

AUMENTO DA PARTICIPAÇÃO DE CARVÃO DE ALTO TEOR DE INERTINITA EM MISTURA PARA COQUE*

Leonardo Barbosa de Oliveira Mello¹

Odilon José da Silva²

Henrique Severiano de Jesus³

Anderson Azevedo Agra⁴

Eduardo Osório⁵

Ramiro da Conceição do Nascimento Júnior⁶

Resumo

No atual cenário de competitividade e desafios para o setor siderúrgico, há necessidade de aumento do consumo de materiais de menor qualidade e preço visando reduzir o custo da mistura de carvões. O objetivo do trabalho foi maximizar o uso de carvão com alto teor de inertinita na mistura industrial de carvões a coqueificar, por meio da britagem seletiva do carvão inerte com redução do tamanho de partículas macerais do grupo inertinita e a redução de micro trincas na interface entre o aditivo inerte e a matriz carbonosa. Foram caracterizadas as propriedades dos carvões e misturas teste reduzindo a razão entre macerais reativos e inertes, estudando o efeito na resistência mecânica dos coques e alterações resultantes na microestrutura. Resultados demonstraram ser possível o aumento de 6 para 20 % na participação do carvão com alto teor de inertinita em mistura industrial para coqueificação sem prejuízo para qualidade do coque, a partir de britagem seletiva do carvão inerte visando redução do tamanho médio de partícula para valor 1,5 mm como tamanho crítico para resistência mecânica do coque.

Palavras-chave: Britagem de Carvão; Tamanho de Partícula Inerte; Microestrutura; Resistência Mecânica do Coque.

INCREASE OF HIGH INERTINITE COAL CONTENT AT THE BLEND FOR COKE

Abstract

In the current scenario of competitiveness and challenges for the steel industry, there is a need to increase the consumption of materials of lower quality and price to reduce the cost of coal blends. The main objective of the research is to maximize the high inertinite content coal in the industrial coal blend by selective crushing of inert coal with reduction of the size of maceral particles of the inertinite group by decreasing microcracks at boundary between inert additive and coke matrix. The properties of coals and proposed blends were characterized by reducing the ratio between reactive and inert maceral, studying the effect on coke strength and its microstructure changes. Results demonstrated that it is possible to increase from 6 to 20 % the participation of high inertinite content coal in an industrial blend without impact of the quality of the coke, by selective crushing of the inert coal, aiming to reduce the average size of coal particle to the value 1.5 mm as the critical inert size for coke mechanical strength.

Keywords: Coal Crushing; Inert Particle Size; Microstructure; Coke Strength.

¹ Engenheiro, Especialista de Coqueria, ArcelorMittal Tubarão, Serra, ES, Brasil.

² Engenheiro, MSc, Especialista de Coqueria, ArcelorMittal Tubarão, Serra, ES, Brasil.

³ Engenheiro, Especialista em Laboratórios, ArcelorMittal Tubarão, Serra, ES, Brasil.

⁴ Engenheiro, MSc, Laboratório de Siderurgia, PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁵ Professor Dr., Laboratório de Siderurgia, PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁶ Professor Dr., Instituto Federal do Espírito Santo, PROPEMM/IFES, Vitória, ES, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As partículas inertes não apresentam comportamento plástico durante o aquecimento do carvão e formação do coque, e caso possuam um tamanho muito grosseiro, podem se tornar regiões de formação e propagação de trincas como resultado dos diferentes coeficientes de contração entre os compostos inertes e a matriz carbonosa. Se essas partículas inertes forem suficientemente pequenas, a elasticidade do coque deve aliviar a tensão formada, no entanto esses pontos ainda serão locais preferenciais para fratura durante as solicitações mecânicas [1]. A fluidez e a dilatação de carvões são resultado de um sistema complexo, o qual é formado por uma fase pseudo líquida (metaplasto), sólidos e gases. Quando é feita a substituição de um carvão coqueificável por um carvão não coqueificável ou inerte na mistura de carvões, as frações entre esses três componentes é alterada no sentido de aumento de sólidos e redução de “líquido metaplasto” e gases [1]. Segundo Miyazu et al [2], a fluidez é responsável pela coesão da estrutura do coque. Desta maneira, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades dos carvões individuais e misturas teste com redução da relação entre compostos macerais reativos e inertes (R/I) e testar o desempenho dos coques produzidos industrialmente com adição do carvão inerte nas misturas de origem, através de índice tecnológico de resistência mecânica (DI150/15). Posteriormente, foram avaliadas as alterações resultantes na microestrutura dos coques pelo efeito da britagem mais severa do carvão com alto teor de inertinita e elevação gradual de participação deste material nas misturas a coqueificar.

1.1 Microestrutura do coque

O comportamento mecânico do coque é relacionado em grande parte com a microestrutura ou estrutura porosa do material e dependente tanto da textura das paredes da matriz carbonosa, quanto do arranjo espacial de poros ou cavidades vazias no material. A maioria dos coques apresenta porosidade total em torno de 50 % [1]. A microscopia ótica combinada com técnicas de análise de imagem é capaz de gerar medições confiáveis e representativas que caracterizam a estrutura porosa do coque. Parâmetros obtidos por estes tratamentos de imagem, tais como porosidade, número de poros, tamanho e formato dos poros e a espessura da parede são utilizados para relacionar os efeitos das diferenças na estrutura do coque, principalmente, com a resistência mecânica do material que em geral diminui para coques com maior porosidade. A formação da estrutura porosa do coque ocorre durante o estágio plástico e desvolatilização sendo definida pelas propriedades termoplásticas dos carvões e pelas condições de processamento durante a carbonização [1]. A natureza do carvão é o fator principal e em geral, carvões de baixo rank e alto teor de matéria volátil e elevada fluidez tendem a produzir coques de alta porosidade com poros de maior tamanho. Por outro lado, carvões de elevado rank e mais baixa fluidez, considerados de boa qualidade para produção de coque, tais como carvões médios e baixos voláteis geram coques de maior densidade, ou seja, coques de menor porosidade e menor tamanho de poros [3]. Caso a dilatação do carvão seja insuficiente, o espaçamento entre as partículas não será totalmente preenchido durante o aquecimento e haverá o crescimento de bolhas que irão formar vazios ou poros conectados na estrutura do coque após a ressolidificação [4]. Portanto, carvões de baixa fluidez também formam coques

porosos, entretanto, pela excessiva formação de vazios, resultado de uma dilatação diminuta e falta de aglutinação.

1.2 Efeitos de partículas inertes na microestrutura do coque e a resistência mecânica

Patrick e Stacey [5,6] estudaram a dependência da resistência mecânica do coque com o nível de participação e o tamanho de partículas inertes de coque metalúrgico fino (*coke breeze*) adicionadas às misturas de carvão, visando interpretar possíveis alterações na resistência do coque associadas a modificações nas características da microestrutura porosa do coque. Os resultados demonstraram que a resistência do coque, determinada por teste de compressão diametral, foi sistematicamente reduzida com a elevação da participação do coque fino na mistura de carvão, e concluíram ainda que, quanto maior o tamanho da partícula do composto inerte, maior será a redução da propriedade de resistência do coque produzido para qualquer nível de adição deste inerte. Andriopoulos et al [7] estudaram o efeito da heterogeneidade na matriz carbonosa sobre a resistência mecânica do coque, e observaram que as regiões derivadas de componentes inertes (RDCI) possuem maiores dureza e módulo de Young que as regiões derivadas de componentes reativos (RDCR).

1.3 Efeitos do tamanho de partículas inertes do carvão de origem sobre a microestrutura e a resistência mecânica do coque

Miura et al [8] discutiram o efeito da granulometria de carvão contendo elevada participação de maceral inertinita na produção de coque, reportando valores elevados de resistência mecânica do coque para classificação de tamanho do carvão inerte entre 3 a 5 mm. Posteriormente, Asada et al [9] reportaram uma relação entre distintas classificações granulométricas (< 0,25 mm e entre 0,5 e 1,0 mm) para carvão com alto teor de maceral inertinita utilizado para produção de coque e a resistência mecânica do material. Até então, as relações encontradas foram construídas considerando o tamanho de partícula do carvão de elevada participação de compostos inertes, e não propriamente, a medição do tamanho do maceral inertinita contido na microestrutura do coque. Kubota et al [10] avançaram neste sentido, medindo o tamanho do constituinte maceral inertinita inserido na matriz carbonosa. Esses pesquisadores utilizaram análise de imagem por microscopia ótica e examinaram os efeitos do tamanho do inerte na resistência mecânica do coque. Neste estudo, Kubota et al [10] avaliaram o efeito volumétrico em função do tamanho da partícula inertinita na matriz carbonosa relacionado à resistência mecânica do coque. Os autores verificaram que quando o tamanho da inertinita se reduzia para valor abaixo ou em torno de 1,5 mm, o índice de tamboramento não se reduzia. Desta forma, definiu-se um tamanho crítico para os macerais do grupo inertinita como o tamanho a partir do qual estas partículas dispersas na matriz, promovem a redução da resistência mecânica do coque. Foi observado que o tamanho das trincas é menor conforme o tamanho da partícula inerte diminui. Donskoi et al [11] chegaram a mesma relação de tamanho crítico para partículas inertes (1,5 mm) analisando os coeficientes de correlação obtidos entre os resultados de ensaio de tamboramento e RDCI segmentadas em diversos tamanhos e expresso por diâmetro equivalente ao círculo de mesma área (Deq).

1.4 Interação entre matriz carbonosa derivada de componentes reativos e inertes

Conforme demonstrado, a resistência mecânica do coque depende significativamente do tamanho de partículas inertes e a presença de trincas formadas nas RDCI [10]. A caracterização dessas regiões ainda é de difícil automatização, porém avanços importantes foram realizados para identificação e quantificação de diferentes tipos de textura do coque pelo nível de anisotropia observado em microscópio ótico e técnicas de birefletância (diferença entre refletâncias máxima e mínima) dos vários tipos de carbono dos compostos reativos e inertes fundidos. O perímetro que delimita a fronteira entre RDCI e RDCR pode ser considerado a localização mais provável para o desenvolvimento de trincas e a parte mais frágil do coque, portanto informações sobre a conectividade destas regiões é de extrema relevância. A circularidade das partículas inertes também apresentou positiva correlação com índices de resistência mecânica, cujo efeito é de fácil compreensão, uma vez que quanto maior a circularidade da RDCI, menor será o perímetro da partícula e, portanto, maior resistência mecânica. Recentemente, Agra [12] e Agra et al [13] estudaram as propriedades dos carvões de origem e suas relações com parâmetros microestruturais relacionados à resistência mecânica de coques confirmando conceitos anteriormente propostos que carvões de alta plasticidade (> 1000 ddpm) produzem coques de elevada porosidade e tamanho de poros maiores, enquanto carvões de baixa plasticidade (< 200 ddpm) geram coques de porosidade reduzida e tamanho de poros menores, porém baixa circularidade e, por sua vez, carvões com fluidez intermediária (200 a 1000 ddpm) resultam em microestruturas melhores que são caracterizadas por baixa porosidade, tamanho de poros menores e formatos adequados de elevada circularidade.

2 DESENVOLVIMENTO

Os materiais utilizados neste estudo são classificados de acordo com a norma ASTM D388, sendo A₁ e A₂ carvões betuminosos alto voláteis, M₁, M₂ e M₃ carvões betuminosos médio volátil e MB, MC₁₅, MC₂₀ e MC₂₅ identificados, respectivamente, como mistura base e misturas de carvões com médio teor de matéria volátil e participação de 15 %, 20 % e 25 % de carvão inerte. A participação do carvão M₂ foi reduzida nas misturas teste com substituição pelo carvão M₃ que se eleva na mesma proporção. A figura 1 ilustra as etapas experimentais.

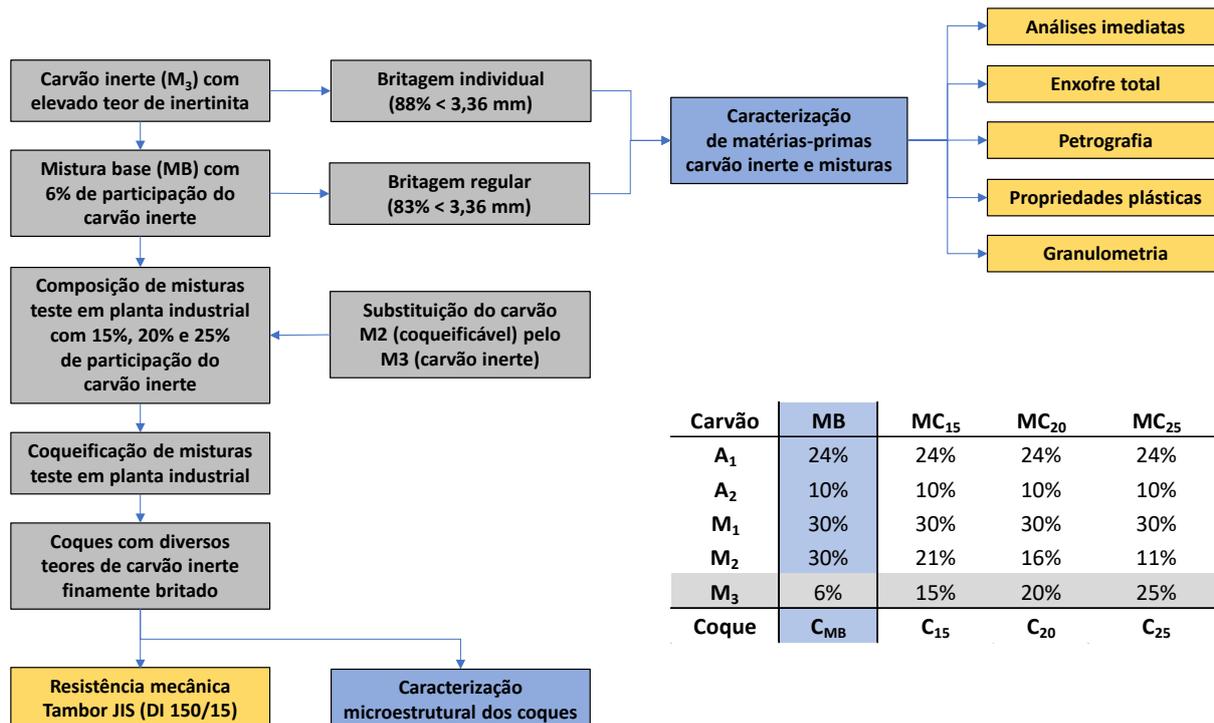


Figura 1. Fluxograma de etapas da metodologia experimental

O carvão médio volátil M₃ será denominado carvão inerte com elevado teor de partículas inertes provenientes do grupo maceral inertinita (52 % vol imm) e reduzidas propriedades termoplásticas, apresentando máxima fluidez 4 ddpm, intervalo plástico 44 °C e FSI 1,00. As propriedades dos carvões individuais e misturas teste são apresentadas na tabela 1. Conforme planejado no estudo, foi observado uma redução na relação entre compostos macerais reativos e inertes (R/I) e consequente redução da fluidez até valor (133 ddpm) abaixo do intervalo considerado adequado para produção de coque, que é definido entre 200 e 1000 ddpm [1,2,8,14].

Tabela 1. Caracterização dos carvões individuais e misturas estudadas

Carvões	CZ (%BS)	MV (%BS)	CF (%BS)	S (% BS)	Rm (%)	Vit (% vol imm)	Lip (% vol imm)	Ine (% vol imm)	SF (% vol imm)	MM (% vol)	R (%)	I (%)	R/I (-)	MF (ddpm)	IP (°C)	FSI (-)
A ₁	6,27	35,74	57,99	0,98	0,80	65,05	9,95	25,00	13,27	2,00	79,42	20,58	3,86	59328	100	8,0
A ₂	7,94	38,05	54,01	2,14	0,70	73,06	8,76	18,18	11,79	1,00	85,75	14,25	6,02	40927	94	8,0
M ₁	10,00	22,40	67,60	0,54	1,26	68,48	0,00	31,56	22,83	0,67	76,09	23,95	3,18	540	80	8,5
M ₂	8,10	21,10	69,20	0,26	1,27	57,58	0,00	42,42	34,21	1,00	68,98	31,02	2,22	80	62	7,0
M ₃	10,40	20,70	68,90	0,44	1,29	48,09	0,00	51,91	40,97	1,75	61,75	38,25	1,61	4	44	1,0
Misturas	CZ (%BS)	MV (%BS)	CF (%BS)	S (% BS)	Rm (%)	Vit (% vol imm)	Lip (% vol imm)	Ine (% vol imm)	SF (% vol imm)	MM (% vol)	R (%)	I (%)	R/I (-)	MF (ddpm)	IP (°C)	FSI (-)
MB	8,55	26,38	65,07	0,73	0,95	56,70	6,19	37,11	23,71	3,00	70,79	29,21	2,42	393	72	6,5
MC ₁₅	8,74	26,52	64,75	0,76	0,98	55,10	5,10	39,80	28,57	2,00	69,73	30,27	2,30	409	68	6,5
MC ₂₀	9,07	26,29	64,63	0,78	1,02	55,10	3,06	41,84	28,57	2,00	67,69	32,31	2,09	329	69	6,0
MC ₂₅	8,86	26,69	64,70	0,81	1,01	54,08	2,04	43,88	29,59	2,00	65,99	34,01	1,94	133	67	6,5

CZ: Cinzas; MV: Matéria volátil; CF: Carbono fixo; S: Enxofre; Rm: Refletância média da vitrinita; Vit: Macerais do grupo Vitrinita; Lip: Macerais do grupo Liptinita; Ine: Macerais do grupo Inertinita; SF: Semi Fusinita; MM: Matéria mineral; R: Reativos (Vit + Lip + 1/3 SF); I: Inertes (Ine - 1/3 SF); R/I: Relação entre macerais reativos e inertes; MF: Máxima fluidez; IP: Intervalo plástico; FSI: Índice de inchamento livre; % BS: Percentual em base seca; % vol: Percentual volumétrico; imm: isento de matéria mineral.

Os resultados dos testes foram comparados com referência de qualidade para coque produzido a partir de mistura base contendo 6 % de participação do carvão inerte com processamento regular de britagem, incluindo o carvão inerte, conforme rotina industrial estabelecida. A figura 2 representa o fluxo esquemático das linhas de preparação de mistura e britagem da ArcelorMittal Tubarão, sendo utilizado uma das três linhas existentes, exclusivamente, para britagem individual do carvão inerte

(M₃) em condição mais severa objetivando redução do tamanho de partícula (88 % < 3,36 mm). Nas outras duas linhas foram processados os carvões reativos (A₁, A₂, M₁, M₂) nas condições originais. Após a britagem, foram produzidas as misturas teste.

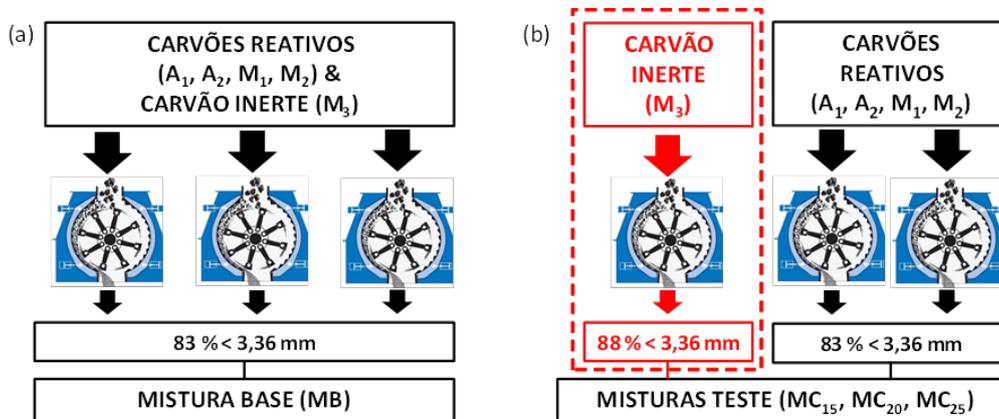


Figura 2. Fluxos esquemáticos das linhas de britagem e preparação de (a) mistura base com britagem regular e (b) misturas teste com britagem seletiva do carvão inerte.

A britagem do carvão inerte foi realizada em britador industrial dedicado para este produto sendo obtido durante os testes uma distribuição granulométrica de tamanhos com valor médio de 88,01 % < 3,36 mm, implicando em uma redução do tamanho médio do carvão inerte (M₃) britado de 1,96 para 1,55 mm, valor médio obtido muito próximo ao tamanho da inertinita crítica (ou partícula inerte) de 1,5 mm descrito por Kubota et al [10] e Donskoi et al [11], conforme indica a figura 3.

Os ensaios de coqueificação foram realizados em planta industrial da ArcelorMittal Tubarão composta por 3 baterias tipo Carl Still com 49 fornos cada, totalizando 147 fornos *top charge* com 6,5 m de altura, 15,2 m de comprimento e 0,42 m de largura, com volume útil de fornos 39,5 m³ e carga média 32 ton de carvão com umidade 10 % e granulometria 83 % abaixo de 3,36 mm visando obter densidade de carga 750 kg/m³. A duração total dos testes foi de 19 h (tempo bruto de coqueificação) atingindo temperaturas superiores a 1100 °C. Após carbonização, o coque foi resfriado em atmosfera de nitrogênio na unidade de apagamento à seco (CDQ).

Foram realizadas observações dos coques por microscópio ótico de luz refletida associadas a análise de imagem tratada pelo software de domínio público ImageJ desenvolvido no *National Institutes of Health* com possibilidade de implementação de linguagem de programação para execução de macro com padrões de identificação dos parâmetros estudados na microestrutura do coque. Para este trabalho, foi utilizado a metodologia experimental desenvolvida pelo LaSid - Laboratório de Siderurgia da UFRGS, que consiste na definição dos parâmetros experimentais (número de amostras, área de amostra analisada, tamanho de partícula), captura de imagens em microscopia e rotina de análise de imagem para obtenção dos parâmetros microestruturais [12,13,15]. Após obtenção de parâmetros relacionados à microestrutura porosa dos coques, foram determinadas relações entre o nível de aditivos inertes na mistura de carvão e a resistência mecânica do coque.

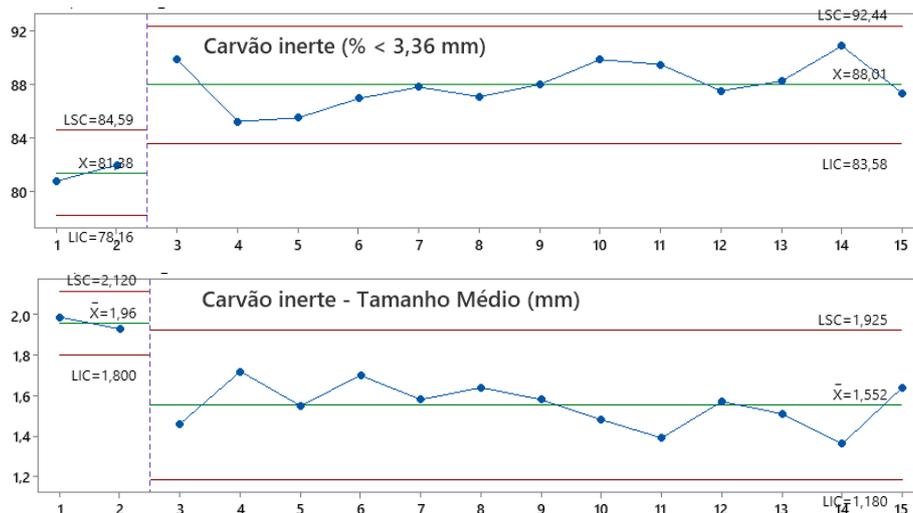


Figura 3. Granulometria do carvão inerte (M₃) e limites de controle estatístico.

2.1 Resistência mecânica a frio (DI 150/15)

Os índices de resistência mecânica à frio por tamboramento (DI150/15) para os coques industriais variaram de 85,20 % (C_{M_B}) a 84,40 % (C₂₅) apresentando redução no valor absoluto do índice à medida em que se fez a substituição do carvão M₂ pelo M₃ na série de misturas teste, conforme redução na relação R/I indicado na figura 4.

Esse comportamento pode ser atribuído, em partes, às mudanças de fluidez e rank das misturas testes, uma vez que a adição do carvão M₃ nas misturas reduz a fluidez das misturas, o que promove menor aglomeração das partículas de carvão durante o processo de carbonização, fragilizando assim o coque pelo surgimento de defeitos na estrutura porosa e conseqüente redução da resistência mecânica.

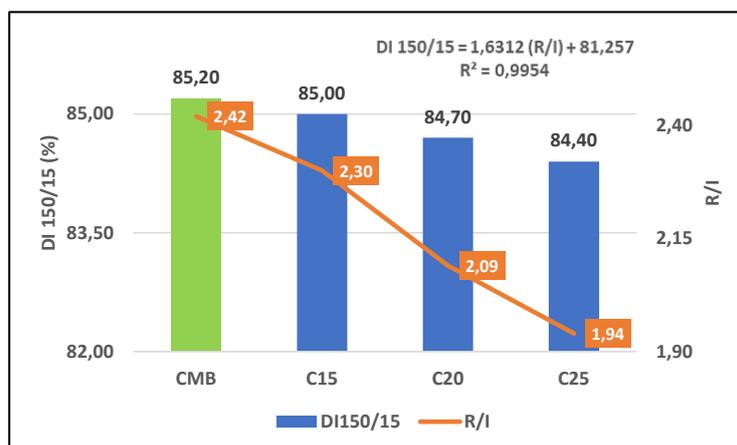


Figura 4. Ensaio de tamboramento (DI150/15) e relação (R/I) para coques industriais.

2.2 Caracterização microestrutural dos coques

As microestruturas dos coques industriais foram caracterizadas, tendo sido extraídos os parâmetros microestruturais número de poros por milímetro quadrado (N), porosidade (P), diâmetro equivalente médio dos poros (Deq), espessura média da parede da matriz carbonosa do coque (W), circularidade média (C), diâmetro máximo de Feret (Fmax) e relação Feret (F), conforme apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Caracterização microestrutural dos coques industriais de estudo

Coque	N (Poros/mm ²)	P (%)	Deq (μm)	W (μm)	C (-)	Fmax (μm)	F (-)
C _{MB}	11,56	45,90	225,64	341,07	0,64	271,12	1,54
C ₁₅	12,41	46,12	217,57	355,62	0,63	269,55	1,60
C ₂₀	12,65	41,26	204,83	397,72	0,59	262,07	1,58
C ₂₅	11,13	49,54	238,22	325,49	0,66	281,46	1,55

N: Número de poros por mm²; P: Porosidade; Deq: Diâmetro equivalente; W: Espessura de parede; C: Circularidade; Fmax: Diâmetro máximo de Feret; F: Relação Feret

O parâmetro número de poros por área em mm² (N) variou de 11,13 a 12,65 para os coques C₂₅ e C₂₀, respectivamente. Estes mesmos coques apresentaram valores extremos para os parâmetros porosidade (P) e tamanho de poros (Deq). A amostra C₂₅ foi caracterizada como coque de maior porosidade (49,54 %) e maiores poros (238,22 μm). É razoável supor que os parâmetros número de poros por área, porosidade e tamanho dos poros estejam fortemente relacionados, portanto, pressupõem-se que quanto maior o tamanho dos poros, maior será a porosidade total. No entanto, nem sempre esta condição é observada, pois deve-se considerar também o número de poros por área e a espessura das paredes na matriz carbonosa. Por exemplo, o número de poros por área para os coques C₁₅ e C₂₀ são semelhantes, 12,41 e 12,65, respectivamente, no entanto possuem porosidades distintas. Isto se deve ao maior tamanho de poro e menor espessura das paredes no coque C₁₅. Desta forma, verifica-se que não é possível descrever a microestrutura porosa do coque considerando apenas um parâmetro microestrutural individual, conforme descrito anteriormente [12,16]. Demais parâmetros da microestrutura do coque apresentados na tabela 2 são relativos ao formato dos poros, sendo considerados mais adequados àqueles com formas que se aproximam a um círculo. Os parâmetros de circularidade (C), diâmetro equivalente (Deq), Feret máximo (Fmax) e a relação Feret (F) medem o quanto o poro se distancia do formato de um círculo ideal. A circularidade dos coques variou de 0,59 para o coque C₂₀ e 0,66 para o coque C₂₅. Considerando os demais fatores de forma, relação Feret (F) e a diferença entre Deq e Fmax, também foi verificado que os poros do coque C₂₅ apresentam as formas mais adequadas. Com base nestes parâmetros, portanto, o coque C₂₅ superou o coque C₂₀, que apresentou piores fatores de forma para poros, caracterizados por maior relação Feret e maior diferença entre Deq e Fmax. A circularidade é calculada pela relação entre a área e o perímetro dos poros, sendo a circularidade menor para poros de contornos mais sinuosos. A relação Feret considera a razão entre as medidas de maior e menor dimensões dos poros e a diferença entre Deq e Fmax é utilizada para medir a diferença entre maior dimensão de um poro e o diâmetro de um círculo equivalente a área deste poro. Todas as medições de formatação são utilizadas para quantificar os poros em relação ao formato circular ideal que está associada à maior resistência mecânica. A figura 5 apresenta imagens das microestruturas dos coques em três formas: como analisada no microscópio, binarizada (segmentação de poros e matriz) e um mapeamento de poros críticos, sendo as áreas em branco a matriz carbonosa, em azul os poros classificados como adequados e em vermelho os poros críticos à resistência mecânica. Identificados em preto as regiões de poros de borda não analisados. Os poros críticos foram definidos por critérios de tamanho e forma dos poros, avaliados em trabalhos anteriores e compilado pela metodologia do LaSid.

O coque com maior participação do carvão inerte (C₂₅) apresentou elevada quantidade de poros críticos, sendo considerados mais suscetíveis à ruptura e falha

do material, classificados por diâmetro equivalente (Deq) superior a $300 \mu m$ e circularidade (C) inferior a $0,2$ [4,17]. Os coques C_{MB} , C_{15} e C_{20} apresentam microestruturas menos porosas e mais regulares compostas por poros de menor tamanho e maior espessura de parede da matriz carbonosa, por outro lado, o coque C_{25} tem maior porosidade (P) e menor número de poros por área (N), com poros de maior dimensão (Deq , F_{max}) e menor espessura de parede (W). Esse resultado não concorda com estudos anteriores descritos na literatura, visto que, tipicamente, os poros provenientes das RDCI (macerais do grupo da inertinita) apresentam por característica, pequenas dimensões e por esta razão a contribuição desses poros para as áreas críticas deveria ser minimizada com a maior participação destes inertes nas misturas. Desta forma, possivelmente, o efeito da adição de inertes na porosidade do coque C_{25} não esteja relacionado aos poros do maceral inertinita, podendo estar associado às alterações ocasionadas por problemas de interface entre partículas inertes e a RDCR [18], somado a outras contribuições de defeitos na superfície do coque associados às deficiências nas fronteiras de grãos não aderidos do carvão de baixa qualidade [19] e que por dilatação inadequada dessas partículas irão formar vazios ou poros conectados na estrutura após a ressolidificação [4,20].

2.3 Relações entre as propriedades das misturas dos carvões de origem e parâmetros microestruturais do coque

Segundo Nomura et al [20], poros caracterizados por baixa circularidade ou elevada relação Feret, têm origem em poros conectados, devido a dilatação insuficiente durante a carbonização ou poros provenientes de regiões derivadas de componentes inertes (RDCI). Desta forma, espera-se que coques com microestruturas de elevada porosidade, poros de maior tamanho e com formas mais adequadas (menor relação Feret e maior circularidade) sejam produzidos por misturas de carvões com maior fluidez e razão R/I. Foram achadas relações entre parâmetros microestruturais dos coques e o teor de inertes nas misturas (R/I), o qual foi anteriormente relacionado ao índice DI150/15 na figura 4. Entretanto, o comportamento esperado das propriedades porosidade, tamanho e forma para o coque C_{25} não foram observados nas figuras 6 (a-c). Esses resultados não corresponderam à elevada presença de RDCI tipicamente com concentração de áreas densas que deveriam diminuir a porosidade do coque, tamanho e forma dos poros [21]. Todavia, foi possível identificar que a presença de maior teor de matéria volátil associado à maior plasticidade resultou em coques mais porosos C_{MB} e C_{15} (45,90 % e 46,12 %), enquanto misturas de menor teor de matéria volátil e menor fluidez produziu coque de menor porosidade C_{20} (41,26 %). As figuras 6 (d-f) apresentam o comportamento típico esperado, sendo observado quando refeitas as relações somente para coques não saturados em inertes C_{MB} , C_{15} e C_{20} .

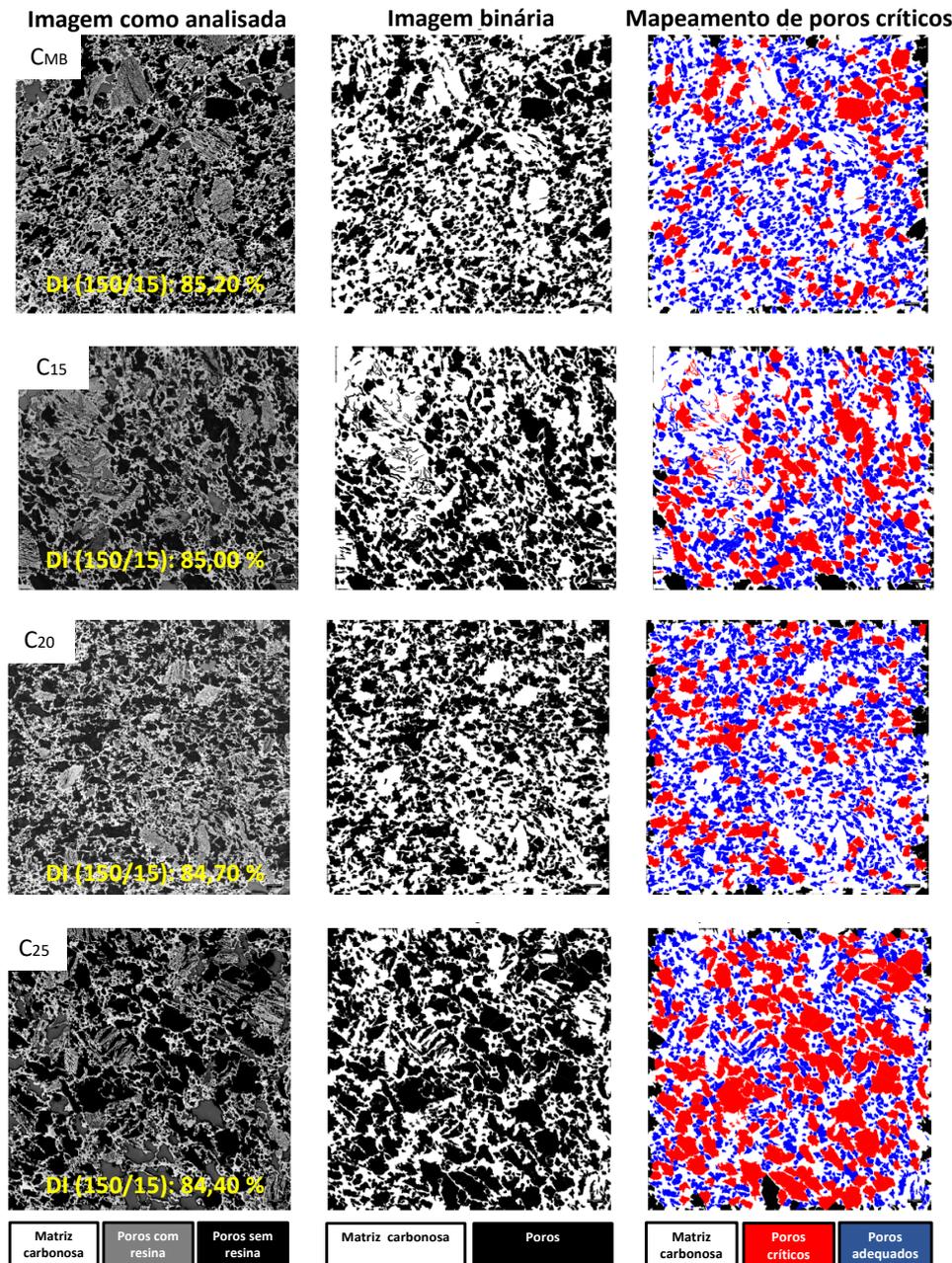


Figura 5. Microestrutura porosa dos coques estudados com imagens como analisadas, imagens binárias segmentadas e mapeamento de poros por tamanho ($Deq > 300 \mu m$) e formato ($C < 0,2$) críticos à resistência mecânica e resultados D1150/15. Aumento 50x.

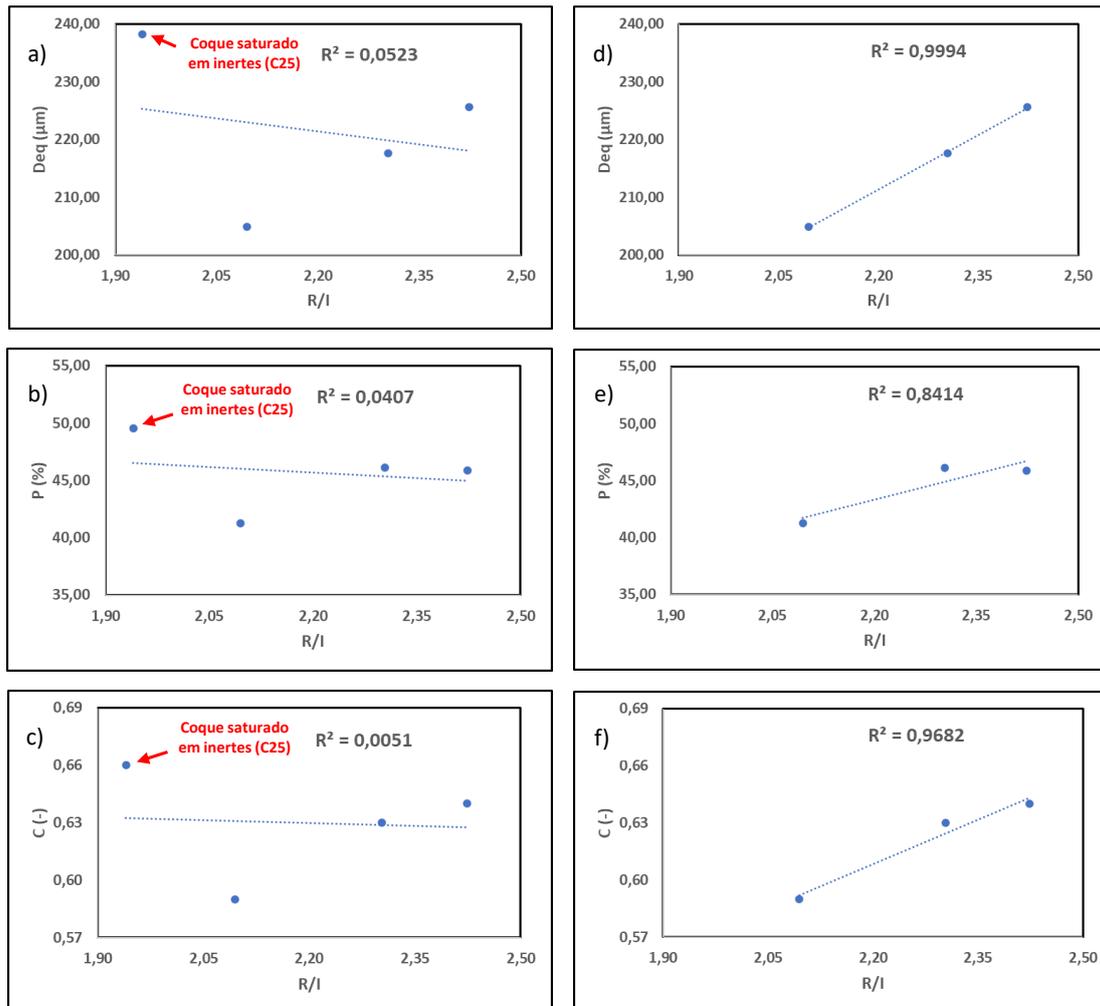


Figura 6. Relações entre teor de inertes nas misturas (R/I) com (a) diâmetro equivalente médio dos poros, (b) porosidade, (c) circularidade, (d) diâmetro equivalente médio dos poros para coques não saturados em inertes, (e) porosidade para coques não saturados em inertes e (f) circularidade para coques não saturados em inertes.

2.4 Efeito da britagem do carvão com alto teor de inertinita na microestrutura do coque

O efeito positivo da redução de tamanho da partícula inerte pode ser observado visualmente nas microestruturas porosas dos coques que apresentaram ausência ou redução do tamanho de trincas devido à diminuição do efeito volumétrico na matriz. Por outro lado, quanto maior a área da matriz carbonosa compostas por RDCI e maior forem essas regiões, maior o efeito depreciador dos inertes na resistência mecânica do coque [10,11,12]. Outro efeito positivo percebido com a redução de tamanho dos inertes é a melhor adesão das RDCI à matriz, devido ao menor perímetro nas interfaces.

A figura 7 apresenta trincas observadas em (a) microestrutura do coque de mistura base (C_{MB}) devido à deficiência de aglutinação na interface da inertinita de maior tamanho com a matriz carbonosa e ainda trincas transgranulares formadas em vários pontos da RDCI, incluindo ramificações no interior da partícula, geralmente ocasionadas por efeito concentrador de tensão na microestrutura do coque [1], e o efeito positivo resultante da redução de tamanho do carvão com alto teor de

inertinita na (b) microestrutura porosa do coque C_{20} , que apresentou a menor relação Feret das RDCI e indica a melhor forma para os inertes deste coque.

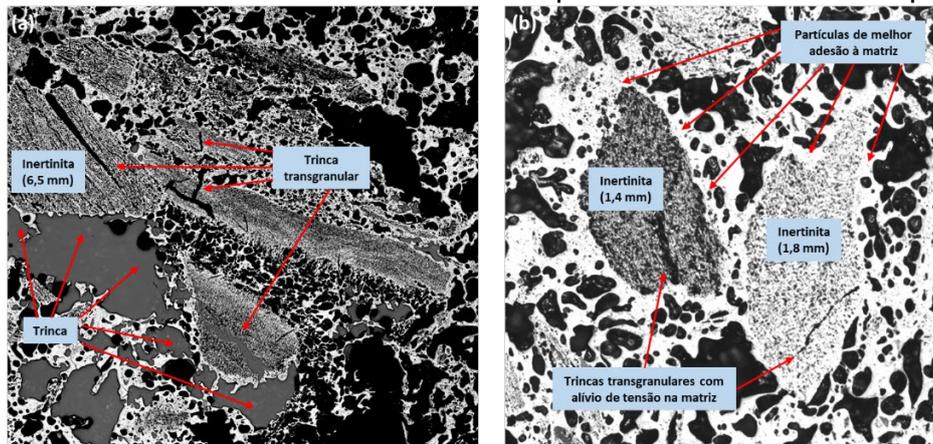


Figura 7. Trincas observadas em microestrutura (a) desenvolvidas radialmente a partir de inertinita de maior tamanho em coque de mistura base (C_{MB}) e microestrutura (b) com aglutinação das partículas inertes de tamanhos menores pelas RDCR e trincas transgranulares com alívio de tensão na matriz em coque de menor relação Feret (C_{20}). Aumento 50x.

3 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi maximizar a adição de carvão com alto teor de inertinita em mistura para coqueificação, a partir de britagem seletiva com redução do tamanho de partículas macerais do grupo inertinita. Os resultados demonstraram que:

- As propriedades das misturas dos carvões de origem controlam as características microestruturais do coque, influenciando na formação, tamanho e forma dos poros para coques não saturados em inertes C_{MB} , C_{15} e C_{20} .
- As misturas MC_{15} (R/I 2,30 e CBI 1,45) e MC_{20} (R/I 2,09 e CBI 1,51) com fluidez no intervalo de 200 a 1000 ddpm e tamanho médio 1,55 mm geraram coques com desempenhos mecânicos satisfatórios comparados ao coque de mistura base MB (R/I 2,42 e CBI 1,31) e tamanho médio 1,96 mm. O coque produzido a partir da mistura MC_{25} com baixa fluidez (< 200 ddpm) e elevada participação de macerais do grupo inertinita (R/I 1,94, CBI 1,65), apresentou o pior desempenho no ensaio de tamboramento. Esse resultado foi atribuído às propriedades termoplástica e petrográfica desfavoráveis com alta concentração de inertes, saturando a matriz carbonosa apesar da redução de tamanho das RDCI.
- O coque saturado em inertes (C_{25}) apresentou elevada quantidade de poros críticos à resistência mecânica, considerados mais suscetíveis à ruptura e falha do material por sollicitação mecânica.
- Relações entre o teor de inertes nas misturas, expresso pela relação R/I, com porosidade e fatores de forma e tamanho para coques C_{MB} , C_{15} e C_{20} , excluindo coque saturado em inertes (C_{25}), resultaram em elevados coeficientes de determinação, o que indica necessidade de identificação das contribuições das RDCI para uma descrição completa do comportamento mecânico dos coques.

- Esse estudo de aplicação industrial reforçou trabalhos anteriores em escala piloto e laboratorial, confirmando valor aproximado 1,5 mm como tamanho da inertinita crítica (ou partícula inerte) para resistência mecânica do coque. O limite máximo de 20 % na participação do carvão com alto teor de inertinita em mistura para coqueificação pode ser obtido industrialmente, sem prejuízo para qualidade do coque, a partir de britagem seletiva do carvão inerte visando a redução do tamanho médio para valor 1,5 mm.

REFERÊNCIAS

- 1 LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. Coke Quality and Production. 2nd ed. Butterworth & Co, 1989.
- 2 MIYAZU T., OKUYAMA Y., FUKUYAMA T., SUZUKI N. The evaluations and design of blends using many kinds of coal for cokemaking. International Iron and Steel Congress Dusseldorf. 1974.
- 3 PATRICK, J. W.; WALKER, A. Macroporosity in cokes: its significance, measurement, and control. In: Carbon, v. 27, p. 117-123. 1989.
- 4 KUBOTA, Y. et. al. Quantitative Evaluation of Relationship between Coke Strength and Pore Structure. In: ISIJ, v. 51, 1800-1808. 2011.
- 5 PATRICK, J. W.; STACEY, A. E. The strength of industrial cokes: Part 5. Influence of coke breeze in a coal charge on tensile strength of coke. In: Fuel, v. 54, p. 213-217. 1975.
- 6 PATRICK, J. W.; STACEY, A. E. The strength of industrial cokes: Part 6. Further studies of the influence of coke breeze in a coal charge on tensile strength of coke. In: Fuel, v. 54, p. 256-264. 1975.
- 7 ANDRIOPOULOS, N.; et. al. Micro-properties of Australian Coking Coal. In: ISIJ, v.43, p.1528-1537. 2003.
- 8 MIURA, Y.; et. al. Coal Blending Theory – Retrospect and Prospect. In: ISIJ, Vol. 21. p: 518-529. 1981.
- 9 ASADA, S.; NISHIMURA, M.; NOJIMA, Y. Effects of the Pore Partition Property on the Drum Strength of Coke. Journal of the Japan Institute of Energy, v. 73, p. 1060- 1067. 1994.
- 10 KUBOTA, Y. et. al. Effects of Coal Inertinite Size on Coke Strength. In: ISIJ, v. 48, p.563-571. 2008.
- 11 DONSKOI, E. et. al. Novel optical image analysis coke characterization and its application to study of the relationship between coke Structure, coke strength and parent coal composition. In: Fuel, v. 208. p.281-295. 2017.
- 12 AGRA, A. A. Microestrutura porosa do coque: Dependência das propriedades dos carvões de origem e relação com a sua resistência mecânica. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2019.
- 13 AGRA, A. A.; NICOLODI, A.; FLORES, B. D.; FLORES, I. V.; SILVA, G. L. R.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. Automated procedure for coke microstructural characterization in imagej software aiming industrial application. In: Fuel, v. 304. 2021.
- 14 DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. International Journal of Coal Geology, [s. l.], v. 50, n. 1–4, p. 389–412, 2002.
- 15 AGRA, A. A.; FLORES, B. D.; NICOLODI, A.; SILVA, G. L. R.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. Microestrutura do coque: desenvolvimento de análise quantitativa via microscopia ótica associada a análise de imagem, p. 369-382. In: 48° Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas, São Paulo, 2018.
- 16 PATRICK, J. W.; SIMS, M. J.; STACEY, A. E. The relation between the strength and structure of metallurgical coke. In: J.Phys. D: Appl. Phys., 13. p.937-951. 1980.

- 17 MENG, F. et. al. Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties. In: Powder Technology, v. 320, p. 249-256. 2017.
- 18 BARRIOCANAL, C. et. al. The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke. In: Fuel Processing Technology. v. 45, 1-10. 1995.
- 19 ARIMA, T. The effect of defects on surface-breakage strength of coke. In: Tetsu-to-Hagané, v. 87. 2001 (in Japanese).
- 20 NOMURA, S.; ARIMA, T.; KATO, K. Coal blending theory for dry coal charging process. In: Fuel, v. 83, p. 1771-1776. 2004.
- 21 STEEL, K. M. et. al. Use of rheometry and micro-CT analysis to understand pore structure development in coke. In: Fuel Processing Technology, v.155, p.106-113. 2017.