

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA SOBRE AS PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS DE CARVÕES COQUEIFICÁVEIS IMPORTADOS E NACIONAL

Matheus T. FRAGA¹; Bruno D. FLORES²; Luiz G. SCHANDER³; Guilherme L. R. da Silva⁴; Antônio C. F. VILELA⁵; Eduardo OSÓRIO⁶

^{1-3,5,6} Laboratório de Siderurgia (LaSid) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

⁴ Gerdau Usina Ouro Branco

¹matheus.fraga@ufrgs.br, ²bruno.flores@ufrgs.br, ³luizguilherme.schander@gmail.com, ⁴Guilherme.silva@gerdau.com.br

⁵vilela@ufrgs.br, ⁶eosorio@ufrgs.br

RESUMO

A caracterização de carvões para a siderurgia é feita com o propósito de avaliar suas propriedades tanto para uso, quanto sob o ponto de vista econômico. Sabe-se que um carvão de boa qualidade tem grande impacto na eficiência do processo, vida útil dos equipamentos, qualidade do produto e emissões de gases. Nesse contexto, independente do carvão utilizado, o controle granulométrico nas coquearias deve ser feito a fim de garantir um coque de boa qualidade. Porém, pouco se sabe sobre a influência do tamanho de partícula durante o estágio plástico do carvão, onde ocorrem os principais fenômenos envolvidos na coqueificação. Esse trabalho teve como objetivo avaliar os fenômenos termoplásticos de carvões coqueificáveis e sua relação com o tamanho de partícula. Para isso, dois carvões americanos e um de origem nacional foram amostrados, caracterizados e separados em três tamanhos de partículas. Após a preparação das matérias-primas, ensaios termogravimétricos, de dilatométrica e plastometria foram realizados a partir dos diferentes tamanhos de partícula. Os ensaios termoplásticos mostraram que o carvão nacional apresentou propriedades plásticas extremamente desenvolvidas e que a granulometria não afeta essas propriedades. No entanto, para os carvões americanos de alto e médio volátil diferenças importantes foram observadas, que indicam uma redução das propriedades termoplásticas com a diminuição do tamanho de partícula.

Palavras-chave: coque, coqueificação, carvão nacional, termoplasticidade, tamanho de partícula

ABSTRACT

Coal characterization for steel industry is performed with the purpose of evaluating properties not only for its use but also for economic point of view. It is known that good quality coal has a great impact on process efficiency, equipment useful life, product quality and gas emissions. In this context, regardless of the coal used, the particle size control in coking plants must be done in order to guarantee good quality coke. However, little is known about particle size influence during the coal plastic stage, where the main phenomena involved in coke-making occurs. The objective of this work was evaluating the thermoplastic phenomena of coking coals and its relation with particle size. For this, two American coals and one Brazilian coal were sampled, characterized and separated into three particle sizes. After the raw materials preparation, thermogravimetry, dilatometry and plastometry experiments were carried out on the different particles sizes. The thermoplastic tests showed that the Brazilian coal presents extremely developed plastic properties and particle size does not affect these properties. However, for high and medium volatile American coals significant differences were observed indicating a reduction on thermoplastic properties with a particle size decrease.

Key-Words: coke, cokemaking, Brazilian coal, thermoplasticity, particle size

1 INTRODUÇÃO

O coque metalúrgico é utilizado como fonte energética e agente químico na redução do minério de ferro. Sua qualidade é fundamental para garantir o máximo rendimento no processo de fabricação de

ferro gusa. Seu controle de qualidade é realizado pela seleção de carvões adequados para compor uma mistura, bem como pela otimização do processo de coqueificação, que inclui o ajuste granulométrico dos carvões, entre outros fatores.

A granulometria do carvão tem a capacidade de alterar suas propriedades aglutinantes e coqueificantes, o que afeta diretamente a qualidade do coque produzido (SILVA *et al.* 2016, LYALYUK, 2011). Na prática industrial, se busca otimizar a granulometria dos carvões coqueificáveis ao intervalo de 3 a 0,5mm (LOISON *et al.*, 1989). Já materiais considerados inertes durante a coqueificação, tais como, carvões não coqueificáveis ou aditivos carbonosos, são utilizados em granulometrias mais finas. Em termos operacionais, a granulometria possui influência sobre a densidade de carga do carvão e produtividade das baterias de coque (STANDISH *et al.*, 1991; KAYE *et al.*, 1975). Além disso, o uso de uma maior densidade de carga das misturas proporciona ganhos de qualidade para o coque produzido. A proporção entre a quantidade de partículas finas e grosseiras, junto ao teor de umidade do carvão, deve ser ótima, de forma a produzir uma densidade de carga adequada.

De modo geral, acreditasse que a cominuição excessiva de carvões coqueificáveis leve a redução de sua capacidade aglomerante, devido à diminuição de suas propriedades termoplásticas, com consequente redução da qualidade do coque (LYALYUK, 2011). Durante a coqueificação, o intervalo plástico se desenvolve durante o intervalo em que as partículas são aquecidas a temperaturas de 300 a 500°C. É nesse momento em que ocorrem transformações, que incluem o amolecimento, desvolatilização, inchamento e ressolidificação, as quais são responsáveis pela formação da microestrutura do coque e definem sua qualidade. Essas transformações só ocorrem devido à formação de uma fase pseudo líquida, denominada metaplasto. Sakurovs (2000) demonstrou que a redução do tamanho de partícula redução à formação de fase líquida. Essa diminuição foi atrelada a menor retenção de voláteis no interior e no entorno das partículas.

Embora o tema pareça estabelecido em ambientes industriais é notável a escassez de trabalhos fundamentais voltados para avaliação do fenômeno termoplástico de carvões em função do tamanho de partícula. Assim, esse trabalho teve como objetivo avaliar os fenômenos termoplásticos de carvões coqueificáveis e sua relação com o tamanho de partícula. Os estudos foram realizados com carvões de origem americana e nacional.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CARVÕES

Para este estudo foram selecionados três carvões. Dois de origem americana, comumente utilizados em misturas para coqueificação, sendo um médio volátil (Cm) e outro alto volátil (Ca). O terceiro carvão é de origem nacional (CN), alto volátil, oriundo de Santa Catarina da região de Criciúma, retirado da camada Barro Branco. A Tabela 1 mostra a caracterização para os carvões de estudo.

Tabela 1 – caracterização dos carvões de estudo

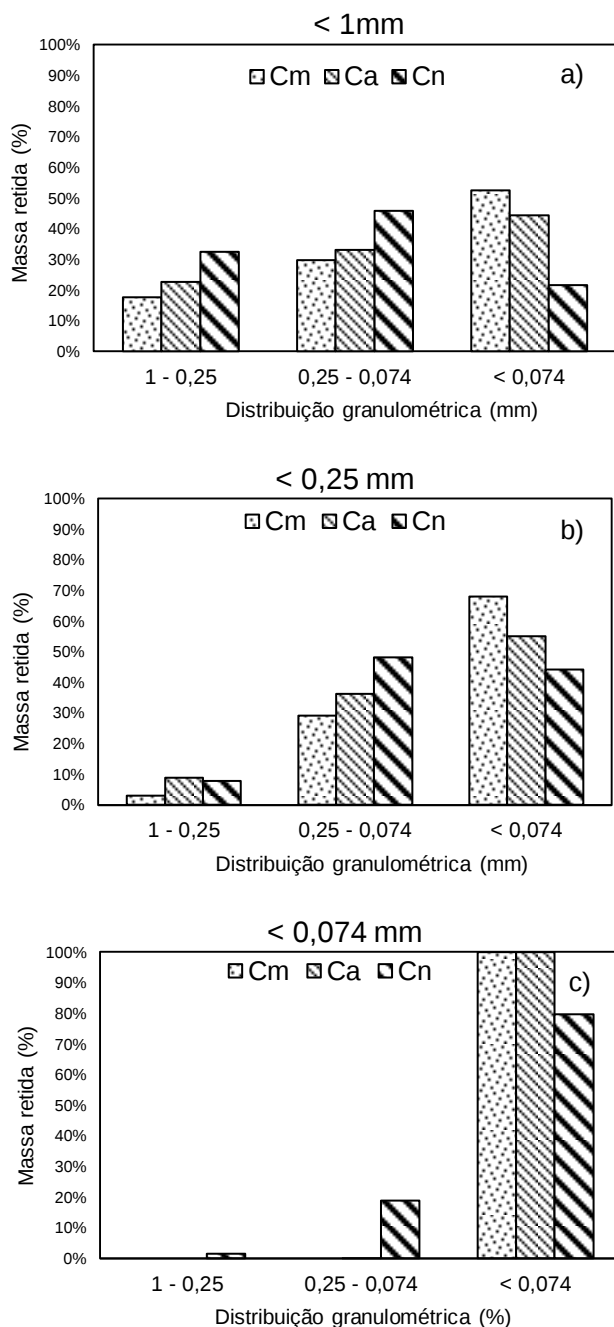
		Unid.	CN	Ca	Cm
Análise Imediata	MV	% bsic	38,0	36,4	21,8
			31,5	34	19,8
	Cinzas	% bs	17,0	6,5	9,0
			C Fixo		51,5
Enxofre (S)		% bsic	1,68	1,05	0,92
Análise Petrográfica	Rm	%	0,84	0,85	1,29
	Vitrinita		80,0	69,9	87,3
	Liptinita	Vol. % imm	4,0	12,4	0,0
	Semifusinita		5,1	9,7	6,5
	Inertinita		16,1	17,7	12,7

bsic = base isenta de cinzas; bs = base seca; Vol. = volume; imm = base isenta de matéria mineral; Rm = refletância média; MV = matéria volátil; C Fixo = carbono fixo

2.2 FAIXAS GRANULOMÉTRICAS

Para se avaliar os efeitos de tamanho de partícula sobre as propriedades termoplásticas, os três carvões de estudo foram cominuídos em três distintas faixas granulométricas. As faixas escolhidas foram < 1mm, < 0,25mm e < 0,074mm. A cominuição das amostras foi realizada manualmente para se evitar ao máximo a formação excessiva de finos. A Figura 1 a-c apresenta a distribuição granulométrica dentro das faixas escolhidas para estudo.

Figura 1. Distribuição granulométrica dentro das faixas escolhidas para estudo



2.3 ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

As análises termogravimétricas (TGA) dos carvões foram realizadas utilizando uma termobalança da marca NETZSCH, modelo STA 409. Para os ensaios, foram utilizados 50 mg de amostra em cadinho de alumina tipo copo. As amostras de carvão foram aquecida da temperatura ambiente até 550°C (fim do estágio termoplástico) com taxa de 3°C/min, mesma taxa dos testes termoplásticos. O ensaio foi realizado em atmosfera

inerte, sob vazão de 50 mL/min de N₂. A partir da curva de perda de massa foi calculada a taxa de desvolatilização do carvão (R), que é dada pela equação 1:

$$R = -\frac{1}{m_0} \times \frac{dm}{dt} \quad [\text{Eq. 1}]$$

onde m₀ é a massa de carvão isenta de cinzas e dm/dt a derivada da curva de perda de massa. A partir da curva de desvolatilização dos carvões analisou-se as temperaturas de início de desvolatilização, máxima desvolatilização (T_{Rmáx}), bem como a máxima taxa de desvolatilização (R_{máx}).

2.4 ENSAIOS DE DILATOMETRIA AUDIBERT-ARNU

Os ensaios de dilatometria foram realizados a partir de um corpo de prova com o formato cônico, o qual foi produzido com o carvão nas granulometrias especificadas no item 2.2. Inicialmente a amostra é colocada dentro de uma retorta metálica a qual é aquecida entre 300 e 550°C a uma taxa de 3°C/min. Sobre a amostra de carvão é colocado um pistão cujo deslocamento, devido a variações de altura da amostra, é registrado ao longo do aquecimento. O teste caracteriza o carvão durante o intervalo. Todos os testes foram realizados em duplicata e por utilizar granulometria diferente da norma buscou-se padronizar a densidade de carga de todos os corpos de prova fim de minimizar efeitos das mudanças no leito de partícula. Os parâmetros retirados do ensaio são a temperatura de amolecimento (T₁), temperatura de máxima contração (T₂), temperatura de ressolidificação (T₃), máxima contração (%C) e máxima dilatação (%D).

2.5 ENSAIOS DE PLASTOMETRIA GIESELER

Este teste busca avaliar a fluidez dos carvões, temperatura de amolecimento, ressolidificação e sua máxima fluidez. Essa caracterização é feita pela medida de resistência a rotação de uma haste móvel com torque constante imerso numa massa de carvão de 5 g submetido a aquecimento pré-definido. Os testes de plastometria foram realizados em duplicatas e as densidades de carga de cada amostra foram registradas para evitar diferenças devido as diferenças de granulometria. Os parâmetros retirados desse teste são a temperatura de amolecimento (T_A), temperatura de máxima fluidez (T_{MF}), temperatura de ressolidificação (T_R) e máxima fluidez (MF). Além disso, a diferença entre

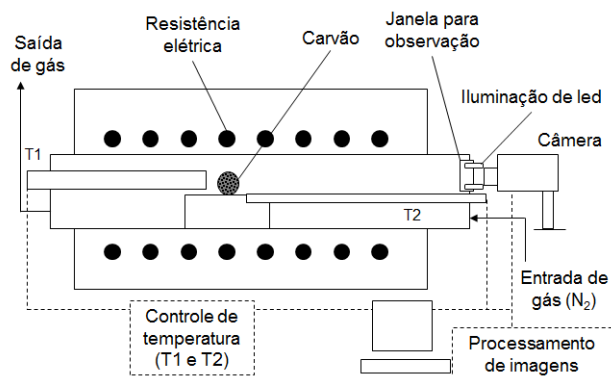
temperatura de ressolidificação e temperatura de amolecimento fornece o intervalo plástico.

2.6 PIRÓLISE DE PARTÍCULAS INDIVIDUAIS

A Figura 2 ilustra o aparato experimental utilizado para avaliar o fenômeno termoplástico durante a pirólise de partículas individuais dos três carvões de estudo. O teste foi realizado a partir do aquecimento das amostras em forno resistivo. O aquecimento foi feito a partir da temperatura ambiente até 500°C a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de 100 mL/min de N₂. Durante aquecimento as partículas foram continuamente filmadas por uma câmera digital. As imagens foram adquiridas aplicando-se aumento digital de 4x para melhor visualização dos fenômenos. A temperatura da partícula de carvão foi monitorada por dois termopares próximos a amostra.

Esses ensaios foram realizados para permitir uma avaliação qualitativa das diferenças termoplásticas dos carvões. Essa avaliação foi feita com partículas de 2 (±0,5) mm, uma vez que granulometrias mais finas dificultam a observação do fenômeno.

Figura 2. Aparato experimental para avaliação da pirólise de partículas individuais.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 encontram-se os gráficos obtidos para os ensaios de termogravimetria (a-c), dilatometria (d-f) e plastometria (g-i) dos três carvões de estudo nas faixas granulométricas < 1mm, < 0,25mm e < 0,074mm. Nesses gráficos é observada a taxa de perda de massa, contração/dilatação e fluidez das amostras em função da temperatura. Na Tabela 2 é possível observar os parâmetros de interesse obtidos a partir

da análise dos gráficos da Figura 3. O item 3.1 irá fazer um comparativo do fenômeno termoplástico entre os carvões somente para o tamanho de partícula de 0,25 mm (linha sólida na Figura 3 a-i). O item 3.2 apresenta a discussão relativa à influência do tamanho de partícula no fenômeno termoplástico desses carvões.

3.1 AVALIAÇÃO DO FENÔMENO TERMOPLÁSTICO DOS CARVÕES

3.1.1 Perfil de desvolatilização

Os testes termogravimétricos (Figura 3 a-c) revelam que em temperaturas próximas a 300°C, os carvões perdem massa em taxas muito baixas. A perda de massa até essa temperatura correspondeu a menos de 1% para os três carvões, a qual pode ser atribuída majoritariamente à umidade presente nas amostras. É difícil determinar precisamente em qual momento as reações pirolíticas se iniciam, uma vez que carvões podem perder gases adsorvidos a sua estrutura em temperaturas relativamente elevadas.

Entretanto, nota-se que a partir de 350 °C a taxa de perda de massa das amostras se intensificam e muito provavelmente as reações pirolíticas tem início. De forma arbitrária, estabeleceu-se a taxa de 0,001 min⁻¹ como início de desvolatilização, permitindo comparar a temperatura na qual cada um dos carvões atinge esse valor (T_i – Tabela 2). O carvão nacional (CN) atinge a taxa escolhida na temperatura de 335°C (Tabela 2), seguido pelo carvão americano de alto volátil (Ca) 375°C e por último o carvão americano de médio volátil (Cm), que só atinge a taxa escolhida na temperatura de 416°C. É interessante salientar a importante diferença observada entre essas temperaturas para os carvões CN e Ca (cerca de 40 °C), uma vez que esses carvões possuem rank similar (Tabela 1).

O progressivo aumento de temperatura eleva a taxa de desvolatilização das amostras, sendo possível observar um pico acentuado entre 400 e 500°C, indicando a máxima taxa de perda de massa (R_{máx}). Entre os três carvões de estudo, o carvão nacional apresentou a mais alta taxa de desvolatilização (0,0077 min⁻¹), a qual foi atingida em temperatura de 452°C.

Figura 3 – gráficos obtidos para ensaios de termogravimetria (a-c), dilatométrica (d-f) e plastometria (g-i) dos três carvões de estudo nas granulometrias de 1, 0,25 e 0,074 mm

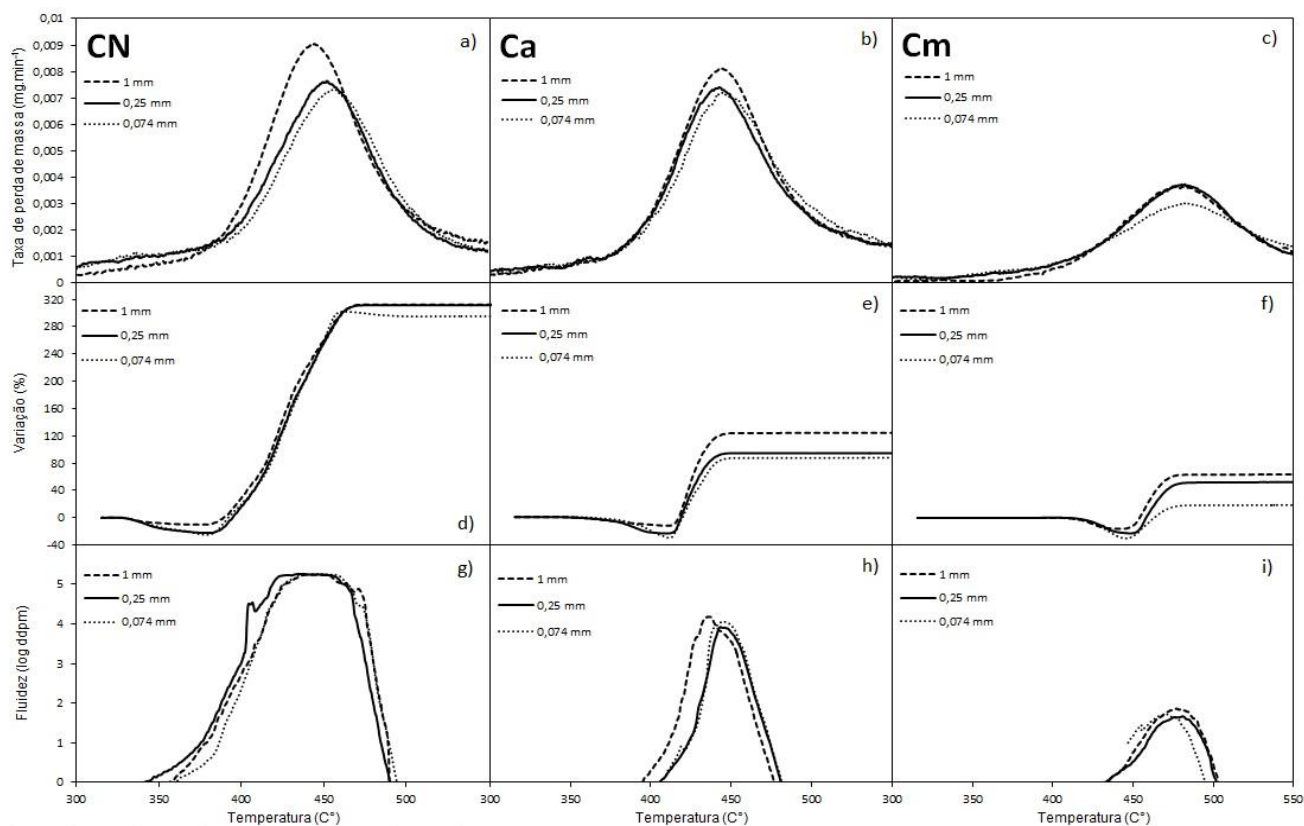


Tabela 2 - parâmetros de interesse obtidos a partir da análise dos gráficos

Carvões	Tamanho de partícula	Termogravimetria			Dilatometria					Plastometria			
		T _i	T _{Rmáx}	R _{máx}	T ₁	T ₂	T ₃	%C	%D	T _A	T _{MF}	T _R	MF
		C°		min ⁻¹		C°		%			C°		ddpm
CN	1	370	445	0,0091	331	372	472	-10	312	355	450	490	173923
	0,25	335	452	0,0077	327	377	470	-19	314	342	438	490	179944
	0,074	330	457	0,0073	331	377	460	-25	302	356	448	500	179917
Ca	1	374	444	0,0080	355	409	450	-13	123	392	435	486	33175
	0,25	374	442	0,0073	352	408	449	-24	94	405	443	481	17409
	0,074	374	445	0,0071	381	411	453	-27	91	405	445	489	24757
Cm	1	419	478	0,0036	413	441	483	-16	64	432	477	511	79
	0,25	416	482	0,0037	420	448	486	-23	52	432	481	502	60
	0,074	414	482	0,0030	415	447	488	-29	20	-	471	507	73

T_i = temperatura de início da desvolatilização; T_{Rmáx} = temperatura de máxima taxa de desvolatilização; R_{máx} = máxima taxa de desvolatilização; T₁ = temperatura de amolecimento; T₂ = temperatura de contração máxima; T₃ = temperatura de dilatação máxima; %C = contração máxima; %D = dilatação máxima; T_{MF} = temperatura de máxima fluidez; T_R = temperatura de solidificação; MF = máxima fluidez

O carvão Ca apresentou R_{máx} ligeiramente inferior a do carvão nacional (0,0073 min⁻¹), a qual foi obtida em temperatura de 442°C. Já o carvão Cm apresentou a menor taxa máxima de

desvolatilização (0,0037 min⁻¹), a qual foi obtida em temperatura de 482°C. A partir desses valores, é possível perceber a tendência de diminuição da R_{máx} com o aumento do rank dos carvões, conforme

descrito por Saxena (1990). Observa-se que após atingir valor máximo, os carvões sofrem uma rápida redução na taxa de desvolatilização e em temperaturas próximas a 500°C, as três amostras apresentam taxas similares.

3.1.2 Perfil de contração/dilatação

A Figura 3 d-f apresenta os gráficos obtidos no ensaio de dilatométrica, onde se observa a variação percentual da altura da amostra em função da temperatura para os três carvões estudados. Valores negativos no gráfico indicam a contração da amostra e valores positivos a sua dilatação. De modo geral, pode-se observar que os carvões apresentam inicialmente contração, a qual é atribuída ao amolecimento das partículas. Após certo período de contração, os carvões iniciam sua dilatação, a qual é atribuída à formação de uma fase “líquida” (metaplasto) e ao processo de desvolatilização, os quais combinados resultam na dilatação da amostra. O fim do processo de dilatação e a ressolidificação dos carvões podem ser identificados pelo patamar estável obtido em temperaturas elevadas.

Entre os três carvões, a amostra CN apresenta a menor temperatura de amolecimento (327°C – Tabela 2) no ensaio de dilatométrica (Figura 3 d). Interessante observar que o carvão de rank similar Ca, só inicia amolecimento em temperatura 352°C (Figura 3 e). O carvão Cm apresenta a maior temperatura de amolecimento entre as amostras (420 °C – Figura 1 f). O fenômeno de dilatação do carvão nacional (CN) se inicia em temperatura próxima a 375°C e continua até 470°C. A máxima dilatação da amostra CN foi de 314%, valor extremamente elevado e considerado atípico para carvões betuminosos (LOISSON *et al.*, 1989). O carvão americano Ca, inicia sua dilatação em temperatura de 408°C e apresenta seu valor máximo de dilatação (94%), em temperatura de 449°C. Já o carvão de médio volátil Cm apresenta a menor dilatação entre as amostras e em temperaturas mais elevadas que os demais carvões.

3.1.3 Perfil de plasticidade

A Figura 3 g-i apresenta as curvas obtidas no ensaio de plastometria dos carvões CN, Ca e Cm, respectivamente. De modo geral, observa-se que a fluidez dos carvões aumenta com o progressivo

aumento da temperatura até atingir um máximo. É nesse intervalo que ocorre a máxima formação da fase plástica dos carvões, responsável pelo comportamento de fluidez das amostras. A fluidez dos carvões diminui devido ao processo de ressolidificação da amostra. O intervalo de temperatura entre o amolecimento da amostra e sua ressolidificação é conhecido com intervalo plástico.

Observa-se que o carvão nacional inicia seu amolecimento em temperatura de 341°C (Tabela 2). Após o início de amolecimento, carvão nacional apresenta um rápido aumento de fluidez, atingindo valor acima da capacidade de detecção do equipamento utilizado (aproximadamente 180000 ddpm). Isso pode ser identificado pelo aparente patamar de fluidez observado entre as temperaturas de 410 e 460°C. Assim, não foi possível identificar a precisa temperatura de máxima fluidez para o carvão nacional. Logo, os valores de máxima fluidez (MF) e temperatura de máxima fluidez (T_{MF}), observados na Tabela 2, possuem certa imprecisão. O carvão nacional apresenta ressolidificação em temperatura de 490°C. É importante destacar que o comportamento de fluidez do carvão nacional é atípico para carvões betuminosos, tanto pelos altos valores de fluidez, bem como pelo largo intervalo plástico. Nota-se que o carvão Ca, apresenta temperatura de amolecimento em 405°C e atinge sua máxima fluidez (17409 ddpm) em 443°C. Comparativamente, o carvão de médio volátil Cm possui o seu intervalo plástico em temperaturas mais elevadas ($T_a = 432^\circ\text{C}$ $T_{res} = 501^\circ\text{C}$) e a menor fluidez entre as amostras (60 ddpm). O comportamento de fluidez de carvões betuminosos está fortemente associado ao seu grau de carbonificação, onde carvões de mais baixo rank apresentam mais alta fluidez (LOISSON *et al.*, 1989), fato que justifica a diferença observada entre os carvões importados.

3.1.4 Correlação entre os testes termoplásticos

A desvolatilização (Figura 3 a-c) dos carvões está nitidamente associada aos comportamentos de contração/dilatação (Figura 3 d-f) e fluidez (Figura 3 g-i) observados. As temperaturas de início de desvolatilização e amolecimento das amostras são relativamente similares (Tabela 2). Aparentemente, as reações pirolíticas se iniciam em temperaturas ligeiramente inferiores ao

amolecimento ser detectado, seja no teste de dilatometria ou plastometria. A temperatura na qual os carvões apresentam sua máxima taxa de desvolatilização ($T_{Rmáx}$) é bastante similar a temperatura de máxima fluidez (T_{MF}). No entanto, curiosamente os carvões atingem a máxima dilatação em temperaturas inferiores a $T_{Rmáx}$.

Para ilustrar o desenvolvimento termoplástico dos carvões de estudo, testes de pirólise com partículas individuais foram realizados. Esses testes permitem a visualização do fenômeno e auxiliam correlacionar as transformações descritas nos testes de caracterização. A Figura 4 mostra as transformações das partículas dos diferentes carvões durante o ensaio de pirólise. Da esquerda para direita são apresentadas as imagens das partículas para as temperaturas de relevância durante os ensaios de termogravimetria (T_i e $T_{Rmáx}$) dilatometria (T_3) e plastometria (T_A , T_{MF} , T_R), conforme Tabela 2. As imagens foram alinhadas de forma cronológica para se observar a ocorrência dos fenômenos com o progressivo aumento de temperatura.

Observa-se que para as três amostras não são perceptíveis transformações entre as temperaturas de início de desvolatilização (T_i) e amolecimento (T_A). No entanto, é notável o

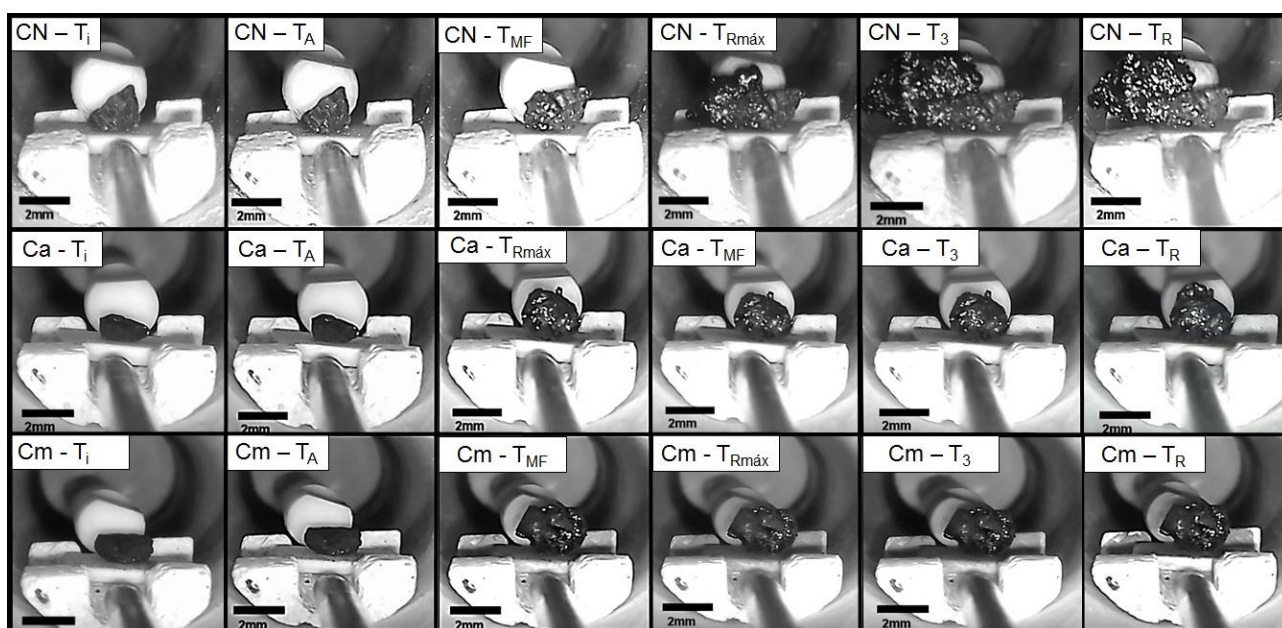
inchamento das partículas ao atingirem a temperatura de máxima fluidez. Para o carvão nacional observa-se que o inchamento ocorreu até a temperatura de máxima dilatação (T_3). Já para os carvões Ca e Cm não foram observadas alterações significativas após as amostras atingirem a temperatura de máxima fluidez.

Os ensaios de pirólise mostram claramente que o carvão nacional apresenta propriedades termoplásticas extremamente desenvolvidas. Nas condições do teste, o excesso de formação de fase plástica aliada a desvolatilização das partículas de CN resulta na formação de bolhas, fazendo com que a massa carbonosa tenha uma expansão muito superior a dos demais carvões.

3.2 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NO FENÔMENO TERMOPLÁSTICO

A avaliação do efeito do tamanho de partícula sobre as propriedades termoplásticas dos carvões foi realizada a partir de três distintas distribuições granulométricas (< 1 mm, $< 0,25$ mm e $< 0,074$ mm), conforme discutido no item 2. Na Figura 2 a-i a linha pontilhada representa as amostras com distribuição < 1 mm, a linha sólida representa as partículas $< 0,25$ mm (discutido no item 3.1) e a linha pontilhada as amostras com granulometria inferior a 0,0074mm.

Figura 4 – Avaliação in situ das transformações termoplásticas em carvões coqueificáveis.



3.2.1 Efeito sobre a taxa de desvolatilização dos carvões

A partir dos testes de termogravimetria (Figura 3 a–c), observa-se que a temperatura de início de desvolatilização (Tabela 2) diminui com a redução do tamanho de partícula para os carvões CN e Cm. Essa redução foi mais importante para o carvão CN ao se reduzir sua faixa granulométrica de < 1 para $< 0,25\text{mm}$. A máxima taxa de desvolatilização foi claramente afetada pelo tamanho de partícula dos carvões. Para os dois carvões com propriedades termoplásticas mais desenvolvidas (CN e Ca), observa-se um aumento da taxa de desvolatilização para partículas mais grosseiras. A temperatura onde a taxa de desvolatilização apresenta seu máximo valor foi pouco afetada pelo tamanho de partícula dos carvões, com uma leve redução de $T_{\text{Rmáx}}$ com o aumento do tamanho de partícula do carvão CN. Dentre os carvões estudados, Cm apresenta as menores variações do perfil de desvolatilização para diferentes tamanhos de partícula.

É sabido que o tamanho de partícula dos carvões durante desvolatilização afeta os mecanismos de transferência de massa e calor no interior das partículas e que esses mecanismos tem influência no tempo de desvolatilização. O esperado é que à medida que o tamanho de partícula aumente, a resposta térmica da partícula diminua. Isto significa que para um dado nível de desvolatilização partículas maiores levarão mais tempo (SAXENA, 1990). A tendência geral observada no estudo foi contrária a essa descrição. No entanto, Saxena (1990) destaca que os mecanismos de desvolatilização são afetados fortemente pelas transformações termoplásticas dos carvões, uma vez que após o amolecimento as partículas aglomeram e não se comportam como partículas individuais. É possível que em partículas mais grosseira a aglutinação do leito tenha sido menos pronunciada, permitindo uma desvolatilização mais rápida da massa carbonosa. No entanto, estudos futuros deverão ser realizados para esclarecer essa hipótese.

3.2.2 Efeito sobre a contração/dilatação dos carvões

O ensaio de dilatometria para os diferentes tamanhos de partícula (Figura 3 d-f) revelam que quanto menor o tamanho de partícula maior a

contração dos carvões. Já na dilatação o efeito do tamanho de partícula pode ser claramente observado para as amostras Ca e Cm, nas quais a redução granulométrica leva a redução da dilatação dos carvões. Para o carvão nacional observa-se que as variações granulométricas não resultam em diferenças apreciáveis na dilatação máxima das amostras. Não se observou correlações entre as temperaturas características do teste e a variação granulométrica dos carvões.

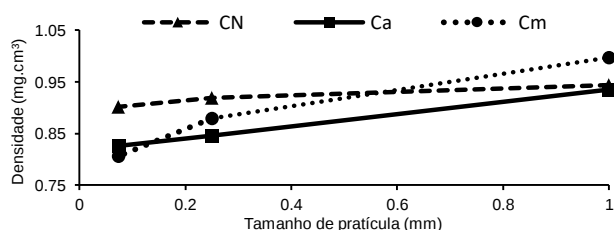
3.2.3 Efeito sobre plastometria dos carvões

Os testes de plastometria apresentados na Figura 3 g-i mostram que as variações de tamanho de partícula apresentam influência na fluidez dos carvões Ca e Cm. Os resultados indicam que a fluidez desses carvões é mais elevada para a faixa granulométrica mais grosseira. A máxima fluidez das amostras é reduzida nas amostras com tamanho $< 0,25\text{mm}$. No entanto, se observa um relativo aumento da máxima fluidez ao se diminuir o tamanho das partículas a $< 0,074\text{mm}$. Acreditasse que esses resultados podem ser explicados por dois fatores concorrentes. O primeiro é a redução intrínseca da formação de material plástico devido à redução do tamanho de partícula. Yip (2007) ressalta o fato de que partículas maiores dificultam a evolução dos gases, provavelmente aumentando a pressão interna e assim condensando parte dos gases metaestáveis, o que acarretaria em um aumento de material na fase plástica. O segundo se deve a variação da densidade de carga das amostras devido à variação granulométrica. A Figura 4 mostra a variação da densidade de carga das amostras carregadas no plastômetro em função do tamanho de partícula, onde se observa uma clara redução da densidade para partículas de menor tamanho. Assim, acreditasse que o aumento da fluidez para partículas de tamanho $< 0,074\text{mm}$ seja resultado da menor densidade do leito de partículas, fato que aumentando a facilidade de a haste girar e influenciando na medição do aparelho. Não se observou correlações entre as temperaturas características do teste e a variação granulométrica desses carvões.

Para o carvão nacional (CN) não houve influência do tamanho de partícula sobre os valores de máxima fluidez (MF). No entanto, é importante destacar que os valores de fluidez máxima para as três granulometrias testadas estão acima do limite

de detecção do instrumento utilizado. Portanto, é possível apenas afirmar que nas condições testadas essas granulometrias não apresentam diferenças.

Figura 4 – média das densidades medidas para cada amostra



3.3 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS PARA A UTILIZAÇÃO DE CARVÃO NACIONAL NA FABRICAÇÃO DE COQUE

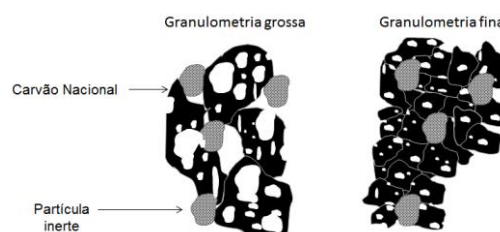
A partir dos testes de caracterização descritos acima, é possível avaliar as transformações que carvões coqueificáveis estão submetidos durante aquecimento. Conforme mencionado, o carvão nacional apresenta propriedades termoplásticas atípicas para carvões betuminosos. Isso fica evidente a partir dos testes de dilatometria e plastometria, nos quais se evidenciou sua alta dilatação e fluidez, bem como seu largo intervalo plástico. Chama a atenção, que carvões de rank similar e com perfil de desvolatilização semelhantes como CN e Ca possam apresentar tamanha diferença no seu comportamento termoplástico. Não é de conhecimento dos autores, que esse comportamento tenha sido até o presente momento explicado em detalhes.

Do ponto de vista da coqueificação, essas propriedades podem trazer benefícios, uma vez que carvões com elevadas propriedades termoplásticas podem auxiliar na aglutinação de partículas inertes durante a carbonização. De forma oposta, o excesso de plasticidade pode causar porosidade irregular e excessiva, levando a formação de um coque de baixa resistência.

Verificou-se no estudo que as propriedades termoplásticas do carvão nacional não são alteradas pelo tamanho de partícula do material. Assim, quando inserido em misturas, o carvão nacional pode ser adicionado em granulometrias finas, a fim de maximizar sua dispersão na mistura e consequentemente aumentar seu poder aglutinante. O ajuste granulométrico do carvão nacional pode

auxiliar também na formação de uma matriz microporosa mais adequada, evitando a formação de grandes poros de formato irregular, conforme ilustrado na Figura 5. A soma de ambos os fatores devem produzir coques de maior resistência.

Figura 5 – Formação da estrutura porosa em função do tamanho de partícula do carvão nacional.



4 CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou avaliar os fenômenos termoplásticos de carvões coqueificáveis e sua relação com o tamanho de partícula. Os ensaios termoplásticos mostram claramente que o carvão nacional apresenta propriedades plásticas extremamente desenvolvidas. Para esse carvão a variação granulométrica não afetou de forma relevante as propriedades termoplásticas nas condições testadas. Do ponto de vista da coqueificação, essas propriedades podem trazer benefícios, uma vez que granulometrias finas maximizam sua dispersão na mistura auxiliando na aglutinação de partículas inertes durante a carbonização. No entanto, para os carvões americanos de alto e médio volátil diferenças importantes foram observadas, que indicam uma redução das propriedades termoplásticas com a diminuição do tamanho de partícula.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem a Gerdau Usina Ouro Branco pelo fornecimento dos carvões importados e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro.

6 REFERÊNCIAS

KAYE, J. C. A.; HORTON, A. E. **Composition and preparation of blends for making metallurgical coke**. Commission of the European communities,

Coke oven techniques, information symposium. Luxembourg, 6 e 7, Maio, 1975.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke: Quality and Production**. 2nd ed. England: Butterworth, 1989.

LYALYUK, V. P.; UCHITEL, A. D.; LYAKHOVA, I. A.; KASSIM, D. A.; ZAITSEV, G. L. **Preparation of coking batch**. Coke and Chemistry, v. 54, n. 8, pp. 271-286, 2011.

SAKUROVS, R., **Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals**. Fuel, v. 79, p. 379-389, 2000.

SILVA G.L.R.; BRAGA E.M.H.; LIMA B.S.C.; ASSIS P.S. **Otimização de cominution process of coals**. 45º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, 2016.

SAXENA, S. C., **Devolatilization and combustion characteristics of coal particles**. Prog. Energy Combust. Sci. 1990, Vol. 16, pp. 55-94.

STANDISH, N.; YU, A. B.; ZOU, R. P. **Optimization of coal grind for maximum bulk density**. Powder Technology, Wollongong, v. 68, pp. 175-186, May 1991.

YIP, K.; WU, H.; ZHANG, D. K.; **Effects of inherent moisture in collie coal on its pyrolysis due to in-situ steam gasification**, Energy and Fuels, v. 21, pp. 2883-2891, 2007.