

ADIÇÃO DE POLÍMERO PARA RETARDAR A OXIDAÇÃO EM PILHAS DE CARVÕES E PREVISÃO DE DECAIMENTO DE FLUIDEZ E MATÉRIA VOLÁTIL

Guilherme SILVA¹; Erick BRAGA²; Lorena MOURA³; Leandro LEMOS⁴; Diego VIEIRA⁵; Verlaine NÓBREGA⁶

¹Gerdau Ouro Branco, guilherme.silva@gerdau.com.br; ²Gerdau Ouro Branco, erick.braga@gerdau.com.br; ³Instituto Federal de Minas Gerais, lorenac.amorim@yahoo.com.br; ⁴Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFMG, leandrorocha@demet.ufmg.br; ⁵Universidade Federal de Minas Gerais, diegosdv@gmail.com; ⁶Instituto Federal de Minas Gerais, verlainesbs@hotmail.com

RESUMO

A oxidação de carvão é um grande problema para as coqueiras, pois este fenômeno deteriora as propriedades coqueificantes do material que, além de impactar na síntese do coque metalúrgico, também gera perda de valor econômico, uma vez que as propriedades coqueificantes são fatores que determinam a atratividade e o custo do carvão. Assim, medidas para retardar o efeito da oxidação são usadas para garantir a menor perda possível, desde a extração do carvão mineral da mina até o carregamento nos fornos de coqueificação. Neste estudo em particular, definiu-se uma equação para previsão do decaimento de fluidez (principal propriedade afetada pela oxidação) e matéria volátil de carvões em pilhas a céu aberto e o efeito da aspersão de uma camada polimérica para minimizar este decaimento.

Palavras-chave: Fluidez, oxidação, carvão, impermeabilização, polímeros.

ABSTRACT

The oxidation of coal is a major problem for the coke plants. This phenomenon damages the material coking properties, affecting the metallurgical coke synthesis and resulting in economic loss, since the coking properties are critical factors to determine the attractiveness and price of coal. Thus, measures to retard the effect of oxidation are used in order to ensure the least possible loss, from the extraction of the mineral coal out the mine to the loading in the coking furnaces. In this particular study, we defined an equation to predict the decay of fluidity (main property affected by oxidation) and volatile matter in open-air coal piles and the effect of polymer sprinkling to minimize this decay.

Key-Words: fluidity, oxidation, coal, waterproofing, polymers.

1 INTRODUÇÃO

Carvões de todos os ranks, por serem um material carbonoso, estão sujeitos a sofrer oxidação em baixa temperatura com a presença de ar rico em oxigênio [9, 10]. A interação de carvão com o oxigênio à baixas temperaturas é exotérmica, no entanto, algumas sequências de reações podem ser endotérmicas [10].

A oxidação do carvão ocorre basicamente para os macerais do grupo da vitrinita. O processo consiste em reações entre o oxigênio da atmosfera e as partículas de carvão, causando uma deterioração das propriedades plásticas. Alguns dos fatores que influenciam a oxidação do carvão são o rank, granulometria, temperatura, umidade, pressão parcial de O₂ etc. A granulometria é um dos

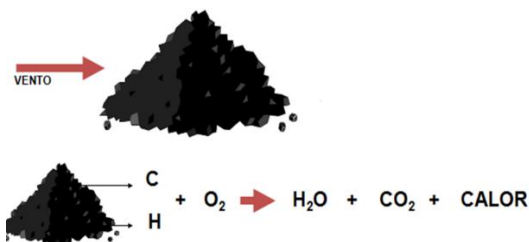
parâmetros mais importantes, pois aumenta a área superficial do carvão, acelerando as reações de oxidação [13].

A oxidação da matéria orgânica do carvão é um fenômeno muito complexo já que o carvão é fisicamente heterogêneo e também uma substância química complexa. Este processo pode ser descrito como uma reação gás-sólido com a oxidação se dirigindo do exterior da partícula para o centro [6].

Ao absorver ou perder umidade a partícula de carvão tende a apresentar trincas e se degradar, pois a dilatação volumétrica da superfície sempre será mais rápida que a do interior da partícula. Este fenômeno aumenta substancialmente a área de contato da superfície do carvão com o ar [1].

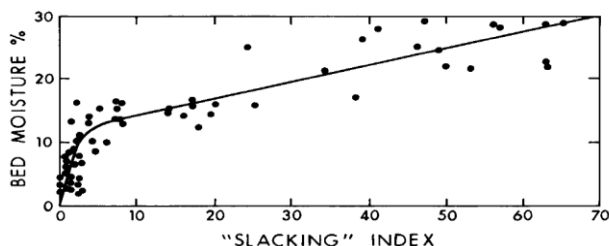
Além de causar a degradação da partícula, a absorção de umidade também gera uma certa quantidade de calor, como mostrado na Figura 1. Este calor algumas vezes pode ser até maior que 22 cal/g. Se não for dissipado rapidamente, a temperatura do carvão irá aumentar e acelerar a sua oxidação [1].

Figura 1- Reação de oxidação de carvão estocado em pilha (adaptado de [8]).



O “*slacking index*”, simula a degradação do carvão em condições cíclicas de secagem e molhagem, sendo um teste desenvolvido pelo United States Bureau of Mines, que consiste em secar uma amostra com granulometria acima de 1,05”, de 30 a 35°C, por 24 horas, com imersão da amostra em água por uma hora e posterior secagem por mais 24 horas. Após este procedimento, mede-se o percentual em peso da amostra passante em uma peneira de 0,263” para a obtenção deste índice [16, 17]. Até 10% de umidade, não há uma taxa tão grande de degradação no carvão, a partir desse nível, essa taxa aumenta consideravelmente como podemos ver pela Figura 2.

Figura 2- Variação da taxa de degradação do carvão pela umidade [2].



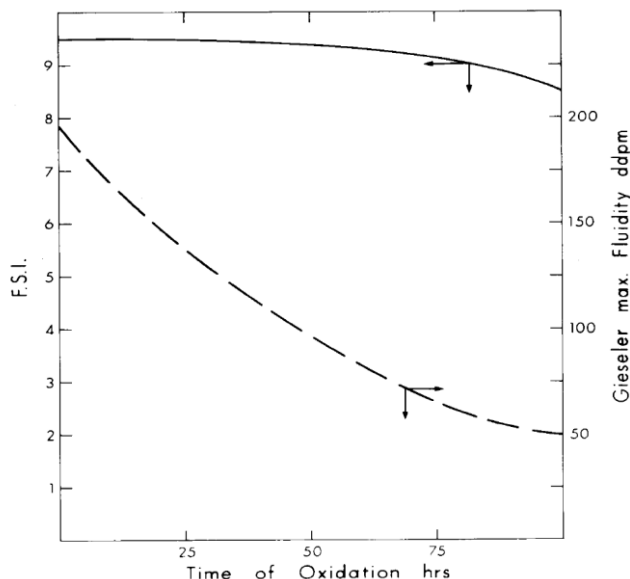
A taxa de oxidação depende da temperatura, geralmente dobrando a cada aumento de 10°C, além da própria oxidação ser uma reação exotérmica (cerca de 7800kcal/kg de carvão oxidado para CO₂). O acúmulo desse calor na pilha de carvão irá aumentar ainda mais a taxa de oxidação, causando um aquecimento autógeno, podendo culminar na ignição espontânea do carvão [1].

Sendo assim, a ignição espontânea ocorre quando o calor que é produzido pelas reações à baixas temperaturas do carvão com o oxigênio não é adequadamente dissipado para o ambiente. Ao atingir a temperatura de ignição, algumas chamas surgem na pilha de carvão e parte do carvão é queimado. Isto, não só introduz um custo indesejado, mas também coloca em risco a segurança de pessoas. [11]

Sendo a oxidação uma reação de superfície, sua velocidade irá depender da taxa em que o oxigênio pode se difundir nas partículas de carvão, o que está bem correlacionado pela área superficial do carvão na qual o oxigênio tem acesso [1].

Um aumento de 1% no percentual de oxigênio pode ser suficiente para acabar com as propriedades coqueificantes dos carvões metalúrgicos [1]. Assim, um bom indicador para se verificar a oxidação do carvão é pela análise de fluidez Gieseler ou FSI [5] (Figura 3).

Figura 3- Variação de FSI e máxima fluidez Gieseler pelo tempo de oxidação no ar a 70°C [1].



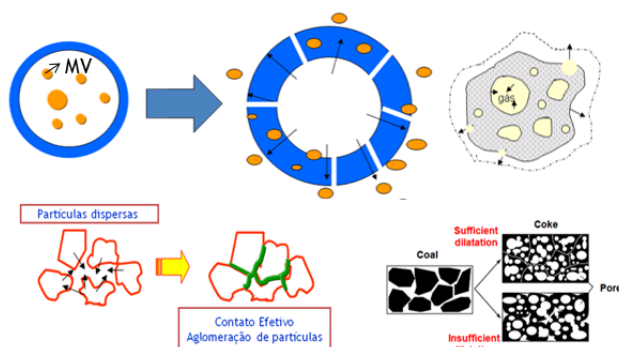
A fluidez mensura o quão fluido o carvão se torna quando é aquecido à temperatura de pirólise [3], ou seja, sua capacidade de se expandir e promover contato com outras partículas de carvão para a posterior ressolidificação em coque. A perda dessa importante característica impacta diretamente nas propriedades coqueificantes dos carvões metalúrgicos [7].

Durante o estágio plástico, entre 350 e 500°C, a matéria volátil do carvão exerce pressão sobre as paredes da partícula, o que provoca a dilatação simultaneamente ao desprendimento de volatéis, conforme a Figura 4 ilustra. O poder coqueificante

da mistura de carvões é traduzido pela capacidade de fluidificação da massa carbonosa, gerando pontos de

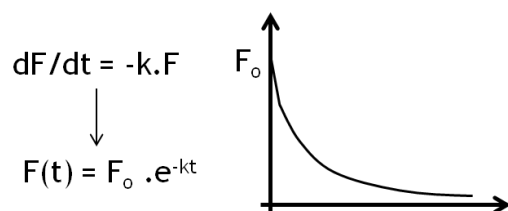
contato inter-partículas, responsáveis pela aglomeração metalúrgica do carvão, vital para a produção do coque.

Figura 4- Efeito da dilatação do carvão sobre o coque (adaptação de [18]).



De modo geral, a taxa da queda de fluidez é proporcional à fluidez instantânea do carvão e pode ser descrita por uma equação diferencial de 1ª ordem, cuja solução evidencia o caráter exponencial da diminuição do poder coqueificante do material. A Figura 5 ilustra o exposto.

Figura 5-Degradação de fluidez do carvão.



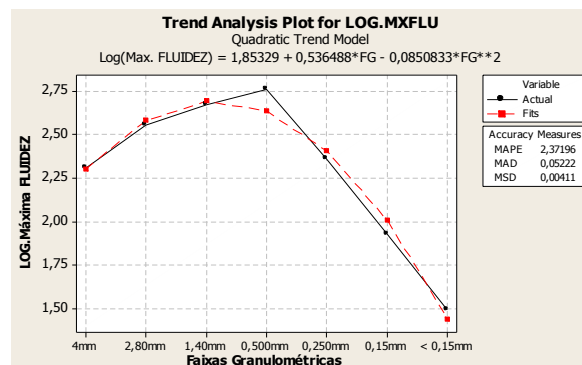
O teste de fluidez ou plastometria fornece um comportamento muito interessante, tendo em vista que, como apresentado na Figura 6, existe um tamanho ótimo de grão que maximiza o comportamento plástico do carvão.

A pressão que é desenvolvida no interior do grão de constituintes reativos pela formação de poros, provoca o seu inchamento, o que é um importante fator na formação de coque. Ulhôa confirmou-se a existência, para o tamanho de grão em função da formação de poros de [15]:

- Um limite superior ligado à possibilidade de formação de um número excessivo de poros e, em consequência, um inchamento excessivo responsável pela formação de coque esponja;

- Um limite inferior, em torno de 0,2 mm a partir do qual não há mais formação de poros, o que influenciará negativamente na fluidez e, consequentemente, na resistência do coque. Assim, em termos de fluidez, o ideal é um tamanho de grão por volta de 0,5 mm.

Figura 6- Relação entre tamanho da partícula de carvão e fluidez. [14]

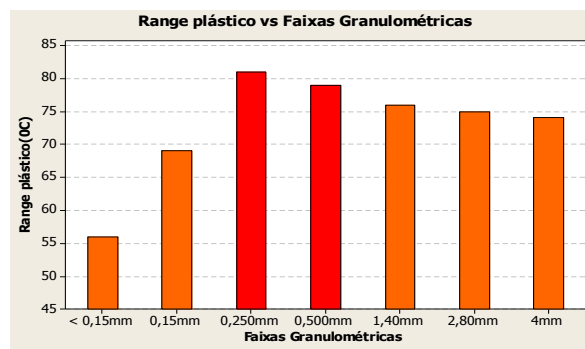


Através do teste de plastometria são obtidas as seguintes temperaturas: de início de dilatação, de amolecimento, de máxima fluidez, de fim de dilatação e de início de solidificação. Com base nos valores das temperaturas de amolecimento e de início de solidificação é obtido o chamado range plástico dado pela diferença entre estas temperaturas.

$$\text{Range Plástico} = T_{\text{solidificação}} - T_{\text{amolecimento}}$$

A correlação entre range plástico e granulometria está apresentada na Figura 7. Com base neste índice, pode-se concluir que o tamanho de grão ideal está compreendido no intervalo [0,2;0,5] mm. Outro aspecto interessante é a queda brusca no range plástico para o material abaixo de 0,15 mm (superfino), o que contribui para a conjectura de que este material, em excesso, é prejudicial à coqueificação.

Figura 7- Perfil do range plástico.



Os coques produzidos a partir de carvões oxidados tendem a possuir maior reatividade (CRI) e menor resistência mecânica a quente e a frio (CSR e DI) [13].

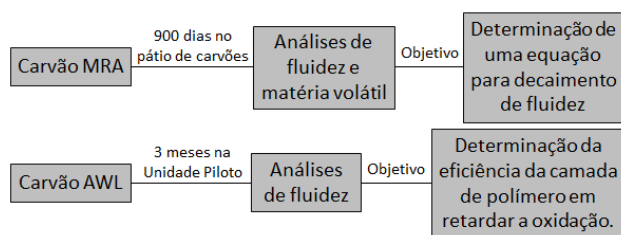
Para prevenir a oxidação no carvão, algumas medidas podem ser tomadas, como: as temperaturas durante a estocagem serem as menores possíveis (acima de 0°C); a estocagem do carvão ser realizada em atmosfera com baixa concentração ou livre de oxigênio, ou sob a água; antioxidantes que podem ser adicionados ao carvão para retardar a oxidação por alguns meses [1]; impermeabilização das pilhas para reduzir a interface do carvão com a atmosfera.

Técnicas como a aspersão de camada polimérica sobre pilhas de carvão para evitar emissão de particulados, também podem ser eficazes contra a oxidação.

2 DESENVOLVIMENTO

O presente trabalho foi dividido em duas partes práticas, que são apresentadas no esquema da Figura 8.

Figura 8- Metodologia do trabalho.



Em ambas as partes foi necessária a realização do teste de fluidez, conhecido como plastometria. O teste consiste em um cadinho com 5g de carvão < 35mesh, aquecido em ausência de ar. Um pequeno agitador, posicionado no seio da massa de carvão e submetido a um torque constante, é acoplado a um motor de 300 rpm e a um dial com 100 divisões (leituras de até 30.000ddpm). O torque é tal que o agitador não possa girar quando o carvão ainda está sólido. A amostra-teste é aquecida numa taxa de 3°C/min entre 300°C e 500°C.

2.1 PARTE 1 – TESTE MRA (ESCALA INDUSTRIAL):

Primeiramente, para avaliar o decaimento de fluidez e de matéria volátil, uma pilha de carvão médio volátil (MRA), com cerca de 4000t e propriedades descritas na Tabela 1, foi estocada por 900 dias num pátio a céu aberto, sofrendo ação natural de intempéries e mudanças climáticas, antes

de ser consumida. Nesse período, várias amostras desta pilha foram recolhidas e caracterizadas, a fim de determinar a ação do tempo e método de estocagem nas propriedades coqueificantes do carvão.

2.2 PARTE 2 – TESTE AWL (ESCALA PILOTO):

Um segundo teste foi realizado com a intenção de criar um filme protetor sobre as pilhas de carvão mineral. Este filme seria responsável por impermeabilizar as pilhas da ação do oxigênio e umidade, como mostrado na Figura 9 a seguir. Para este experimento foram utilizadas amostras de carvão alto volátil (AWL) com as propriedades descritas na Tabela 1 abaixo.

Figura 9- Desenho esquemático com impermeabilização da camada externa de carvão.

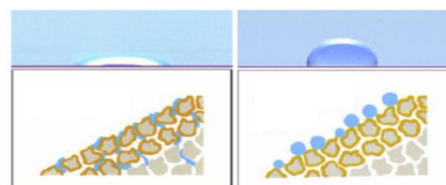


Tabela 1- Propriedades iniciais do MRA e AWL.

Carvão	Máx Flu (ddpm)	Log Máx Flu (LOGddpm)	TA* (°C)	TMF* (°C)	TR* (°C)	Cinza (%)	MV (%)	Enxofre (%)
MRA	3987	3,60	386	426	467	9,5	31,08	0,85
AWL	10070	4,003	379	430	463	6,4	33,66	0,922

*TA: Temperatura de Amolecimento

*TMF: Temperatura de Máxima Fluidez

*TR: Temperatura de Ressolidificação

*MV: Matéria Volátil

Sendo assim, foram preparadas 6 bandejas contendo, cada uma, uma pilha com 500g de carvão de alta fluidez, como mostrado na Figura 10. Em 3 dessas pilhas, foi aspergida uma solução de água com 3% em massa do polímero Kurita GF-1910, a uma razão de 100g do polímero/m² de superfície exposta, com o objetivo de formar um filme durável sobre a superfície das pilhas de materiais, sendo um agente supressor de pó e estabilizador da pilha.

Figura 10- Amostras preparadas nas bandejas.



Para acelerar os efeitos da oxidação, as pilhas foram acondicionadas em uma mufla com temperatura constante de 35°C durante 8 horas/dia, (9-16h) e o restante do tempo, à temperatura ambiente. Foram retiradas amostras a cada quatro semanas para avaliar a propriedades do carvão com e sem a camada polimérica.

3 RESULTADOS

3.1 PARTE 1 – TESTE MRA

Os resultados das análises da pilha de MRA durante o tempo de estocagem estão mostrados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2- Análises do carvão MRA no tempo.

Tempo de Estocagem (dias)	MV* (%)	Máx Flu (ddpm)	Log Máx Flu (LOGddpm)	TA* (°C)	TMF* (°C)	TR* (°C)	Range Plástico
0	31,08	3987	3,60	386	426	467	81
36	30,81	9532	3,98	380	448	493	113
62	28,37	638	2,81	385	435	464	79
136	30,28	5249	3,72	393	450	489	96
269	28,66	190	2,28	414	452	486	72
330	30,21	11	1,04	399	436	448	49
371	30,56	233	2,37	401	442	467	66
854	28,20	25	1,40	400	439	474	74

*TA: Temperatura de Amolecimento

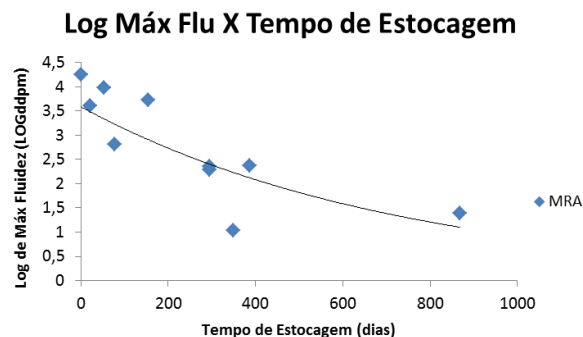
*TMF: Temperatura de Máxima Fluidez

*TR: Temperatura de Ressolidificação

*MV: Matéria Volátil

O decaimento do logaritmo de máxima fluidez se comporta como na Figura 11 em função da quantidade de dias que o material é estocado.

Figura 11- Log. Máx. Fluidez x Tempo de Estocagem.



Com base nesses dados, chegou-se a Equação 1. Onde **LMFP** (Log. max. fluidez previsto) é o logaritmo de máxima fluidez calculado/previsto; **LMFI** (Log. max. fluidez inicial) é o logaritmo de máxima fluidez no momento da formação da pilha;

DEE (Dias em estoque) é o tempo em dias que a pilha está estocada.

$$LMF = 3,97448 \times \exp \left(-0,00176927 \times \left(LMFI + \frac{\ln \left(\frac{DEE}{3,97448} \right)}{-0,00176927} \right) \right) \quad [Eq.01]$$

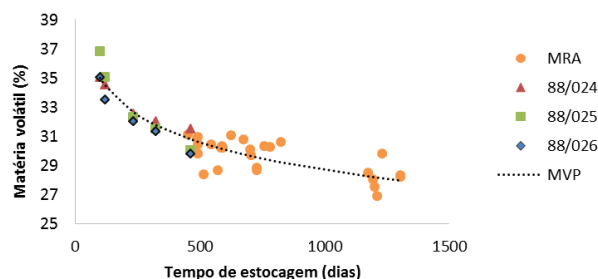
Para determinar o decaimento da matéria volátil com o tempo, foram combinados os dados do carvão em estudo (MRA) e os carvões estudados por Bend et al. [4] (propriedades na Tabela 3), com o MRA defasado no tempo, como demonstrado pela Figura 12.

Tabela 3- Propriedades iniciais dos carvões estudados por Bend et al. [4].

Carvão	Rank (ASTM)	Macerais (%)			MV (%)	Cinzas (%)
		Vitrinita	Intertinita	Matéria Mineral		
88/025	Hvb B	61,2	23,8	0,6	39	4,8
88/026	Hvb A/B	76,4	11,6	0	35	10,02
88/024	Hvb A	72,2	14,8	0,6	37	5,1

Figura 12- Matéria volátil x Tempo de estocagem.

Matéria Volátil X Tempo de Estocagem



Com base nesses dados, chegou-se a Equação 2. Onde **MVP** (Matéria volátil prevista) é o percentual de matéria volátil calculado/previsto; **MVI** (Matéria volátil inicial) é o percentual de matéria volátil no momento da formação da pilha; **DEE** (Dias em estoque) é o tempo em dias que a pilha está estocada.

$$MVP = -2,72363 \times \ln \left(DEE + 100 + \exp \left(\frac{MVI - 47,488}{-2,72363} \right) - 100 \right) + 47,488 \quad [Eq.02]$$

3.2 PARTE 2 – TESTE AWL

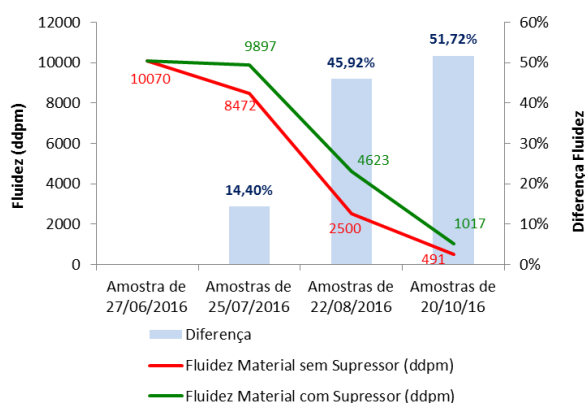
A Tabela 4 apresenta os resultados de fluidez das amostras.

Tabela 4- Propriedades coqueificantes das amostras submetidas à oxidação à 35°C.

	Amostra Inicial	Bandeja 1	Bandeja 2	Bandeja 3	Bandeja 4	Bandeja 5	Bandeja 6
Polímero		Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim
Fluidez (ddpm)	10070	8472	9897	2500	4623	471	1017
Fluidez (LOGddpm)	4,003	3,928	3,996	3,398	3,665	2,691	3,007
Diferença	0	1425		2123		526	
Dias	0	28		56		115	

A diferença entre a máxima fluidez (ddpm) das amostras com e sem adição de polímero pode ser observada na Figura 13.

Figura 13- Efeito supressor do polímero no decaimento de fluidez.



4 CONCLUSÕES

Com base nas equações propostas, os carvões com baixa fluidez e matéria volátil tendem a não sentirem um efeito de oxidação pronunciado, sendo que os carvões que apresentam altos valores nestes dois índices são mais susceptíveis a redução de seu poder coqueificante.

Com posse de uma previsão de perda de propriedades coqueificantes em relação ao tempo, é possível melhorar a assertividade de previsão da qualidade de misturas de carvão e determinar logística e tempo máximo de estocagem para cada tipo de carvão.

A técnica de aspergir polímero em pilhas de carvões, além de reduzir emissão de particulados e melhorar a estabilidade da pilha, minimiza o efeito da oxidação, sendo uma alternativa a ser considerada para a preservação de propriedades coqueificantes, principalmente dos carvões de alta volatilidade, na estocagem em pátios de carvão.

5 REFERENCIAS

Fryer, J. F. and Szladow A. J.: Information Series 66 - STORAGE OF COAL SAMPLES (1973)

Yancey, H. F., Johnson, N. J. F. and Selving, W. A.: U. S. Bureau of Mines Tech. Paper 512, (1932)

Richard Sakurovs, Leo J. Lynch and T.P. Maher: The prediction of the fusibility of coal blends. Fuel Processing Technology, 37 (1994) 25~269

Bend, S. L., I. A. S. Edwards, and H. Marsh.: The effects of oxidation and weathering on coal combustion. Abstracts of papers of the American chemical society. Vol. 198. 1155 16th ST, NW, Washington, DC 20036: AMER CHEMICAL SOC (1989)

Larsen, John W., et al.: Multiple mechanisms for the loss of coking properties caused by mild air oxidation. Fuel 65.4 (1986): 595-596

G J de Korte: Beneficiation of Weathered Coal. COALTECH 2020 Division of Mining Technology CSIR (2001)

Ryan, Barry, John Gransden, and C. E. T. C. John Price.: Fluidity of western Canadian coals and its relationship to other coal and coke properties. (1997)

COAL FIRE RESEARCH – A SINO – German Initiative – Understanding self-ignition of coal, Work Package 2000; Preconditions & Spontaneous Combustion, 2000.

KOZINC, J.; ZUPANCIC-KRALJ, L.; ZAPUSEK, A.. Evaluation of gas emissions from coal stockpile. Chemosphere (2003), 55: p. 1121-1126.

ZHANG, Jian; REN, Ting; LIANG, Yuntao; WANG, Zhongwei. A review on numerical solutionsto self-heating of coal stockpile: Mechanism, theoretical basis, and variable study. Fuel (2016), 182: p. 80-109.

EJLALI, A.; AMINOSSADATI, S.M.; BEAMISH, K. Hooman, B.B.. A new criterion to design reactive coal stockpiles. International Communications in Heat and Mass Transfer, 36: p. 669-673. 2009.

KIM, Chul Jin; SOHN, Chae Hoon. A novel method to suppress spontaneous ignition of coal stockpiles in a coal storage yard. Fuel Processing Technology, p. 73 - 83. 2012.

FLORES, I. V.; Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório. Dissertação para obtenção do título de mestre pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M); 2014.

SILVA, G. L. R.; DESTRO, E.; MARINHO, G. M.; ASSIS, P. S.; Caracterização química, física e metalúrgica das frações granulométricas da mistura de carvão da Gerdau Açominas. Congresso Brasileiro de Carvão Mineral – 2011.

ULHÔA, M. B.; Caracterização e classificação de carvão para coque de alto-forno. “Carvão metalúrgico para a siderurgia”. Volta Redonda – RJ, Out., 1991.

FIELDNER, Arno Carl; SELVIG, W. A.; FREDERIC, W. H. Accelerated laboratory test for determination of slacking characteristics of coal. Bureau of Mines, Washington, DC (USA), 1930.

SEARIGHT, Walter Vernon. Slacking properties of South Dakota coals. No. 12. University of South Dakota, 1932.

KUBOTA, Y. et al.; Effects of coal inertinite size on coke strength. ISIJ International, v.48, n°5, p.563-571, 2008.