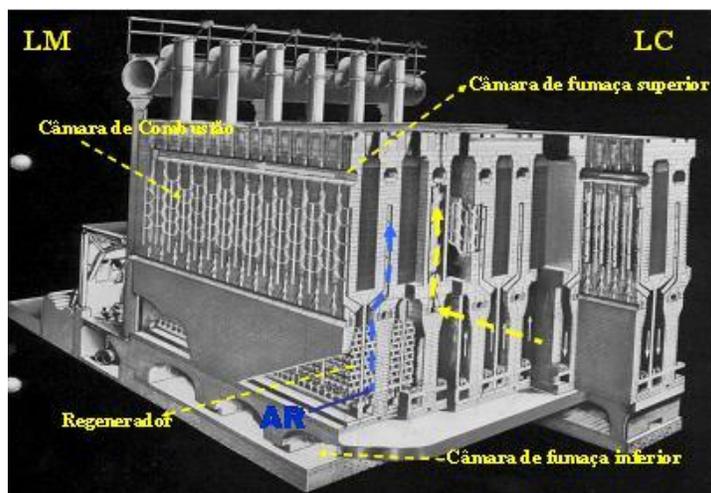


Figura 10 . Bateria de fornos convencionais evidenciando o sistema de gás.

Quando o carvão carregado dentro do forno entra em contato com as duas paredes aquecidas, o calor é transmitido por condução. A direção do fluxo de calor é perpendicular às paredes de aquecimento, formando duas zonas plásticas que se movem em direção ao centro do forno (Ulhôa, 2003d). A figura 11 apresenta o comportamento da carga no processo de coqueificação.

Segundo Costa (2008), o processo de coqueificação pode ser descrito em função das temperaturas caracterizadas pelas propriedades térmicas do carvão. Estas propriedades podem ser classificadas em temperaturas de início de amolecimento ( $T_a$ ), de início de inchamento ( $T_i$ ), de início de fluidez máxima ( $T_m$ ), de desvolatilização máxima ( $T_v$ ) e de ressolidificação ( $T_r$ ).

O material situado entre as isothermas forma uma camada denominada “envelope plástico”, que é considerado o primeiro estágio de coqueificação.

Nesta etapa, o fluxo de calor da direção da massa de carvão leva a dessorção de gases, com desprendimento de hidrocarbonetos e alcatrão, evaporação da umidade e o início da decomposição. A uma temperatura em torno de  $350^{\circ}\text{C}$ , a mistura de carvão passa por um estado plástico transiente, permanecendo neste estágio até a temperatura de resolidificação ( $\pm 500^{\circ}\text{C}$ ). Entre  $550$  e  $900^{\circ}\text{C}$  não há mais desprendimento de alcatrão e o gás contém muito hidrogênio (Jüntgen, 1984, Costa, 2008; Ulhôa, 2003d).

Posteriormente, o processamento das reações finais de condensação e desidrogenação, características do segundo estágio da coqueificação, transformam o semicoque em coque. Passando pelo ponto de resolidificação, o semicoque é formado já em estado sólido. A estrutura final neste ponto está praticamente definida. Mudanças significativas não mais ocorrem e as reações de pirólise (decomposição térmica dos carvões) levam finalmente ao coque, com aumento da densidade. Logo, as etapas do processo de coqueificação são divididas em: desgaseificação, amolecimento, zona plástica, inchamento ou pressão de coqueificação, resolidificação e contração (Atic Services, 1984, Costa, 2008; Koch, 1995).

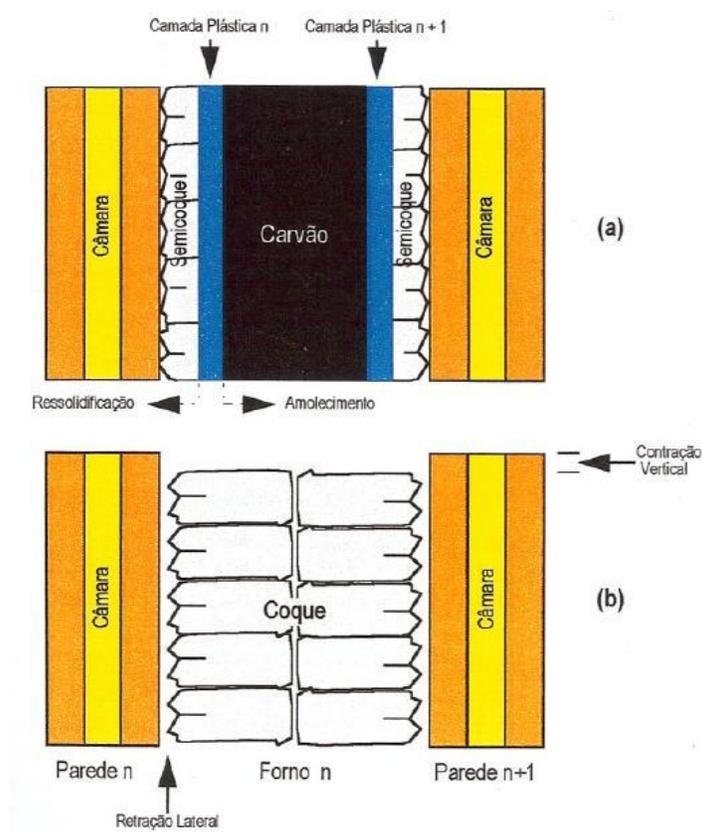


Figura 11 . Comportamento da carga no processo de coqueificação algumas horas após o início (a) e no final do processo (b) (Ulhôa, 2003d).

De acordo com Merrick (1983) e Osinski *et al* (1993), as reações de pirólise são endotérmicas até em torno de 600°C e exotérmicas a partir dessa temperatura. A figura 12 mostra as fases do processo de coqueificação, evidenciando a temperatura e tempo da carga úmida e seca, fase plástica e de solidificação.

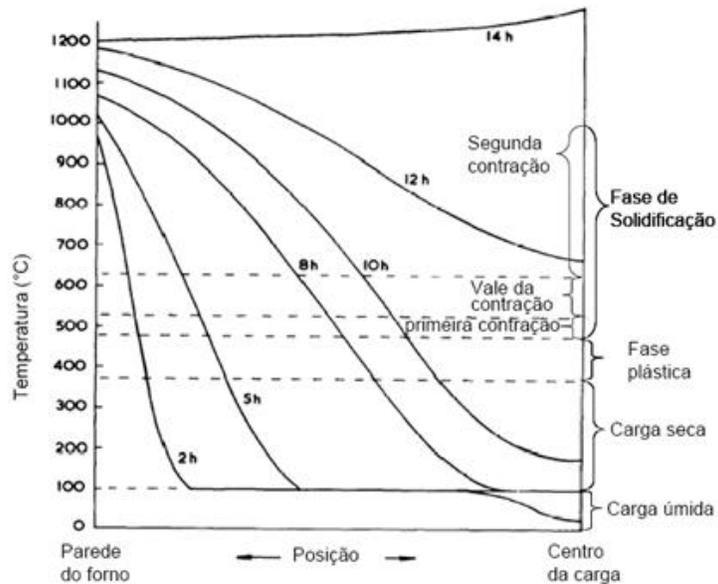


Figura 12 . Perfis de temperatura da massa de carvão enfiada em diversos momentos da coqueificação (Merrick, 1983).

O processo de coqueificação termina com o encontro das duas frentes plásticas, que significa o avanço das isothermas da extremidade das paredes até o centro da carga (*coking-rate*). Após a coqueificação, o coque permanece no forno para finalização do processo, chamado de supercoqueificação, etapa para garantir a coqueificação de toda massa de coque.

#### 4.4 ENSAIOS DE LABORATÓRIO

O laboratório da coqueria da ArcelorMittal Tubarão atende diretamente a operação da coqueria. As análises de rotina são realizadas nos equipamentos em ótimas condições, sendo o laboratório equipado para dar suporte à área de bateria, tratamento de gás, tratamento biológico, tratamento de coque e manuseio e preparação do carvão para elaboração do plano de mistura.

Esses ensaios têm como finalidade prever os resultados obtidos em escala industrial. Os equipamentos do laboratório de coqueria que podem prever a qualidade do coque no forno industrial podem ser considerados o forno piloto de coqueificação e o forno de soleira aquecida. O *box test* pode ser considerado uma possibilidade de correlacionar com o forno industrial. Além dos ensaios em escala piloto, os ensaios de reatividade do coque e resistência após reação foram realizados no laboratório.

#### **4.4.1 Forno Piloto de Coqueificação**

O forno piloto é utilizado para estudar o processo de coqueificação, performance do carvão individual e mistura de carvão e, particularmente, na determinação da pressão desenvolvida pela carga sobre as paredes durante o processo. O forno piloto apresenta concepções variadas, com dimensões e larguras na mesma proporção que os fornos industriais. A capacidade pode variar de 30 a 350kg, com preços que podem atingir €1 milhão.

No forno piloto, o processo de coqueificação desenvolve-se em duas frentes (designadas como camadas plásticas) que avançam a partir das paredes de aquecimento em direção ao centro do forno. Quando tais frentes estão distantes uma da outra, os gases que envolvem nessas camadas tentam escapar através das mesmas, do carvão e/ou do coque. A baixa permeabilidade nas zonas plásticas e o confinamento volumétrico imposto pelas paredes de aquecimento do forno restringem o fluxo gasoso e causam o surgimento de uma pressão no interior das camadas plásticas, que empurra o coque contra as paredes e comprime o carvão entre elas. Quando o encontro das frentes de coqueificação no centro do forno há uma região central muito larga de baixa permeabilidade, sendo duas regiões de alta fluidez unidas por duas de baixa permeabilidade. O gás gerado na zona plástica, obrigatoriamente passa da camada plástica para o coque, devido à existência da ampla região de baixa permeabilidade no centro do forno, o que originará valores máximos de pressão neste estágio do processo (Silva, 2008). A figura 13 apresenta o desenho esquemático do forno piloto de coqueificação e o gráfico de pressão em função do tempo.

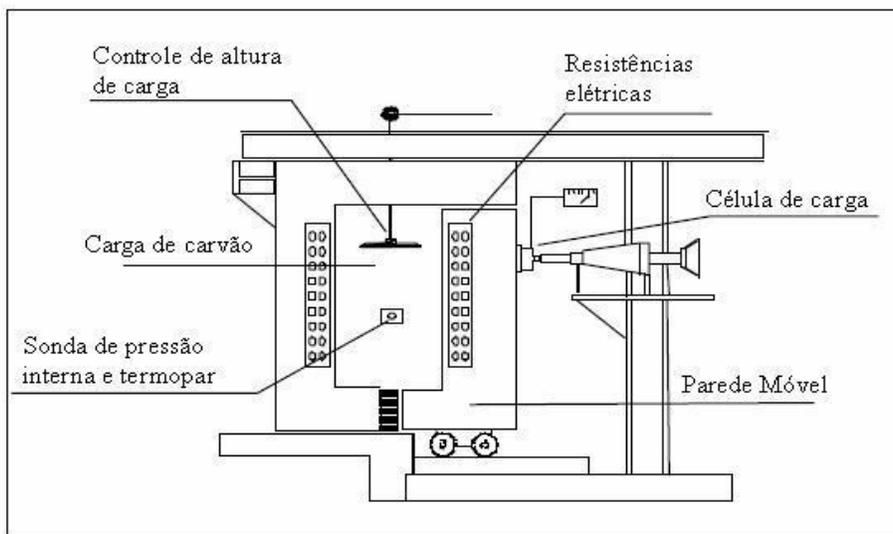


Figura 13 . Desenho esquemático da parede móvel do forno piloto.

A força exercida pela carga sobre a parede móvel é continuamente medida por uma célula de carga e o valor máximo observado dividido pela área da parede, caracteriza a pressão máxima de coqueificação do carvão (Coelho, 2003).

A figura 14 apresenta gráfico de pressão de coqueificação em função do tempo.

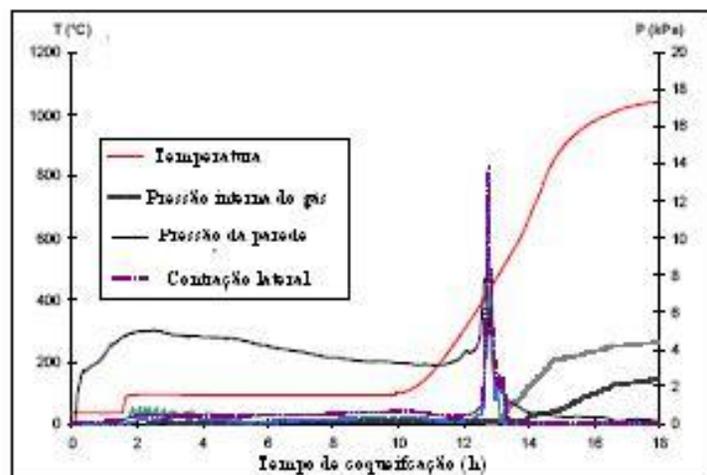


Figura 14 . Gráfico de pressão de coqueificação em função do tempo em forno piloto.

#### 4.4.2 Forno de soleira aquecida

Normalmente, o forno de soleira aquecida é utilizado para medir a contração e dilatação do carvão e coque. Este forno possui várias diferenças em relação ao forno industrial, tais como, estrutura física, temperatura e tempo de coqueificação (tempo líquido e bruto), taxa de aquecimento, além do tipo de aquecimento. O material produzido por este forno é considerado como coque e semicoque (material parcialmente coqueificado), devido à temperatura no topo da carga e na soleira do forno ser diferente, 500°C e 950°C, respectivamente. Entretanto o coque produzido pode ter qualidades física, química, metalúrgica e microestrutural similares ao coque produzido em forno industrial.

A contração e expansão do carvão são determinadas em forno de soleira aquecida (FSA) padronizado pela norma ASTM D-2014 medindo-se as variações volumétricas de uma carga aquecida em forma unidirecional sob 2psi de pressão. Como a carga nesse forno não está submetida ao confinamento volumétrico imposto pelas paredes do forno de coqueria, a sua variação de altura poderá ser positiva (expansão) ou negativa (contração). Os valores de contração ou expansão são corrigidos para 1% (densidade de carga: 881kg/m<sup>3</sup>) ou 2% (densidade de carga: 833kg/m<sup>3</sup>) de umidade, e indicados por E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>, respectivamente. A figura 15 mostra as curvas típicas para carvões que originam contração e expansão elevada (Ulhoa, 2003d).

Os termopares medem tanto a temperatura da superfície da soleira (máximo de 950<sup>0</sup>C) quanto da parte superior da camada de carvão (máximo de 500<sup>0</sup>C). A norma ASTM D-2014 mostra os procedimentos para preparação e análise em forno de soleira aquecida.

Após período de coqueificação de sete horas e trinta minutos, o ensaio termina e a temperatura reduz até 100°C, onde é retirado o material produzido sendo classificado de coque e semicoque. No coque localizado próximo à soleira ocorre coqueificação completa devido à temperatura de 950°C na soleira. Entretanto, a parte superior, onde a temperatura máxima é de 500°C, encontra-se o semicoque.

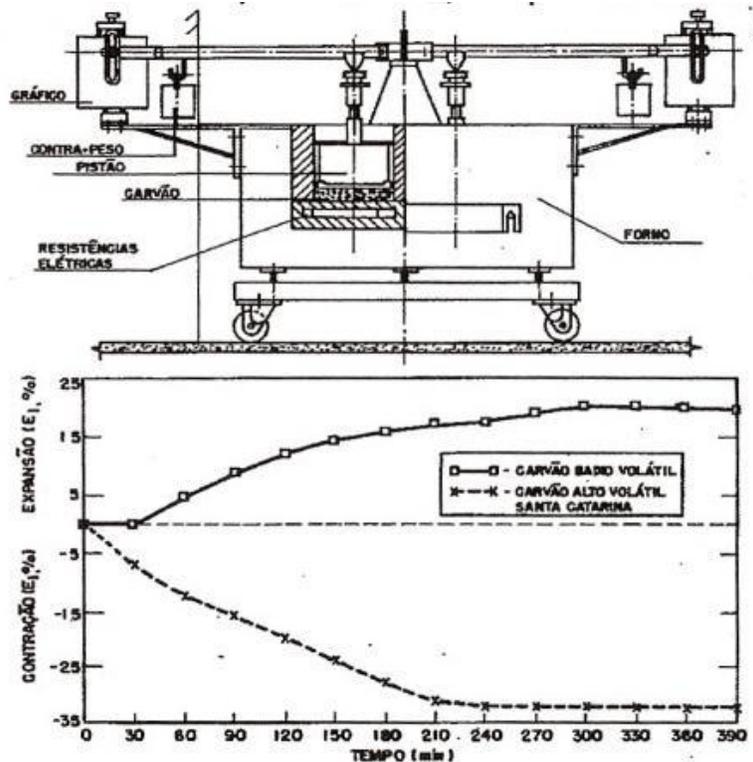


Figura 15 . Esquema de forno de base aquecida e curva de contração de carvão alto volátil de alta contração e expansão de carvão baixo volátil de alta expansão (Ulhôa, 2003d).

Segundo Loison *et al.* (1989) o semicoque (palavra usada para um coque de baixa temperatura) é usado para descrever o resíduo sólido de carbonização formado como um produto intermediário antes que ele atinja a temperatura da região de 1000°C. Os fenômenos que ocorrem abaixo da temperatura de solidificação, formação do semicoque na região de 500°C, são:

- formação da camada plástica, saída das matérias voláteis, expansão e colapso da camada plástica.
- formação da textura do coque por bolhas de gás que inicia na resolidificação e continua idêntica até a temperatura elevada.

#### 4.4.3 CRI e CSR

A qualidade do coque é um importante fator para a estabilidade operacional do alto-forno. No passado, a produção de coque era principalmente controlada de acordo com a resistência a frio

mas, atualmente as propriedades a altas temperaturas do coque têm sido controladas (Nishi *et al.*, 1987).

Do ponto de vista de CSR, índice conhecido para avaliar a resistência do coque pós-reação de CO<sub>2</sub>, CSR de coque altamente reativo é geralmente baixo. O coque altamente reativo, com valor de CRI acima do especificado (<25%) pode promover geração de coque breeze no alto-forno afetando sua permeabilidade (Nomura *et al.*, 2007).

Normalmente, a qualidade química, tamanho e resistência do coque têm sido consideradas fundamentais para evolução o uso do coque nos altos-fornos. Entretanto, a reação do coque com dióxido de carbono e resistência do coque depois da reação tem sido considerada por muitas companhias como índice de controle do coque (Coelho, 2003; Reis *et al.*, 1999; Silva, 2008).

Vários testes empíricos de reatividade são realizados para as condições prescritas quanto à quantidade e tamanho de coque, geometria e dimensões da câmara e tempo de reação, composição do gás, pressão e temperatura (Coelho, 2003; Koch, 1995; Silva, 2008;).

O método atual adotado para obter o valor de CRI e CSR é da Nippon Steel Corporation (NSC). O equipamento utilizado para determinação do CRI é composto de um forno elétrico com um sistema de controle de gás e temperatura.

A Figura 16 mostra o desenho esquemático do forno elétrico (ASTM, 2004b) evidenciando os locais de entrada e saída de gases, leito de amostra, gás difusor e pré-aquecedor, entre outras partes do forno.

O CRI é definido como o percentual de massa perdida durante o ensaio por injeção de CO<sub>2</sub> nas condições estabelecidas no ensaio. A figura 17 apresenta o gráfico de controle de temperatura de uma amostra de coque durante o ensaio de CRI. Para a determinação do CSR, o tambor tem que ter dimensões definidas e os testes necessitam ser realizados conforme estabelecido na norma ASTM D-5341.

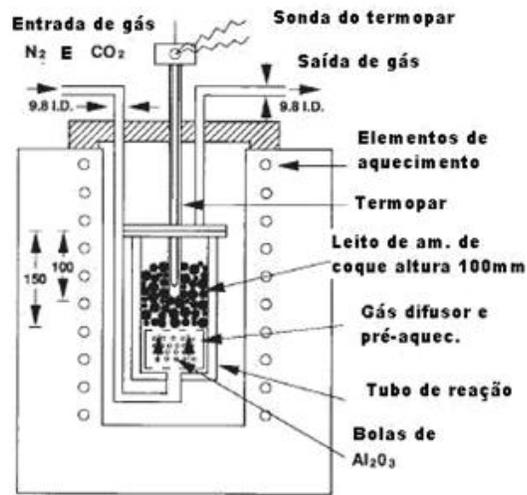


Figura 16 . Desenho esquemático do forno elétrico (ASTM, 2004b).

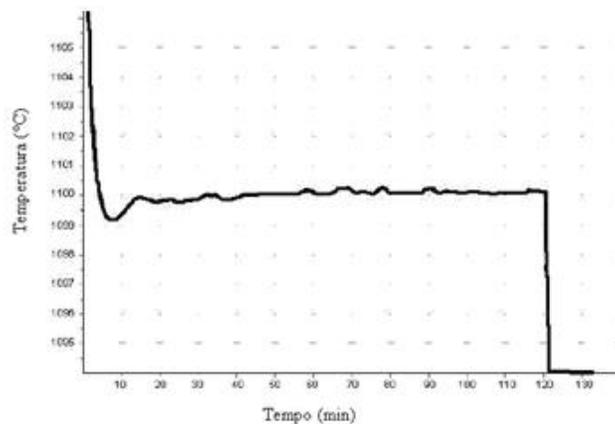


Figura 17 . Gráfico de controle de temperatura de uma amostra de coque durante ensaio de reatividade – CRI (ASTM, 2004b).

De acordo com Atic Services (1984) as propriedades do coque que afetam na reatividade são:

- Textura (formas de carbono);
- Estrutura (tamanho de poros, espessura da parede dos poros)
- Composição da cinza (álcalis, enxofre, ferro, etc).

Várias características do carvão influenciam na qualidade do coque, tais como, macerais, rank, tipologia, entre outros.

O coque apresenta textura isotrópica fracamente coqueificado em carvão alto volátil (AV) que é facilmente atacado pela reação de gaseificação com dióxido de carbono. O coque produzido de carvões AV e médio-volátil (MV) produzem formas circulares grosseiras e formas de carbono lenticular com menor reatividade. Enquanto que os coques gerados por carvões de baixa volatilidade (BV) produzem formas de carbono com reatividade intermediária. A reatividade aumenta com o aumento da porosidade do coque (Atic Services, 1984).

O CRI é influenciado tanto pela natureza dos carvões, quanto pela máxima temperatura máxima atingida pelo coque ao final do processo de coqueificação (Coelho, 2003; Souza, 1988). Esta última sendo em função de variáveis importantes do processo (temperatura média e distribuição de temperatura nas câmaras de combustão, características de transferência de calor da mistura de carvões, densidade de carga e tempo de coqueificação). Isto faz com que a medida de reatividade possa ser usada pelos especialistas em coqueria também como uma ferramenta importante no controle da qualidade e heterogeneidade do coque (Souza, 1988). A figura 18 mostra os fatores que podem influenciar no ensaio de CRI.

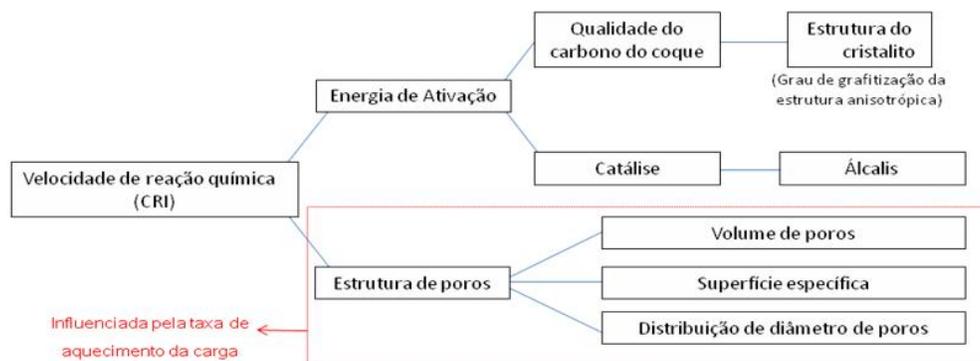


Figura 18 . Fatores de processo que podem influenciar no parâmetro de CRI do coque.

A velocidade de reação química, dado como o CRI, está diretamente ligada à energia de ativação do coque e a estrutura dos poros. Os parâmetros interligados a energia de ativação são a qualidade do carbono do coque e estrutura do cristalino (grau de grafitação da estrutura anisotrópica). Estes parâmetros são mais difíceis de quantificar porém, a estrutura de poros pode ser determinada com base na análise microestrutural do coque, auxiliando na interpretação dos resultados de CRI.

A Figura 19 mostra a relação entre o CSR com a temperatura do coque no desenformamento. O CSR é considerado diretamente proporcional à temperatura do coque no desenformamento.

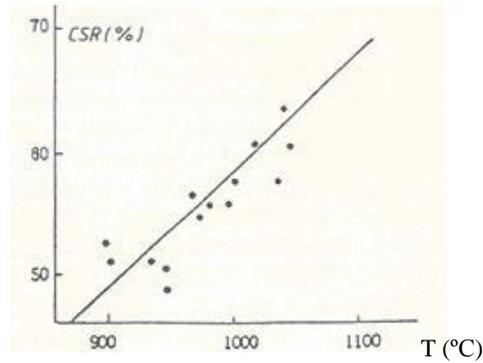


Figura 19 . Aumento do CSR com a temperatura do coque no desenformamento (Silva, 2008).

A figura 20 apresenta os fatores que influenciam no CSR e as características do coque, além da relação de CSR em função da resistência mecânica e CRI.

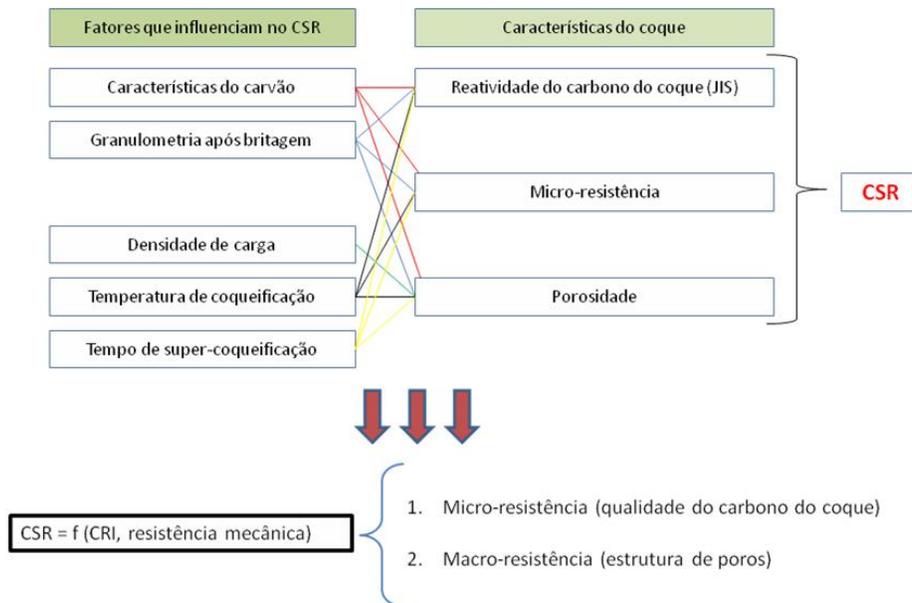


Figura 20 . Fatores de processo que podem influenciar no parâmetro de CSR do coque.

Nota-se pela figura 20 que os fatores que influenciam nos resultados de CSR são: características do carvão, granulometria da mistura de carvão, densidade de carga, temperatura de coqueificação e temperatura de super-coqueificação. Todos estes parâmetros são controlados em um processo de coqueificação. A qualidade do coque e estrutura de poros também influencia no CSR.

Normalmente, para os estudos de previsibilidade de qualidade do coque, usa-se o forno piloto de coqueificação comparado com o forno industrial da coqueria convencional (Coelho, 2003; Koch, 1995; Sharma *et al*, 2000; Silva, 2008).

#### **4.4.4 Estudos de qualidade do coque através de forno piloto de coqueificação**

Neste sub-capítulo será mostrado os estudos de previsibilidade da qualidade do coque relacionado à DI e CSR realizados na ArcelorMittal Tubarão.

O estudo “Características de coques oriundos de diferentes condições de coqueificação e suas influências sobre a reação de C-CO<sub>2</sub>” realizado por Souza (2008) teve como objetivo verificar as influências das condições de coqueificação sobre as propriedades estruturais do coque que variam durante a reação com o CO<sub>2</sub>. Este trabalho foi realizado no forno piloto da ArcelorMittal Tubarão que tem capacidade de 350kg.

Souza (2008) utilizou o forno piloto de coqueificação da ArcelorMittal Tubarão fabricado pela Olivotto S.P.A. Industrial Furnaces constituído por quatro partes principais:

1. soleira – constitui o pavimento do forno;
2. parede fixa vertical de aquecimento;
3. parede móvel vertical de aquecimento;
4. teto – nomeado de ferradura, forma a parte superior e os outros dois lados de fechamento da câmara de coqueificação.

O forno possui um sistema de nivelamento de carga, utilizado após o enforamento, e é constituído de barra niveladora. Os gases gerados durante a coqueificação são retirados da

câmara de coqueificação através de um duto localizado no topo do forno. O aquecimento do forno é por 12 resistências elétricas de carbureto de silício. Essas resistências são montadas nas paredes laterais, paralelamente a soleira do forno, sendo seis em cada parede, fixa e móvel.

Souza (1988) caracterizou o coque quanto à análise granulométrica, resistência mecânica, densidade da partícula, porosimetria de Mercúrio e pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia ótica, difratometria de raios-X, química, CRI e CSR.

Em termos de granulometria, Souza (1988) mostra que os coques oriundos de altos valores de velocidades de aquecimento do semicoque na fase principal de contração (500-800<sup>0</sup>C) possuem menor tamanho médio, pois o aumento da velocidade de contração do semicoque provoca aumento no grau de fissuração do coque.

Em relação à resistência mecânica, conclui-se que os coques oriundos de altas velocidades de aquecimento na fase plástica (500-800<sup>0</sup>C) e altas temperaturas finais de coqueificação são mais resistentes à abrasão. O aumento da velocidade de aquecimento na faixa de 400 a 500<sup>0</sup>C aumenta a mobilidade da massa plástica, melhora a aglutinação das partículas de carvão e aumenta a temperatura final de coqueificação, provocando a maior compactação estrutural do coque (Souza, 1988).

Souza (1988) conclui que o aumento da velocidade de aquecimento na fase plástica provoca aumento do CSR. Entretanto a temperatura final de coqueificação não influenciou significativamente neste parâmetro.

Em 2008 foi realizado um estudo de previsibilidade da qualidade do coque na ArcelorMittal Tubarão. O objetivo do estudo de Silva (2008) foi desenvolver um método confiável de seleção e de previsibilidade da qualidade do coque, de modo a garantir a compra adequada de carvões visando obter a qualidade do coque especificado pelo alto-forno 1 da ArcelorMittal Tubarão. O estudo ainda visou definir os parâmetros da qualidade do coque através da caracterização tecnológica de carvões com base na análise física, química e petrográfica.

Silva (2008) desenvolveu um modelo de previsão da qualidade do coque metalúrgico baseado nas características dos carvões individuais a partir de dados coletados no período de Janeiro de 2006 a Abril de 2008.

Os ensaios foram realizados nos fornos piloto, marca Carbolite com capacidade de 250kg, do Instituto Nacional del Carbón (INCAR) na Espanha, e da ArcelorMittal Tubarão, marca Olivotto S.P.A. Industrial Furnaces com capacidade de 350kg. A qualidade do coque obtida nestes testes foi comparada com a obtida no forno industrial.

A qualidade do coque obtida no forno piloto apresentou sempre valores inferiores aos obtidos em escala industrial (Silva, 2008). Os fatores que possivelmente levaram a estas diferenças foram:

- O regime de aquecimento das baterias de fornos de coque pode atingir até 1300°C contra aproximadamente 1050°C para o forno piloto de coqueificação, como também erros experimentais acumulados;
- Os coques, sem exceção, obtidos em escala de forno piloto são mais reativos e menos resistentes mecanicamente que os industriais.

Silva (2008) não encontrou diferença estatística significativa entre os resultados da qualidade do coque produzido industrialmente e analisado no INCAR e na ArcelorMittal Tubarão. O coque de forno piloto apresenta maior reatividade e menor resistência mecânica que o coque produzido industrialmente. Porém foram encontradas baixas correlações entre o coque produzido em forno industrial e em escala piloto. Atualmente um gabarito é usado para analisar a qualidade do coque produzido em forno piloto.

A figura 21 mostra a correlação entre o CSR na ArcelorMittal Tubarão e no INCAR.

Silva (2008) elaborou um modelo de previsão do CRI do coque onde obteve índice de determinação de 0,59; enquanto que a relação entre o CSR previsto através do CRI e o CSR em forno piloto apresentou o índice de determinação de 0,76.

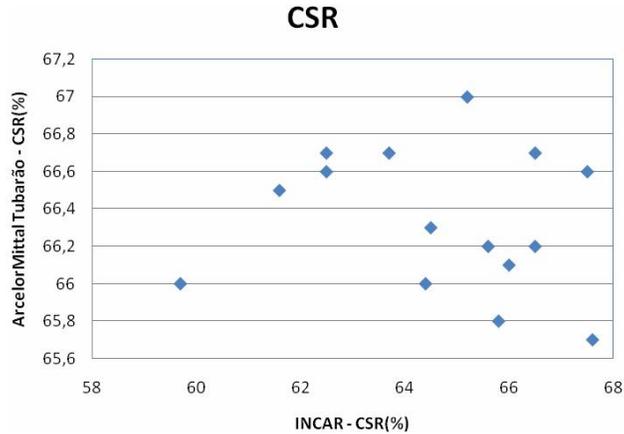


Figura 21 Correlação entre CSR previsto a partir do CRI e o CSR obtido em forno piloto na ArcelorMittal Tubarão e INCAR (Silva, 2008).

#### 4.4.5 Qualidade Química e Física do Coque

A qualidade do coque é definida em relação à sua composição química, tamanho médio e resistência física, sendo muito importante para a operação eficiente e estável de alto-forno, com impacto direto sobre a produtividade e taxa de carvão pulverizado (Ulhôa, 2003d).

Cada usina siderúrgica produz um coque com qualidade física, química e metalúrgica que atenda as requisições dos altos-fornos. A tabela 2 apresenta a qualidade do coque produzido na ArcelorMittal Tubarão e enviado dos altos-fornos 1, 2 e 3.

Tabela 2 Parâmetros de qualidade do coque doméstico da ArcelorMittal Tubarão.

Parâmetros (%)	Umidade	Cinza	Matéria Volátil	Enxofre	DI <sup>15</sup> <sub>150</sub>	CSR	CRI
Baterias 1, 2 e 3	<6,00	<10,70	<1,00	<0,70	>85,50	>65,50	20,00 -25,50

A Tabela 3 mostra a qualidade do coque doméstico e importado da Usiminas Ipatinga (Reis *et al*, 1999).

Tabela 3 . Qualidade do coque chinês e do coque doméstico da USIMINAS.

Parâmetros (%)	Chinês	Bateria 1 e 2	Bateria 3 e 4	Carregado AF3
<b>Umidade</b>	6	4	4,1	2,7
<b>Matéria Volátil</b>	10,4	10,6	10,3	10,5
<b>Cinzas</b>	1,6	1,1	1,4	1,1
<b>Enxofre</b>	0,53	0,61	0,62	0,62
<b>DI15150</b>	89,6	82,2	84,4	85,2
<b>CRI</b>	20,7	23,9	25,8	25,9
<b>CSR</b>	69,3	65,4	63,2	65,3

#### 4.4.6 Previsibilidade de CSR

A previsibilidade da qualidade do coque é muito importante para a elaboração da mistura de carvões e atendimento da qualidade pré-estabelecida pelo alto-forno.

Foram realizados vários estudos de previsibilidade da qualidade do coque considerando principalmente os parâmetros de CRI, CSR e DI, e também avaliando a influência da qualidade deste combustível sobre a performance do alto-forno (Coelho, 2003; Coelho *et al*, 2004; Desheng, 2000; Koch, 1995; Merrick, 1983; Osinski *et al* 1993; Silva, 2008; Ulhôa, 2003e).

Ulhôa (2003e) divide os métodos de avaliação da resistência física do coque em dois grandes grupos: um em que se faz a previsão do valor de um índice de resistência e outro com métodos que definem uma “janela de propriedades aglutinantes” para as misturas dão origem a índices de resistência iguais ou superiores ao mínimo estabelecido (figura 19 e tabela 4).

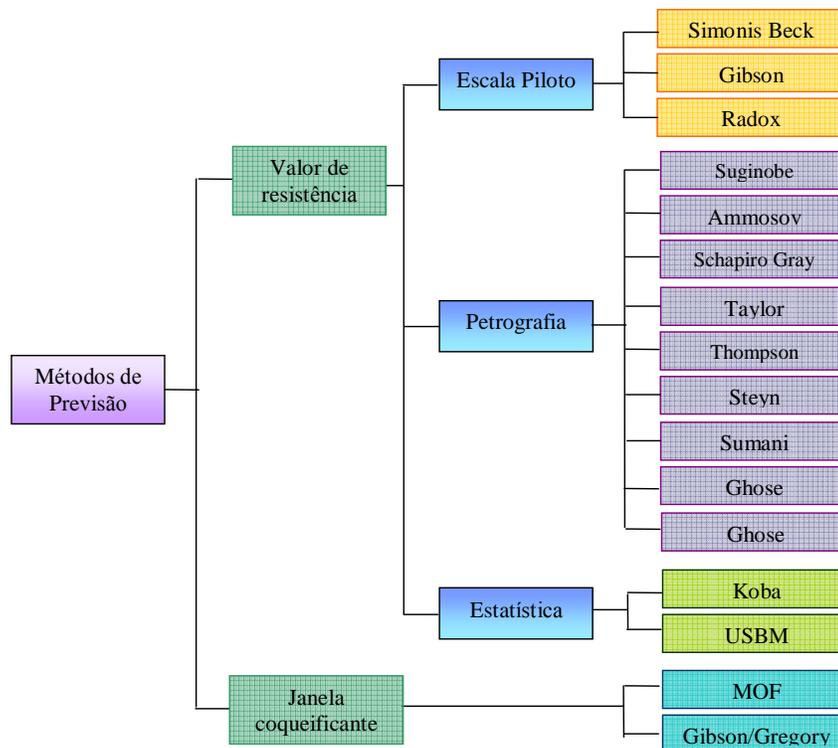


Figura 22 . Métodos de previsão da resistência do coque (Ulhôa, 2003e).

Tabela 4 Sumário de métodos de previsão de resistência do coque (Ulhôa, 2003e).

Autor	Parâmetros	Parâmetro Previsto
Simonis	Fator G (resultados dilatométricos), largura do forno, densidade de carga e tempo de coqueificação	M <sub>40</sub>
Radek	Fator E (resultados dilatométricos e FSI), fator Z (distribuição granulométrica) e matéria volátil	M <sub>40</sub> , M <sub>10</sub>
Ammosov	Índice de "Leanness" (análise maceral), capacidade de coqueificação (R <sub>máx</sub> e análise maceral)	Índice Sundgren (Resíduo de Tambor)
Schapiro e Gray	Índice de inertes (análise maceral), índice de resistência, (R <sub>máx</sub> , histograma de refletância e análise maceral)	Estabilidade ASTM
Thompson e Benedict	Modificação do método Schapiro/Gray	Estabilidade ASTM
Koba	Matéria Volátil, carbono, hidrogênio, oxigênio, R <sub>máx</sub> , teor de inertes, dilatação total e fluidez máxima	DI 15-150
USBM	Matéria Volátil, cinza, carbono, taxa de Coqueificação, expansão/contração, densidade de carga e preparação da carga (umidade e % de partículas menores que 6mesh)	Estabilidade e Dureza ASTM
MOF (Miyazu et all)	Diagrama MOF (R <sub>máx</sub> , fluidez máxima)	Garantia de resistência

Valia (1989) mostra métodos de previsão de CSR existentes: Nippon Steel Corporation e Kobe Steel. Em 1980, a Nippon Steel Corporation publicou um método de previsão de CSR baseado na refletância e teor de inertinita do carvão (Figura 23). Nele, o CSR aumenta com o aumento de refletância até aproximadamente 1,4% de refletância. Para cada nível de refletância, o nível mais alto de CSR é obtido para um nível ótimo de inertinita.

Em trabalho subsequente, a fluidez máxima e os álcalis da cinza do carvão foram usados por pesquisadores da Nippon Steel Corporation (NSC) para determinações de CSR e CRI. Nota-se que o método de previsão de CSR da NSC é baseado exclusivamente na composição petrográfica de carvão e não leva em conta a oxidação. A figura 23 mostra a correlação entre o CSR e o índice de refletância.

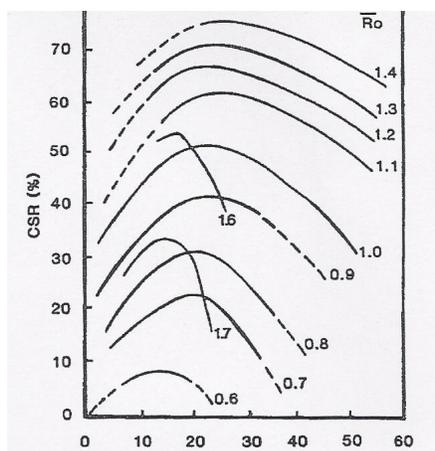


Figura 23 . Método de previsão de CSR da Nippon Steel Corporation (Valia, 1989).

Kobe Steel designou ao CSR baseado no CRI e determinou o CRI de maneira diferente ao método da NSC. A inclusão da refletância, fluidez e álcalis não representaram corretamente todos os fatores que controlam o CSR, sendo que outros parâmetros de qualidade deveriam ser incorporados ao modelo de previsão (Valia, 1989).

Valia (1989) realizou 76 corridas, 28 de carvões individuais e 48 de misturas de carvões para elaborar o modelo de previsão do CSR, baseado nas análises petrográficas, imediatas, plásticas, dilatométricas e composição química da cinza.

Valia (1989) fez interação entre várias características dos carvões, como suas propriedades e CSR, obtendo relações complexas, considerando as mais importantes, reologia do carvão, o rank, enxofre e química da cinza (tabela 5).

Tabela 5 . Interação entre as características do carvão e CSR (Valia, 1989).

Nº	Equação de regressão	R <sup>2</sup>	Desvio padrão dos resíduos
(1)	Parâmetros reológicos CSR = 10,97 + 0,54 (faixa plástica)	0,72	6,60
(2)	CSR = 34,36 + 7,47 log fluidez máxima	0,58	8,10
(3)	CSR = 32,62 + 34,21 log FSI	0,48	9,02
(4)	Parâmetros petrográficos CSR = - 90,33 + 225,83 refletância -81,70 (refletância) <sup>2</sup>	0,58	8,2
(5)	CSR = 35,28 + 1,13 Inertes orgânicos	0,22	11,00
(6)	Parâmetros químicos CSR = 83,58 – 1,25índice catalítico	0,22	11,04
(7)	<b>Equação de Previsão de CSR</b> <b>CSR = 28,91 + 0,63 faixa plástica – índice catalítico</b>	<b>0,80</b>	<b>6,3</b>

Sendo a faixa plástica = temperatura de resolidificação – temperatura de amolecimento

Índice catalítico = 9,64 \* índice de álcalis + 14,04 \* S

Sendo que,

Índice de álcalis = [CaO + MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O] / [SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

S = enxofre

Valia (1989) mostra que a análise de regressão múltipla forneceu diversas correlações significativas entre o CSR e os parâmetros de qualidade do carvão. A equação com significância mais alta foi obtida quando o CSR foi correlacionado com a faixa plástica e o índice catalítico (equação número 7, tabela 5). A equação 7 descrita na tabela 5 de modelo de previsibilidade do CSR será utilizada para correlacionar o CSR do coque produzido em forno industrial.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 INTRODUÇÃO

O projeto de experimento é uma das principais ferramentas para planejar um estudo, tanto em escala piloto ou industrial, no sentido de conhecer as variáveis de um processo. As dificuldades de identificar e controlar as variáveis que influenciam no processo de coqueificação torna o experimento uma tarefa bastante complexa, principalmente na análise e interpretação dos resultados.

A análise dos parâmetros de um processo industrial requer conhecimento e domínio do processo. A metodologia do projeto de experimentos descrita nesse capítulo vem atender a esses requisitos. Quando o experimento é feito em escala piloto, a metodologia tende ser mais adequada e com maior controle, porém perde representatividade para o processo industrial. Para obter uma comparação com o processo industrial, devem-se buscar parâmetros de comparação com aquele em escala piloto, além de colocar menor número de variáveis do processo no projeto.

A figura 24 apresenta o fluxograma de misturas de carvões e coques produzidos no forno industrial, de soleira aquecida e *box test*. A quantidade de amostras usada no ensaio em forno industrial, FSA e *box test* estão descritas neste fluxograma. Além do procedimento de preparação de amostras utilizado para realização dos ensaios de CRI e CSR do coque.

Treze combustíveis sólidos foram utilizados nas misturas de carvões nos ensaios de forno industrial, forno de soleira aquecida e 1º experimento em *box test*, amostras A a N. As amostras de A a N são carvões de origens americanas, colombianas, russas e australianas. A amostra J é um coque de petróleo que teve participação em três misturas.

No 2º experimento em *box test* foram usadas três misturas de carvões, sendo os carvões denominados de O a U. Estes carvões tem origens americanas, australianas e canadenses. As misturas compostas por estes carvões são consideradas de boa qualidade física, química e petrográfica.

Dos treze combustíveis sólidos, foram escolhidas cinco misturas de carvões para serem coqueificadas no forno industrial e de forno de soleira aquecida, totalizando 24 amostras de coque produzidas em cada forno. As misturas foram compostas de carvões americanos, australianos, colombianos e russos.

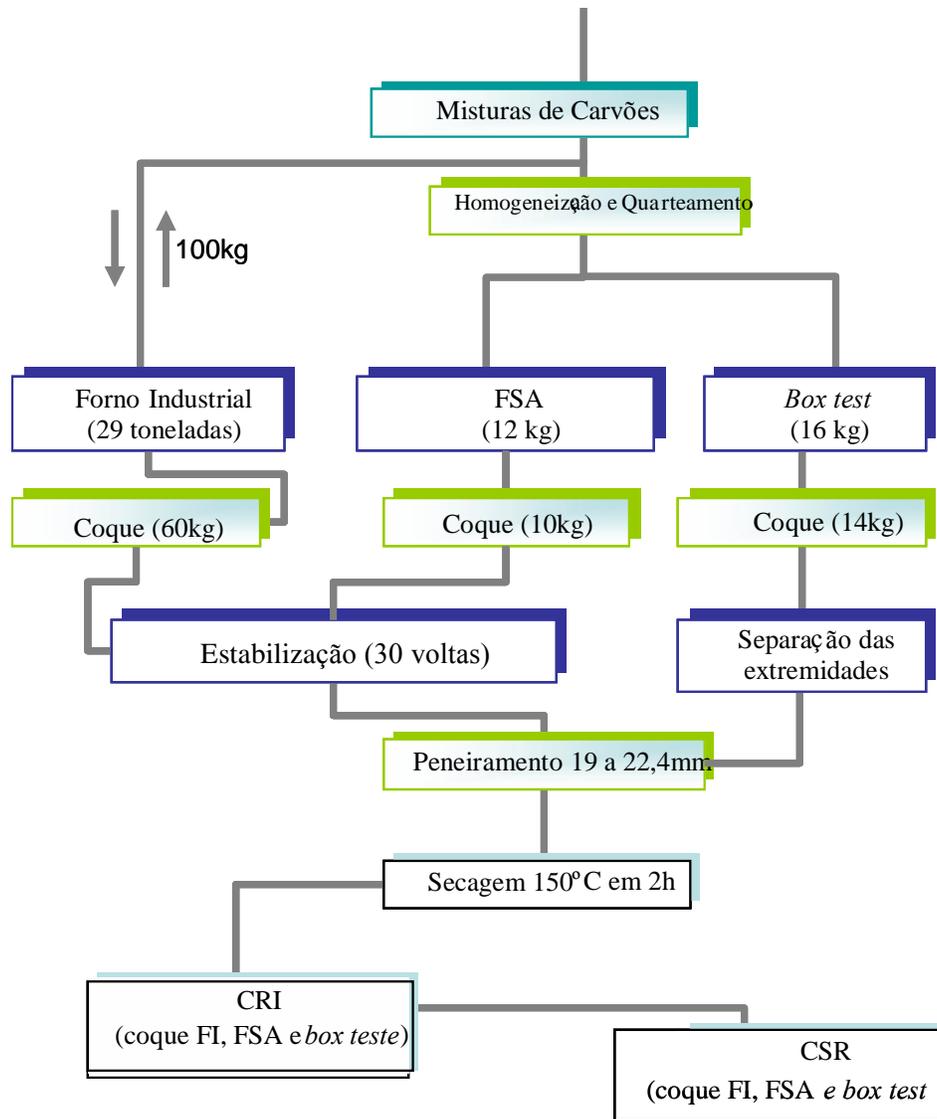


Figura 24 . Fluxograma geral dos experimentos realizados em misturas de carvões e coques.

A mistura de carvões foi coletada em cinco tremonhas do carro de carregamento e enviada para o Laboratório da Coqueria para o ensaio no FSA. Posteriormente à mesma mistura de

carvões (29ton) foi enornado no forno nº 45 da bateria 1. O coque poderia ser apagado a seco, porém foi apagado a úmido devido o coque produzido no FSA e *box test* serem apagado a úmido. Esta mistura enornada no forno industrial foi coqueificada e o coque produzido apagado a úmido e coletado em correia para ensaio de CRI e CSR.

Para cada ensaio de FSA foi enornada 12kg de mistura de carvão. Os coques produzidos em forno industrial e FSA foram submetidos à tamboramento em 30 voltas no tambor, para efeito de estabilização da amostra. Após este processo, a amostra de coque foi preparada para o ensaio de CRI e CSR.

Devido à temperatura interna no FSA ser diferente, o material produzido foi classificado em semicoque e coque propriamente dito (próximo à soleira). Por este motivo, a parte de semicoque, considerada muito porosa e não coqueificada totalmente, foi retirada primeiramente na estabilização da amostra e o que restou de semicoque aglomerado no coque foi retirado na preparação da amostra para ensaio de CRI e CSR.

## 5.2 EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

Um forno industrial 45 da bateria 1 foi escolhido para controle dos parâmetros operacionais, são eles: temperaturas internas do forno, tempo de coqueificação e qualidade do coque. Os parâmetros operacionais e a qualidade do coque do forno industrial foram correlacionados com o FSA e *box test* com base nos resultados de CRI e CSR.

Para conhecer o carvão e prever como o mesmo comportará quando for manuseado e coqueificado tem que realizar um estudo de caracterização física, química e petrográfica dos carvões e das misturas de carvões (figura 25). Os procedimentos realizados na caracterização dos carvões e misturas de carvões foram baseados em normas da ASTM, descritas em cada item de caracterização. A norma do ensaio de FSA é ASTM D-2014 e do CRI e CSR é a ASTM D-5341.

### 5.2.1 Caracterização Física, Química e Petrográfica dos Carvões

A caracterização do carvão é muito importante para o conhecimento da única matéria-prima e efeitos que pode influenciar no processo de coqueificação, bem como, na elaboração do plano de mistura. O carvão é submetido a vários tipos de análises para conhecer as suas características intrínsecas. A figura 25 mostra um fluxograma da caracterização física, química e petrográfica dos carvões. Nesta figura também é apresentado a quantidade de amostra utilizada para iniciar o ensaio.

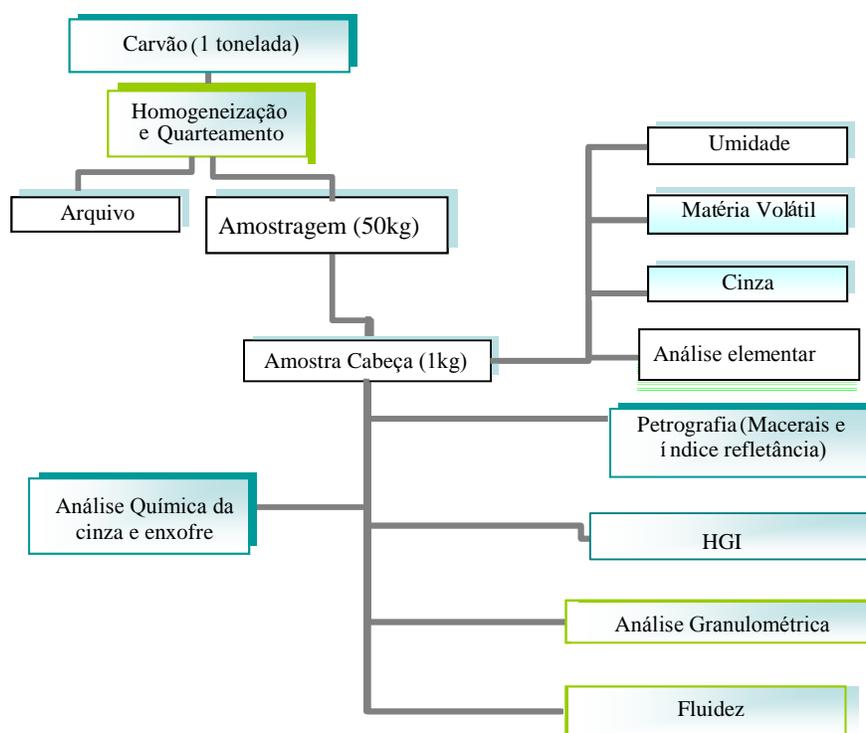


Figura 25 . Fluxograma da caracterização física, química e petrográfica dos carvões.

A análise imediata feita para conhecer as características físicas do carvão foi umidade (ASTM, 2008b), cinza (ASTM, 2004c), matéria volátil (ASTM, 2007a) e carbono fixo. A análise granulométrica (ASTM, 2007c) e elementar (ASTM, 2008c), além do índice de moabilidade do carvão (HGI) descrito na norma ASTM (2005b) e fluidez (ASTM 2008a), foram realizadas para caracterizar os carvões. Em relação à análise química de enxofre (ASTM, 2007a) e da cinza (ASTM, 2004c) foram realizadas. As análises petrográficas

realizadas foram a composição dos macerais (vitritina, inertinita, exinita e outros) com base na norma ASTM (2005c) e o índice de refletância (ASTM, 2006).

## 5.2.2 Caracterização Física, Química e Petrográfica das Misturas de Carvões

As misturas de carvões foram submetidas às análises de umidade, matéria volátil, cinza, granulometria, enxofre e química da cinza, além de análise de teor de vitritina e índice de refletância. As análises química, física e petrográfica foram realizadas de acordo com as normas descritas no item 5.2.1.

Vinte carvões foram usados para compor as misturas de carvões deste trabalho. Cada carvão foi analisado separadamente antes de enviar para preparação da mistura. Os carvões alto, médio e baixo voláteis foram submetidos às análises químicas, físicas e petrográficas. Exceto o coque de petróleo, que não possui mesma estrutura petrográfica que os carvões. Os ensaios realizados estão mostrados no fluxograma na figura 26.

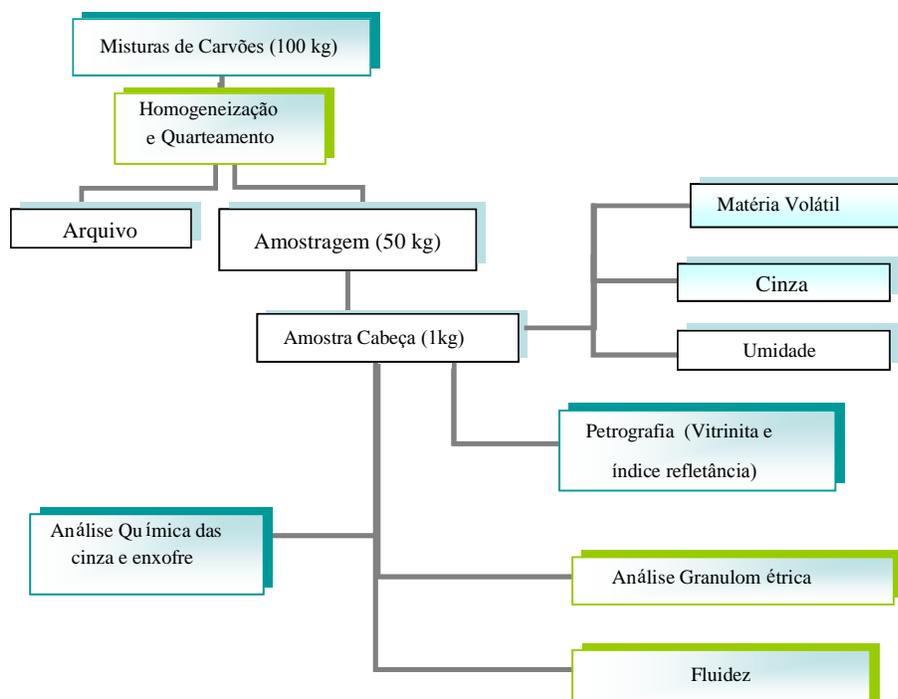


Figura 26 . Macro fluxo da caracterização das misturas de carvões.

### 5.2.3 Ensaio em Forno Industrial

A coqueria convencional da ArcelorMittal Tubarão é composta de três baterias, totalizando 147 fornos com dimensões de 0,42m de largura, 6.50m de altura e 15.20m de comprimento, com capacidade diária de produção de aproximadamente 5000t/dia.

No início de 2009 as baterias 2 e 3 operaram com IO de 138%, enquanto que a bateria 1 operou com IO de 107%, e temperatura média de aproximadamente 1180°C. As temperaturas foram medidas ao longo do dia, no total de 4 vezes por forno, e realizada a média destes resultados. Para que a diferença da temperatura entre o FSA e o forno industrial fosse menor, a bateria 1 da ArcelorMittal Tubarão foi escolhida. O forno 45 foi selecionado por fazer parte da bateria 1 e apresentar refratários em bom estado, controle térmico estável, desobstrução das câmaras de combustão, regeneradores limpos e sem interferência de variáveis externas.

A temperatura medida foi da câmara 32, próxima ao lado coque, devido localizar na extremidade do forno, apresentando valor menor. Além disso, o gás de aquecimento da bateria foi de gás de coqueria, diminuindo a diferença do valor da temperatura entre o centro e da extremidade do forno.

Além dos controles de temperatura, o forno número 45 foi monitorado por termopares inseridos dentro do forno através da boca de carga do forno.

Três termopares foram colocados dentro do forno 45 através da boca 3 com a finalidade de monitorar a temperatura interna do mesmo. Os termopares foram posicionados em três locais: na zona livre, um metro abaixo da zona livre, isto é, dentro da carga chamada Superior carga (Sup carga) e um metro acima da carga, próximo à base do forno, nomeada de Base carga. Além dos três termopares inseridos no forno industrial, existe um termopar fixo que se encontra no tubo de ascensão para controle da temperatura dos gases que saem do forno. O termopar utilizado foi o tipo K com isolação mineral.

A figura 27 apresenta um desenho esquemático da localização dos termopares. Os dados de temperatura obtidos pelos termopares mostraram a rampa de aquecimento do forno durante o

processo de coqueificação, desde o enformamento da mistura de carvões até o desenformamento do coque.

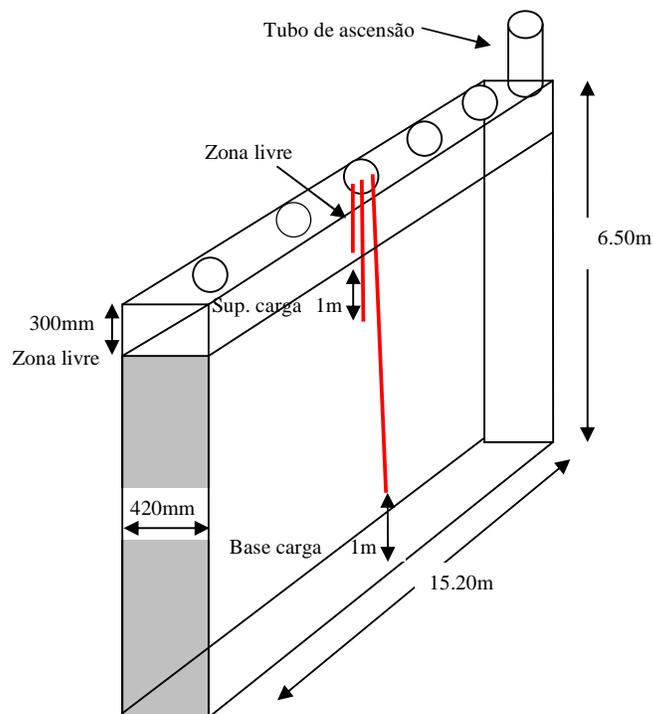


Figura 27 . Localização dos termopares (zona livre, Superior e Base carga) no forno industrial, além do tubo de ascensão.

#### 5.2.4 Ensaios em Forno de Soleira Aquecida

De acordo com a norma ASTM (2004a) , os valores determinados neste método de ensaio indicam até que ponto um dado carvão ou mistura de carvão irá expandir ou contrair. Isto ocorre durante o processo de carbonização quando avaliados em termos de experiência com outras transformações pertinentes da mistura de carvões e as condições do forno.

O forno de soleira aquecida da ArcelorMittal Tubarão consiste das seguintes partes:

- duas câmaras, sendo cada uma com uma dimensão de aproximadamente 280mm de largura, 610mm de comprimento e 280mm de profundidade;

- um sistema de unidirecional de carga através da soleira de acordo com um programa de controle;
- pistão localizado no topo da superfície da carga;

O desenho esquemático do forno de soleira aquecido evidenciando as partes individuais pode ser visto na figura 28.

A contração ou expansão está relacionada diretamente com a pressão de coqueificação. A contração, resultante da liberação de gases após a solidificação da massa plástica, só se torna efetiva depois de cessada a influência da pressão, possibilitando o deslocamento da massa de coque da parede do forno e uma retração lateral adequada no final do processo permitindo o desenformamento (Ulhôa, 2003).

O FSA possui termopares inseridos no interior do forno, que funcionam como um dos controles térmicos do ensaio durante o processo de coqueificação. A rampa de temperatura gerada no forno de soleira aquecida inicia na temperatura de 554°C.

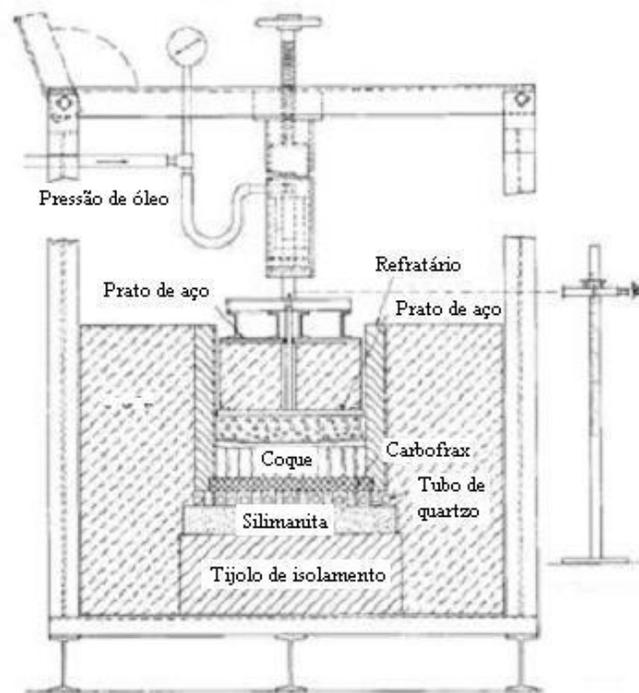


Figura 28 . Desenho esquemático do forno de soleira aquecida.

Os níveis de aquecimento são mantidos, de tal modo, que a temperatura do termopar colocado na soleira, acima da chapa de proteção da soleira é de aproximadamente 554<sup>0</sup>C. É necessário controlar o ajuste automático até que esta temperatura seja alcançada, para depois iniciar o teste.

Com o termopar na soleira em posição e indicando 554<sup>0</sup>C, a chapa de proteção da soleira é removida, e o carvão é inserido para dentro da câmara de carbonização. Em um período de 7h a temperatura é de 900<sup>0</sup>C, sendo a rampa de temperatura de 10<sup>0</sup>C/min. Após este período, a mistura de carvão foi coqueificada, produzindo aproximadamente 10kg de material classificado de coque e semicoque. Normalmente o ensaio de FSA é feito na parte da manhã e o processo de coqueificação é acompanhado por um técnico de laboratório. Após as 7h de ensaio, inicia-se o resfriamento do material, sem que haja um controle da temperatura e atmosfera. Quando a temperatura do termopar da soleira do forno alcança 500<sup>0</sup>C o ensaio é automaticamente encerrado e o material é retirado do forno no dia seguinte.

A figura 29 apresenta o gráfico da temperatura monitorada pelo termopar localizado próximo à soleira.

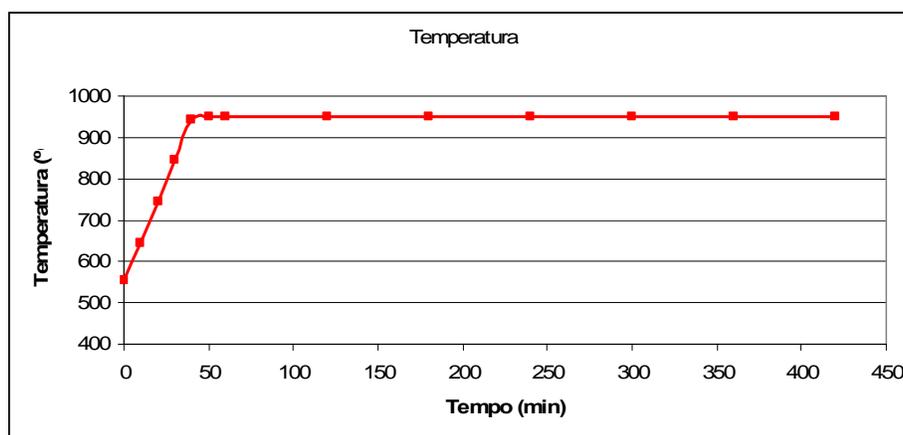


Figura 29 . Rampa de temperatura dentro do forno de soleira aquecida.

A figura 30 apresenta a foto do forno de soleira aquecida da ArcelorMittal Tubarão fabricado pela Analógica.



Figura 30 . Fotografia do forno de soleira aquecida da Arcelor.Mittal Tubarão

A figura 31 apresenta o processo de enforamento e o coque após processo de coqueificação no FSA da ArcelorMittal Tubarão. O PLC controla a temperatura das paredes de aquecimento e monitora a temperatura próxima à soleira do forno e outro localizado na parte superior da câmara de combustão.



Figura 31 . Processo de enforamento e desenforamento no forno de soleira aquecida da ArcelorMittal Tubarão.

### 5.2.5 *Box Test*

Este ensaio não é normatizado internacionalmente, sendo realizado pela Usiminas e Baosteel.

O ensaio consiste em colocar uma mistura de carvões compactada dentro de um recipiente metálico, deixando um espaço de 10cm de zona livre. Este recipiente é furado na superfície superior e lateral superior para circulação dos gases, e a tampa do recipiente fechada com fio de aço inoxidável.

Para fazer este ensaio foram usadas oito misturas de carvões, iguais aos experimentos de forno de soleira aquecida e industrial, correspondente ao 1º experimento. Conforme descrito no capítulo 3.2, dois experimentos foram realizados no *box test*.

O 1º experimento consistiu de oito misturas iguais ao ensaio de forno industrial e FSA de março de 2009, porém com condições operacionais diferentes devido ao IO.

Em operação normal com índice operacional acima de 138%, a bateria é aquecida com gás misto, mas para o *box test* a bateria foi aquecida com gás de COG puro. Isto ocorreu devido ao experimento realizado com o gás misto apresentar menor temperatura da extremidade do forno comparado a bateria aquecida com gás COG puro que apresenta mais elevada.

Para o 2º experimento, as misturas foram coletadas no carro de carregamento antes de serem enforadas e o recipiente metálico colocado no forno obtendo as mesmas condições operacionais, isto é, mesmo IO.

Nos experimentos, o recipiente metálico foi colocado dentro do forno industrial próximo a porta do lado coque da bateria. Após o período de aproximadamente 16h o recipiente metálico é retirado manualmente.

O recipiente metálico foi apagado a úmido e enviado para laboratório para o ensaio de CRI e CSR. As extremidades do coque produzido no recipiente metálico foram descartadas para não influenciar nos ensaios de reatividade.

A figura 32 mostra a seqüência do procedimento do *box test*, o enforamento, desenforamento e retirada do recipiente metálico.

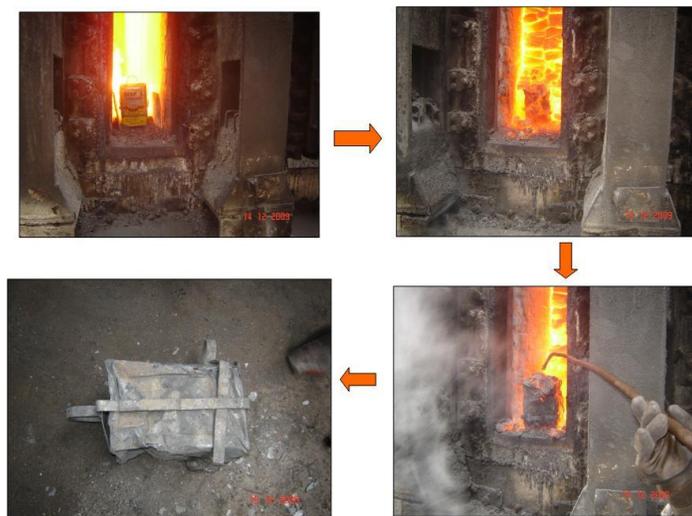


Figura 32 . Fotografias do ensaio de *box test* no forno industrial.

### 5.2.6 Ensaios de CRI e CSR

Para a determinação do CRI utiliza-se uma amostra de coque de  $200 \pm 1g$ , previamente seca a  $150^{\circ}C$  durante 2 horas, com tamanho entre 19 e 22,4mm. Antes de iniciar o ensaio, passa-se uma corrente de 5l/min de  $N_2$  durante 5 minutos no interior do cadinho. Sem interromper o fluxo de  $N_2$  carrega-se o cadinho com a amostra de coque (ASTM, 2004b).

Após 25 minutos de aquecimento o coque alcança a temperatura de pré-aquecimento entre  $1110$  e  $1115^{\circ}C$ , quando é feita a troca do  $N_2$  por  $CO_2$  mantendo-se a vazão em 5 l/min. Após a troca do  $N_2$  por  $CO_2$  a temperatura na amostra é mantida em  $1100^{\circ}C$  por duas horas. Como a reação é endotérmica, poucos minutos após trocar o fluxo de gases de  $N_2$  por  $CO_2$  é percebida uma redução de temperatura na amostra entre 10 a  $20^{\circ}C$ , dependendo da reatividade do coque amostrado.

Segundo a ASTM (2004b), na determinação do CSR a amostra de coque procedente do ensaio de reatividade é submetida a um tratamento mecânico em um tambor tipo “I” de aço inoxidável com um comprimento de interno 700mm e diâmetro interno de 130mm. As espessuras da tampa e do fundo do tambor são de 10mm. O tambor gira mediante um motor elétrico a uma velocidade de 20rpm durante 30 minutos, realizando 600 revoluções. Posteriormente, o coque é peneirado em uma peneira de malha quadrada de 9,52mm. O CSR

é definido com a quantidade de coque retida na malha de 9,52mm, sendo a unidade em percentual peso.

### 5.3 AMOSTRAGEM

#### 5.3.1 Mistura de carvões

As cinco misturas de carvões foram amostradas nas cinco tremonhas do carro de carregamento no forno 45 da bateria 1. Amostrou-se 100kg de mistura de carvões composta por cinco bocas de carregamento para garantir a representatividade da amostra. A amostragem foi realizada em vinte e quatro ciclos consecutivos.

#### 5.3.2 Coque

As amostras de coque, no total de vinte e cinco, foram coletadas nas correias após apagamento a úmido na torre de extinção. Coletou-se 60kg de coque para cada experimento sendo composto pelas três comportas do vagão para garantir a representatividade da amostra.

A amostragem realizada normalmente na ArcelorMittal Tubarão para realização dos ensaios de laboratório difere da amostragem realizada para este trabalho. As amostras são coletadas dos fornos diários do turno (12h) e composta por 18 incrementos de todos os fornos. A amostragem para realização do trabalho foi feita pontual e de um único forno (nº 45), sendo composto por um incremento.

#### 5.3.3 Forno de soleira aquecida

Uma amostra de 30kg foi preparada para ensaio de FSA, sendo enfiada no forno apenas 12kg de mistura de carvões. A amostra foi peneirada na faixa de 4,75mm e umidade entre 2 a

4%, sendo o passante usado para o ensaio de FSA. Após a preparação, 6kg de mistura de carvão foi enfiada em cada câmara do FSA.

#### **5.3.4 Box Test**

A quantidade de mistura de carvões utilizada para o ensaio de *box test* foi de aproximadamente 16kg. As misturas de carvões utilizadas neste ensaio foram:

- 8 amostras de misturas de carvões referentes às misturas 02, 04 e 05 para o 1º experimento;
- 3 amostras de mistura de carvões classificadas como extra 01, 02 e 03, respectivamente para o 2º experimento;

Nos três últimos ensaios realizados em *box test*, as misturas de carvões foram coletadas no carro de carregamento antes de enfiá-las. Cada amostra constituída por 30kg de mistura de carvão, homogeneizada e colocados 16kg na recipiente metálico de 18litros.

#### **5.3.5 Ensaio de CRI e CSR no coque**

A amostragem para este tipo de ensaio depende da quantidade de amostra recebida no laboratório. No caso do coque produzido em forno industrial, 60kg foram reduzidos para 10kg e realizado o procedimento padrão do ensaio. A amostra de coque em FSA e *box test* utilizou 2kg devido a quantidade de coque produzido nestes ensaios serem menor.

### **5.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO ENSAIO DE BOX TEST**

O *box test* realizado na ArcelorMittal Tubarão seguiu um procedimento experimental realizado anteriormente para maior segurança do executante e diminuir os erros no próprio ensaio. O procedimento foi executado rigorosamente para não influenciar nos resultados,

porém mesmo com este controle, as condições operacionais do próprio ensaio e os erros ao executar o experimento ocorreram.

Preparação da amostra:

1. Utilizar uma lata de óleo de 18litros limpa;
2. Coletar 60kg de amostra nas cinco bocas de carregamento;
3. Homogeneizar e quartear a amostra de carvão;
4. Separar 20kg da amostra de carvão;
5. Furar a lata na parte superior e lateral da lata;
6. Pesas a lata de óleo na balança;
7. Colocar 16kg de amostra de carvão na lata e pesar;
8. Fechar a tampa da lata com fio aço inox;

Procedimento no forno industrial

1. Utilizar gás COG puro para aquecimento do forno industrial para elevar a temperatura das extremas;
2. Colocar a lata em 1 metro de distancia da porta do lado coque;
3. Fechar a porta do forno e enfornar a mistura de carvão segundo o procedimento operacional do forno industrial;
4. Após o tempo bruto pré-estabelecido, retirar o coque manualmente com ferramenta pontiaguda adequada aos poucos até conseguir ver a lata;
5. Retirar a lata do forno com uma espátula;
6. Apagar a lata com o coque dentro a úmido;
7. Recortar a lata e retirar o bloco de coque;
8. Recortar as extremidades do coque.

A Análise Risco realizada para esta atividade considerou passo a passo do serviço, os riscos avaliados e medidas de controle.

O executante deverá estar usando EPI (Equipamento Proteção ao Individuo) apropriado para esta atividade, tais como, botas, luvas anti-térmica, macacão e capuz anti-chama, máscara de gases, óculos, capacete e perneira de lona.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

#### 6.1.1 Caracterização Física

A tabela 6 apresenta as características físicas dos carvões como granulometria passante em 3,36mm e 0,149mm, índice de moabilidade. O índice de moabilidade varia de acordo com o tipo de carvão.

Tabela 6 . Resultados da caracterização física dos carvões.

Combustíveis Sólidos	<3,36 (mm)	< 0,149 (mm)	HGI
A	51,09	11,05	88,0
B	40,73	6,11	65,9
C	87,01	7,22	93,0
D	62,64	6,56	88,0
E	59,86	12,51	48,0
F	67,14	9,68	97,0
G	72,94	13,82	97,0
H	57,39	8,21	85,0
I	70,00	15,00	88,0
J	67,91	5,52	36,0
K	44,14	8,51	46,0
L	63,53	10,22	68,0
N	70,13	8,08	80,0
O	69,34	10,77	82,0
P	75,90	9,50	94,0
Q	67,26	12,37	107,0
R	41,46	8,60	48,0
S	45,16	8,39	83,0
T	87,01	6,70	92,9
U	83,27	12,86	93,0

Normalmente a granulometria da mistura de carvão na no passante de 3,36mm é controlada na ArcelorMittal Tubarão. A granulometria do carvão é monitorada para que não ultrapasse o limite da %<3,36mm pré-estabelecido para a mistura de carvão. A granulometria passante de 3,36mm dos carvões variou de 40,73% a 87,01%.

No caso do superfino (<0,149mm), este parâmetro de granulometria é monitorado, principalmente os carvões recuperados no pátio, antes de dosar na mistura de acordo com o planejamento. A variação dos superfinos dos carvões é de 5,52% a 15,00%.

A amostra I apresentou maior quantidade de superfino (<0,149mm) em relação aos demais combustíveis sólidos. O índice de moabilidade variou de 36 a 107, sendo que quanto maior o índice de moabilidade, mas fácil de cominuir a amostra.

### 6.1.2 Caracterização Química

A tabela 7 apresenta os resultados de matéria volátil, cinza e análise química da cinza dos carvões.

Tabela 7 . Resultados de matéria volátil, cinza e da análise química da cinza dos carvões.

Combustíveis Sólidos	Matéria Volátil (%)	Cinza (%)	Al2O3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe2O3 (%)	MnO (%)	Na2O (%)	K2O (%)	SiO2 (%)	TiO2 (%)	P2O5 (%)	SO3 (%)	ZnO (%)	S (%)
A	25,34	9,16	29,26	2,55	1,39	8,29	0,08	0,50	2,29	48,66	1,61	0,94	1,53	-	0,72
B	20,23	8,05	19,91	4,38	2,24	10,28	0,00	0,98	1,57	57,14	1,00	0,69	1,35	0,02	0,30
C	18,28	5,58	21,41	9,71	1,69	16,48	0,08	0,47	1,79	36,89	1,08	0,09	8,68	0,05	0,80
D	25,05	10,02	28,46	1,72	0,67	9,17	0,03	0,32	2,73	52,87	1,45	0,40	0,47	-	1,22
E	34,67	7,06	27,03	2,93	1,09	6,78	0,61	0,61	2,50	54,34	1,80	0,10	2,23	-	0,73
F	21,87	8,21	25,25	1,82	0,46	4,26	0,01	0,60	1,07	61,35	1,11	0,93	0,69	0,02	0,69
G	16,28	6,36	25,54	3,65	0,98	10,55	0,44	1,08	1,06	49,50	1,53	0,31	3,18	0,02	0,87
H	25,61	9,40	27,81	2,61	0,42	4,99	0,03	0,70	0,96	59,30	1,16	1,29	1,81	-	1,00
I	28,04	8,25	24,10	1,35	0,38	6,50	0,02	0,64	0,87	62,07	1,26	0,98	0,83	0,00	1,00
J	9,88	0,41	1,99	3,35	0,61	14,80	0,05	1,55	0,44	12,31	0,09	0,19	0,53	0,24	2,55
K	37,60	5,29	21,20	3,20	2,40	7,00	0,10	0,44	1,70	58,05	1,00	0,20	3,30	-	0,66
L	27,60	9,20	21,42	2,42	0,40	3,09	0,03	0,34	0,32	66,79	2,43	2,24	0,28	0,01	0,35
N	28,30	9,66	31,21	1,77	1,02	5,89	0,06	0,79	2,25	52,37	1,53	1,00	0,40	0,04	0,69
O	22,87	8,28	22,17	6,41	1,47	7,45	0,08	0,81	0,75	52,37	1,23	0,32	4,35	-	0,46
P	16,37	6,07	27,72	3,73	1,24	11,02	0,06	1,10	1,43	49,16	1,57	0,31	1,39	0,04	0,95
Q	24,50	9,20	35,10	2,10	0,60	6,20	0,06	0,75	0,94	49,90	1,68	1,59	0,15	0,02	0,57
R	35,59	7,02	28,22	1,73	0,82	5,43	0,03	0,48	2,21	54,89	1,52	0,27	1,44	0,00	1,03
S	18,10	8,50	20,97	4,79	1,12	10,44	0,08	0,50	0,64	57,00	1,05	1,74	1,41	0,02	0,49
T	19,36	4,88	19,47	12,81	1,86	13,82	0,06	0,50	1,22	36,74	0,92	0,12	9,56	0,00	0,74
U	16,90	5,61	28,67	3,20	1,63	12,44	0,04	0,74	1,61	45,40	1,33	0,16	3,28	0,02	0,72

Nota-se que os combustíveis sólidos compostos nas misturas são de baixo (<20%), médio (20% a 30%) e alto (>30%) teor de voláteis, além do coque de petróleo representado pela amostra J que se encontra nas misturas 03, 04 e 05.

Os carvões variaram de 16,28% a 37,60% de matéria volátil. O coque de petróleo apresenta características diferentes dos carvões, apresentando 2,55% de enxofre, 0,41% de cinza e 9,88% de matéria volátil.

A cinza dos carvões variou de 4,88% a 10,02%, exceto o coque de petróleo. A química da cinza é realizada como um parâmetro no plano de mistura. O enxofre é controlado no carvão individual e misturas de carvão, pois este elemento não é retirado no processo de coqueificação.

Conforme descrito acima, a amostra J possui características diferentes dos carvões, o que ocorre também com os teores de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  que apresentam baixos valores comparados com os carvões.

Cada tipo de carvão, de baixo a alto volátil possui uma faixa de teor de óxidos diferentes entre si. Porém, independente do tipo de carvão os óxidos que apresentam maiores teores são  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ . O carvão classificado como amostra Q apresenta maior teor de 35,10% de  $Al_2O_3$ , enquanto que a amostra L apresenta o teor de 66,79% de  $SiO_2$ .

A amostra T apresenta um valor alto de  $Fe_2O_3$  e  $CaO$ , 13,82% e 12,81%, respectivamente. Esta amostra é um carvão de origem americana e tipo baixo volátil.

### **6.1.3 Caracterização Petrográfica**

A tabela 8 apresenta os dados de petrografia com os macerais: vitrinita, exinita, resinita, semifusinita, micrinita, extinita (liptinita) e matéria mineral, além do índice de refletância. Alguns carvões não possuem todos os dados de macerais, como por exemplo, a amostra B, K e S que apresentam somente vitrinita e inertinita. A figura 33 apresenta os resultados de vitrinita e inertinita dos carvões, como também o valor de refletância medido através da vitrinita.

Tabela 8 . Resultados de análise petrográfica dos carvões

Combustíveis Sólidos	Refletância	Vitrinita	Exinita (Sporinita & Cutinita)	Resinita	Semifusinita	Fusinita	Micrinita (macrinita, inertodetrinita micrinita)	Exinita	Matéria Mineral
A	1,17	72,20	1,40	0,10	7,70	3,80	9,60	-	5,20
C	1,57	75,30	0,20	0,00	7,10	2,50	-	-	2,90
D	1,23	73,90	2,00	0,20	4,00	2,70	11,30	2,20	5,90
E	0,92	67,20	6,60	0,60	6,80	3,80	11,00	7,20	4,00
F	1,32	63,00	0,30	0,10	10,90	3,60	17,40	0,40	4,70
G	1,57	69,40	0,90	0,00	10,20	4,80	11,00	0,90	3,70
H	1,13	61,90	1,10	0,30	13,20	3,20	14,80	1,40	5,50
I	1,01	69,20	1,50	0,30	10,10	2,20	11,90	1,80	4,80
L	0,90	48,70	2,50	0,20	24,50	3,80	14,80	2,70	5,50
N	1,19	71,60	3,50	0,20	6,60	3,30	9,30	3,70	5,50
O	1,21	58,20	0,30	0,00	18,20	5,10	13,50	0,30	4,70
P	1,56	70,80	0,40	0,00	10,40	5,10	9,70	0,40	3,60
Q	1,12	71,90	3,40	0,00	13,30	3,30	2,90	0,20	5,00
R	0,88	60,10	11,60	0,60	6,30	3,20	14,10	12,20	4,10
T	1,59	73,90	0,40	0,00	10,10	2,70	10,10	0,40	2,80
U	1,57	68,70	0,30	0,00	11,50	4,80	11,50	0,30	3,20

No rank do carvão, os macerais como vitrinita e inertinita influenciam na classificação, como também o CRI e CSR. O maior desvio padrão ocorre nos macerais vitrinita, semifusita, exinita e micrinita.

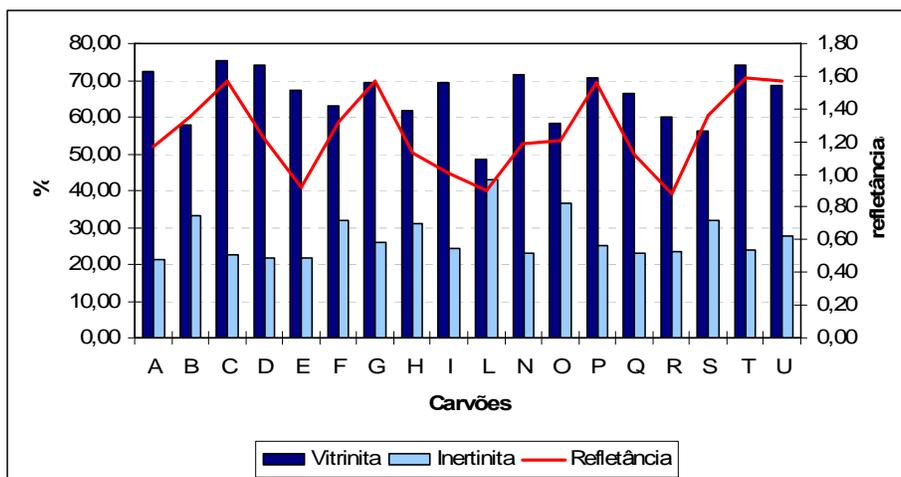


Figura 33 . Gráfico com teores de vitrinita e inertinita dos carvões e índice de refletância.

A vitrinita quando submetida à alta temperatura é considerada reativa e fluida, enquanto que a inertinita não é reativa.

Na figura 33 pode notar a variabilidade do teor de vitrinita é maior do que da inertinita, com desvio padrão de 7,36 e 6,12 respectivamente. Enquanto que a variação do índice de refletância, cujo desvio padrão de 0,44; é considerado baixo se comparado com os macerais.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE CARVÕES

### 6.2.1 Composição das Misturas de Carvões e Origens

Cinco misturas de carvões foram escolhidas para o estudo de correlação CRI e CSR do coque entre forno industrial e ensaios em escala piloto.

Normalmente, as origens dos carvões de maior proporção utilizados na mistura da coqueria da ArcelorMittal Tubarão são os carvões americanos (EUA), australianos (AUS) e canadenses (CAN). Devido ao período de crise do mercado de aço, os carvões compostos nas misturas para este estudo foram dos EUA, Colômbia (COL), Rússia (RUS) e AUS. Porém nas misturas de carvões extra 01, 02 e 03 referente ao 2º experimento em *box test* foram utilizados os carvões americanos, canadenses e australianos.

A tabela 9 e figura 34 apresentam as misturas de carvões com suas origens e respectivas porcentagens.

Tabela 9 . Misturas de carvões com as respectivas origens.

Misturas	AUS (%)	EUA (%)	COL (%)	RUS (%)	CAN (%)
<b>Mistura 01</b>	0,0	61,5	23,5	15,0	0,0
<b>Mistura 02</b>	0,0	61,5	23,5	15,0	0,0
<b>Mistura 03</b>	4,5	74,5	21,0	0,0	0,0
<b>Mistura 04</b>	4,5	70,0	25,5	0,0	0,0
<b>Mistura 05</b>	3,7	83,6	12,7	0,0	0,0
<b>Mistura Extra 01</b>	37,8	39,2	0,0	0,0	23,0
<b>Mistura Extra 02</b>	34,0	49,0	0,0	0,0	17,0
<b>Mistura Extra 03</b>	30,0	51,0	0,0	0,0	19,0

Os carvões americanos apresentam maior participação nas misturas de carvões comparadas com as misturas extras, como pode ser visto na tabela 9.

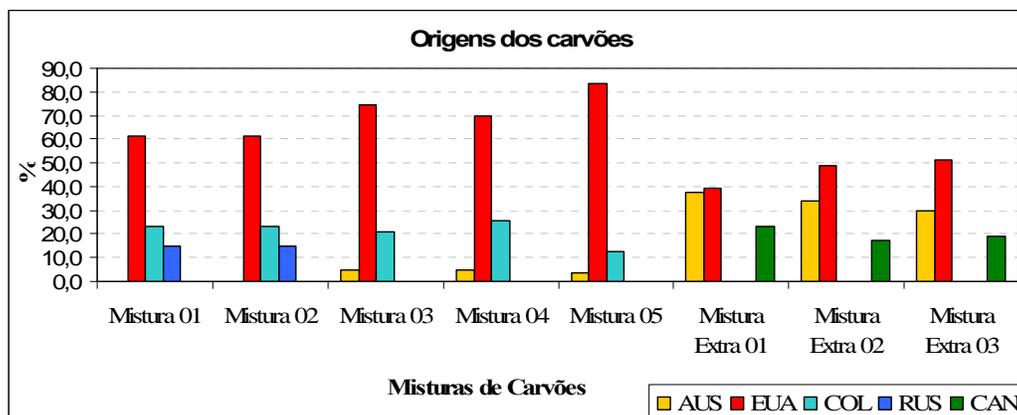


Figura 34 . Origens das misturas de carvões.

Observa-se no gráfico da figura 34 que as misturas 01 e 02 não diferem entre si em relação às origens dos carvões e suas respectivas participações. O que difere é o lote dos embarques de carvões compostos na mistura, o que também altera a numeração da mistura. Entretanto, as misturas de carvões 03, 04 e 05 diferem das demais devido às origens e às proporções de carvões, além da troca dos carvões russos para os australianos.

As misturas de carvões extra 01, 02 e 03 foram utilizadas em períodos diferentes das demais misturas. Estas misturas foram compostas de carvões americanos, canadenses e australianos. Nestas misturas aumentaram a participação de carvões australianos e canadenses.

As características dos carvões são fundamentais para a qualidade do coque e também para vida útil da bateria. Por estes motivos, o planejamento da mistura de carvões é muito importante. Alguns parâmetros de qualidade da mistura de carvões são controlados na ArcelorMittal Tubarão, tais como: matéria volátil (MV), cinza, umidade, granulometria, tamanho médio, enxofre e química da cinza.

## 6.2.2 Caracterização Física das Misturas de Carvões

A granulometria <3,36mm do carvão é um importante fator para processo de coqueificação, principalmente pelo seu efeito na densidade de carga e resistência do coque. É controlada em  $81,0 \pm 1,5\%$  menor que 3,36mm, enquanto que a granulometria de superfino é monitorada em  $14,5\%$  <0,149mm. O tamanho médio dos carvões não é controlado, devido cada carvão possuir sua distribuição granulométrica diferente dos demais carvões, além de não ser ainda um parâmetro de controle no processo.

A tabela 10 e figura 35 apresentam os resultados de tamanho médio do carvão, percentagem de partículas passante em 3,36mm e 0,149mm.

Tabela 10 . Tamanho médio, passante em 3,36mm e 0,149mm das partículas de carvões.

Mistura de carvões	Tamanho médio (mm)	<3,36mm	<0,149mm
Mistura 01	2,11	80,83	13,19
Mistura 02	1,97	80,71	12,42
Mistura 03	1,99	82,00	13,10
Mistura 04	2,02	81,55	12,47
Mistura 05	2,13	80,98	12,30
Mistura Extra 01	2,23	80,28	13,51
Mistura Extra 02	2,20	79,97	12,69
Mistura Extra 03	2,17	80,02	12,56

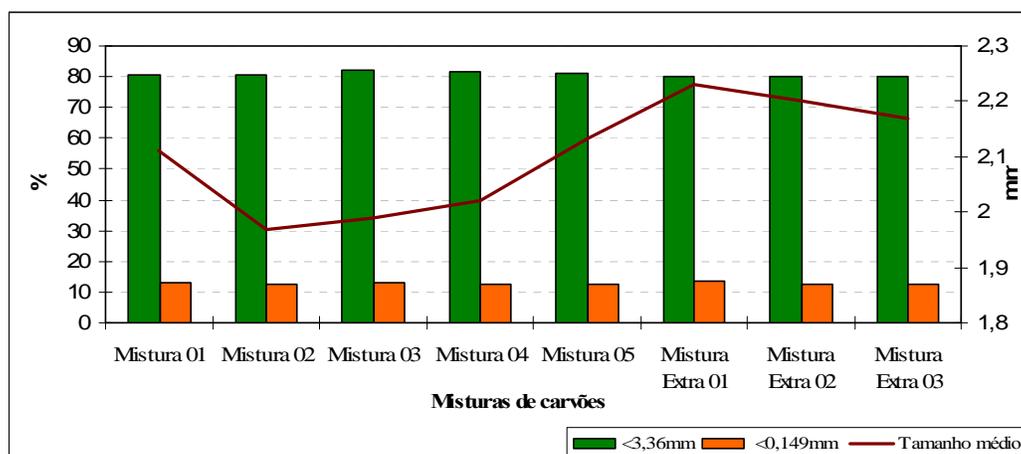


Figura 35 . Tamanho médio e % passante em 3,36mm e 0,149mm.

Nota-se que as misturas de carvões não diferem significativamente em relação à granulometria do carvão (<3,36mm e <0,149mm), devido ao controle e monitoramento destes parâmetros no processo de coqueificação, para que o coque tenha a qualidade requerida pelos altos-fornos e não impactar na vida útil da bateria. O superfino, fração menor do que 0,149mm, é monitorado na ArcelorMittal Tubarão pelo fato deste parâmetro físico impactar diretamente na geração de carbono no forno da bateria.

Em relação o ensaio de fluidez, os fenômenos de amolecimento e fusão correspondem às propriedades reológicas do carvão e o teste de plastometria Gieseler cobre o estágio em que eles ocorrem (aproximadamente de 300 a 500°C). O amolecimento e fusão de macerais reativos são responsáveis pela aglomeração entre as partículas de carvão. A figura 36 mostra a temperatura de amolecimento, fluidez máxima e resolidificação das misturas de carvões dos ensaios de forno industrial e FSA.

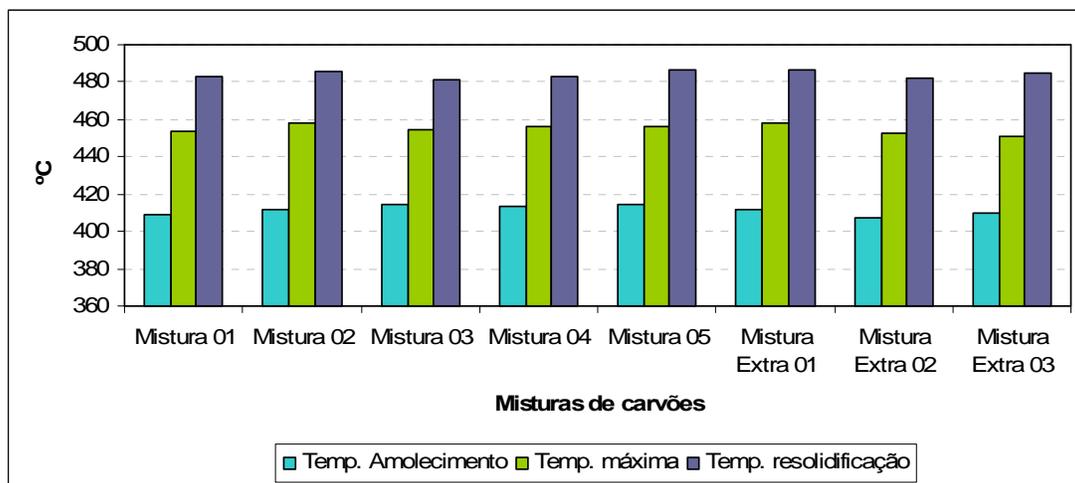


Figura 36 . Temperatura de amolecimento, fluidez máxima e resolidificação das misturas de carvões.

Ao analisar o gráfico da figura 36 observa-se que os resultados dos testes de plastometria Gieseler apresentam similaridades, isto devido o plano de mistura elaborar uma mistura pré-estabelecida pela coqueria.

### 6.2.3 Caracterização Química das Misturas de Carvões

A tabela 11 e figura 37 mostram os resultados de matéria volátil, cinza e umidade das misturas de carvões.

Nota-se tabela 11 que a matéria volátil variou de 0,31%, independente da mistura e origem dos carvões, mesmo fato que ocorre com a cinza dos carvões. Devido à pré-qualidade estabelecida pelos altos-fornos, alguns parâmetros de características química das misturas de carvões estão dentro da faixa pré-estabelecida. O valor de matéria volátil pré-estabelecido pelo plano de mistura foi de 24% com desvio de 0,58; enquanto que a cinza 8,00% com desvio de 0,35.

A umidade da mistura de carvão depende da situação do carvão individual, sendo a umidade ideal abaixo de 9,5%. Os fatos que afetam no valor de umidade são as chuvas e o sistema de aspersão do pátio de carvão devido emissão de particulado.

Tabela 11 . Matéria volátil, cinza e umidade das misturas de carvões.

<b>Misturas</b>	<b>Matéria Volátil (%)</b>	<b>Cinza (%)</b>	<b>Umidade (%)</b>
<b>Mistura 01</b>	24,23	7,92	10,19
<b>Mistura 02</b>	24,28	7,99	9,16
<b>Mistura 03</b>	24,00	7,77	9,17
<b>Mistura 04</b>	24,29	7,90	8,99
<b>Mistura 05</b>	24,31	7,80	9,23
<b>Mistura Extra 01</b>	23,96	8,10	8,90
<b>Mistura Extra 02</b>	24,20	7,81	8,64
<b>Mistura Extra 03</b>	24,15	7,72	8,81

A umidade da mistura varia de acordo com as condições dos carvões, normalmente quando o teor de umidade esta muito alta, acima de 9,5%, neste período ocorreu chuvas no pátio de carvões, fato que ocorreu com a mistura de carvão 01.

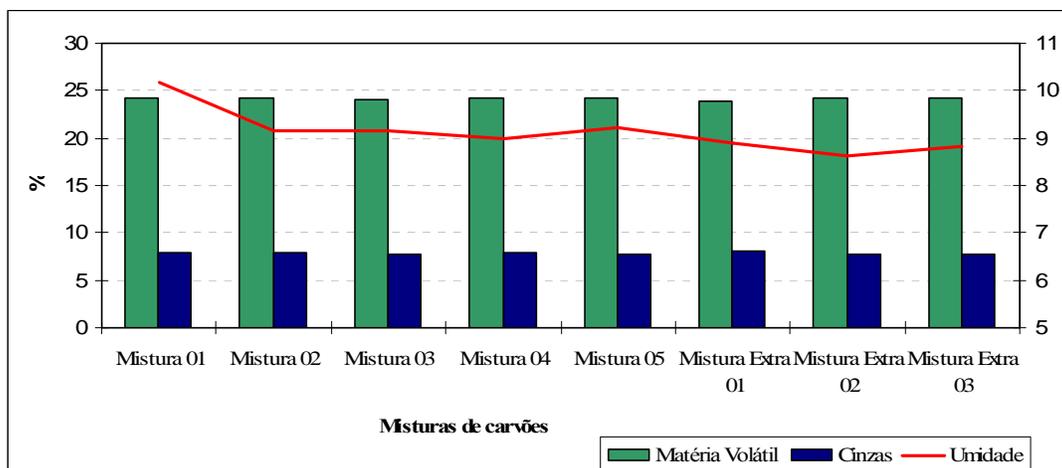


Figura 37 . Matéria volátil, cinza e umidade das misturas de carvões.

As limitações relacionadas com a composição química da cinza estão ligadas à presença de elementos químicos que têm efeitos adversos na qualidade de gusa. Os três óxidos mais importantes encontrados na cinza dos carvões em termos de quantidade são:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que representam aproximadamente 90% do total da cinza. A figura 36 apresenta os elementos químicos analisados na cinza das misturas de carvão.

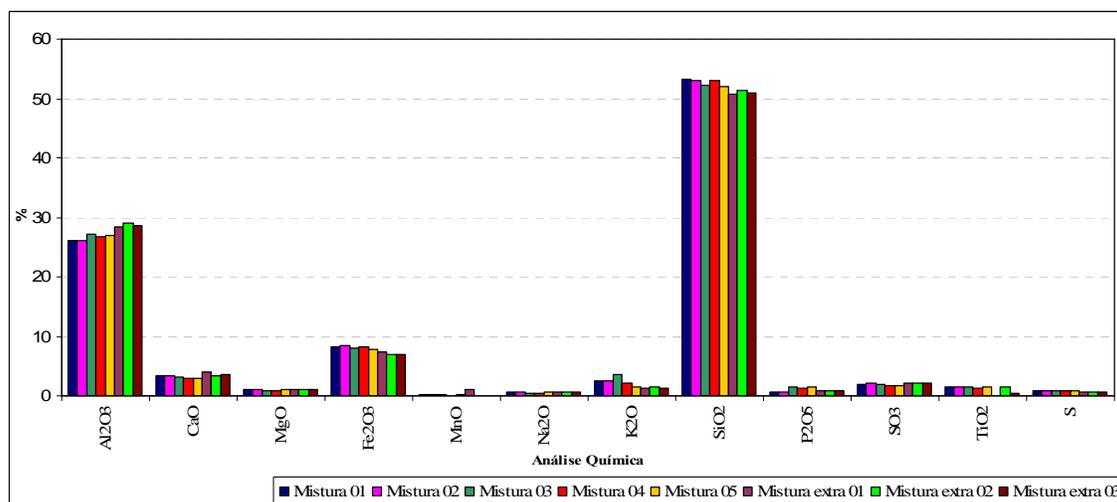


Figura 38 . Análise química da cinza das misturas de carvões.

Como visto no gráfico da figura 38, os compostos que apresentam maior abundância na cinza são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente. A sílica predomina entre todos os compostos com teor acima de 52%. A  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como principais componentes, apresentam grande efeito no volume e viscosidade da escória no alto-forno, além de ter um efeito no gusa.

O enxofre do carvão é parcialmente retido no coque, em torno de 60%, dependendo das quantidades relativas de enxofre orgânico e mineral, além de outros fatores como rank do carvão, quantidade e composição da matéria mineral. Este elemento químico é controlado devido ao impacto no processo de refino do aço. A tabela 12 mostra o resultado de enxofre das misturas de carvões.

Tabela 12 . Resultados de enxofre nas misturas de carvões.

Mistura de carvões	Enxofre (%)
Mistura 01	0,74
Mistura 02	0,75
Mistura 03	0,82
Mistura 04	0,89
Mistura 05	0,78
Mistura Extra 01	0,75
Mistura Extra 02	0,62
Mistura Extra 03	0,65

Nota-se que o enxofre relacionado ao 1º experimento em *box test*, com as mesmas misturas de carvões dos ensaios de forno industrial e FSA realizado em março, varia de 0,74% a 0,89% enquanto no 2º experimento entre 0,62% a 0,75%.

As misturas de carvões compostas somente de carvões de origens americanas, australianas e canadenses apresentam teor menor relacionado às misturas iniciais.

### 6.3 PARÂMETROS OPERACIONAIS EM FORNO INDUSTRIAL

A tabela 13 e figura 39 apresentam os resultados de temperatura média da câmara de combustão 32, localizada mais próxima ao lado coque, local que foi realizado o ensaio de *box test* e tempo bruto de coqueificação em forno industrial referentes às misturas de carvões 01, 02, 03, 04 e 05.

Tabela 13 . Resultados de tempo líquido e bruto, e temperatura média da câmara de combustão em forno industrial.

Misturas	Tempo líquido (h)	Tempo bruto (h)	Temp. Câmara (°C)	Misturas	Tempo líquido (h)	Tempo bruto (h)	Temp. Câmara (°C)
Mistura 01	18:10	21:28	1052	Mistura 03	17:30	22:02	1163
Mistura 01	18:02	22:42	1063	Mistura 03	18:40	23:15	1183
Mistura 01	16:47	22:28	1173	Mistura 03	17:28	22:09	1094
Mistura 01	16:20	21:06	1156	Mistura 04	16:48	21:50	1091
Mistura 02	16:45	21:46	1171	Mistura 04	16:36	22:48	1194
Mistura 02	17:54	22:16	1123	Mistura 04	16:00	22:30	1244
Mistura 02	16:10	21:49	1094	Mistura 04	16:16	19:55	1046
Mistura 03	16:56	21:24	1115	Mistura 04	16:11	24:44	1186
Mistura 03	16:54	22:10	1222	Mistura 05	16:20	21:55	1092
Mistura 03	15:55	22:19	1210	Mistura 05	16:16	22:06	1112
Mistura 03	16:19	20:56	958	Mistura 05	16:32	22:57	1174
Mistura 03	15:48	21:42	1131	Mistura 05	16:48	22:47	1180

Nota-se pelos resultados da tabela 13 que os valores de tempo líquido, tempo bruto e temperatura média da câmara de combustão variam muito entre as misturas de carvões, como também dentro da mesma mistura. Nota-se uma grande variação de tempo líquido de bruto e temperatura no processo de coqueificação, isto ampla variabilidade ocorre mais quando o índice de operação está muito baixo, neste caso a bateria 01 estava sendo aquecida com índice operacional de 170%, com a utilização somente do gás de coqueria para aquecimento dos fornos.

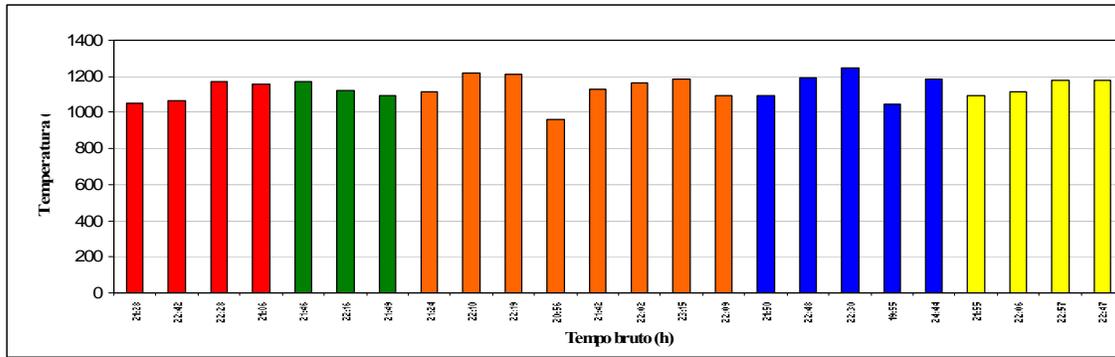


Figura 39 . Gráfico da temperatura média da câmara versus tempo bruto de coqueificação.

As misturas 01, 02, 03, 04 e 05 foram identificadas no gráfico por cores, vermelho, verde, laranja, azul e amarelo, respectivamente.

A pesar da variabilidade da temperatura, existe uma tendência entre elas. O tempo líquido de todos os ensaios variou de 15:48h a 18:40h enquanto o tempo bruto foi de 19:55h a 23:15h. A temperatura média na câmara variou de 958°C a 1244°C com média de 1134°C.

A temperatura da amostra 4 da mistura 03 apresentou um valor muito baixo, menor do que o estabelecido para o aquecimento da bateria. Esta temperatura pode afetar o processo de coqueificação, qualidade do coque e preservação da bateria. Existe uma relação da temperatura com a qualidade do coque, porém nem sempre é a temperatura que responde a variação da qualidade.

Como mencionado na metodologia, em cada experimento, a temperatura interna do forno industrial foi monitorada através de quatro termopares, sendo três colocados dentro do forno. As localizações dos termopares foram: zona livre, superior carga e base carga e tubo de ascensão.

O gráfico da figura 40 apresenta as curvas de temperatura média através dos termopares dentro do forno e no tubo de ascensão.

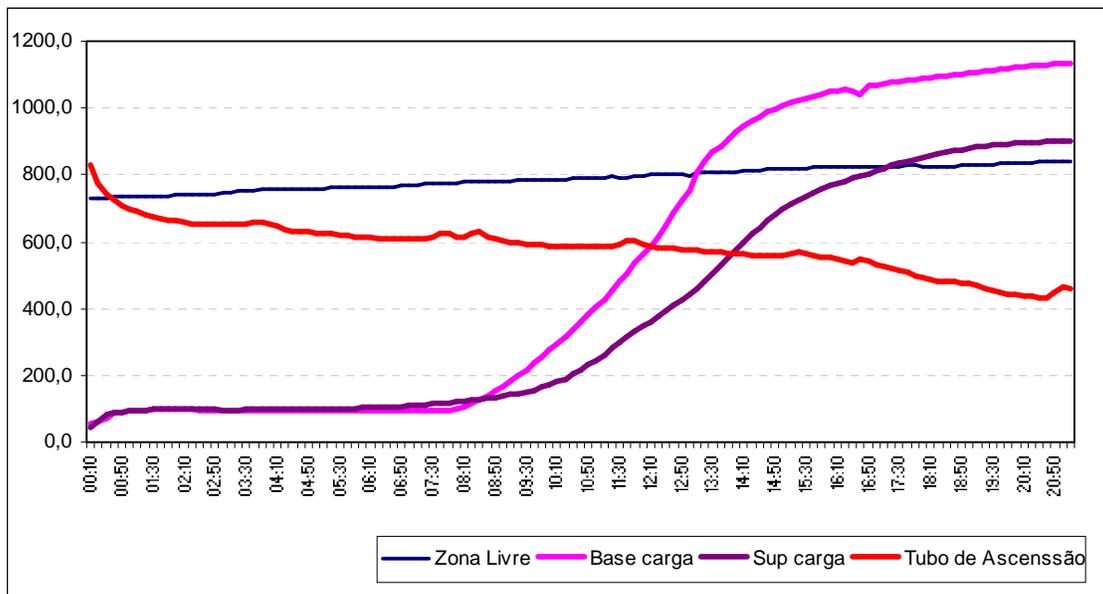


Figura 40 . Medições de temperatura dos termopares localizados dentro do forno e no tubo de ascensão das misturas 01.

A temperatura do termopar localizado na zona livre apresentou um aumento de 60°C ao longo do processo de coqueificação. A temperatura no tubo de ascensão diminuiu significativamente de acordo com o tempo de coqueificação, podendo ser explicada devido à limpeza do *fix scape* com abertura do tubo que ocorre frequentemente no processo. A rampa de temperatura medida pelo termopar localizado na base da carga e na parte superior tende a mesma inclinação, sendo a temperatura da base da carga após aproximadamente 9hs de coqueificação foi maior do que na parte superior da carga.

Alguns resultados de rampa de temperatura são conflitantes principalmente o termopar localizado na base da carga. Após o desenformamento foi possível notar que o termopar estava encostado na parede, mascarando o resultado, não sendo considerados na interpretação do estudo de temperatura. Porém algumas medições de temperatura em relação à base e parte superior da carga apresentaram inclinações relativamente diferentes, como pode ser visto na figura 41. Este fato é considerado normal para o controle térmico do processo.

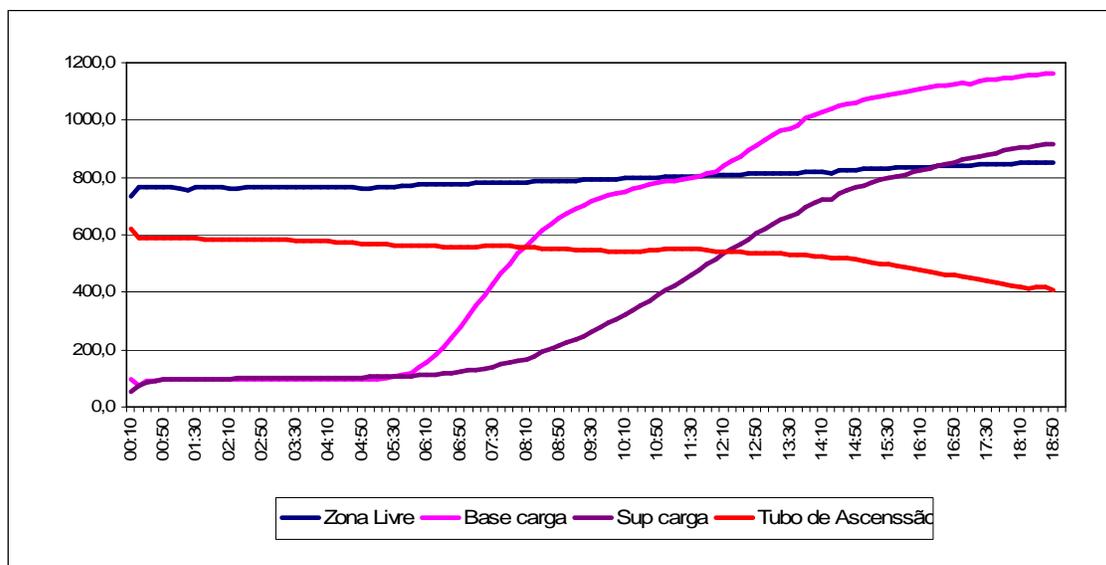


Figura 41 . Rampas de temperaturas medidas pelos termopares localizados dentro do forno e no tubo de ascensão.

#### 6.4 PARÂMETROS OPERACIONAIS EM FORNO DE SOLEIRA AQUECIDA

O ensaio no forno de soleira aquecida foi realizado com a finalidade de produzir o coque, sem importar com os dados de contração/expansão das misturas de carvões.

Os carvões próximos à soleira do forno foram coqueificados, sendo a temperatura neste local de 950°C, apresentando um coque de coloração cinza prata. Os carvões situados no topo do forno não coqueificaram completamente na temperatura de 554°C, produzindo um semicoque de coloração cinza escuro. Esta diferença pode ser notada na figura 42, onde o coque apresenta cor cinza prata e o semicoque um cinza escuro.

A análise da estrutura de poros seria muito válida para interpretação dos coques produzidos em FSA e forno industrial, e se possível poderia diferenciar o coque dos diferentes ensaios e conhecer melhor o comportamento do coque neste ensaio. Não foi feita esta análise devido a ArcelorMittal Tubarão não ter desenvolvido ainda esta metodologia.



Figura 42 . Material produzido no FSA, coque e semicoque.

Mesmo a densidade de carga do forno industrial sendo a mesma do FSA, a taxa de aquecimento são muito diferentes, conseqüentemente as velocidades com que a camada de carvão passa pelo estágio plástico são diferentes. Todos os parâmetros operacionais, tais como, temperatura ao longo do processo de coqueificação e temperatura final do coque, tempo líquido e de super-coqueificação são diferentes.

#### 6.5 PARÂMETROS OPERACIONAIS EM *BOX TEST*

Como descrito no capítulo de metodologia, o *box test* foi realizado após término dos ensaios de forno industrial e FSA.

Para o 1º experimento foram usadas 8 amostras de mistura de carvões, semelhantes ao ensaio no forno industrial, devido à quantidade suficiente para enforar no recipiente metálico e serem comparadas com o ensaio de forno industrial. Enquanto no 2º experimento foram usadas somente três amostras compostas de mistura de carvões diferente das demais. No total de 11 ensaios em *box test*.

A tabela 14 e figura 43 mostram os valores e o gráfico de temperatura média da câmara, tempo líquido e bruto do forno industrial em *box test* de ambos experimentos.

Tabela 14 . Tempo líquido, tempo bruto e temperatura média da câmara do forno industrial em *box test* do 1º e 2º experimento.

Amostras	Tempo líquido (h) <i>box test</i>	Tempo bruto (h) <i>box test</i>	Temp. Câmara (°C) <i>box test</i>
Amostra 01	16:08	16:37	1266
Amostra 02	15:08	17:02	1224
Amostra 03	15:38	16:29	1259
Amostra 04	15:08	17:11	1318
Amostra 05	16:04	16:36	1188
Amostra 06	15:41	17:19	1252
Amostra 07	15:42	16:49	1289
Amostra 08	14:48	16:16	1244
Amostra Extra 01	12:52	18:13	1198
Amostra Extra 02	14:44	17:31	1097
Amostra Extra 03	14:42	16:34	1261

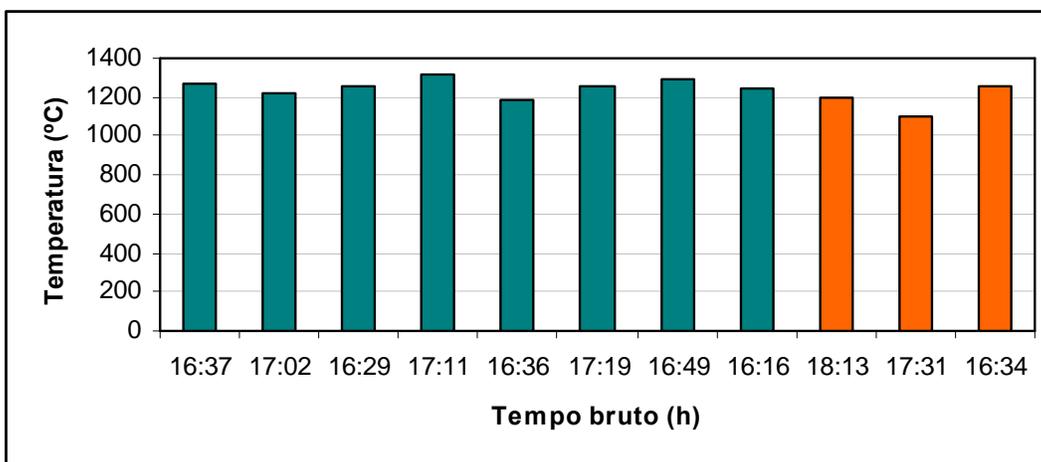


Figura 43 . Temperatura média, tempo líquido e bruto do forno industrial em *box test* do 1º (verde) e 2º (laranja) experimentos.

Nota-se que a temperatura do 1º experimento varia de 1188°C a 1318°C, influenciando no processo de coqueificação. A média do tempo líquido e bruto do 1º experimento foi de 15:32h e 16:47h, respectivamente. Em relação aos ensaios do 2º experimento a temperatura variou de 1097°C a 1261°C e a média do tempo líquido e bruto foi de 14:06h e 17:26h, respectivamente.

Na tabela 15 pode verificar a comparação entre os dados operacionais do experimento em forno industrial em março de 2009 e do 1º experimento em *box test* em dezembro de 2009.

Tabela 15 . Dados operacionais do ensaio de forno industrial e *box test*.

Amostras	Tempo líquido (h) forno industrial	Tempo líquido (h) box test	Tempo bruto (h) forno industrial	Tempo bruto (h) box test	Temp. Câmara (°C) forno industrial	Temp. Câmara (°C) box test
<b>Amostra 01</b>	16:00	16:08	22:30	16:37	1244	1266
<b>Amostra 02</b>	16:11	15:08	24:00	17:02	1186	1224
<b>Amostra 03</b>	16:16	15:38	19:55	16:29	1046	1259
<b>Amostra 04</b>	16:16	15:08	22:06	17:11	1112	1318
<b>Amostra 05</b>	16:19	16:04	20:56	16:36	958	1188
<b>Amostra 06</b>	17:54	15:41	22:16	17:19	1123	1252
<b>Amostra 07</b>	16:20	15:42	21:55	16:49	1092	1289
<b>Amostra 08</b>	16:32	14:48	22:57	16:16	1174	1244

Nota-se que os dados operacionais do forno industrial diferem do *box test* do 1º experimento. Isto ocorre devido aos diferentes índices operacionais. Em relação ao tempo líquido, o ensaio realizado em forno industrial e *box test* não difere muito ao notar todos os ensaios, apresentando o tempo líquido médio de 16:28h e 15:39h, respectivamente. Entretanto, em relação ao tempo bruto houve maior diferença devido aos índices operacionais. O tempo bruto dos ensaios de forno industrial variou de 19:55h a 24:44h, com média de 22:04h, enquanto que em *box test* foi de 16:16h a 17:19h e média de 16:57h.

A temperatura máxima apresentada no ensaio de forno industrial foi de 1244°C, enquanto que no *box test* foi de 1318°C.

## 6.6 CRI E CSR DO COQUE EM FORNO INDUSTRIAL, FSA E *BOX TEST*

Foram realizados vinte e quatro ensaios dos 25 planejados, não sendo possível repetir o ensaio perdido devido a falta de amostra. As misturas foram divididas em:

4 amostras de mistura 01, 3 amostras de mistura 02, 8 amostras de mistura 03, 5 amostras de mistura 04 e 4 amostras de mistura 05.

O CRI possui uma boa correlação inversa com o CSR, podendo ser comprovada nas figuras 44, 45 e 46 para coque produzido no forno industrial, FSA e *box test*.

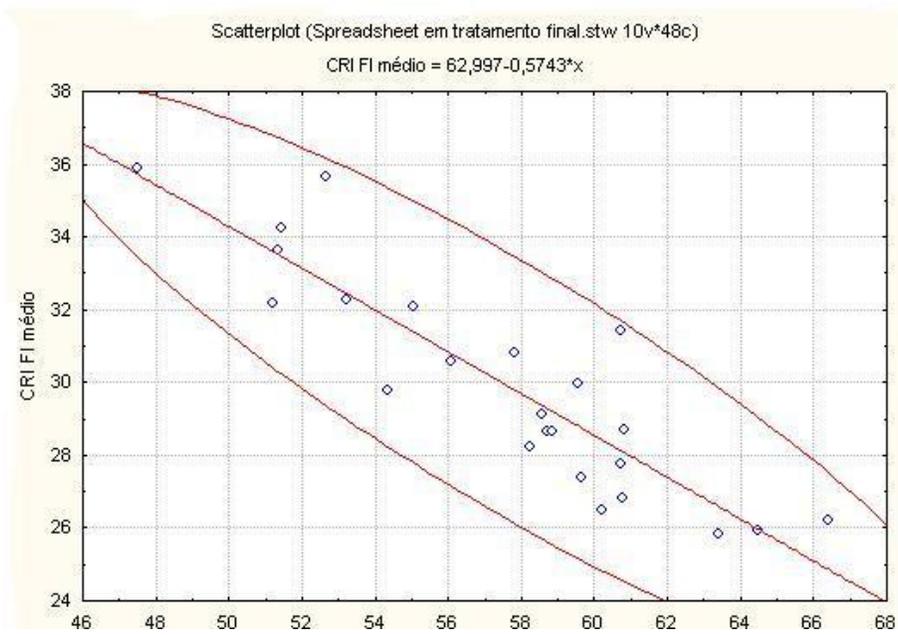


Figura 44 . Correlação entre o CRI e CSR do coque produzido em forno industrial.

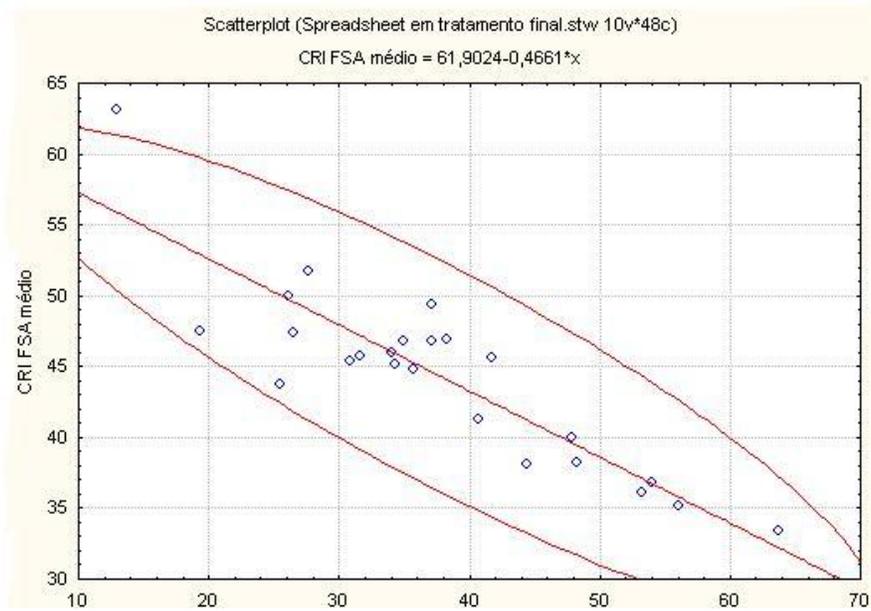


Figura 45 . Correlação entre o CRI e CSR do coque produzido em FSA.

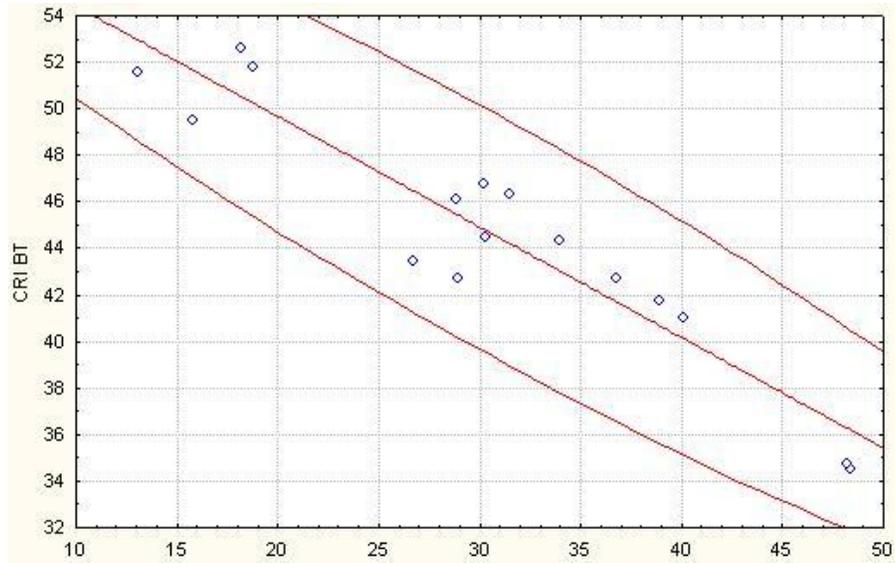


Figura 46 . Gráfico de correlação entre CRI e CSR do coque produzido em *box test*.

Os coeficientes de determinação do CRI e CSR do coque em forno industrial e FSA foram de 0,80 e 0,78 respectivamente. Enquanto que o *box test* apresentou o coeficiente de determinação de 0,89.

Os ensaios apresentaram uma boa correlação se for considerar que a amostragem, preparação da amostra e seus respectivos erros intrínsecos podem afetar nestes resultados.

### 6.6.1 CRI e CSR do Coque em Forno Industrial

O comportamento do coque em alta temperatura pode ser expresso pelo CRI. Os resultados de CRI do coque produzido em forno industrial são apresentados na tabela 16 e figura 47.

Tabela 16 . Resultados de CRI do coque produzido em forno industrial.

Misturas	CRI FI (%)	Misturas	CRI FI (%)
01	28,72	03	30,60
01	32,06	03	38,64
01	29,10	04	32,26
01	25,85	04	32,19
02	25,95	04	29,77
02	29,95	04	26,20
02	31,43	04	27,40
03	30,82	05	27,75
03	35,66	05	33,63
03	34,26	05	26,82
03	35,89	05	28,65
03	28,24	05	26,50

O desvio padrão de todos os resultados de CRI do coque produzido em forno industrial é 3,37, enquanto que os resultados em uma mesma mistura de carvão variam de 1,48 a 3,21. Um exemplo é a mistura de carvão 02 que o desvio padrão dos resultados é de 2,85.

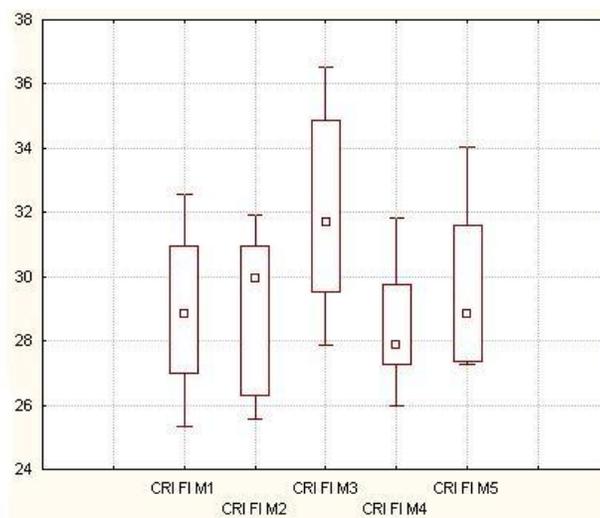


Figura 47 . *Box plot* evidenciando os resultados de CRI do coque produzido em forno industrial das misturas de carvões.

Os dados apresentados na figura 47 mostram que cada mistura de carvões apresenta uma tendência em relação aos valores de CRI do coque produzido em forno industrial, a maioria

dos resultados encontra-se entre 26% e 31,5%, exceto na mistura de carvões 03 que houve uma variação de 28,24% e 38,64% entre o valor mínimo e máximo de CRI, respectivamente. Isto ocorreu devido alguns ensaios com esta mistura apresentarem temperaturas mais baixas, por exemplo à amostra 04 com temperatura de 958°C, propiciando um valor maior de CRI.

O comportamento do coque em alta temperatura pode ser expresso também pelo CSR. A tabela 17 apresenta os resultados de CSR do coque produzido em forno industrial.

Tabela 17 . Resultados de CSR do coque produzido em forno industrial.

Misturas	CSR FI (%)	Misturas	CSR FI (%)
01	60,82	03	56,10
01	55,04	03	58,69
01	58,56	03	53,24
01	63,42	04	51,19
02	59,55	04	54,34
02	60,72	04	66,40
02	60,72	04	59,66
03	57,83	04	60,72
03	52,66	05	51,36
03	51,43	05	60,76
03	47,49	05	58,85
03	58,26	05	60,23

Os valores de CSR do coque produzido em forno industrial variam de 47,49% a 66,4%.

O resultado da amostra 4 da mistura de carvões 03 pode ser explicado pela temperatura da câmara (958°C) e o tempo bruto (20:56h) baixos. Enquanto o resultado da amostra 3 da mistura de carvões 04, pode ser explicado pela temperatura da câmara (1244°C) e tempo bruto (22:30h) elevado comparado com os demais ensaios.

A figura 48 mostra o gráfico *box plot* dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial provenientes das cinco misturas de carvões.

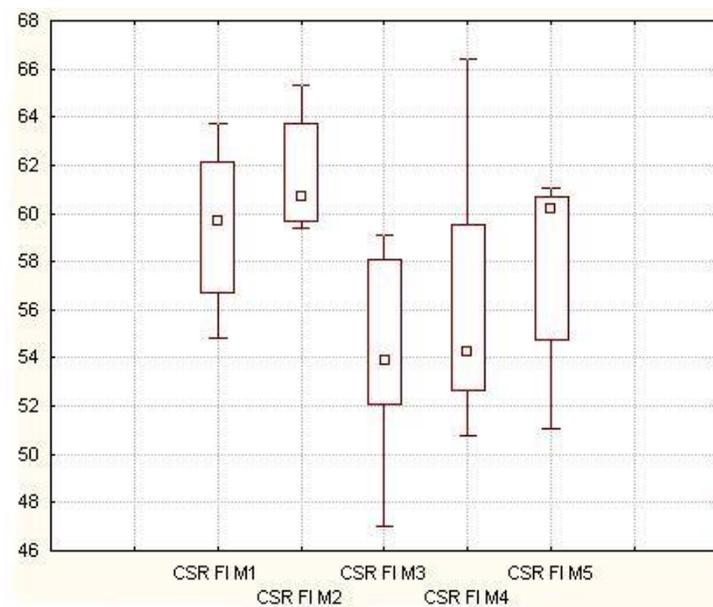


Figura 48 . Resultados de CSR do coque produzido em forno industrial.

Em relação à variação dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial das amostras em uma mesma mistura, os maiores desvios ocorrem nas misturas de carvões 03 e 04, onde a maior parte dos resultados esteve entre 52 a 58% e 53 a 59%, respectivamente.

O CSR, conforme descrito na referência bibliográfica, é em função do CRI, mas também da resistência mecânica que esta ligada a qualidade do carbono e a estrutura dos poros. O CSR do coque em forno industrial variou muito mais do que o CRI neste mesmo ensaio.

A temperatura de coqueificação e densidade de carga são consideradas como algum dos fatores que influenciam no CSR. Sendo que estes parâmetros variaram muito em cada ensaio, como foi mostrado no sub-item acima.

Considerando as demais misturas, a maior parte dos resultados em uma mesma mistura variou entre 4% a 6% de amplitude de variação. Os resultados de CSR da mistura de carvões 2 apresentaram a menor variação (4%). Fato que diferencia em relação aos resultados de CRI desta mesma mistura. O resultado de CSR da amostra 3 da mistura 4 é considerado alto em relação aos demais resultados, isto é devido à temperatura alta ocorrida neste ensaio de 1244°C.

A média de todos os resultados de CRI e CSR do coque produzido em forno industrial na ArcelorMittal Tubarão para as amostras estudadas neste trabalho foram 30,35% e 57,42%; o que difere dos resultados do ensaio industrial realizado para este trabalho, <25% e >65,5%, respectivamente. O motivo desta diferença é devido ao sistema de apagamento diferente e a amostragem, como descrito na bibliografia e metodologia respectivamente.

### 6.6.2 CRI e CSR do Coque em Forno Soleira Aquecida

A tabela 18 e figura 49 apresentam os resultados de CRI do coque produzido em FSA.

Tabela 18 . Resultados de CRI do coque produzido em FSA.

Misturas	CRI FSA (%)	Misturas	CRI FSA (%)
01	35,23	03	51,75
01	36,84	03	41,27
01	45,67	03	46,82
01	36,09	04	44,77
02	49,40	04	45,72
02	37,60	04	43,80
02	40,02	04	47,47
03	38,24	04	45,50
03	46,90	05	46,78
03	45,93	05	47,39
03	45,19	05	38,08

O desvio padrão dos resultados de CRI do coque produzido em FSA foi 4,72. Nota-se que o desvio padrão dos resultados de CRI do coque produzido em FSA é maior do que em forno industrial.

Através da figura 49 pode ser observado que dentro de uma mesma mistura há uma variação nos resultados de CRI do coque, sendo encontrada a maior amplitude de variação os resultados encontrados na mistura de carvão 02.

A média de todos os resultados de CRI do coque produzido em FSA foi de 43,48%; mostrando que o coque do FSA é muito mais reativo do que o coque em forno industrial. Este coque poderia prejudicar o processo no alto-forno em relação a granulometria fina na região do homem-morto, podendo apresentar problemas de entupimento.

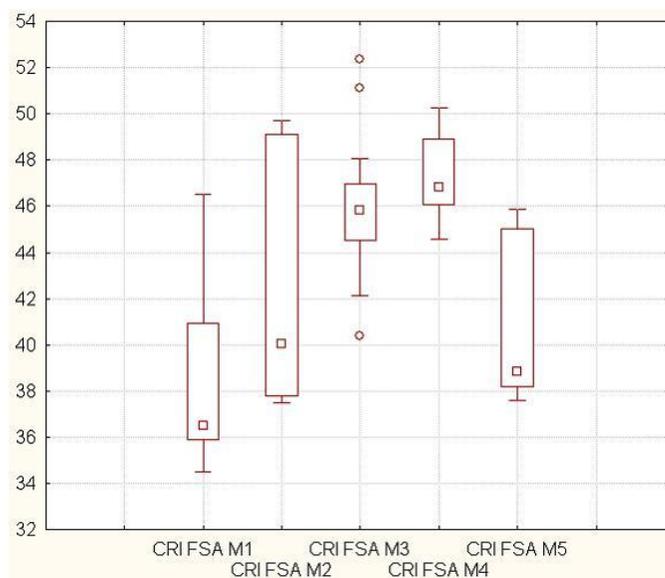


Figura 49 . Resultados de CRI dos coques produzidos em FSA.

O CRI do coque esta ligada diretamente com a porosidade da amostra, além do grau de grafitação da estrutura cristalina. O coque produzido em FSA provavelmente apresenta maior quantidade de poros do que em forno industrial, devido à ampla diferença de temperatura entre a soleira e o topo, além do tempo de coqueificação.

Os resultados de CSR do coque produzido em FSA podem ser vistos na tabela 19 e figura 50.

A amplitude da variação dos resultados de CSR do coque produzido em FSA foi de 44,46%, considerada muito elevada em relação aos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial. Esta ampla variação pode ser explicada pela estrutura de poros do coque, temperatura de coqueificação e super-coqueificação, resistência do coque e reatividade do carbono do coque.

Tabela 19 . Resultados de CSR do coque produzido em forno de soleira aquecida.

CSR FSA (%)	Misturas	CSR FSA (%)
56,09	03	27,66
54,04	03	40,64
41,75	03	37,14
53,18	04	35,65
37,16	04	31,61
63,77	04	25,43
47,85	04	19,31
48,27	04	26,10
38,29	05	34,96
34,00	05	30,88
34,31	05	26,54

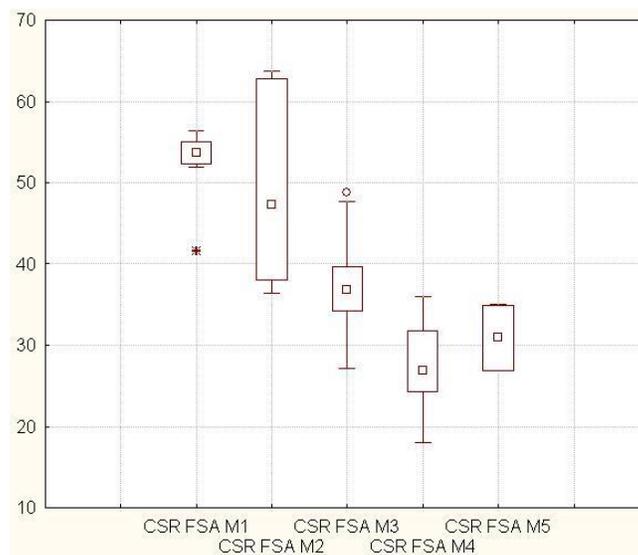


Figura 50 . *Box plot* dos resultados de CSR do coque produzido em forno de soleira aquecida.

Observa-se na figura 50 a ampla variação dos resultados de CSR do coque proveniente da mistura de carvões 02 das demais misturas, independente do número de amostra de cada mistura. Os resultados de CSR do coque referente à mistura de carvões 01 apresentaram a menor variação em relação das demais misturas de carvões.

### 6.6.3 Comparação entre o CRI e CSR em Forno Industrial e FSA

A média de todos os resultados de CRI do coque produzido em forno industrial apresentou menor valor do que o coque produzido em FSA, como pode ser visto na figura 51.

Nota-se no gráfico da figura 51 que os resultados de CRI do coque produzido em forno industrial é muito menor do que em FSA. Isto confirma o método do ensaio de FSA, que propicia um CRI mais alto, devido a grande diferença de temperatura de aquecimento do forno no topo e na soleira, aproximadamente 500°C e 950°C, respectivamente; o tempo de coqueificação e o não controle de resfriamento.

Através da figura 51, pode ser visto que o coque produzido em FSA é mais reativo do que em forno industrial. Porém como descrito acima, este valor de CRI do coque não é possível alimentar o alto-forno.

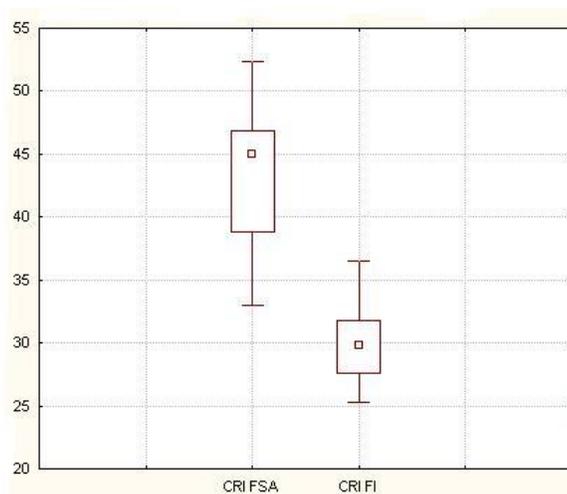


Figura 51 . *Box plot* dos resultados de CRI do coque produzido em forno industrial e FSA.

Como descrito anteriormente, os resultados de CSR do forno industrial apresentam menor variabilidade em relação ao forno de soleira aquecida e *box test*, sendo um processo mais controlado e homogêneo. Isto pode ser visto na figura 24 onde compara os resultados de CSR do coque produzido em FI e FSA.

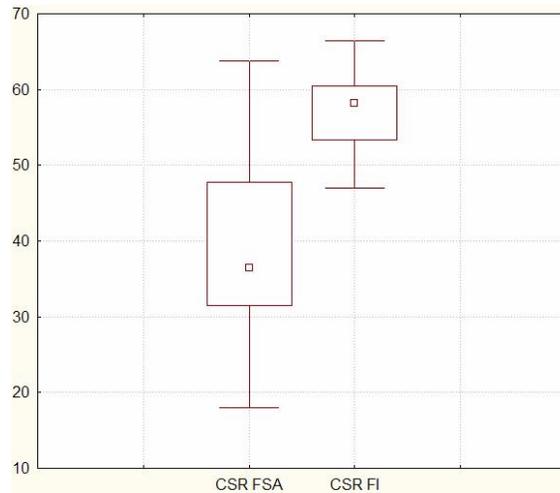


Figura 52 . Comparação entre os resultados de CSR do coque em forno industrial e FSA.

Nota-se que a variação do CSR do coque produzido em forno industrial foi menor em relação ao CRI do coque em FSA. Também pode ser observado que a maioria dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial está entre 53% e 60% comparando ao FSA entre 29% a 48%.

O coque produzido em forno industrial apresenta qualidade melhor se comparada com o coque produzido em FSA, tanto em relação à média dos valores quanto a menor variabilidade. Silva (2008) mostra que a qualidade do coque em escala industrial é melhor do que em escala piloto, independente do tipo de ensaio.

#### 6.6.4 CRI e CSR do Coque em *Box Test* do 1º Experimento

A figura 53 apresenta o gráfico *box plot* de CRI do coque referente às oito misturas de carvões em *box test* do 1º experimento.

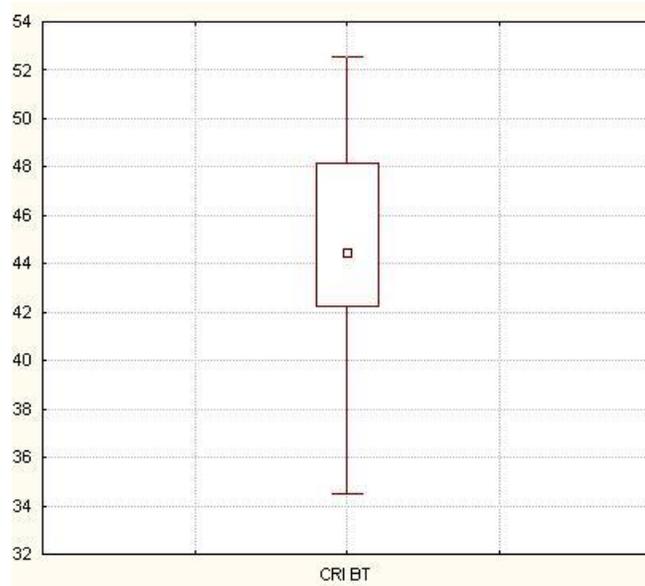


Figura 53 . Gráfico *box plot* do CRI do coque produzido em *box test* do 1º experimento.

De acordo com o gráfico de *box plot* da figura 53, a média dos resultados de CRI do coque referentes ao 1º experimento foi de 44,43%. A maioria dos resultados ficou na faixa de 42,2 a 48,1%.

Nota-se que os resultados de CRI do coque produzido em *box test* possui uma amplitude de 18% em relação a maioria dos resultados.

Não pode confirmar que os motivos dos valores baixos de resultados de CRI do coque gerado em *box test* do 1º experimento foi por causa do armazenamento da amostra ou condições operacionais do ensaio.

O CSR que o coque em *box test* foi submetido pode ser visto na figura 54. O coque é originado às misturas de carvões que foram usadas nos ensaios de forno industrial e forno de soleira aquecida (1º experimento).

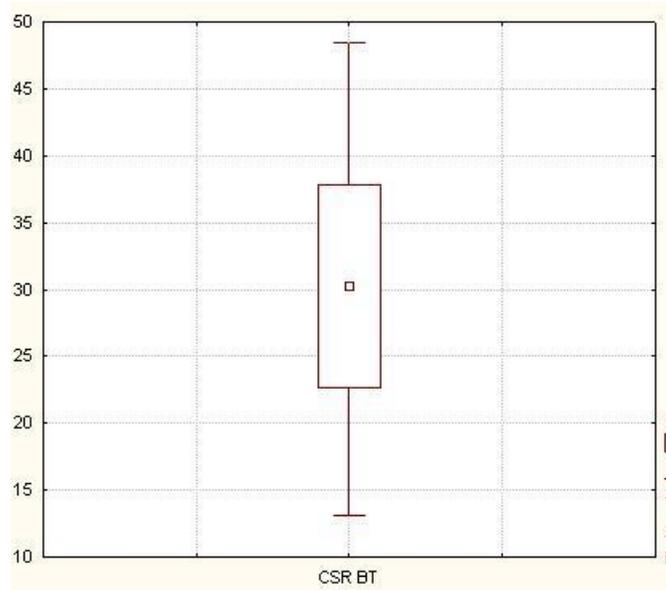


Figura 54 . Gráfico de *box plot* do CSR do coque proveniente do 1º experimento em *box test*.

A média dos resultados de CSR do coque referente ao 1º experimento em *box test* foi de 30,24%, sendo a maioria dos resultados entre 22,73% e 37,84%. Independente da variação dos resultados, o valor médio de CSR do *box test* do 1º experimento foi inferior se observar os resultados do CSR do coque produzido em forno industrial e FSA.

Os resultados baixos de CSR do coque podem ser devido ao tempo de armazenamento da amostra, porém a diferença entre os resultados em forno industrial foi devido ao índice operacional diferente entre os ensaios (*box test* e forno industrial).

#### 6.6.5 Comparação entre o CRI e CSR em Forno Industrial e *Box Test* do 1º Experimento

O *box plot* foi utilizado para comparar os resultados de CRI do coque produzido em forno industrial e em *box test*. A figura 55 mostra os gráficos de *box plot*, evidenciando a diferença dos resultados de CRI entre os ensaios de forno industrial e *box test* do 1º experimento.

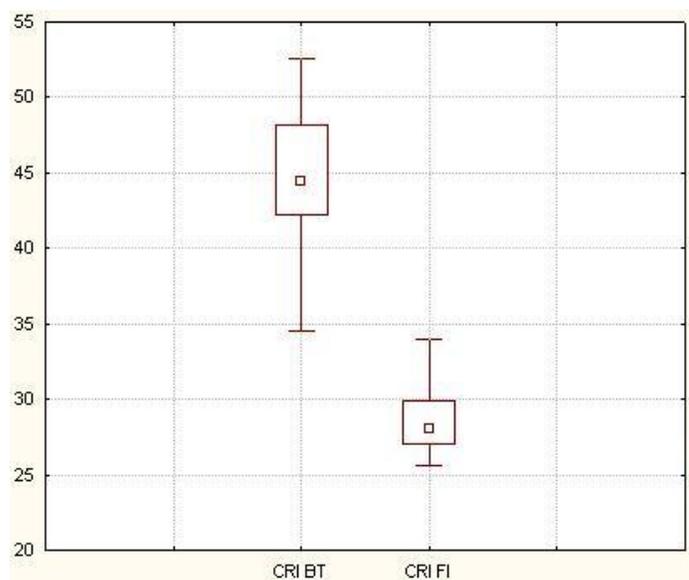


Figura 55 . Gráficos de *box plot* dos resultados de CRI entre forno industrial e *box test* do 1º experimento.

Os gráficos da figura 55 mostram a maior variação dos resultados de CRI do forno industrial quando comparando ao *box test*.

O resultado médio de CRI do coque em *box test* é de aproximadamente 44%, comparando ao do forno industrial (28%), isto é, pode-se mencionar que coque em *box test* é muito mais reativo do que em forno industrial. Mesmo que os índices operacionais entre os ensaios eram diferentes, consequentemente, a temperatura média interna do forno e o tempo de coqueificação podem ter contribuído para estes resultados.

Outro ponto a ser considerado e com influência no resultado é a provável oxidação da amostra de carvão devido ao armazenamento por um período de 8 meses. Por este motivo, foram feitos três ensaios com a mesma mistura de carvão que estava enforando o forno industrial, para verificar se estes dois parâmetros influenciariam no resultado.

A figura 56 mostra o *box plot* do CSR do coque produzido em forno industrial e *box test* referentes as misturas de carvões.

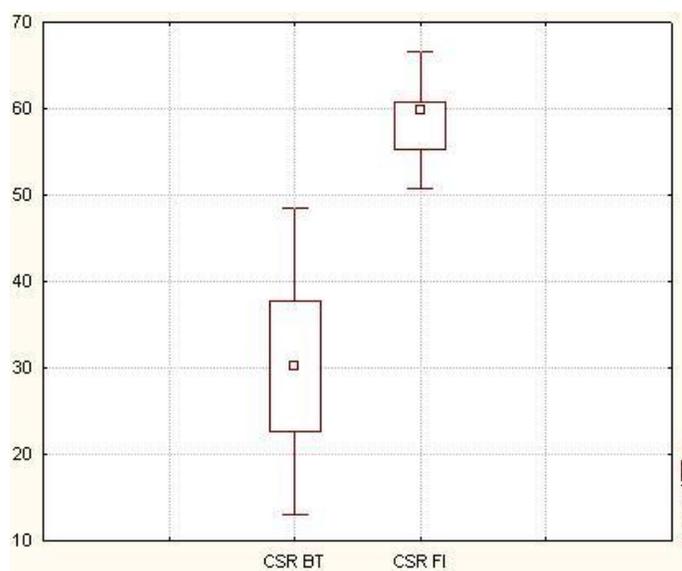


Figura 56 . Gráficos *box plot* dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial e *box test* provenientes do 1º experimento.

Observa-se na figura 56 que a variação dos resultados de CSR em *box test* é maior do que em forno industrial referente as misturas de carvões, 15% e 5%, respectivamente.

Os resultados de CRI e CSR do coque confirmam qualitativamente em relação aos dois ensaios (industrial e *box test*). Isto é, os resultados destes parâmetros de qualidade são melhores em forno industrial que *box test*.

O resultado médio do CSR em *box test* e forno industrial é de aproximadamente 40% e 60%, respectivamente.

A figura 56 mostra o gráfico de *box plot* dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial e *box test* referentes ao 1º experimento. Nota-se a diferença entre os resultados destes dois ensaios. Todos os parâmetros de operação, tais como, temperatura, taxa de aquecimento, amostragem, entre outros, devem ser considerados, principalmente que os índices operacionais entre os ensaios foram diferentes.

### 6.6.6 CRI e CSR do Coque em *Box Test* do 2º Experimento

Na realização do *box test*, os dois experimentos foram realizados. Os resultados do 1º experimento foram apresentados anteriormente, devido o ensaio ser comparado com os ensaios de forno industrial realizado em Março de 2009. Entretanto o 2º experimento foi executado em período e condições operacionais diferentes.

A figura 57 mostra os resultados em *box plot* do CRI do coque referente ao *box test* do 2º experimento.

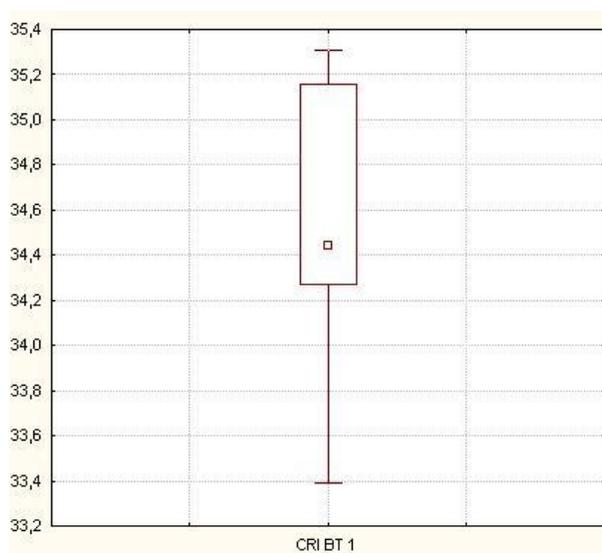


Figura 57 . Gráfico de *box plot* do CRI do coque provenientes do 2º experimento em *box test*.

A média dos resultados de CRI do coque referente ao 2º experimento foi de 34,44%. Sendo que a maioria dos resultados ficou entre 34,3% a 35,20%, em uma faixa de 2%. Nota-se que a variação dos resultados de CRI do coque referente ao 1º experimento foi muito maior do que das misturas de carvões do 2º experimento, 18% e 2%, respectivamente. Isto pode ser devido ao tempo de armazenamento das amostras do 1º experimento.

A figura 58 apresenta o gráfico do CSR do coque produzido no 2º experimento em *box test*.

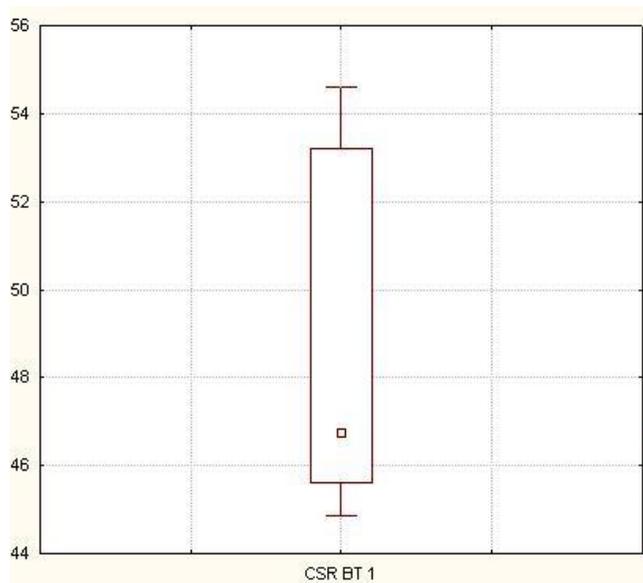


Figura 58 . Gráfico de *box plot* do CSR do coque proveniente do 2º experimento em *box test*.

A variação dos resultados de CSR das misturas de carvões extras está na faixa de 44,9% a 53,2%, com a média de 46,72% (figura 58).

Mesmo com a densidade de carga do forno industrial e do *box test* controlada para serem iguais, os diferentes IO (107% e 142%) alteram os parâmetros operacionais. Como por exemplo, a temperatura da parede do forno, a taxa de aquecimento, as temperaturas interna do forno, tempo líquido e tempo de super-coqueificado, influenciando no resultado da qualidade do coque. A diferença de IO impacta na correlação entre o ensaio em forno industrial e *box test* como o caso ocorrido entre o 1º experimento em *box test* e forno industrial.

Porém mesmo com índices operacionais iguais, como é o caso do 2º experimento em *box test*, pode ocorrer diferenças em temperaturas internas do forno (centro e extremidade do forno), além da temperatura ocorrida dentro do recipiente metálico, taxa de aquecimento e amostragem.

## 6.7 CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS DE CRI E CSR ENTRE FORNO INDUSTRIAL, FSA E *BOX TEST* DO 1º EXPERIMENTO

O CRI e CSR fazem parte do conjunto de parâmetros de controle da coqueria da ArcelorMittal Tubarão. Viabilizar um ensaio que avalia estes parâmetros antes de enfiar a mistura de carvão é extremamente importante para a empresa. O software *statistica* foi utilizado para tratar os dados de correlação de CRI e CSR do coque.

### 6.7.1 Correlação dos Resultados de CRI do Coque entre Forno Industrial e FSA

A figura 59 apresenta a correlação entre os resultados de CRI produzido em forno industrial e forno de soleira aquecida.

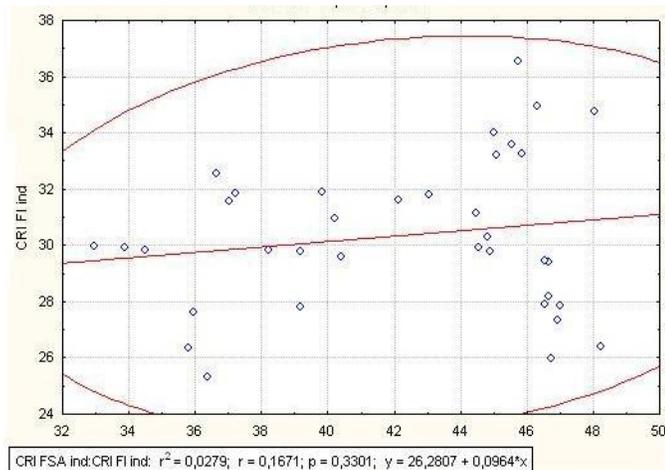


Figura 59 . Correlação entre o CRI do coque produzido em forno industrial e FSA.

O tratamento dos dados realizados no software *Statistica* mostrou uma correlação muito baixa entre o CRI do forno industrial e o forno de soleira aquecida. O coeficiente de determinação foi de 0,028.

Conforme a bibliografia, os fatores que podem influenciar no CRI são a energia de ativação e a estrutura de poros. A qualidade do carbono e a estrutura do cristalito (grau de grafitação) do coque gerado em forno industrial são diferentes que o coque produzido em FSA. A temperatura do forno influencia diretamente no grau de grafitação, como também na qualidade do carbono.

É sabido que o material produzido em FSA é muito poroso, sendo classificado de semicoque e coque, pelo fato da temperatura do topo ser diferente da soleira do forno, além da taxa de aquecimento do ensaio. Isto influencia no volume de poros, superfície específica e distribuição de diâmetro de poros, conseqüentemente na estrutura de poros que esta relacionada diretamente com o CRI.

### 6.7.2 Correlação dos Resultados de CSR do Coque entre Forno Industrial e FSA

A figura 57 apresenta a correlação entre os resultados de CSR produzido em forno industrial e forno de soleira aquecida.

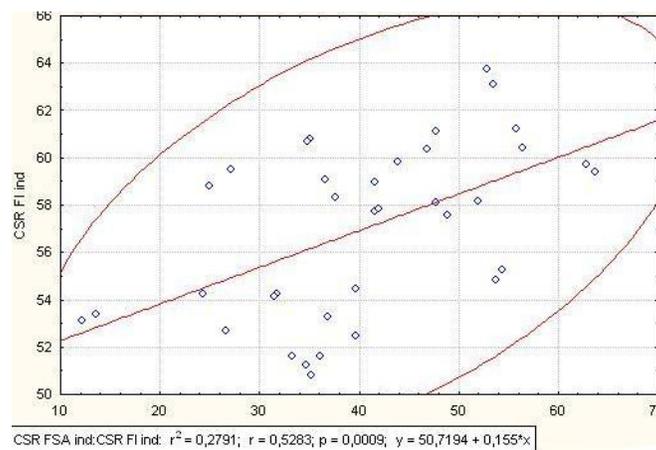


Figura 60 . Correlação entre o CSR do coque produzido em forno industrial e FSA.

O coeficiente de determinação entre o CSR do coque produzido em forno industrial e FSA foi de 0,28. Apesar da correlação entre os resultados de CSR em forno industrial e em FSA ser muito baixa, porém existe uma tendência entre eles.

Mesmo com um coeficiente de determinação maior do CSR entre o forno industrial e FSA, a correlação é considerada ruim. Este resultado pode ser explicado devido à densidade de carga, temperatura de coqueificação serem diferentes em relação aos ensaios. Além disso, existem outros fatores que influenciam no CSR como resistência e porosidade do coque. A amostra de coque em FSA apresenta uma porosidade maior, consequentemente uma resistência mecânica menor.

### **6.7.3 Correlação dos Resultados de CRI do Coque entre e CSR em Forno Industrial e *Box Test* do 1º Experimento**

O coeficiente de determinação do CRI do coque em forno industrial e *box test* foi de 0,012. Este resultado entre o forno industrial e *box test* foi muito menor do que o esperado, confirmando a influência dos diferentes parâmetros operacionais em um ensaio. Enquanto que o coeficiente de determinação do CSR entre o coque produzido em *box test* do 1º experimento e forno industrial foi de 0,0764.

## **6.8 CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS DE CRI E CSR ENTRE FORNO INDUSTRIAL, FSA E *BOX TEST* DO 2º EXPERIMENTO**

A figura 61 apresenta o gráfico de *box plot* de CRI do coque produzido em forno industrial e *box test* do 2º experimento.

A figura 61 mostram a pequena variação, aproximadamente 1%, entre os resultados de CRI do coque produzido em forno industrial e *box test* do 2º experimento.

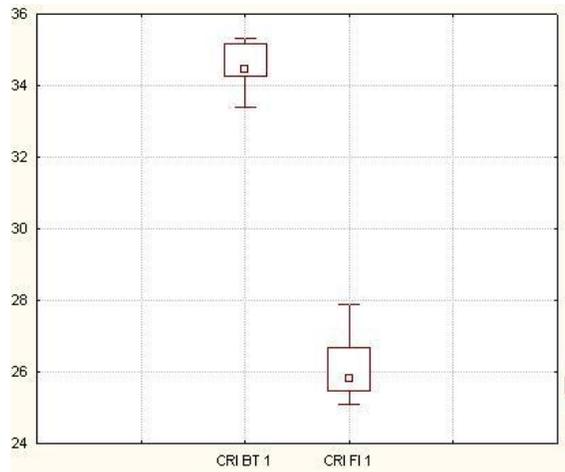


Figura 61 . Gráficos de *box plot* dos resultados de CRI do coque produzido em forno industrial e *box test* provenientes do 2º experimento.

A média dos resultados de CRI do coque em *box test* é maior do que de forno industrial, 34,3% e 25,8%, respectivamente, mostrando que o coque produzido em *box test* é mais reativo do que em forno industrial. Mesmo sabendo o número pequeno de resultados para determinar a correlação, o coeficiente de determinação do CRI do coque em forno industrial e *box test* foi 0,24.

A figura 62 mostra os gráficos de *box plot* dos resultados de CSR do coque em forno industrial e *box test* referentes ao 2º experimento.

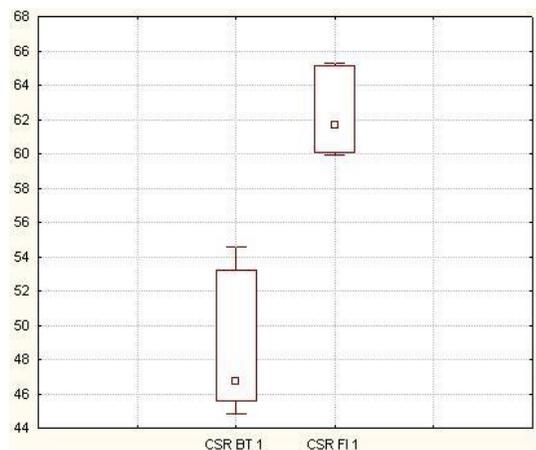


Figura 62 . Gráficos de *box plot* dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial e *box test* do 2º experimento.

Nota-se na figura 62 uma ampla variação entre os resultados de forno industrial e *box test*. A variação dos resultados de CSR em *box test* e forno industrial do 2º experimento é menor do que do 1º experimento, 16% e 30% respectivamente. O resultado médio do CSR em *box test* e forno industrial foi de aproximadamente 47% e 62%, respectivamente. O coeficiente de determinação do CSR do coque entre o forno industrial e *box test* referente ao 2º experimento foi de 0,62.

Os parâmetros como IO e tempo de armazenamento de carvões influenciam na correlação dos resultados de CRI e CSR do coque produzido em forno industrial e *box test*, como pode ser visto nos resultados do 1º e 2º experimento. Porém quando estes dois índices operacionais não diferem nos ensaios, como ocorreram nos ensaios do 2º experimento, a correlação de CSR do coque em forno industrial e *box test* é considerada boa, considerando os fatores operacionais que influenciam nos resultados e além dos erros embutidos no próprio ensaio.

## 6.9 CORRELAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE CSR DO COQUE DO MODELO DE PREVISIBILIDADE E DO FORNO INDUSTRIAL

Conforme descrito no item 4.4.6 o modelo de previsibilidade do CSR adotado foi do Valia (1989). A equação de previsão de CSR = 28,91 + 0,63 faixa plástica – índice catalítico

Os resultados de CSR do coque através do modelo de previsibilidade e produzido em forno industrial podem ser visto na tabela 20.

Tabela 20 . Resultados de CSR do coque do modelo de previsão e produzido em forno industrial.

Misturas de carvões	CSR (Modelo de Previsibilidade)	CSR (Forno Industrial)
Mistura 01	59,42	59,80
Mistura 02	53,58	52,21
Mistura 03	54,22	56,41
Mistura 04	54,99	53,89
Mistura 05	58,69	60,90

Nota-se que os resultados de CSR do forno industrial não diferem muito do modelo de previsibilidade, sendo o valor médio de 56,64% e 56,16%, respectivamente. A variação dos resultados de CSR do forno industrial é maior do que do modelo de previsibilidade.

A figura 63 mostra o gráfico de *box plot* dos resultados de CSR do coque produzido em forno industrial e o modelo de previsão desta qualidade, antes das misturas de carvões serem submetidas ao processo industrial de coqueificação.

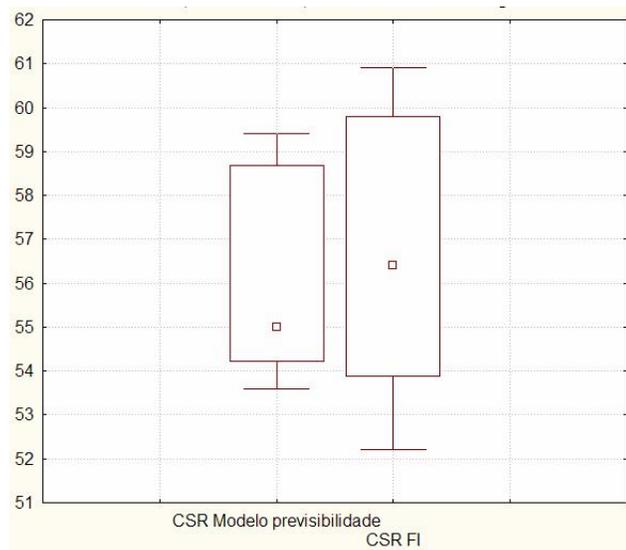


Figura 63 . Correlação entre o CSR do coque produzido em forno industrial e o modelo de previsibilidade.

O desvio padrão dos resultados de CSR do modelo de previsibilidade e forno industrial foi de 2,71 e 3,72. O modelo de CSR possui uma variação menor do que o CSR em forno industrial.

O coeficiente de determinação do CSR entre o modelo de previsibilidade e o forno industrial é de 0,82, isto é, 82,03% da variação do CSR das variáveis adotada no modelo. O modelo de previsibilidade é considerado bom para prever a qualidade do coque que será produzido na coqueria se comparado com outros métodos de correlação com o forno industrial.

## 7 CONCLUSÕES

1) Os vinte carvões provenientes da Austrália, Canadá, Colômbia, EUA e Rússia e misturas de carvões foram submetidos às análises físicas, químicas e petrográficas. A matéria volátil, cinza, enxofre, fluidez, vitrinita e índice de refletância foram analisados no planejamento da mistura de carvões. Os parâmetros controlados na misturas de carvões são granulometria, enxofre, matéria volátil, cinza e química das cinza.

2) A correlação do CRI e CSR do coque produzido no ensaio de forno industrial, de FSA e de *box test* foi considerada boa apesar dos erros embutidos na amostragem, preparação de amostra, parâmetros operacionais e execução do experimento.

3) A média dos resultados de CRI do coque produzido em forno industrial foi de 30,35%. Os valores de CSR do coque em forno industrial apresentaram ampla variação de 47,5% a 66,4%. A variação dos resultados de taxa de aquecimento, tempo de coqueificação, carga por forno, umidade e temperatura influenciou nos resultados de CRI e CSR do coque produzido em forno industrial.

4) A diferença entre os resultados de coque produzido diariamente no forno industrial e dos ensaios realizados neste trabalho é devido aos parâmetros operacionais (sistema de apagamento, carregamento do forno, umidade das misturas, amostragem e preparação da amostra).

5) Os resultados de CRI do coque produzido em FSA apresentaram uma média de 45%. O desvio padrão encontrado nos resultados de CSR do coque em FSA foi de 11,4. A temperatura, tempo de coqueificação e instabilidade da operação afetaram nos resultados de qualidade do coque em FSA. O coque produzido em FSA pode ser considerado mais reativo, devido a porosidade do mesmo.

6) Em relação ao ensaio do *box test* dos 1º e 2º experimentos, a média dos resultados de CRI do coque foi de 44% e 34%, respectivamente. Enquanto que de CSR foi de 30% e 46%. Para ambos os experimentos, a temperatura, apagamento e preparação da amostra devem ser

considerados em relação à interpretação dos resultados. Além destes parâmetros, o tempo de armazenamento da amostra no 1º experimento também deve ser considerado.

7) A correlação tanto do CRI quanto do CSR do coque produzido entre forno industrial e FSA foram baixas, com coeficiente de determinação de 0,028 e 0,28.

8) Os coeficientes de determinação do CRI e CSR do coque produzido em forno industrial e *box test* do 1º experimento foram de 0,01 e 0,08. Enquanto que no 2º experimento foram de 0,24 e 0,62. Os resultados de R2 do 2º experimento foi melhor devido as condições operacionais similares.

9) O coeficiente de determinação do CSR do coque do forno industrial e modelo de previsibilidade foi de 0,82. O resultado mostra que pode ser considerada boa ferramenta para auxiliar na seleção dos carvões, plano de mistura e prever a qualidade do coque antes de ser enfiado no forno industrial.

10) Com os resultados apresentados neste trabalho, o ensaios em FSA não se mostrou adequado para prever a qualidade do coque por meio de CRI e CSR. Enquanto que o *box test* mostrou boa correlação com o forno industrial, porém deve ser realizado novo experimento para confirmação dos resultados.

## 7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar o ensaio de *box test* com maior número de amostras (vinte e cinco) para melhor tratamento dos dados e estudo estatístico.

Avaliar os ensaios em forno piloto nas mesmas condições dos ensaios realizados neste trabalho para verificar o coeficiente de determinação deste método.

Realizar estudo de correlação por meio da análise petrográfica do coque produzido em forno industrial, FSA e *box test*.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM D-388-05. Standard Classification of Coals by Rank. 2005a. p.1-7

ASTM D-409-025. Standard Classification of Hardgrove Grindability index. 2005b. p.1-7

ASTM D-2014. Standard Test Method for Expansion or Contraction of Coal by the Sole Heat Oven. (Reaprovada) 2004a. p.1-5.

ASTM D-2639-08. Standard Test Method for Fluidity of Coal and Coke. (Reaprovada) 2008a. p. 1-6.

ASTM D-2798-06. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal. 2006. p. 1-5.

ASTM D-2799-05. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Maceral Composition of Coal. 2005c. p.1-4.

ASTM D-5341-99. Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength after Reaction (CSR). (Reaprovada). 2004b. p.1-4.

ASTM D-5373. Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. (Reaprovada). 2008c. p.4-7.

ASTM D-3173-03. Standard Test Method for Expansion Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. (Reaprovada) 2008b. p. 1-3.

ASTM D-3174-04. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. 2004c. p.1-5.

ASTM D-3175-07. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. 2007a. p. 1-5.

ASTM D-3176-89 (reprovada). Standard Test Method for Ultimate Analysis of Coal and Coke. 2002. p. 1-3.

ASTM D-3177. Standard Test Method for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke. (Reprovada) 2007b. p.1-4.

ASTM D-4749-87 (reprovada). Standard Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size. 2007c. p. 1-10.

Atic Services SA. Study of Factors Affecting Coke Reactivity and Strength after Reaction, Technology and Training, v.73, N.2, p. 7-16, 1984.

Carneiro, R. T. S. O papel do coque no alto-forno. In: Programa de educação continuada. São Paulo: ABM, p. 1-9. Junho, 2003.

Coelho, R. J. Modelos de Previsão de Qualidade Metalúrgica do Coque a Partir da Qualidade dos Carvões Individuais e do Coque Obtido no Forno Piloto de Coqueificação. 113 folhas. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT/UFOP. 2003.

Coelho, J.C.; Silva, O.J.; Alves, M. T.; Andrade, L. A. & Assis, P. S. Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido em forno-piloto de coqueificação. Ouro Preto: REM, v. 57(1). p. 27-32, 2004.

Costa, L. C. Parâmetros de controle do processo de coqueificação das baterias de fornos de coque da Cosipa. Dissertação de mestrado (mestrado em engenharia elétrica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. 2008.

Desheng, H. Control and prediction of coke quality at Baosteel. In: European Coke and Ironmaking Congress, 4<sup>th</sup>. Paris, p. 157-160. 2000.

Jüntgen, H. Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal. Fuel, v. 63, n.6, p.731-737, 1984.

Kentucky Geological Survey of University Kentucky. General Coal Information. [http://www.uky.edu/KGS/coal/coal\\_information.htm](http://www.uky.edu/KGS/coal/coal_information.htm) . Último acesso: 2009.

Koch, A. *et al.* A physicochemical study of carbonization phases: part I Tars migration and coking pressure. *Fuel Processing Technology*, n. 45, p. 135-153, 1995.

Masuda, H. Carvão e coque aplicados à metalurgia. ABM: São Paulo, V. I, 1983. número de pag

Merrick, D. Mathematical models of the thermal decomposition of coal. *Fuel*, v. 62, p. 534-561, 1983.

Nishi, T & Haraguchi, H. Behavior of coke blast furnace and its evaluation. In: First International Meeting on Coal and Coke Applied to Ironmaking. ABM, São Paulo, p. 337-346.

Nomura, S., Naito, M. & Yamaguchi, K. Post-reaction Strength of Catalyst-added Highly Reactive Coke, *ISIJ International*, V. 47, n. 6, p. 831-839, 2007.

Loison, R., Foch, P., Boyer, A. *Coke quality and production*. Cambridge: Butterworth, 1989.

Osinski, E. J.; BARR, P. V.; Brimacombe, J. K. Mathematical model for tall coke oven battery: I - development of thermal model for heat transfer within oven charge. *Ironmaking & Steelmaking*, V.20, n.5, p.350-361, 1993.

Reis, H. M. G., Ulhôa, M. B., Correa, G. Qualidade do coque de alto-forno. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro da ABM, 30; Seminário de Controle Químico em Metalurgia, 14; Seminário de Carboquímicos, 10. Belo Horizonte, p. 93.110, 1999.

Reis, H. M. G., Ulhôa, M. B., Correa, G. Mapeamento da qualidade de coque em forno horizontal. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias Primas da ABM, 32. Vila Velha. P. 337-346. 2002.

Sharma, M. K. *et al.* Correlation studies on coke quality from pilot oven and commercial oven. *Cokemaking International*. New York, n. 2, p. 26-29. 2000.

Sharma, R., Dash, P. K., Banerjee, P. K. and Kumar, D. Effect of Coke Micro-Textural and Coal Petrographic Properties on Coke Strength Characteristics. *ISIJ International*, v. 45, n. 12, p. 1820-1827. 2005.

Silva, O. J. Caracterização Tecnológica de Carvões para Coqueria. 2008. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Materiais de Materiais). REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

Souza, L.O.B. Características de Coques Oriundos de diferentes Condições de Coqueificação e suas Influências sobre a reação de C-CO<sub>2</sub>. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 1988.

Ulhôa, M. B. Caracterização de Carvão para Fabricação de Coque de Alto-forno. In: Programa de educação continuada. São Paulo: ABM, p.153-199, Junho 2003a.

Ulhôa, M. B. Origem e Formação do Carvão. In: Programa de educação continuada. São Paulo: ABM, junho 2003b. p10-15.

Ulhôa, M. B. Petrografia de Carvão. In: Programa de educação continuada. São Paulo: ABM, p.153-199, Junho 2003c.

Ulhôa, M. B. Coqueificação em Baterias de Fornos Horizontais. São Paulo: ABM, p.153-199, Junho 2003d.

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, p.200-212, Junho, 2003e.

Valia, H. S.; Ellis A. R. Non-Recovery Operating Practices From Around the World. In: The Iron & Steel Technology Conference and Exposition, Pittsburgh, EUA. AisTech, p. -21, 2008.

Valia, H. S. Prediction of Coke Strength After Reaction with CO<sub>2</sub> from Coal Analyses at Inland Steel Company, East Chicago, EUA. Iron and Steelmaker. 1989.