

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“Avaliação da Influência do Tempo de
Estocagem em Pilhas na Qualidade
de Carvões Metalúrgicos”**

Autor: Eduardo Marques de Oliveira

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Março/2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Eduardo Marques de Oliveira

“Avaliação da Influência do Tempo de Estocagem em
Pilhas na Qualidade de Carvões Metalúrgicos”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2008

À minha esposa, Marli e
aos meus filhos, Guilherme e Danielle.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

- À UFMG, especialmente ao Prof. Antônio Eduardo Clark Peres pela orientação no desenvolvimento deste trabalho;
- Aos Engenheiros Henriquison Magela Bottrel Reis e Wilton Pacheco de Araújo, pelo apoio técnico e sugestões apresentadas na elaboração deste trabalho;
- Aos Técnicos Gilson Corrêa e Guilherme Camilo pela dedicação e supervisão dos trabalhos de amostragens nas pilhas experimentais;
- Aos colegas dos Laboratórios de Coqueificação do Centro de Pesquisas da USIMINAS, em especial José Alves Pinheiro e José Oscar Gomes Coelho pelo excelente trabalho na preparação e realização de testes de caracterização de coque;
- Aos colegas do Laboratório da área de Redução, em especial, à técnica Telma Ataíde Santos Duque de Paiva Giudice, pelo excelente trabalho na realização dos testes de caracterização dos carvões;
- Aos colegas do Laboratório de Análises Químicas do Centro de Pesquisas da USIMINAS pelos trabalhos de caracterização das amostras de carvões;
- À USIMINAS, especialmente à Superintendência da Redução pela oportunidade e apoio à realização deste trabalho.

RESUMO

A qualidade dos carvões que irão compor a mistura para produção de coque de alto-forno é fundamental para a obtenção de um coque dentro dos parâmetros exigidos. Manter a qualidade do coque sem grandes variações possibilitará uma operação estável dos altos-fornos.

Os objetivos deste estudo foram avaliar as variações na qualidade dos carvões metalúrgicos utilizados na fabricação de coque para alto-forno durante o período de estocagem em pilhas e avaliar também a influência de fatores como procedência, volatilidade e fatores climáticos nas características dos carvões durante seu período de estocagem em pátios.

O programa experimental para o estudo envolveu a formação de pequenas pilhas de carvão de diferentes origens e características e sua amostragem periódica para determinação dos principais parâmetros de qualidade e sua variação durante o período de estocagem.

Os resultados das amostragens e as análises estatísticas realizadas mostraram que os carvões sofrem alterações em seus parâmetros de qualidade durante o período de estocagem nos pátios. Essas alterações diferem em intensidade de acordo com o tipo de carvão analisado. Com isso os consumidores finais do carvão metalúrgico devem ter um controle especial sobre o período de estocagem para evitar variações na qualidade do coque e suas conseqüências para todo o processo de fabricação do aço.

O desenvolvimento de métodos laboratoriais de controle de oxidação pode ser uma ferramenta importante no controle de qualidade de carvões metalúrgicos. Testes deverão ser realizados com o objetivo de verificar quais métodos oferecem resultados mais confiáveis e sejam de fácil implementação.

ABSTRACT

The quality of coal used in the mix for production of coke used in blast furnaces is important for obtainment of a coke within characteristics demanded. Maintain the coke quality without great variations will enable a stable operation of the blast furnace.

The objectives of this study were to evaluate the variations in metallurgical coals used for production of coke for blast furnace during stockpiling and to evaluate the influence of origin, volatile matter and climate factors on the characteristics of coals during stockpiling .

The experimental program for this study involved the formation of little coal piles from different origins and characteristics and their periodical sampling for determination of the main quality parameters and its variation during the time of stocking.

The results of the sampling and statistical analyses performed showed that changes occur in coal quality parameters during the period of storage in coalyards. These changes differ in intensity according to the type of coal analyzed. So the final consumers of the metallurgical coal must have a special control on the period of storage to avoid variations in the quality of coke and its consequences towards the entire process of manufacturing steel.

The development of laboratory methods for the control of oxidation can be an important tool in the quality control of the metallurgical coal. Tests should be performed in order to verify what methods provide more reliable results and are easy to implement.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE NOTAÇÕES	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. ORIGEM E BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL.....	3
3.1.1. Formação	3
3.1.2. Composição do carvão.....	3
3.1.3. Estrutura do carvão.....	6
3.1.4. Reservas Mundiais	8
3.1.5. Mineração	10
3.1.6. Beneficiamento de Carvão	13
3.1.7. Manuseio e Transporte até o Consumidor.....	14
3.2. CARVÃO MINERAL NA SIDERURGIA	16
3.3. CARVÕES PARA COQUEIFICAÇÃO.....	16
3.3.1. Características Aglutinante/Coqueificante	16
3.3.2. Caracterização Química.....	19
3.3.3. Caracterização Física	24
3.3.4. Caracterização Petrográfica	26
3.3.5. Caracterização de Propriedades Coqueificantes	30
3.4. PRODUÇÃO DE COQUE METALÚRGICO.....	34
3.4.1. Estocagem e Preparação de Misturas de Carvão para Coqueificação	34
3.4.2. Processo de Coqueificação.....	35
3.4.3. Testes de Coqueificação em Escala Piloto	39
3.5. COQUE: PROPRIEDADES E FUNÇÕES NO ALTO-FORNO	41
3.5.1. Definição de Qualidade do Coque de Alto-Forno	41
3.5.2. Papéis do Coque no Alto-Forno ⁽¹²⁾	41
3.5.3. Fatores que atuam sobre o Coque no Alto-Forno ⁽¹²⁾	42
3.5.4. Fatores Responsáveis pelo Papel Físico do Coque no Alto-Forno	44
3.5.5. Características do Coque em Altos-fornos com Injeção de Finos ⁽¹²⁾	44
3.6. PERDA DE PROPRIEDADES DO CARVÃO METALÚRGICO DURANTE ESTOCAGEM EM PÁTIOS.....	46
3.6.1. Oxidação de Carvões	47
3.6.2. Efeitos da Oxidação de Carvões.....	48
3.6.3. Fatores que Influenciam na Oxidação de Carvões	50
4. METODOLOGIA.....	55
4.1. DEFINIÇÃO DOS CARVÕES.....	55
4.2. FORMAÇÃO DAS PILHAS.....	55
4.3. AMOSTRAGENS	56
4.3.1. Amostra de Superfície	56
4.3.2. Amostra de Centro.....	57
4.3.3. Amostras para Caracterização do Coque	57
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES.....	57
4.5. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PONTO DE AMOSTRAGEM DO CARVÃO NA PILHA	58

4.6.	<i>INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM NAS PROPRIEDADES DOS CARVÕES</i>	58
4.7.	<i>DETERMINAÇÃO DO TEMPO MÁXIMO DE ESTOCAGEM</i>	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1.	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES</i>	60
5.1.1.	Resultados de Análise Química e Poder Calorífico dos Carvões.....	60
5.1.2.	Resultados de Análise Química da Cinza dos Carvões.....	63
5.1.3.	Resultados de Propriedades Aglutinantes dos Carvões.....	65
5.1.4.	Resultados das Análises Petrográficas.....	68
5.1.5.	Resultados de Qualidade Física dos Coques oriundos dos Carvões.....	71
5.2.	<i>AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PONTO DE AMOSTRAGEM DO CARVÃO NA PILHA</i>	72
5.3.	<i>INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM NAS PROPRIEDADES DOS CARVÕES</i>	78
5.4.	<i>DETERMINAÇÃO DO TEMPO MÁXIMO DE ESTOCAGEM</i>	81
6.	CONCLUSÕES.....	85
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
9.	ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 3.1 – Desenho esquemático da formação de carvão ⁽²⁾	3
FIGURA 3.2 – Representação esquemática do processo de coalificação ⁽⁴⁾	4
FIGURA 3.3 – Grupos funcionais contendo oxigênio em carvão ⁽⁵⁾	6
FIGURA 3.4 – Modelo de Wisser para um carvão Betuminoso ⁽⁶⁾	8
FIGURA 3.5 – Distribuição percentual das reservas mundiais recuperáveis de carvão ⁽⁷⁾	9
FIGURA 3.6 – Esquema, operações e equipamentos da mineração a céu aberto ⁽⁸⁾⁽⁹⁾	11
FIGURA 3.7 – Mineração de carvão em subsolo ⁽⁸⁾⁽⁹⁾	12
FIGURA 3.8 – Equipamentos e operações de mineração convencional de carvão ⁽⁸⁾⁽⁹⁾	13
FIGURA 3.9 – Equipamentos e operações da mineração contínua de carvão ⁽⁸⁾⁽⁹⁾	13
FIGURA 3.10 – Circuito típico de lavagem de carvão metalúrgico ⁽²⁾	14
FIGURA 3.11 – Transporte Marítimo para o Brasil ⁽¹⁰⁾	15
FIGURA 3.12 – Parâmetros aplicados a carvão para fabricação de coque de alto-forno ⁽¹⁰⁾	18
FIGURA 3.13 – Máquina de britabilidade Hardgrove ⁽¹¹⁾	26
FIGURA 3.14 – Esquema básico de microscópio petrográfico de carvão ⁽²⁾	26
FIGURA 3.15 – Refletograma típico de carvão individual ($\sigma < 0,10\%$) ⁽²⁾	29
FIGURA 3.16 – Teste de determinação de <i>Free Swelling Index</i> de carvão ⁽²⁾	31
FIGURA 3.17 – Plastômetro Gieseler e curva de fluidez de carvão ⁽²⁾	32
FIGURA 3.18 – Dilatômetro Audibert-Arnu e curva característica de carvão ⁽²⁾	33
FIGURA 3.19 – Teste de aglutinação de inertes de carvão, procedimento NSC ⁽²⁾	34
FIGURA 3.20 – Fluxograma de setor de preparação de carvão (caso USIMINAS).	35
FIGURA 3.21 – Vistas de topo e lateral das operações das máquinas móveis no processo de produção de coque em baterias de fornos horizontais ⁽⁹⁾	37
FIGURA 3.22 – Comportamento da carga no processo de coqueificação ⁽²⁾	38
FIGURA 3.23 – Ensaio de resistência de coque após reação com CO ₂ ⁽¹⁾	40
FIGURA 3.24 – Processos que controlam a redução do tamanho do coque ⁽¹³⁾	43
FIGURA 3.25 – Efeitos da injeção de carvão na qualidade do coque e operação do forno ⁽²⁾	46
FIGURA 3.26 – Reação de oxidação de carvão estocado em pilha ⁽⁴⁾	49

FIGURA 3.27 – Sessão de uma partícula oxidada de carvão mostrando a penetração progressiva do oxigênio na superfície e nas fissuras ⁽⁶⁾	51
FIGURA 3.28 – Segregação de partículas em função do seu tamanho em pilha ⁽²⁵⁾	52
FIGURA 4.1 – Processo de Formação das Pilhas Experimentais.....	56
FIGURA 4.2 - Coleta de incrementos da amostra de carvão na superfície da pilha.....	56
FIGURA 4.3 - Coleta de incrementos da amostra de carvão no centro da pilha.....	57
FIGURA 5.1 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão AVUSA coletadas no centro e superfície da pilha.	81
FIGURA 5.2 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão MAAUS coletadas no centro e superfície da pilha.	82
FIGURA 5.3 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão MBAUS coletadas no centro e superfície da pilha.	82
FIGURA 5.4 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão MBCHI coletadas no centro e superfície da pilha.	83
FIGURA 5.5 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão BVUSA coletadas no centro e superfície da pilha.	83

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 – Valores aproximados de algumas propriedades de carvão de <i>rank</i> diferente ⁽⁵⁾	5
Tabela 3.2- Produção de Carvão dos Principais Países Produtores Mundiais (Mt) ⁽⁷⁾	9
Tabela 3.3 – Principais Consumidores Mundiais de Carvão (Mt) ⁽⁷⁾	10
Tabela 3.4 - Distribuição dos Elementos Químicos do Carvão Durante a Coqueificação ⁽²⁾	19
Tabela 3.5 - Composição Química da Cinza de Carvões Metalúrgicos (%) ⁽²⁾	22
Tabela 3.6- Registro de Resultados de Análise de Refletância	29
Tabela 3.7 - Testes de Tamboreamento de Coque de Alto-Forno ⁽²⁾	39
Tabela 3.8 - Efeitos Adversos da Presença de Carvão Oxidado em Misturas. ⁽²⁾	50
Tabela 4.1 – Carvões a serem amostrados	55
Tabela 5.1 - Resultados de Análise Química do Carvão AVUSA.....	60
Tabela 5.2 - Resultados de Análise Química do Carvão MAAUS	61
Tabela 5.3 - Resultados de Análise Química do Carvão MBAUS	61
Tabela 5.4 - Resultados de Análise Química do Carvão MBCHI	62
Tabela 5.5 - Resultados de Análise Química do Carvão BVUSA.....	62
Tabela 5.6 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão AVUSA	63
Tabela 5.7 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão MAAUS.....	63
Tabela 5.8 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão MBAUS	64
Tabela 5.9 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão MBCHI.....	64
Tabela 5.10 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão BVUSA.....	65
Tabela 5.11 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão AVUSA.....	65
Tabela 5.12 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão MAAUS.....	66
Tabela 5.13 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão MBAUS	66
Tabela 5.14 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão MBCHI	67
Tabela 5.15 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão BVUSA.....	67
Tabela 5.16 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão AVUSA	68
Tabela 5.17 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão MAAUS.....	69
Tabela 5.18 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão MBAUS.....	69

Tabela 5.19 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão MBCHI.....	70
Tabela 5.20 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão BVUSA	70
Tabela 5.21 – Qualidade Física dos Coques gerados dos Carvões	71
Tabela 5.22 – Resultados da Análise Estatística – Carvão AVUSA	73
Tabela 5.23 – Resultados da Análise Estatística – Carvão MAAUS.....	74
Tabela 5.24 – Resultados da Análise Estatística – Carvão MBAUS	75
Tabela 5.25 – Resultados da Análise Estatística – Carvão MBCHI.....	76
Tabela 5.26 – Resultados da Análise Estatística – Carvão BVUSA.....	77
Tabela 5.27– Resumo das Conclusões das Análises Estatísticas Centro X Superfície.....	78
Tabela 5.28 – Coeficiente de Correlação - Análise Química e Poder Calorífico	79
Tabela 5.29 - Coeficiente de Correlação - Propriedades Aglutinantes	79
Tabela 5.30 - Coeficiente de Correlação - Análise Petrográfica	79
Tabela 5.31 - Coeficiente de Correlação - Qualidade Física dos Coques Oriundos dos Carvões.....	80
Tabela 5.32 - Tempo máximo de Estocagem.....	84

LISTA DE NOTAÇÕES

PCI = Pulverized Coal Injection

HGI = Hardgrove Grindability Index

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

JIS = Japanese Industrial Standarts

FSI = Free Swelling Index

CRI = Coke Reactivity Index

CSR = Coke Strength after Reaction

DI = Drum Index

ASTM = American Society for Testing and Materials

COG = Coke Oven Gas

1. INTRODUÇÃO

A estabilidade dos parâmetros de qualidade do coque metalúrgico é de fundamental importância para a perfeita operação dos altos-fornos. Esta estabilidade está ligada, entre outros fatores, à utilização de carvões com características bem definidas que, no processo de formação das misturas para produção de coque nas coquearias, produzirão um coque dentro das faixas especificadas para sua utilização.

A perda gradativa de propriedades metalúrgicas dos carvões em estoque constitui uma preocupação constante para produção de coque para altos-fornos. O carvão metalúrgico passa por diversas etapas produtivas até a sua efetiva utilização nas coquearias, partindo da mineração, passando pelo beneficiamento, transporte (marítimo e terrestre), empilhamento nos pátios e finalmente o ensilamento para carregamento nas baterias de fornos horizontais.

Visando avaliar a perda de propriedades coqueificantes dos carvões de diversas origens recebidos na USIMINAS, foram formadas pequenas pilhas, com características diferentes, que permaneceram estocadas durante um determinado período no qual foram realizadas amostragens periódicas para determinação de variações nas características físicas, químicas e metalúrgicas de cada um dos carvões.

2. OBJETIVOS

- Avaliar as variações na qualidade dos carvões metalúrgicos utilizados na fabricação de coque para alto-forno durante o período de estocagem em pilhas;
- Avaliar a influência de fatores como procedência, volatilidade, fatores climáticos nas características dos carvões durante seu período de estocagem em pátios;
- Levantar dados para possibilitar uma previsão de alterações nos parâmetros de qualidade dos carvões em função do tempo de estocagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ORIGEM E BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL

3.1.1. Formação

O carvão é uma rocha sedimentar combustível que pode ser encontrada em diferentes estados de conservação. Foi formado a partir de vegetais superiores, que tendo sido soterrados e compactados originalmente em bacias pouco profundas, sofreram transformações físico-químicas devido à ação de microorganismo e agentes geológicos⁽¹⁾. Em outras palavras, o carvão é uma mistura de produtos da degradação e transformação da matéria vegetal em matéria mineral, o que lhe proporciona uma constituição heterogênea e grande variação em suas propriedades. A figura 3.1 ilustra esse processo.

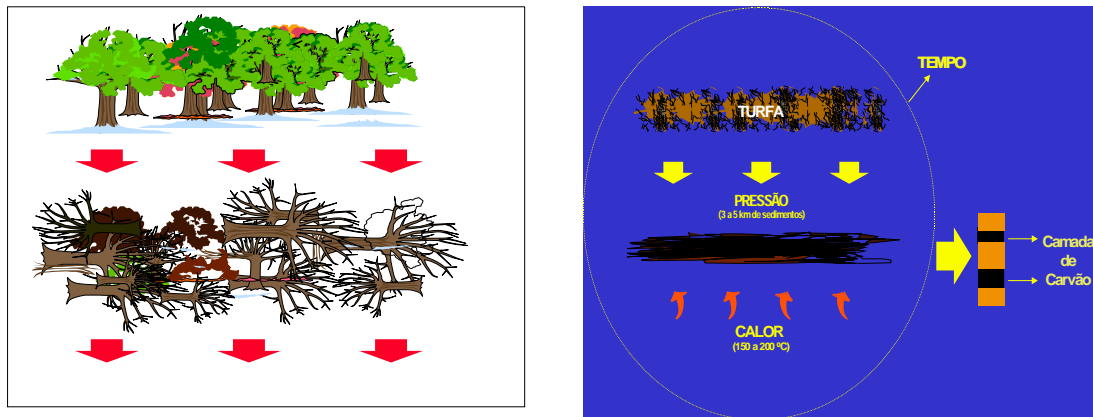


FIGURA 3.1 – Desenho esquemático da formação de carvão ⁽²⁾.

3.1.2. Composição do carvão

Os processos que convertem a matéria orgânica em combustíveis, através de distintos e consecutivos estágios, são chamados de carbonificação. O primeiro processo de transformação físico-químico do material húmico em turfa é chamado de carbonificação bioquímica. O estágio seguinte é a carbonificação geoquímica onde as modificações físico-químicas da turfa acontecem coordenadas pelos processos geológicos, tais como temperatura (gradiente geotérmico), tempo de soterramento e pressão regional⁽³⁾. Normalmente, substâncias inorgânicas, depositadas em algum estágio da carbonificação,

também estão associadas à matéria orgânica do carvão, entretanto, não participam das transformações citadas.

À medida em que a turfa vai sendo soterrada, sua constituição físico-química vai mudando. O teor de carbono vai progressivamente aumentando, enquanto os voláteis (H_2O , CO , H_2 , CH_4) vão diminuindo. Dessa maneira, a matéria orgânica vai passando pelos distintos estágios de carbonificação ou *rank*. A série evolutiva da matéria orgânica pode ser dividida nas seguintes partes: floresta, turfa, linhito, hulha (carvão sub-betuminoso e carvão betuminoso) e o antracito. A figura 3.2 apresenta um desenho esquemático do processo de carbonificação. A turfa e o linhito são considerados sedimentos, enquanto a hulha e o antracito são considerados rochas. Porém, somente a hulha é chamada de carvão. Quanto mais próximo do antracito estiver o carvão maior será o seu *rank*. O aumento do grau do *rank* origina um enriquecimento relativo do teor de carbono e elevação do poder calorífico e uma diminuição de hidrogênio, oxigênio, matéria volátil e umidade higroscópica.

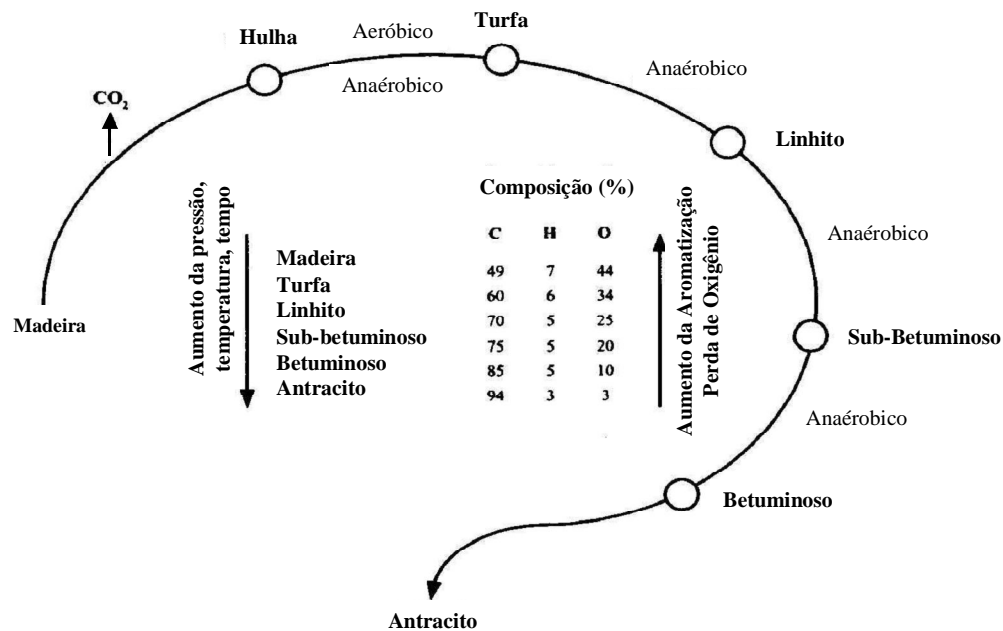


FIGURA 3.2 – Representação esquemática do processo de coalificação⁽⁴⁾.

A tabela 3.1 mostra a variação de composição e propriedade do carvão com o *rank*. Observa-se que o teor de oxigênio reativo diminui com o aumento do *rank*. Esse oxigênio ocorre no carvão sob a forma dos seguintes grupos funcionais: carboxílico ($-COOH$), hidroxila (principalmente fenólico – $ArOH$), carboxila ($-C=O$) e metoxila ($-OCH_3$)⁽⁵⁾. A

figura 3.3 apresenta a proporção em que eles se encontram no carvão e a sua variação com o grau de carbonificação. Nota-se que no antracito e no betuminoso o conteúdo desses grupos funcionais é praticamente nulo.

A matéria orgânica do carvão é composta basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio, com pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre. O enxofre pode ocorrer tanto na matéria orgânica como na inorgânica. Ele se apresenta no carvão na forma elementar, associado em grupos orgânicos, e como sulfetos (pirita) e sulfatos⁽⁵⁾.

A matéria inorgânica apresenta-se variável em espécie, distribuição e abundância. Ela pode ocorrer intimamente associada ou completamente liberada da matéria orgânica, dependendo do processo de sedimentação sofrido e das condições geológicas existentes quando da formação do carvão.

Tabela 3.1 – Valores aproximados de algumas propriedades de carvão de *rank* diferente⁽⁵⁾

Propriedade	Linhito	Sub-betuminoso	Betuminoso Alto Volátil			Betuminoso		Antracito
			C	B	A	Médio Volátil	Baixo Volátil	
% C (isento de cinza)	65-72	72-76	76-78	78-80	80-87	89	90	93
% H	4,5	5	5,5	5,5	5,5	4,5	3,5	2,5
% O	30	18	13	10	10-4	3-4	3	2
% O como COOH	13-10	5-2	0	0	0	0	0	0
% O como OH	15-10	12-10	9		7-3	1-2	0-1	0
Átomos de C aromáticos % C total	50	65			75	80-85	85-90	90-95
Nº médio de anéis bezeno/ camada	1-2			2-3			5	> 25
Matéria Volátil	40-50	35-50	35-45		31-40	31-20	20-10	< 10
Refletância da vitrinita %	0,2-0,3	0,3-0,4	0,5	0,6	0,6-1,0	1,4	1,8	4
Poder Calorífico (kcal/kg)	3885	5550	6660	7493	8048	8325	8769	8436

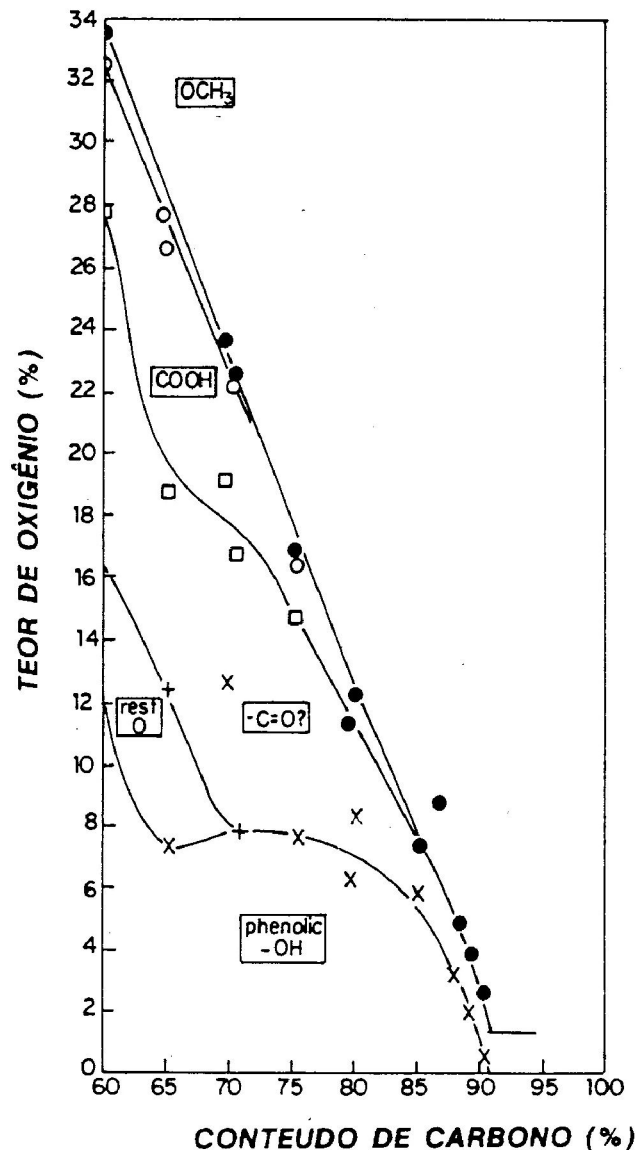


FIGURA 3.3 – Grupos funcionais conteúdo oxigênio em carvão ⁽⁵⁾.

3.1.3. Estrutura do carvão

Diversos modelos da estrutura química dos carvões foram estudados, porém um dos mais aceitos para ilustrar os principais grupamentos encontrados em um carvão betuminoso é o de Wiser⁽⁶⁾. A figura 3.4 mostra o modelo proposto por Wiser. Segundo ele, os carvões consistem em blocos aromáticos e hidroaromáticos, com o tamanho dos blocos variando diretamente com o *rank* dos carvões. Observa-se, também, a presença de heteroátomos (de O, S, N, e H) sob a forma de grupos funcionais localizados essencialmente na periferia dos grupamentos aromáticos e/ou hidroaromáticos. Esses blocos estão ligados entre si por ligações alifáticas transversais (*cross links*), essencialmente de oxigênio (sob a forma de éteres), além de nitrogênio e enxofre e grupos metileno.

Resultados de ensaios de raios-X mostraram que os carvões de baixo *rank* contêm de 1 a 3 anéis condensados e aromaticidade (fração dos átomos de carbono formando anéis aromáticos) de cerca de 0,6 (60%). Paralelamente, os carvões betuminosos contêm de 70% a 80% de carbono aromático, comparados aos 90-95% dos antracitos. Completando-se essa idéia, pode-se dizer que um carvão coqueificável típico de 80-90% de carbono é formado ainda de 10 a 15% de carbono hidroaromático e 4,4% de carbono alifático.

Vale ressaltar que quanto a estrutura física os carvões são sólidos porosos, apresentando grande parte de sua porosidade no intervalo de 4 a 5Å. Assim, pode-se dizer que as reações químicas dos carvões presentes no processo de coqueificação são reações onde participa um sólido poroso.

O modelo de Wisser foi baseado em um grande número de testes químicos e físicos em carvões e representa os grupos que possivelmente são encontrados em vitrinitas de carvões betuminosos. Durante a decomposição térmica (que começa a ser notada na faixa de 350°C a 400°C), as ligações transversais mais fracas são rompidas, liberando os blocos principais, que irão formar as moléculas independentes representadas pelos alcatrões. Simultaneamente à evolução de moléculas de alcatrão, tem-se um craqueamento competitivo dos fragmentos, dos grupos funcionais e dos anéis para formar as moléculas dos gases leves.

Em resumo, de uma maneira simples, pode-se dizer que, sem considerar as reações secundárias, que o carbono aromático vai para o coque, o carbono hidroaromático vai para o alcatrão e o alifático para o gás.

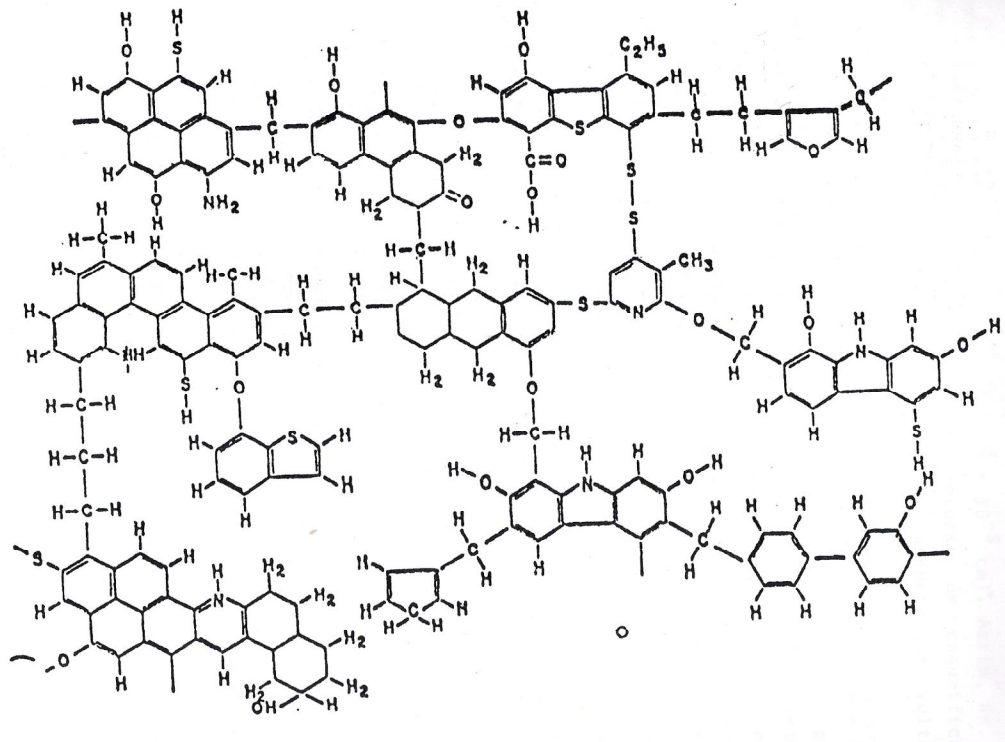


FIGURA 3.4 – Modelo de Wisser para um carvão Betuminoso⁽⁶⁾.

3.1.4. Reservas Mundiais

A presença de carvão mineral na crosta terrestre é relativamente freqüente e, embora não haja um equilíbrio geográfico na distribuição de reservas no mundo, ele é encontrado em todos os continentes (figura 3.5). É produzido e consumido em diferentes países (tabelas 3.2 e 3.3 respectivamente). As estatísticas de 2006 indicam reservas mundiais da ordem de 900 bilhões de toneladas, o que projeta uma vida útil de 155 anos para o carvão. As reservas de carvão correspondem a cerca de 5% de carvões para a fabricação de coque de alto-forno, 10% de carvões de baixo poder aglutinante (que podem ser usados para coque de alto-forno) e os 85% restantes de carvões não-coqueificáveis.

A Austrália, os Estados Unidos e o Canadá são os principais países exportadores de carvões adequados à fabricação de coque de alto-forno.

Reservas Mundiais em 2006

Milhões de Toneladas (Antracito e carvão betuminoso entre parênteses)

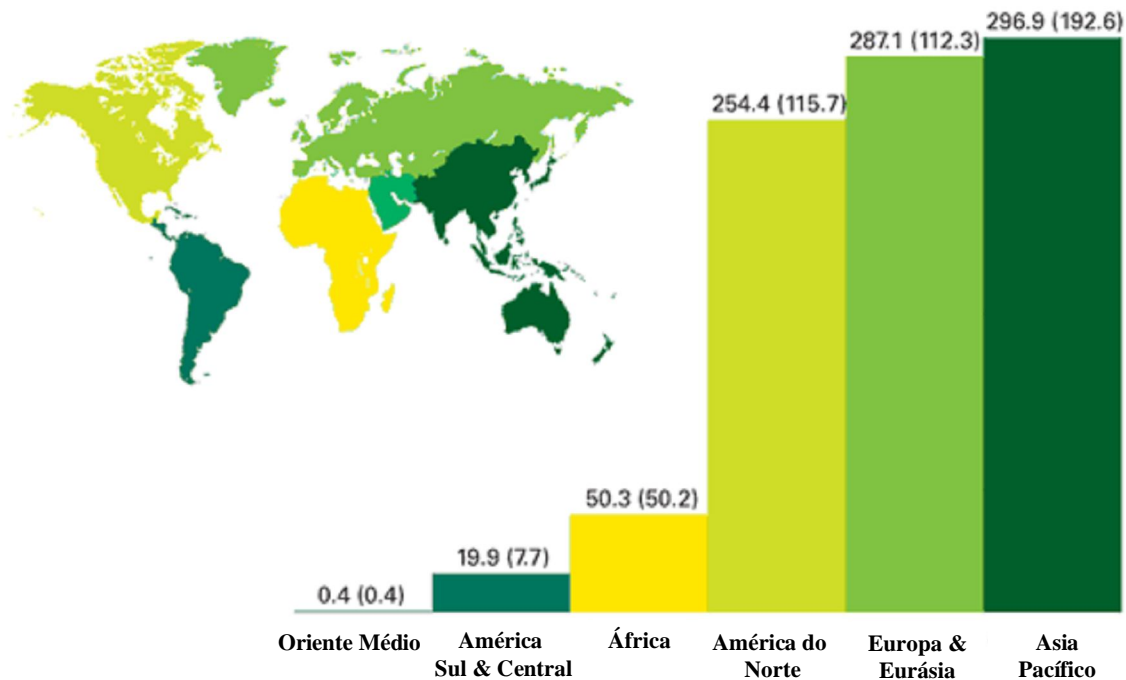


FIGURA 3.5 – Distribuição percentual das reservas mundiais recuperáveis de carvão ⁽⁷⁾

Tabela 3.2- Produção de Carvão dos Principais Países Produtores Mundiais (Mt) ⁽⁷⁾

Pais / Ano	2004	2005	2006
China	1012,1	1119,8	1212,3
EUA	572,4	580,2	595,1
Austrália	198,8	206,5	203,1
Índia	191	200,7	209,7
África do Sul	137,1	137,7	144,8
Rússia	131,7	139,5	144,5
Polônia	70,5	68,7	67
Alemanha	54,7	53,2	50,3
Colômbia	34,9	39,4	42,7
Canadá	34,5	34	32,3
Brasil	2	2,4	2,4
Outros	316,1	334,6	332
Total	2765,8	2916,7	3079,7

Tabela 3.3 – Principais Consumidores Mundiais de Carvão (Mt) ⁽⁷⁾

Pais / Ano	2004	2005	2006
China	978,2	1095,9	1191,3
USA	566,1	574,2	567,3
Índia	206,4	222	237,7
Japão	120,8	121,3	119,1
Rússia	106,8	111,6	112,5
Brasil	12,8	12,7	13,1

3.1.5. Mineração

Mineração de carvão é definida como o ato, processo ou trabalho de extração de carvão do ambiente natural, o seu processamento e transporte ao local de uso. Todas as atividades precisam ser efetuadas com segurança e de maneira econômica. Até por volta de 1940, o carvão era minerado manualmente, com instrumentos rudimentares (picaretas, pás etc.). Comparado a outros minérios, o preço unitário de carvão é relativamente baixo. Assim, os custos de extração, processamento e transporte são fatores críticos para a viabilidade econômica de qualquer empreendimento de mineração de carvão. Atualmente, o carvão é minerado com alta eficiência e elevados níveis de segurança com a utilização de métodos e máquinas modernas.

Métodos de Mineração ⁽⁸⁾⁽⁹⁾

São dois os métodos de mineração de carvão: de superfície ou a céu aberto e de subsolo (*underground*). A definição do método de mineração é feita avaliando-se fatores como profundidade e espessura da camada de carvão, quantidade e tipo de sedimentos sobrepostos, quantidade de água encontrada, presença e quantidade de gás na camada além de condições geológicas (estabilidade de teto, existência de inclusões ígneas, mergulho da camada, existência de falhas e dobramentos etc.).

O primeiro estágio para a implantação de uma unidade mineira é o estabelecimento de um programa de exploração: equipes de perfuração, utilizando, simultaneamente, diversas máquinas perfuratrizes, perfuram furos de sondagem segundo um padrão preestabelecido (fornece um controle estreitamente espaçado das características da

camada de carvão) e tomam testemunhos. Esses testemunhos são amostras de 50mm de diâmetro para definição de reservas/caracterização do carvão ou de 200mm de diâmetro, em quantidades suficientes para testes diversos, inclusive os de lavabilidade que originam informações sobre a qualidade do carvão e, em combinação com informações das características geológicas da camada, possibilitam um perfeito projeto da mina, da planta de preparação e do posterior uso do carvão.

Mineração a céu aberto – A mineração a céu aberto envolve a escavação do nível do solo à camada de carvão, ao longo de toda a área a ser trabalhada. Ela pode ser definida como o processo de remoção das camadas do solo e de rochas que cobrem a camada de carvão (figura 3.6), quando ela está próxima da superfície do solo. Após a exposição do carvão, ele é desmontado, carregado em caminhões e transportado para a planta de preparação ou alimentado em vagões para entrega direta aos consumidores.

Geralmente, a mineração a céu aberto é o meio mais rápido e eficiente para a mineração de carvão localizado próximo da superfície da terra. Ela, caso possa ser adotada, apresenta vantagens sobre a mineração de subsolo, tais como maior recuperação das reservas, maior segurança para os operários e maior nível de produtividade. Apresenta como desvantagens limitação da profundidade da camada a ser trabalhada e o sempre desfavorável impacto sobre o meio ambiente vizinho.

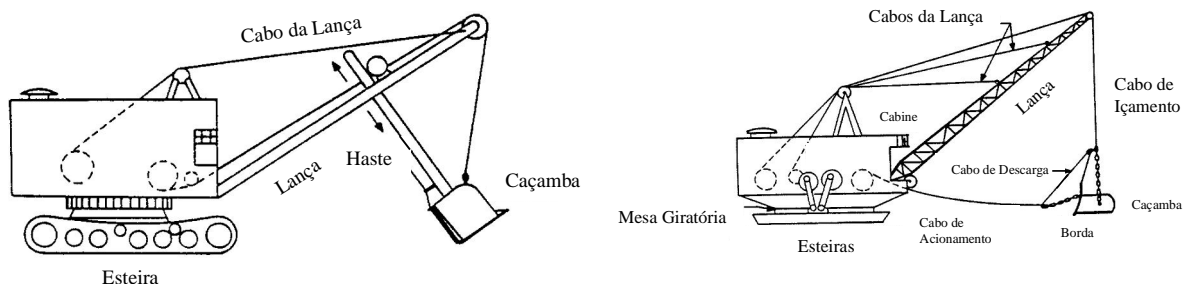


FIGURA 3.6 – Esquema, operações e equipamentos da mineração a céu aberto⁽⁸⁾(⁹).

Mineração de Subsolo - A mineração de subsolo é usada quando a camada de carvão está numa profundidade tal que torna a mineração a céu aberto inviável. A maior parte das reservas estão localizadas em profundidades tais que só podem ser trabalhadas por métodos de subsolo. Geralmente, as minas de subsolo exigem técnicas mais complexas para o desenvolvimento do trabalho de acesso às camadas de carvão antes de começar a produção, para a produção em si e quanto a aspectos relativos à segurança.

As minas atingem camadas que estão muito profundas no interior da terra. Um poço é escavado verticalmente até a camada de carvão. Em seguida operários desenvolvem entradas horizontais através da camada de carvão de tal modo que ela é minerada através de túneis a partir do poço (figura 3.7). Elevadores, similares aos usados em edifícios, são usados para que os mineradores e equipamentos possam ser levados entre a entrada da mina e a frente de trabalho. Elevadores especiais ou guindastes de minas transportam o carvão para o exterior. Os poços verticais podem atingir 1300 m.

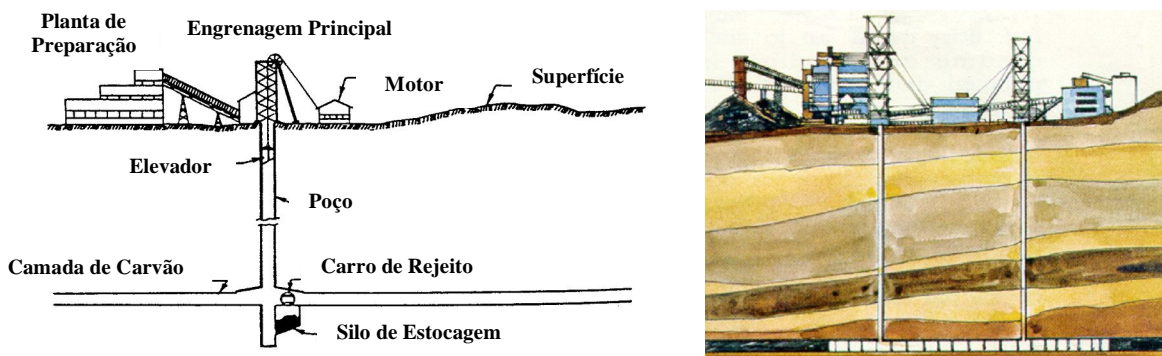


FIGURA 3.7 – Mineração de carvão em subsolo ⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

A mineração em subsolo apresenta dois métodos básicos de extração do carvão.

Mineração Convencional - Na mineração convencional (figura 3.8) o carvão é extraído numa seqüência de operações em que, inicialmente, uma máquina faz cortes profundos na camada de carvão para permitir que o carvão se desloque mais facilmente quando do desmorte. Os mineiros fazem furos na face de carvão para colocação de explosivos. A explosão propicia o desmorte do carvão e veículos de carregamento o levam para vagonetas ou correias transportadoras.



FIGURA 3.8 – Equipamentos e operações de mineração convencional de carvão⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

Mineração Contínua - Uma máquina única, o minerador contínuo (figura 3.9), é usada para quebrar o carvão e carregá-lo em um *shuttle car*, eliminando as operações separadas da mineração convencional. O minerador contínuo opera na face da camada de carvão, retirando até 20t/min carvão. Os suportes do teto e ventilação são avançados à medida em que a mineração avança.



FIGURA 3.9 – Equipamentos e operações da mineração contínua de carvão⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

3.1.6. Beneficiamento de Carvão

O minério *run-of-mine* consiste de minerais valiosos e de ganga. O processamento mineral é feito logo após a mineração e transforma o *run-of-mine* em um ou mais produtos de maior valor e com alguma utilidade (produtos comerciais de qualidade e quantidade efetivamente controladas). Os métodos de processamento de carvão *run-of-mine* usam a densidade para a remoção das impurezas.

O carvão após ser minerado é beneficiado em plantas de preparação, passando por diversas etapas: britagem, lavagem, classificação e secagem. Os chamados lavadores de carvão utilizam tecnologias modernas que atuam no sentido de melhoria da qualidade do carvão por abaixamento, principalmente, dos teores de cinza e enxofre. Os equipamentos

de lavagem do carvão incluem jiges, mesas concentradoras, ciclones de meio denso, classificadores, peneiras, células de flotação etc., que permitem que o carvão bruto, com seus vários tamanhos de grão e impurezas, seja transformado em um produto de qualidade comercial através de inúmeros processos de maior ou menor complexidade. A figura 3.10 mostra as etapas do processo de lavagem que o carvão sofre em função da granulometria do material a ser tratado.

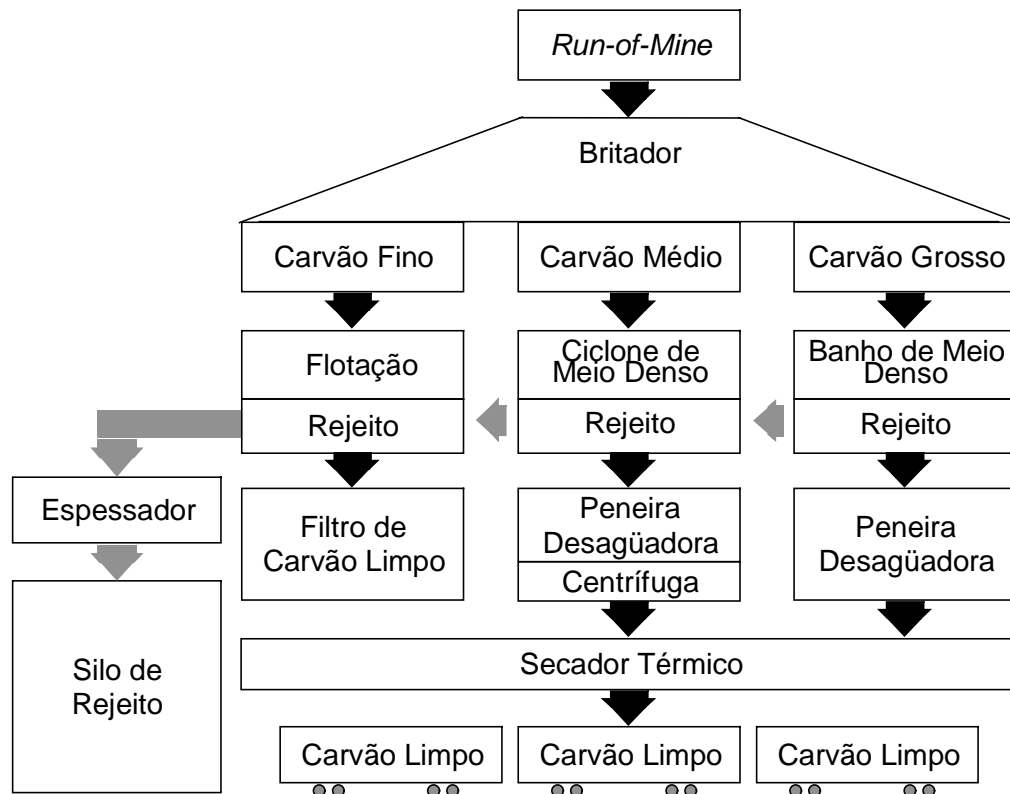


FIGURA 3.10 – Circuito típico de lavagem de carvão metalúrgico⁽²⁾.

3.1.7. Manuseio e Transporte até o Consumidor

Transporte Continental

O transporte continental de carvão até os portos de embarque para exportação é geralmente feito, para longas distâncias, por via férrea e barcaças e, para curtas distâncias, por caminhões ou correias transportadoras.

No transporte por via férrea são usados trens unitários que consistem tipicamente de 100 a 150 vagões, cujas capacidades atingem 100 a 110 toneladas de carga líquida. Os trens recebem a carga de um depósito situado em nível superior ao da linha e são descarregados por viradores de vagões ou por unidades de descarga pelo fundo.

Quando existem rios e canais navegáveis, as alvarengas constituem um eficiente meio de transporte. Elas podem ser empurradas ou puxadas em grupos de até 30 unidades e, às vezes, contam com sistema de propulsão próprio. Elas são muito utilizadas para distribuir carvão através de rios e canais.

Geralmente, o transporte de carvão em caminhões é econômico para curtas distâncias, sendo utilizado, principalmente, para levar o carvão da mina até um ponto de carregamento/distribuição próximo, ou para distribuir o produto armazenado num depósito para pequenos consumidores industriais. Em distâncias relativamente curtas, o uso de correias transportadoras às vezes mostra-se mais econômico ainda.

Transporte Marítimo

O carvão pode ser transportado tanto em graneleiros comuns como em navios usados para cargas líquidas e/ou secas. A capacidade dos navios pode chegar a 165.000 toneladas mas a utilização de navios de grande porte depende da capacidade dos portos de receber esses navios e manusear suas cargas.

Dependendo do país produtor e do país consumidor o carvão permanecerá um longo período de tempo dentro nos navios. No caso brasileiro o tempo médio gasto de transporte, desde os países produtores até os portos de descarga, é mostrado na figura 3.11.

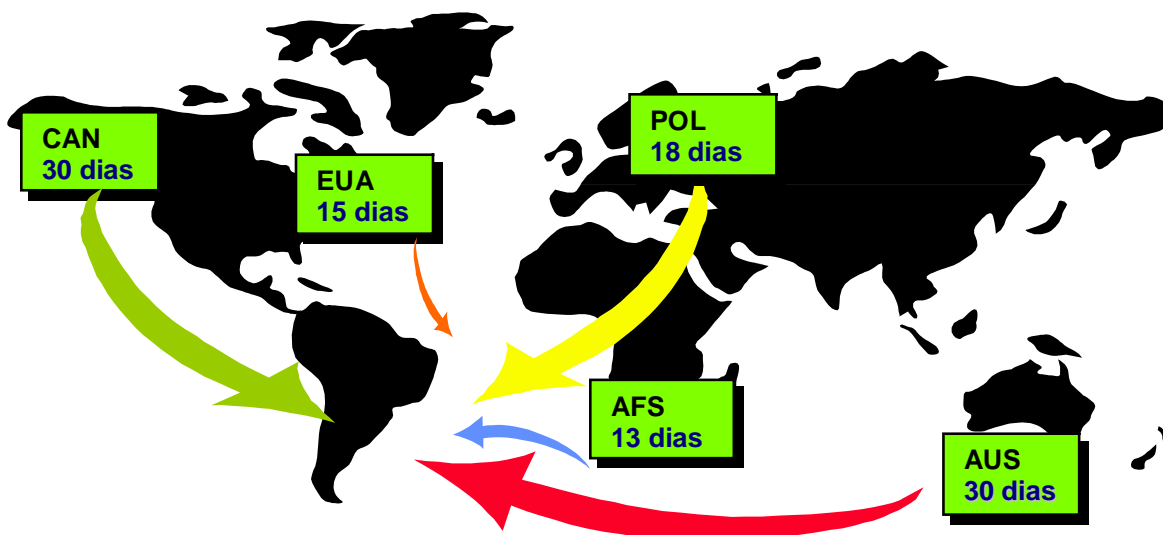


FIGURA 3.11 – Transporte Marítimo para o Brasil⁽¹⁰⁾

Dependendo da localização da empresa consumidora, o carvão descarregado dos navios pode ir diretamente para pátios internos de estocagem ou serem empilhados em pátios próximos aos portos e então serem formados trens para transporte até a empresa consumidora.

3.2. CARVÃO MINERAL NA SIDERURGIA

O carvão mineral é utilizado na siderurgia com dois propósitos, na produção de coque e para injeção nas ventaneiras dos altos-fornos.

Para produção de coque são usados os carvões metalúrgicos, ou carvões HARD, que devem possuir uma série de características que vão possibilitar a produção do coque para utilização em altos-fornos.

Para a injeção de finos são usados carvões sem características metalúrgicas, o que faz com que seu preço seja menor. Com isso, este processo visa essencialmente a redução de custos.

3.3. CARVÕES PARA COQUEIFICAÇÃO

3.3.1. Características Aglutinante/Coqueificante

Os termos aglutinante e coqueificante são usados para descrever o comportamento de um carvão em bateria de fornos horizontais de coqueria. O termo aglutinante é empregado para carvões que sob aquecimento passam por um estágio plástico formando uma massa coerente. A aglutinação é uma característica pela qual os constituintes de baixo e alto peso molecular tornam-se líquidos na zona de amolecimento/liquefação e, em consequência, fundem-se entre si. Os carvões coqueificantes obrigatoriamente incluem os carvões aglutinantes e produzem coques com uma faixa de tamanhos e características que atendem aos requisitos de qualidade do coque de alto-forno. Assim, a propriedade coqueificante é uma característica do carvão pela qual coque de alta resistência é formado no forno de coqueria como resultado da propriedade aglutinante, ou seja, os termos aglutinantes e coqueificantes referem-se ao comportamento do carvão durante períodos distintos do processo.

Parâmetros de Avaliação de Carvão Aglutinante e Coqueificante

A avaliação de carvão aglutinante/coqueificante é feita sobre resultados de propriedades físicas e químicas, que são verdadeiramente características do carvão em si, obtidos em testes que simulam em laboratório aspectos da prática. A caracterização de carvão aglutinante/coqueificante só é completa quando são consideradas todas as suas influências nas diferentes etapas do processo de fabricação de coque em baterias de fornos horizontais e também a habilidade do coque produto em preencher todos os requisitos dele exigidos no alto-forno. Além disso, os parâmetros usados na avaliação de carvão deverão apresentar regras de atividades estabelecidas para cálculo das características das misturas de carvões, relações numéricas que permitam previsão das características e desempenho do coque no alto-forno além de valores precisos e exatos. A figura 3.12 mostra um levantamento, a partir do fluxo de carvão/coque em uma siderúrgica, de parâmetros metalúrgicos comumente usados na avaliação de carvão aglutinante/coqueificante até considerá-lo como coque no alto-forno, ou seja, atendendo todos os requisitos exigidos do coque ao ser usado no forno.

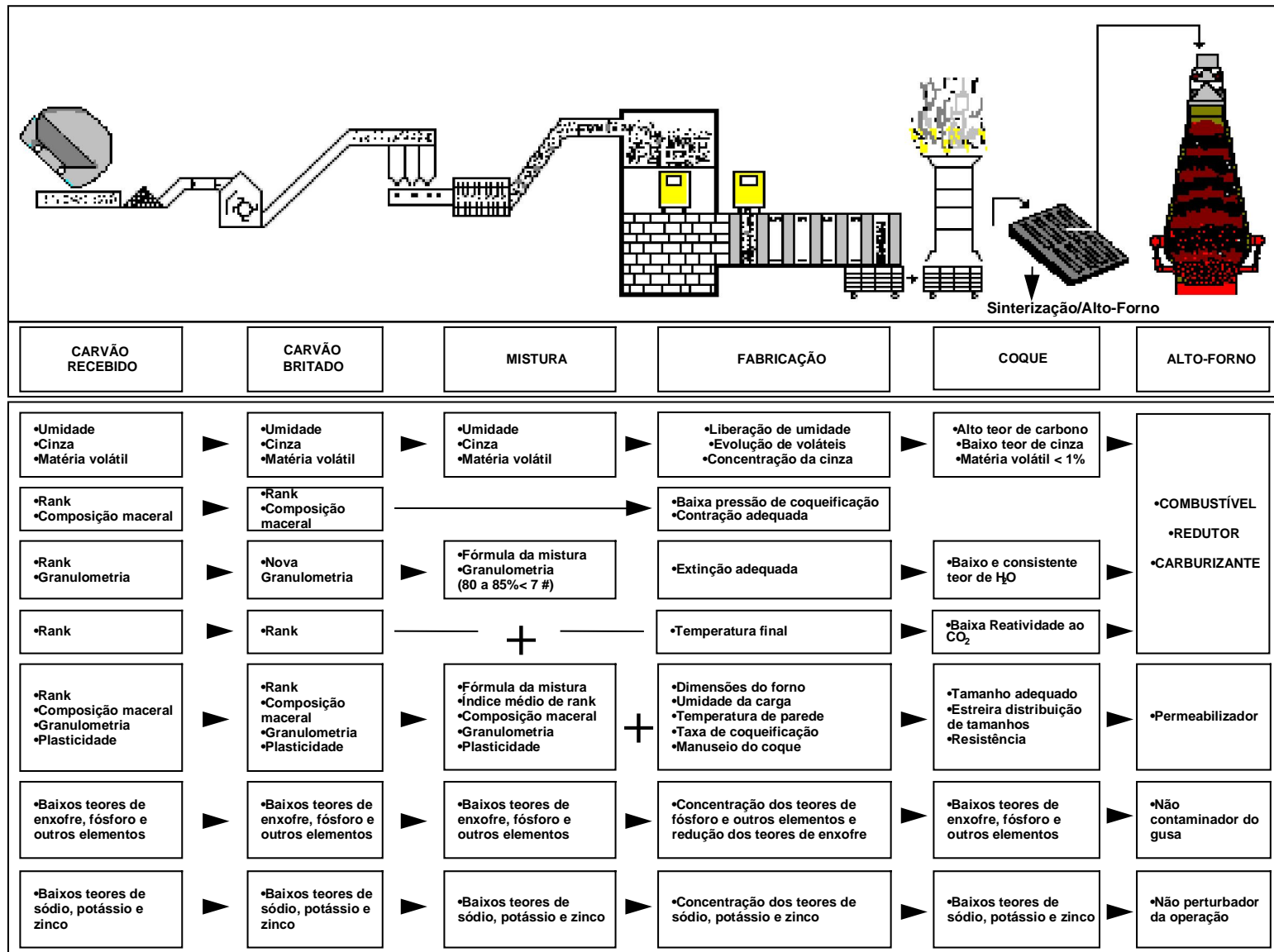


FIGURA 3.12 – Parâmetros aplicados a carvão para fabricação de coque de alto-forno⁽¹⁰⁾

3.3.2. Caracterização Química

A qualidade química do coque tem relação direta com qualidade dos carvões utilizados. As principais análises para definir a composição química do carvão são: análise elementar, análise imediata, análise dos componentes das cinzas e análise do enxofre e suas formas. Elementos como o fósforo, álcalis e cloro também são analisados pela sua influência nas condições operacionais dos altos-fornos e na qualidade final do aço. Embora essas análises não forneçam informações sobre a estrutura do carvão, ou seja, de como os seus elementos estão molecularmente combinados, são importantes já que seus resultados possibilitam a previsão das características químicas do coque e podem ser correlacionados com muitos aspectos do comportamento do carvão durante a coqueificação ou do coque no alto-forno.

Análise Elementar de Carvão

O carvão (base seca e livre de cinza) consiste essencialmente de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Os carvões coqueificantes apresentam como composição elementar aproximada: carbono: 83 a 90,5%; hidrogênio: 5,5 a 4,0%; oxigênio: 8,0 a 4,0%; nitrogênio: 1,5 a 1,0% e enxofre orgânico: 0,3 a 0,8%. Os elementos químicos presentes originalmente em um carvão submetido a coqueificação em bateria de fornos horizontais carregados por gravidade distribuem-se entre os diversos produtos (coque, gás, alcatrão e amônia), sendo que todos os cinco principais (C, H, O, N e S) são encontrados no coque (tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Distribuição dos Elementos Químicos do Carvão Durante a Coqueificação⁽²⁾

Carbono	Matéria Volátil (hidrocarbonetos): COG e alcatrão Coque (carbono fixo)
Hidrogênio	Matéria Volátil (hidrocarbonetos): COG e alcatrão Coque (pequena quantidade)
Oxigênio	CO, CO ₂ , SO ₂ e H ₂ O no COG Coque (pequena quantidade)
Nitrogênio	Amônia (NH ₃) - N ₂ livre no gás Coque (pequena quantidade)
Enxofre	COG (H ₂ S, SO ₂ e S) Coque (quantidade considerável por ser contaminante do gusa)
Umidade	H ₂ O (vapor no COG)
Matéria Mineral	Coque Alcatrão (pequena quantidade) COG (pequena quantidade)

Análise Imediata de Carvão⁽²⁾

A análise imediata foi desenvolvida como um meio simples para determinar a distribuição dos produtos obtidos no aquecimento de uma amostra de carvão (sob condições padrão), sendo expressa em termos de umidade, cinza, matéria volátil e carbono fixo. O carbono fixo é o valor obtido, subtraindo-se de 100 a soma das percentagens de umidade, matéria volátil e cinza.

Umidade de Carvão - Os diferentes tipos de carvão contêm quantidades variáveis de água, presente em parte como uma mistura mecânica e em parte como uma mistura física. A água mesclada mecanicamente sobre a superfície das partículas e no interior de fissuras e capilares maiores, dando ao carvão a aparência de molhado, é chamada de umidade superficial ou livre. Esta apresenta pressão de vapor normal, mesmas propriedades da água comum e sua concentração aumenta com a diminuição do tamanho do carvão. A água mantida fisicamente no interior da estrutura de poros do carvão (em capilares menores e poros), apresentando pressão de vapor inferior à normal e considerada como sendo aquela presente na camada de carvão, é chamada de umidade inerente (quanto mais poroso o carvão maior a concentração). O carvão contém ainda a água de constituição, combinada principalmente com a matéria mineral e que só é liberada em temperaturas mais elevadas do que as de determinação de umidade total.

A primeira determinação efetuada sobre as amostras de carvão, por razões comerciais e analíticas, é a de umidade total (inerente mais superficial). Como a umidade constitui um inerte que, salvo correção, será valorizado ao preço do carvão, contratualmente é fixado um valor de referência para ela. Na determinação da umidade total do carvão, é obtido um valor que pode ser chamado de umidade comercial, por ser aquele que intervém na futura negociação de preço e no estabelecimento de prêmios ou multas para valores diferentes do previsto em contrato. As razões analíticas estão ligadas ao fato de que todas as análises são efetuadas sobre o carvão seco e assim é necessário determinar a umidade contida na amostra do carvão. A umidade de carvão em termos práticos origina aumento do consumo de calor e perda de produção da coqueria por redução da carga por forno, já que, para uma mesma distribuição granulométrica, um aumento de umidade origina uma queda na densidade de carga (à medida em que a umidade da carga de carvão é reduzida, a produtividade e a eficiência energética da bateria de coque, bem como a qualidade de coque, são melhoradas).

Cinza de Carvão - O carvão contém inclusões inorgânicas intimamente misturadas à parte orgânica, que após calcinação constituem a cinza do carvão. A maior parte das inclusões inorgânicas é de materiais argilosos (silicatos de alumina) que perdem água de constituição tanto na determinação de matéria volátil quanto de cinza (o mesmo acontece no processo de coqueificação em forno horizontal de coqueria). Além disso, alguns carvões contêm compostos de enxofre (sulfetos e sulfatos), carbonatos (como anquerita e siderita) e cloretos que na determinação de matéria volátil sofrem decomposição parcial com evolução de produtos gasosos. Apesar dessas perdas, a cinza é considerada como uma "quantidade conservada" durante a coqueificação e como a natureza do resíduo da cinza do carvão é, praticamente, a mesma do produzido a partir do coque correspondente, a relação de cinza do carvão para cinza do coque produzido está ligada ao rendimento em sólidos. Assim, a percentagem de cinza do coque pode ser calculada com razoável precisão a partir da cinza e matéria volátil dos carvões componentes da mistura que o originou.

Matéria Volátil de Carvão - A matéria volátil de uma amostra de carvão ou coque é o material liberado, exceto a umidade, quando ela é aquecida, em ausência de ar, sob condições rigidamente padronizadas. A matéria volátil é compreendida de uma grande variedade de hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido de carbono, vapores alcatroados, dióxido de carbono e água "quimicamente ligada". Ela foi, até ser substituída pela refletância do carvão, o índice mais usado para caracterizar o *rank* de carvão, sendo de grande utilidade para balanços de massa, pois ela se relaciona diretamente com o rendimento em sólidos do processo. O rendimento em coque é calculado através de fórmulas estatísticas, válidas para as condições em que foram determinadas. Na USIMINAS é utilizada a seguinte relação:

$$R_{coque} = 99 - \frac{5}{6} MV_{mistura} \dots\dots\dots 3.1$$

Em que:

R_{coque} = rendimento do coque;

$MV_{mistura}$ = matéria volátil da mistura (%).

Composição Química da Cinza de Carvão

As limitações relacionadas com a composição química da cinza estão ligadas à presença de elementos químicos que têm efeitos adversos na qualidade do gusa (por exemplo, fósforo e enxofre), ou que possam provocar perturbações operacionais na coqueria (cloro) ou nos altos-fornos (sódio e potássio). Por métodos apropriados de análise, os teores dos seguintes óxidos são comumente determinados: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , ZnO e SO_3 . A tabela 3.5 mostra as variações nos teores desses óxidos para carvões dos EUA, Austrália, Canadá e Polônia, usados na siderurgia.

Tabela 3.5 - Composição Química da Cinza de Carvões Metalúrgicos (%) ⁽²⁾

País	EUA	Austrália	Canadá	Polônia
SiO_2	30 - 60	45 - 60	30 - 60	43 - 46
Al_2O_3	20 - 35	20 - 40	15 - 30	29 - 30
Fe_2O_3	5 - 20	3 - 20	3 - 40	9 - 12
CaO	1 - 10	0,5 - 4	1 - 5	3 - 4
MgO	0,4 - 4	0,3 - 1,5	0,5 - 1	1,5 - 2
TiO_2	0,8 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 1,5
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0,7 - 3,5	0,5 - 2	0,4 - 2,5	3,5 - 4
SO_3	0,1 - 9	0,05 - 1,5	0,2 - 3	1,5 - 2,5
P_2O_5	0,05 - 1	0,4 - 1,7	0,2 - 1,5	1 - 2

Os três óxidos mais importantes em termos de quantidade nos carvões são: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , que representam aproximadamente 90% do total da cinza (SiO_2 e Al_2O_3 , como principais componentes, apresentam grande efeito no volume de escória).

Enxofre em Carvão

O enxofre está presente no carvão sob três formas: orgânico (compostos de enxofre orgânico na substância do carvão), pirítico (pirita ou marcassita) e sulfático. O enxofre do carvão é apenas parcialmente retido no coque, dependendo das quantidades relativas de enxofre orgânico e mineral e de outros fatores como *rank* do carvão, quantidade e composição da matéria mineral, taxa de coqueificação e etc. A taxa de dessulfuração durante a coqueificação é de cerca de 40%, sendo o enxofre liberado sob a forma de H_2S e outros compostos de enxofre para o gás bruto. A previsão do enxofre total do coque deve ser feita a partir do enxofre dos carvões componentes da mistura, não podendo ser desenvolvida uma fórmula de uso geral devido às diferenças nas condições de coqueificação entre baterias distintas.

Na USIMINAS é usada a equação 3.2, desenvolvida para as condições de operação vigentes em suas baterias de coque.

$$S_{\text{coque}} = 0,63.S_{\text{mistura}} + 0,20 \dots\dots\dots 3.2$$

Em que:

S_{coque} = enxofre do coque (%);

S_{mistura} = enxofre da mistura (%).

Álcalis em Carvão

Os álcalis do carvão não se volatilizam durante a coqueificação e passam para a cinza do coque. O coque é uma das principais fontes de álcalis nos altos-fornos. Os álcalis e seus compostos (K, KCN, K_2SiO_3 , K_2CO_3 , Na e Na_2O) são vaporizados na parte inferior da zona de elaboração e se condensam em regiões superiores do alto-forno, originando perturbações operacionais como desgaste de refratários, redução do tamanho e aumento do consumo de coque (por acelerar a reação de gaseificação e favorecer a sua fragilização), formação de cascão e etc. Assim, é importante reduzir a participação de carvões de altos teores de álcalis para controle do teor no coque. O teor de álcalis no coque é controlado geralmente em valores inferiores a 0,27%.

Fósforo em Carvão

Apesar dos baixos teores no carvão, o teor de fósforo é controlado já que apresenta um efeito adverso na qualidade do gusa. O fósforo ocorre na matéria orgânica do carvão e não pode, portanto, ser removido nas operações de beneficiamento. A redução do teor de fósforo no gusa possibilita melhor controle de seu teor na aciaria LD.

Cloro em Carvão

A determinação de cloro não é considerada na análise elementar do carvão pois sua quantidade é, geralmente, muito baixa. Ela é realizada em conexão com problemas encontrados em plantas de processamento, em que o cloro liberado provoca corrosão em certos equipamentos. O cloro está presente no carvão sob a forma de cloretos, e estima-se que cerca de 40% desse cloro estariam presentes como cloreto inorgânico (sob a forma de cloreto de sódio). A excessiva quantidade de cloretos poderia levar a problemas de manutenção nas plantas de preparação de carvão e baterias de coque (por causa da

natureza corrosiva dos seus compostos) e ao passar para os sistemas da planta de carboquímicos aumentariam a quantidade de água para removê-los dos alcatrões.

Os carvões recebidos pela USIMINAS e algumas outras siderúrgicas brasileiras contêm cloro em quantidades inferiores às consideradas inadequadas (valores superiores a 3 mg/g já são considerados como altos).

3.3.3. Caracterização Física

Distribuição Granulométrica de Carvão⁽¹⁾⁽²⁾

O carvão *run-of-mine* processado em plantas de beneficiamento é britado e separado em frações granulométricas (grossa, intermediária e fina). Essas frações sofrem tratamentos independentes e originam produtos de diferentes distribuições granulométricas colocados no mercado separadamente ou recombinaos. Os contratos de compra especificam faixas granulométricas bastante amplas para os carvões usados em coqueria: 50-0mm, 25-0mm, 15-0mm, etc. Na preparação de carga para fabricação de coque, os carvões são britados em britadores de impacto (ou martelo) a uma faixa estreita de tamanhos (85% < 3mm, minimizando-se a fração < 0,15mm).

A análise granulométrica compreende a separação por tamanhos das partículas de um carvão britado e consiste na superposição de peneiras, ordenadas de cima para baixo em função de suas aberturas, em um vibrador *rotap*. Uma certa quantidade de carvão é colocada na peneira superior e a percentagem em peso de carvão retido (ou passante) em cada peneira é chamada retido (ou passante) dessa peneira. Ela fornece uma série de índices, cada um indicando o retido ou passante em uma dada malha.

A granulometria do carvão, embora seja um importante fator de fabricação do coque, principalmente por seu efeito na densidade de carga e resistência do coque, não é geralmente considerada nos modelos de seleções de carvões. Algumas vezes são inseridas restrições na etapa da formulação de misturas, relacionadas com a distribuição granulométrica e o índice de britabilidade Hardgrove, principalmente, quando do uso de carvões já recebidos com elevadas proporções de finos (caso típico de alguns carvões médio e baixo voláteis do Canadá) ou muito macios. A razão para tal é evitar perturbações operacionais como depósito de carbono em tubos de ascensão, teto e

paredes de fornos de coqueria, aumento dos insolúveis no alcatrão e de poluição ambiental, originadas pela maior presença de finos.

Índice de Britabilidade Hardgrove (HGI) ⁽¹¹⁾

Britabilidade é uma medida da facilidade com a qual um carvão pode ser britado a uma finura adequada ao seu uso como combustível pulverizado, sendo dependente sobretudo das propriedades do carvão e das características mecânicas da máquina teste. Ela originou-se da observação de que o desempenho de equipamentos, que utilizavam carvão como combustível, era altamente dependente do tipo do carvão, sendo aplicada na previsão das características granulométricas de carvões submetidos a britagem e na definição das condições de britagem/peneiramento para carvões em empresas que usam o processo de britagem seletiva.

O HGI (ASTM D0409) é determinado pela cominuição de uma amostra de carvão em máquina Hardgrove (figura 3.13), pulverizador tipo anel-bola no qual a britagem é efetuada por oito esferas de aço de 1" de diâmetro. As esferas giram em um anel fixo (elemento inferior de britagem) e são dirigidas pela parte superior por um anel rotativo (elemento superior de britagem) e submetidas a um peso constante (29kg). 50g de uma amostra de carvão seca ao ar e granulometria entre 1,19 a 0,59mm são uniformemente distribuídos no elemento inferior de britagem contendo as esferas (igualmente espaçadas) e britados por 60 revoluções a 20rpm. O carvão britado é peneirado em 0,074mm em *rotap* por 25 minutos. O índice é determinado pela equação 3.3.

$$\text{HGI} = 13 + 6,93w \dots\dots\dots 3.3$$

Em que:

HGI = Hardgrove *Grindability Index*;

w = peso da amostra-teste menos o peso retido em 0,074mm (g)

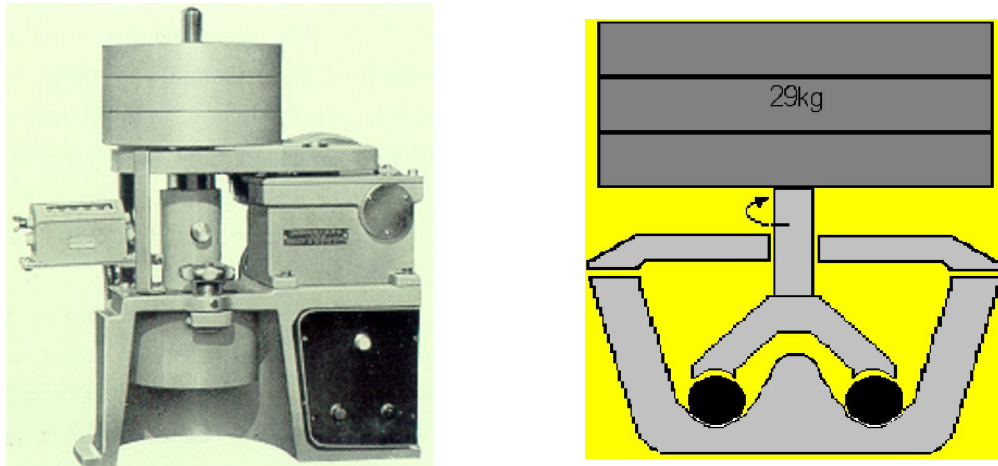


FIGURA 3.13 – Máquina de britabilidade Hardgrove⁽¹¹⁾

3.3.4. Caracterização Petrográfica

O carvão é composto de inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas, arranjadas em um padrão de textura que pode ser visualizado ao nível do microscópio óptico. A petrografia de carvão é a análise de composição do carvão através de métodos microscópicos, podendo ser aplicada desde a etapa de exploração de jazidas, mineração, beneficiamento, até os diferentes campos de utilização de carvão, em particular, na fabricação de coque de alto-forno.

A petrografia de carvão emprega princípios e técnicas adaptadas das originalmente usadas em metalografia. Consiste, principalmente, do estudo de superfícies polidas de carvão em um microscópio de luz refletida. Um esquema básico de microscópio para estudos petrográficos de carvão é mostrado na figura 3.14:

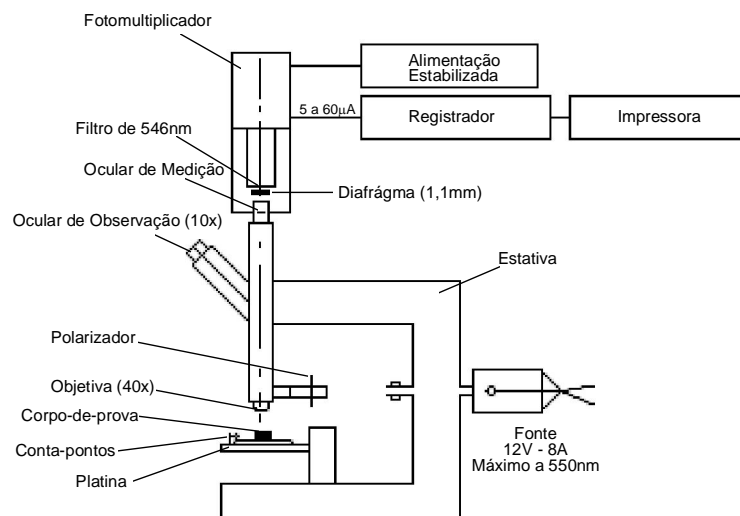


FIGURA 3.14 – Esquema básico de microscópio petrográfico de carvão ⁽²⁾.

O microscópio de luz refletida é composto, essencialmente, de duas partes: a objetiva e a ocular. A sua finalidade é tornar possível a observação de detalhes de um objeto que não podem ser vistos a olho nu. Um feixe de raios luminosos, procedente de uma lâmpada, é dirigido por um refletor, através da objetiva, para que alcance a superfície polida do corpo-de-prova. Parte da luz incidente é refletida e dá origem, depois de voltar a passar pela objetiva, a uma imagem ampliada da área iluminada. Os componentes estruturais do carvão tornam-se então visíveis e são então distintos por meio de algumas de suas características físicas.

Terminologia e Parâmetros Petrográficos⁽²⁾

Macerais de Carvão - Macerais são os constituintes microscópicos elementares do carvão, distintos com base em diferenças de propriedades como refletância, cor, morfologia, tamanho, anisotropia e dureza. São originados de restos de diferentes órgãos e tecidos de plantas e suas propriedades físicas e químicas variam conforme a carbonificação se processa.

Os macerais são identificados e classificados com base em suas morfologias, tipos de matéria orgânica que os originaram, cor ou nível de refletância e natureza de formação. Para fins práticos, notadamente na coqueificação, os macerais que apresentam refletâncias aproximadamente vizinhas são reunidos em um dos três seguintes grupos: o grupo da vitrinita com refletância média, o grupo da exinita e o grupo da inertinita com refletâncias, respectivamente, inferior e superior à da vitrinita correspondente.

Os vários componentes podem ser fácil e prontamente reconhecidos ao microscópio. Quando cortado em seção delgada e examinado sob luz transmitida, o carvão não mais se apresenta preto mas exibe inúmeras cores. Por exemplo, a vitrinita é vermelha, a exinita é amarela e a inertinita preta. Sob luz refletida, a vitrinita é cinza clara, a exinita é preta e a inertinita é branca. Além disso, há uma ampla variação nas proporções relativas desses componentes de carvão para carvão e como eles se comportam de maneira diferente na coqueificação é importante que se possa diferenciá-los e medir suas quantidades relativas.

Análise de Maceral de Carvão - A análise compreende a determinação da percentagem em volume dos diferentes macerais, através da técnica de "contagem de um número estatístico de pontos" sobre superfícies polidas de carvão. Completada a análise, o

número de pontos contados para cada maceral, grupo maceral, ou matéria mineral, é expresso em percentagem em relação ao total de pontos. A técnica de contagem de pontos dá uma boa estimativa da percentagem em volume dos macerais, porém os resultados estão sujeitos a erros pois o número total de pontos contados é finito.

Grau de Carbonificação ou Rank de Carvão - O *rank* ou grau de carbonificação designa o estágio atingido por um carvão ao curso da carbonificação (enriquecimento em carbono durante sua história geológica). Como ele não é uma grandeza diretamente mensurável é necessário que seja medida uma determinada propriedade física ou química que varie contínua e significativamente ao curso da carbonificação. Como a maioria das propriedades dos diversos constituintes do carvão não variam segundo as mesmas leis, para que possam ser obtidos valores comparáveis, o que se faz é a determinação do *rank* sobre um mesmo maceral. Para o caso particular de carvão, o *rank* é determinado sobre o maceral vitrinita em função da vitrinita ser o maceral mais abundante e, em consequência, o mais representativo, e suas propriedades variarem de modo contínuo ao curso da carbonificação, podendo ser distinta ao microscópio em toda a escala de evolução, além de relativamente fácil de ser isolada. Dentre os métodos químicos, físicos e físico-químicos de determinação do *rank*, podem ser citados o índice de matéria volátil (base seca, carvão isento de cinza), a composição elementar (carbono, hidrogênio e oxigênio da vitrinita), o teor de umidade e poder calorífico da vitrinita (carvão isento de cinza), a densidade real e microdureza Vickers da vitrinita e a medida de refletância da vitrinita. É através da petrografia de carvão, por medida de refletância da vitrinita sob imersão em óleo, que se obtém a melhor definição do *rank*, já que a refletância varia de forma muito sensível com o grau de carbonificação.

Cálculo da Refletância de Vitrinita - A refletância da vitrinita R_v é obtida por comparação do valor medido da vitrinita (G_v) com o valor tomado como referência para o padrão (G_{pad}). Multiplicando o quociente entre esses dois valores pela refletância real do padrão (R_{pad}) obtém-se a refletância absoluta da vitrinita (equação 3.4):

$$R_v^\lambda = \frac{G_v^\lambda}{G_{pad}^\lambda} R_{pad}^\lambda \dots\dots\dots$$

3.4

O símbolo (λ) indica que os valores referem-se ao comprimento de onda usado. Na maioria dos casos, o petrógrafo ajusta a refletância do padrão como o valor lido no registrador e a refletância da vitrinita é lida diretamente.

Avaliação dos Resultados de Medida de Refletância. Após efetuar um número determinado de medidas, elas são classificadas em grupos, cada grupo compreendendo uma faixa de refletância de 0,10% R (classe ou tipo V). A tabela 3.6 mostra um exemplo dos dados de uma análise de refletância para carvão individual. Os valores de distribuição de frequência podem ainda ser representados sob a forma de refletograma (figura 3.15) em que são reportadas as percentagens das medidas que caem em cada intervalo de 0,10% R, indicando-se a refletância máxima média, o comprimento de onda da luz, o índice de refração do óleo e a temperatura da sala.

Tabela 3.6- Registro de Resultados de Análise de Refletância

Classe V	Intervalo de Refletância	Centro do Intervalo	Corpo-de-prova 1	Corpo-de-prova 2	Soma	% em Volume
7	0,70 - 0,79	0,745	1	0	1	1
8	0,80 - 0,89	0,845	15	14	29	29
9	0,90 - 0,99	0,945	25	29	54	54
10	1,0 - 1,09	1,045	8	6	14	14
11	1,10 - 1,19	1,145	1	1	2	2

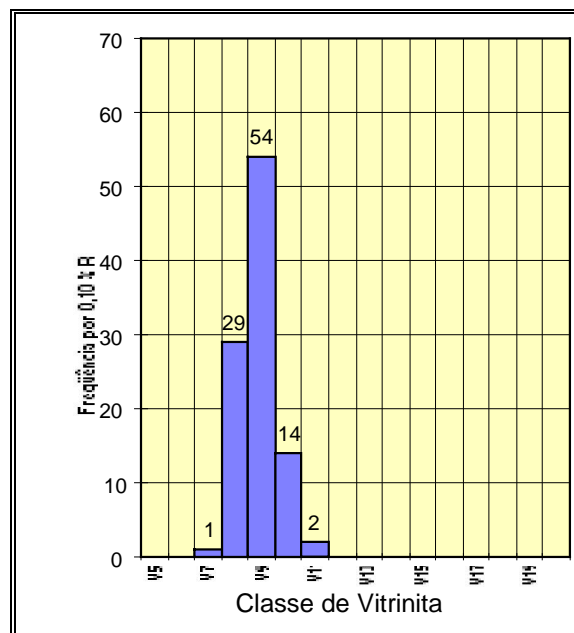


FIGURA 3.15 – Refletograma típico de carvão individual ($\sigma < 0,10\%$) ⁽²⁾.

As equações 3.5 e 3.6 mostram o cálculo da refletância máxima média ($R_{\text{máx}}$) e desvio padrão (σ):

$$R_{\text{máx}} = \sum x_i R_i / n \dots\dots\dots 3.5$$

$$\sigma = \sqrt{(\sum x_i R_i^2 - n \bar{R}_{\text{máx}}^2) / n - 1} \dots\dots\dots 3.6$$

onde

n = número de medidas;

R_i = centro do intervalo referente à classe V (%)

x_i = frequência relativa dos valores medidos na classe V (%).

Comportamento dos Macerais durante a Coqueificação: Os resultados de diferentes estudos, realizados ao longo da evolução da petrografia, permitiram a divisão dos macerais do carvão, em termos de seus comportamentos durante a coqueificação, em dois grupos: reativos, englobando os macerais que sofrem fusão e posterior ressolidificação, funcionando como ligantes e inertes, incluindo os macerais que não sofrem fusão, permanecendo, praticamente, inalterados e tendo de ser aglomerados durante a carbonização.

Os macerais são geralmente grupados em: reativos: vitrinita, exinita, quantidades variáveis de constituintes do grupo da inertinita (principalmente, semifusinita) e inertes: semifusinita, fusinita, micrinita, inertodetrinita, esclerotinita, matéria mineral e quantidades variáveis de vitrinita. A distribuição dos macerais em reativos ou inertes não segue, portanto, uma regra absoluta já que alguns macerais reativos poderão apresentar caráter inerte ou vice-versa. Assim é que, dependendo da origem, do *rank*, do grau de oxidação etc. de um carvão, alguns dos macerais reativos poderão ser inseridos no grupo dos inertes.

3.3.5. Caracterização de Propriedades Coqueificantes

Para que um carvão seja coqueificante é necessário que, quando aquecido em ausência de ar, num intervalo entre 300 e 500°C, ele passe por um transiente estado plástico. A fim de prever o comportamento plástico dos carvões e obter parâmetros que permitam sua classificação, vários testes empíricos de laboratório foram desenvolvidos. Os ensaios mais difundidos internacionalmente e utilizados na siderurgia brasileira, japonesa, americana e européia são os seguintes:

Free Swelling Index (FSI)

Teste desenvolvido originalmente a partir dos diferentes tipos de botões obtidos na determinação de matéria volátil de amostras de carvão e que consiste em aquecer, até 825°C numa taxa de 400°C/min, uma amostra pulverizada de carvão, colocada sem compactação em um cadinho padronizado. O botão de coque produzido é comparado a uma série de perfis padronizados, numerados de 1 a 9 (figura 3.16) e o FSI corresponderá ao número do perfil que mais se assemelhar a ele. Quanto maior o número do perfil obtido para um carvão, maior será seu poder aglutinante.

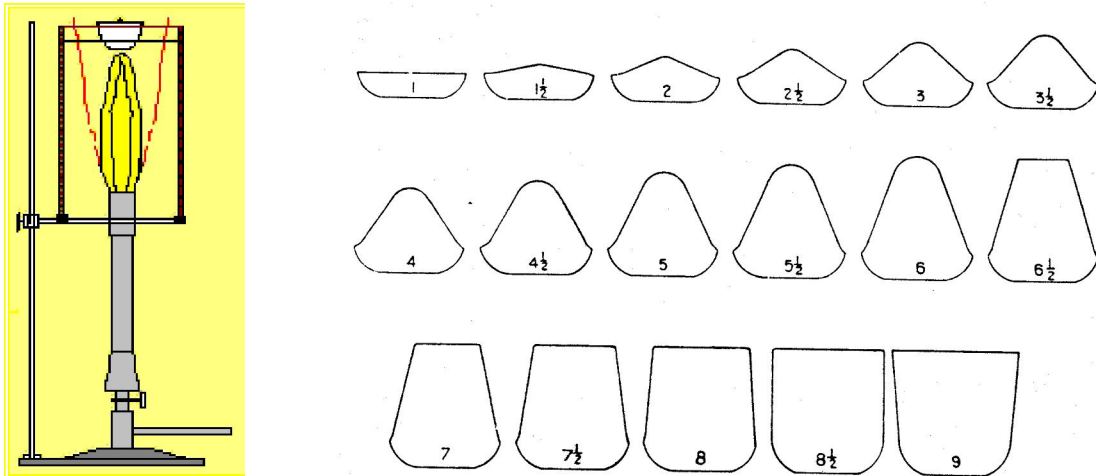


FIGURA 3.16 – Teste de determinação de *Free Swelling Index* de carvão ⁽²⁾.

O teste de FSI é o mais simples e mais empírico dos testes de carvão e os seus resultados são mais utilizados na detecção de carvões anômalos e no acompanhamento do poder aglutinante de sucessivos carregamentos de um mesmo carvão, recebidos na empresa. O FSI não dá informações sobre a plasticidade e não pode ser usado sozinho como guia para a capacidade aglutinante/coqueificante pois ele tem dois significados: para carvões de baixo *rank*, valores elevados de FSI estão ligados à baixa viscosidade da massa (facilidade de saída dos voláteis liberados) e para carvões de alto *rank*, valores elevados de FSI estão ligados à alta viscosidade (dificuldade de saída dos voláteis).

Plastometria Gieseler

Conforme descrito no item 3.3.1, os carvões com poder aglutinante, ao serem aquecidos, passam por um estágio plástico. Esse teste visa quantificar a capacidade do carvão em chegar ao estado fluido. Identifica também as temperaturas de início e fim do processo de fluidificação. O método usado é o da ASTM D2639 e os parâmetros do teste são: fluidez máxima (em DDPM, divisões dial por minuto), temperatura de amolecimento,

temperatura de fluidez máxima e temperatura de ressolidificação. A fluidez máxima é usada na formulação de misturas devido à sua alta sensibilidade, apesar da baixa reprodutibilidade interlaboratorial.

O teste consiste de um cadinho em que 5g de carvão <35mesh são aquecidos em ausência de ar. Um pequeno agitador (figura 3.17), posicionado no seio da massa de carvão e submetido a um torque constante, é acoplado a um motor de 300rpm e a um dial com 100 divisões (leituras de até 30.000 divisões). O torque faz com 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. Quando a temperatura atinge um valor na faixa de 350°C a 420°C, o agitador começa a girar muito lentamente. Sua velocidade aumenta com o aumento da temperatura e atinge um máximo entre 430°C e 480°C. A velocidade diminui muito rapidamente e o agitador finalmente pára, comumente a uma temperatura inferior a 500°C.

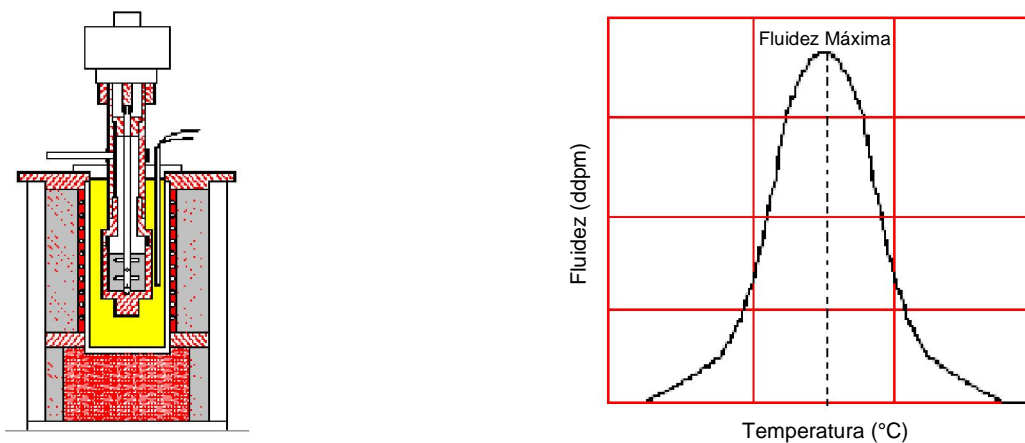


FIGURA 3.17 – Plastômetro Gieseler e curva de fluidez de carvão ⁽²⁾.

Dilatometria Audibert-Arnu

As mudanças volumétricas que acompanham o aquecimento de um carvão através de seu estágio plástico são convenientemente medidas em dilatômetro Audibert-Arnu (figura 3.18). O carvão <0,15mm é comprimido sob a forma de um lápis (6,5mm de diâmetro e 60mm de comprimento) com pequena conicidade, inserido em um tubo de metal de 8mm de diâmetro. Sobre o lápis é colocado um pistão de 7,8mm de diâmetro que, com sua barra de extensão, aplica um peso de 150g sobre o lápis. Geralmente, o interesse maior é acompanhar o comportamento do carvão aquecido entre 300 e 500°C a 3°C/minuto. A variação do comprimento do lápis (transmitida pelo pistão que se apoia sobre ele) em relação à temperatura é continuamente registrada em gráfico, definindo

como parâmetros do teste: a contração(a), a dilatação(b) e as temperaturas de amolecimento(T_a), contração máxima(T_{mc}) e ressolidificação(T_r). O teste é normalizado por diferentes organizações (como na JIS M8801).

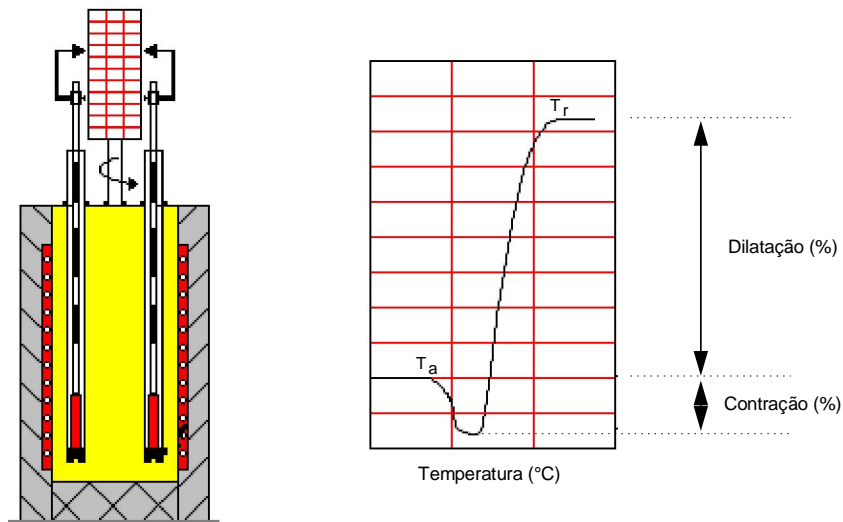


FIGURA 3.18 – Dilatômetro Audibert-Arnu e curva característica de carvão ⁽²⁾.

Caking Index

Os testes de aglutinação de inertes foram os primeiros com utilização sistemática na caracterização do poder aglutinante/coqueificante de carvão. Eles visam determinar a capacidade de aglutinação de partículas de carvão no estágio plástico, quando misturadas à partículas de inertes. O *caking index* foi desenvolvido pela Nippon Steel e o índice obtido indica a quantidade de moinha de coque que é aglomerada por uma amostra de carvão em razão de seus constituintes aglutinantes, sendo medido do seguinte modo (figura 3.19): 9g de moinha de coque são adicionados a 1g de carvão e após adequado misturamento, a mistura é carbonizada por 7 minutos a 950°C. O botão obtido é peneirado e a relação da quantidade de coque +0,297mm para os 10g iniciais indica o índice de aglutinação.

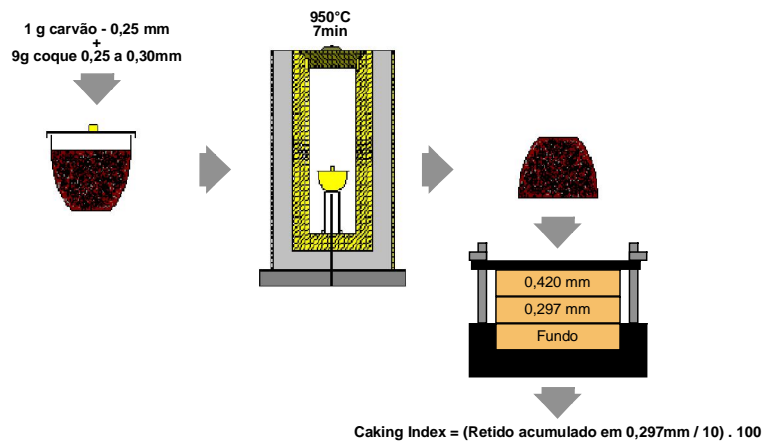


FIGURA 3.19 – Teste de aglutinação de inertes de carvão, procedimento NSC ⁽²⁾.

3.4. PRODUÇÃO DE COQUE METALÚRGICO

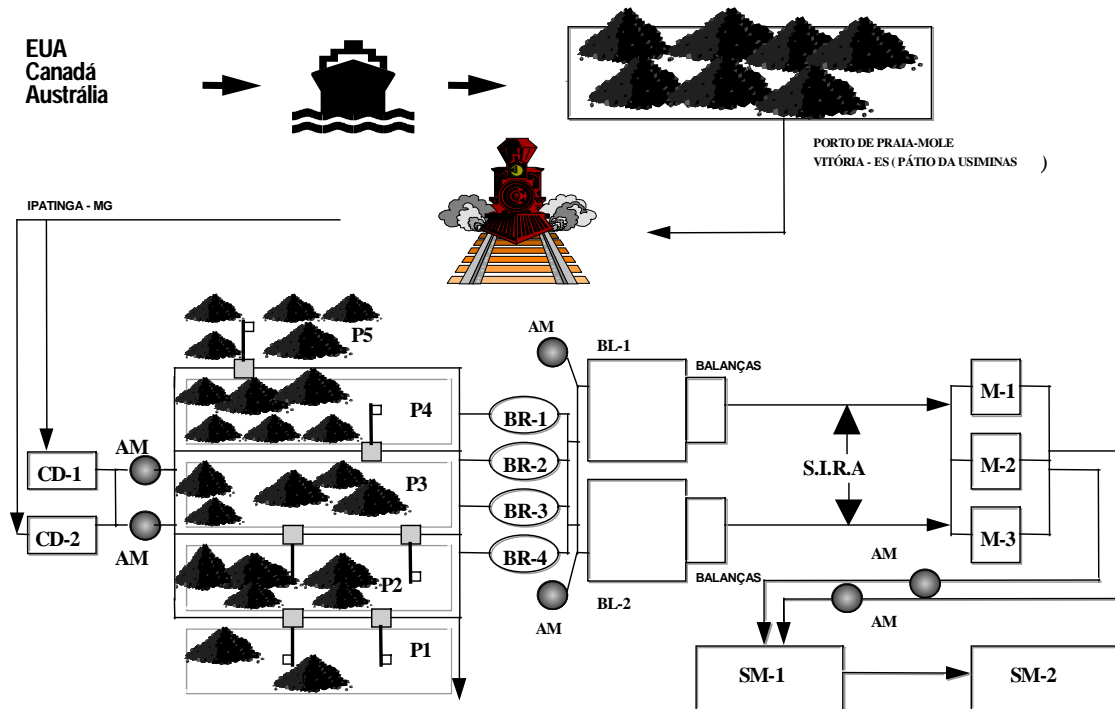
3.4.1. Estocagem e Preparação de Misturas de Carvão para Coqueificação

O setor de preparação de carvão das siderúrgicas a coque pode ser dividido, a grosso modo, em duas áreas: uma de preparação primária e outra de preparação secundária. A figura 3.20 mostra um fluxograma esquemático do setor de preparação de misturas de carvão da USIMINAS.

A preparação primária compreende as seguintes etapas: o recebimento de carvão por linha férrea (no caso da USIMINAS, pela estrada de ferro Vitória-Minas, utilizando vagões da Vale, oriundos do Porto de Praia Mole - Espírito Santo); o empilhamento e distribuição em pátios de estocagem, com a formação de pilhas; a remoção ou retomada; a britagem diferencial de cada carvão componente da mistura, em britadores de impacto, e finalmente o ensilamento de cada carvão separadamente em silos da *blending house* (instalação constituída por fileiras paralelas de silos).

A preparação secundária consiste inicialmente na dosagem de cada carvão em quantidades equivalentes às especificadas em modelamento matemático de previsão de qualidade de coque. Para tal, são disponíveis balanças dosadoras. Os carvões são recolhidos dos silos correspondentes a cada carvão componente, escoam a partir de correias transportadoras em paralelo situadas abaixo das fileiras de silos para uma correia transportadora recolhadora, na qual os diferentes tipos de carvão se dispõem em camadas superpostas. Para homogeneizar essas camadas, o fluxo alimenta misturadores de pás

giratórias, no qual os carvões são intimamente misturados. A mistura pronta é levada, por uma correia transportadora, aos silos de estocagem de mistura das coquerias.



CD – Viradores de vagões

P – Pátios de estocagem

B – Casas de Blendagem

CB – Silos de Mistura

S.I.R.A.: Injeção de resíduos de alcatrão

AM – Amostradores automáticos

BR – Britadores de impacto

M - Misturadores

FIGURA 3.20 – Fluxograma de setor de preparação de carvão (caso USIMINAS).

3.4.2. Processo de Coqueificação

Coqueificação em Baterias de Fornos Horizontais

Uma bateria de coque é constituída de um certo número de fornos grupados (visando economizar energia e espaço) para formar uma unidade de produção. Existem inúmeras empresas construtoras de baterias em diferentes países e os projetos apresentam concepções as mais variadas, cada uma apresentando suas vantagens técnicas e comerciais. Os fornos modernos atingem volume útil de 80m^3 , o que corresponde a cerca de 50t de coque, e dimensões de 18m de comprimento, 7,6m de altura e 620mm de largura média.

Cada forno é separado do seu vizinho por uma parede. Essa parede é constituída por um muro de tijolos de sílica, composto por diversas câmaras de combustão (até 34 câmaras).

Cada parede, com exceção das extremas da bateria, supre calor para dois fornos. Assim, uma bateria de n fornos tem $(n+1)$ paredes de aquecimento.

Máquinas Móveis de Bateria de Coque

Uma bateria é servida por um conjunto de máquinas móveis, encarregadas de uma seqüência de operações (figura 3.21) que visam a produção de coque. Essas operações e as máquinas que as realizam estão descritas a seguir:

Enfornamento – A primeira operação em uma bateria de coque é a transferência de uma quantidade pesada de mistura para dentro dos fornos. Essa operação é realizada pelo carro de carregamento, que possui compartimentos que recebem a mistura dos silos e a transferem por gravidade ou por outro sistema de alimentação (mesas rotativas ou parafusos alimentadores) para dentro dos fornos (etapas 1 e 2 – figura 3.21).

Nivelamento - A operação é realizada pela máquina desenfordadora, que possui uma barra de metal que é introduzida, através de uma portinhola localizada na parte superior da porta do forno, com o objetivo de tornar a parte superior da carga enfornada retilínea, além de criar uma zona livre para saída dos gases (etapa 3 – figura 3.21).

Coqueificação - O processo de coqueificação (figura 3.22) é iniciado assim que o carvão é introduzido no forno, como pode ser notado pela evolução de gases durante o enfornamento. O desenvolvimento do processo acontece através de duas frentes horizontais (o que designa o forno como horizontal), chamadas de camadas plásticas e definidas pelas temperaturas de início de amolecimento e de ressolidificação da carga, que avançam a partir das paredes em direção ao centro do forno. Ao final do processo, tem-se um bloco monolítico de coque, apresentando uma retração lateral na direção horizontal do forno e uma contração vertical na direção da altura do forno. Esse bloco monolítico é composto de pedaços encaixados uns aos outros. Esse caráter monolítico do coque vai sendo desfeito durante a operação de desenfordamento e ao cair no vagão de extinção, local em que já se apresenta sob a forma de partículas discretas.

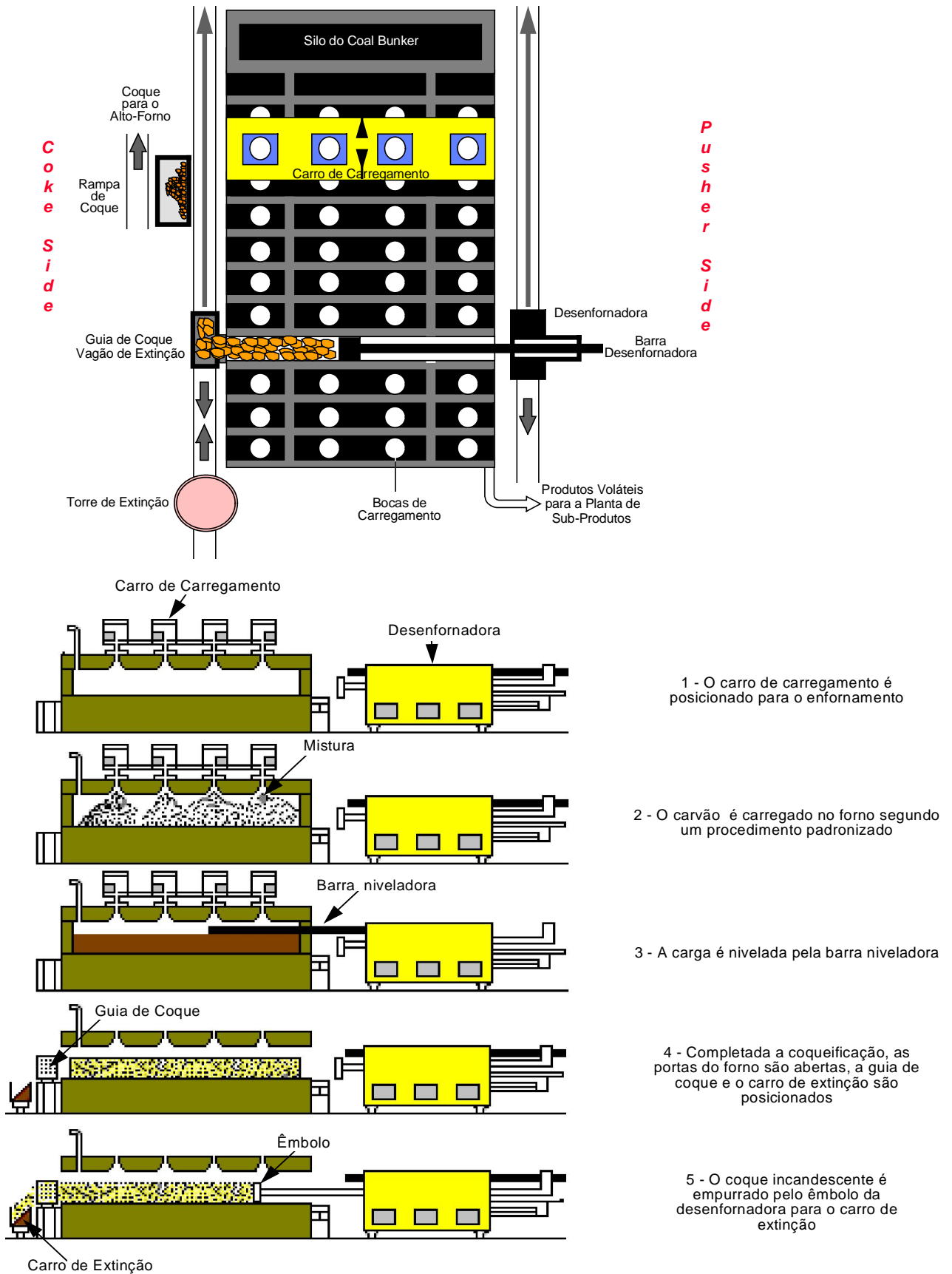


FIGURA 3.21 – Vistas de topo e lateral das operações das máquinas móveis no processo de produção de coque em baterias de fornos horizontais ⁽⁹⁾.

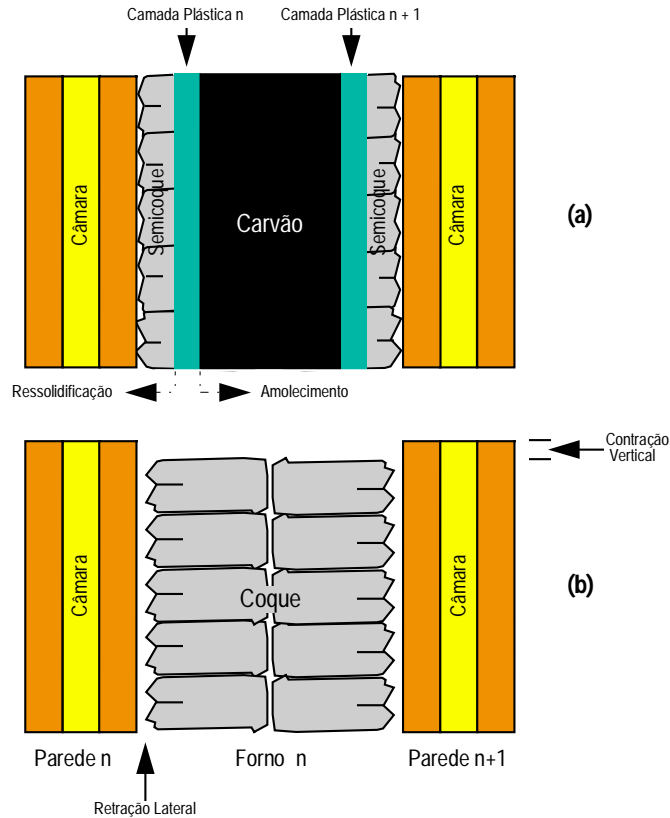


FIGURA 3.22 – Comportamento da carga no processo de coqueificação⁽²⁾.
a) algumas horas após o início b) no final do processo

Desenformamento – Operação efetuada por três máquinas. A primeira é a desenformadora que efetua a retirada da carga coqueificada de dentro do forno através da ação mecânica de um embolo que “empurra” a carga para fora do forno. A carga passa por uma grade que direciona a massa para o vagão de extinção. A máquina móvel que possui essa grade é a guia de coque (etapas 4 e 5 – figura 3.21).

Extinção – O coque sai dos fornos com temperaturas da ordem de 1100°C. Para possibilitar o manuseio do material, o vagão é levado por uma locomotiva até a torre de extinção, onde a massa de coque incandescente é submetida a um banho controlado com água. Com isso tem-se a redução da temperatura do coque para valores da ordem de 60°C.

Envio – O coque extinto é descarregado por gravidade numa rampa de concreto, aproveitando o fundo inclinado do vagão. Daí o material chega ao sistema de correias transportadoras, que enviam o coque até os altos-fornos.

3.4.3. Testes de Coqueificação em Escala Piloto

Os testes de coqueificação realizados em fornos de escala “piloto”, que representam uma célula individual de uma bateria de coque, têm como principal objetivo prever os resultados de qualidade do coque que seriam obtidos em fornos de escala industrial. Eles são usados para estudar o processo de coqueificação e gerar amostras de coque oriundas de carvão individual ou de misturas. Com esse coque experimental são realizados ensaios visando estimar características importantes para sua utilização nos altos-fornos, tais como a sua resistência a frio e a reatividade, além da resistência após reação com CO₂. Os fornos apresentam concepções as mais variadas, normalmente com larguras idênticas às dos fornos industriais, diferindo em comprimento e altura, e capacidade variando de 30 a 400kg.

Resistência a Frio do Coque

A resistência do coque é definida como sendo a sua capacidade em resistir à fragmentação por solicitações mecânicas (impacto e/ou abrasão) em um tambor rotativo (tabela 3.7). Determina-se a extensão de sua redução granulométrica após ser submetido a um número fixo de revoluções em tambor de características padronizadas. Dois tipos de índices podem ser derivados do teste: um em que se considera a quantidade de finos produzidos (passante em uma determinada malha) e/ou outro, pela consideração da quantidade de coque graúdo (retido em determinada malha) que permanece presente após o tamboreamento.

Tabela 3.7 - Testes de Tamboreamento de Coque de Alto-Forno⁽²⁾

Tambor	MICUM	IRSID	JIS	ASTM
Norma	M03-046	M03-046	K2151	D294-64
Granulometria do Coque (mm)	+ 60	+ 20	+ 25	51-76
Peso da Amostra (kg)	50	50	10	10
Dimensões do Tambor (m)	1,0 x 1,0	1,0 x 1,0	1,5 x 1,5	0,914 x 0,457
Velocidade de Rotação (rpm)	25	25	15	24
Total de Revoluções	100	500	30 ou 150	1400
Peneiras (mm)	60, 40 e 10	40, 20 e 10	50, 25 e 15	25 e 6
Furo das Peneiras	Redondo	Redondo	Quadrado	Quadrado
Símbolos dos índices	M40 M10	I40 I20 e I10	DI 30-15 DI 150-15	Estabilidade > 25mm

Na USIMINAS o índice de resistência do coque adotado é o índice da norma JIS, o DI 150 / 15 (*Drum Index*).

Reatividade de Coque ao CO₂ / Resistência de Coque Após Reação

A maior desvantagem apontada para os testes de resistência é o fato de serem realizados a temperatura ambiente, não levando em conta outros mecanismos de degradação, além dos meramente físicos que atuam sobre o coque no alto-forno, particularmente, aqueles de natureza termoquímica que contribuem para a perda de massa e queda na integridade estrutural do coque remanescente.

A reatividade de coque, quando submetido em condições padronizadas à ação de dióxido de carbono, é a velocidade com a qual ele reage com esse gás segundo a reação de *solution loss* ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} - 39\text{cal}$). Essa reação origina um enfraquecimento da textura do coque e deterioração gradual de sua resistência. Baseando-se nessa interpretação foram desenvolvidos diversos ensaios de resistência de coque após reação com CO₂, sendo que um método bastante aceito é o desenvolvido pela Nippon Steel (figura 3.23).

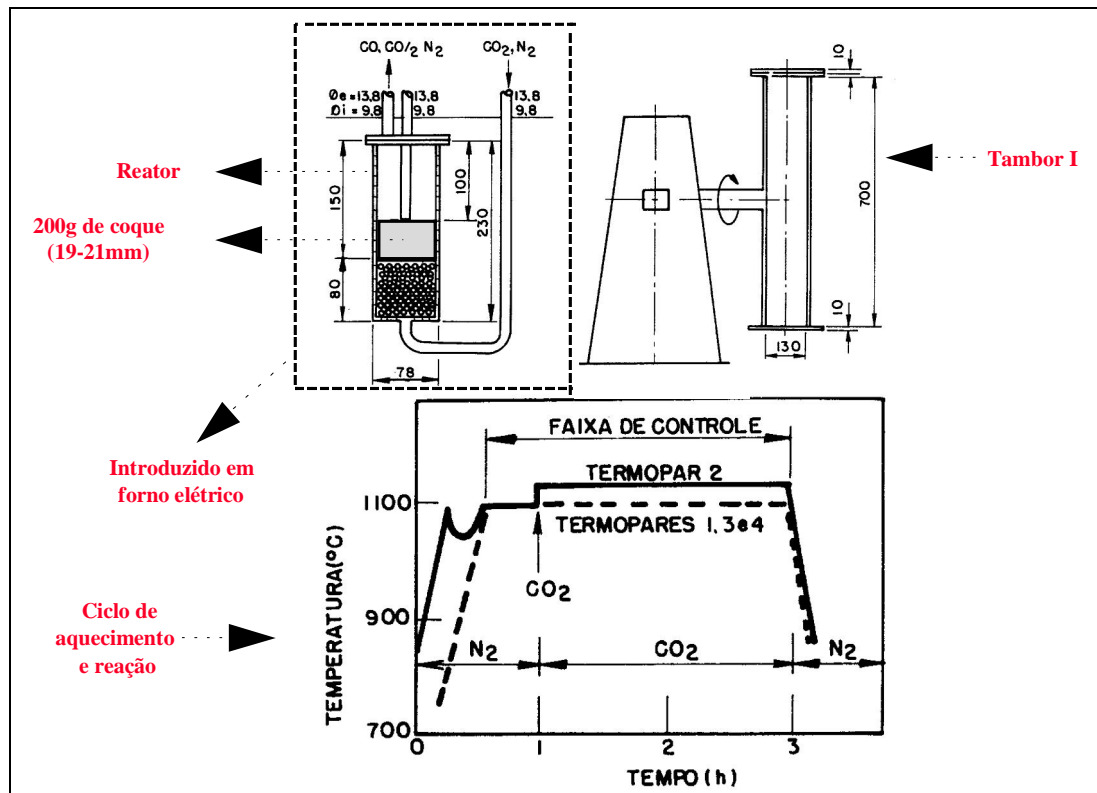


FIGURA 3.23 – Ensaio de resistência de coque após reação com CO₂⁽¹⁾.

Uma amostra (200 ± 2 g) de coque, seco e classificado granulometricamente entre 19 e 21mm, é colocada em um reator (sob fluxo de N_2) que é introduzido em um forno elétrico mantido a $1100^\circ C$. Após a estabilização da temperatura do centro do reator em $1100^\circ C$, é passado um fluxo de CO_2 através dele, numa taxa de 5l/min durante 120min. Após resfriamento do reator (sob fluxo de N_2) até cerca de $40^\circ C$, a perda em peso (percentagem em relação ao peso inicial) sofrida pela amostra, origina o índice de reatividade do coque CRI (*Coke Reactivity Index*) :

$$CRI = 100 (\text{Peso Inicial} - \text{Peso após Reação}) / \text{Peso Inicial} \dots\dots\dots 3.7$$

O coque remanescente da reação é submetido a 600 voltas (20rpm) em tambor do tipo I e depois analisado granulometricamente. O retido na peneira de 10mm (percentagem em relação ao peso após reação) origina o índice de resistência do coque após reação CSR (*Coke Strength after Reaction*) :

$$CSR = 100 (\text{Peso da Fração } > 10\text{mm após Tamboreamento}) / \text{Peso após Reação} \dots\dots\dots 3.8$$

3.5. COQUE: PROPRIEDADES E FUNÇÕES NO ALTO-FORNO

3.5.1. Definição de Qualidade do Coque de Alto-Forno

A qualidade do coque pode ser definida como sendo a sua capacidade em preencher os requisitos básicos dele exigidos no alto-forno, sendo determinada a partir da avaliação dos papéis que ele desempenha no processo e/ou dos fatores que atuam sobre ele durante a sua passagem pelo reator.

3.5.2. Papéis do Coque no Alto-Forno ⁽¹²⁾

A descrição do processo de alto-forno permite concluir que o coque exerce três importantes papéis:

- papel térmico, em que ele supre a maior parte do calor requerido pelo processo (cerca de 20% são introduzidos pelo sopro quente);

- papel químico, em que ele fornece o carbono para produção do gás redutor (CO) a partir da combustão nas ventaneiras, regeneração parcial do CO₂ pela reação de *solution loss* na zona de alta temperatura, redução direta de FeO na escória líquida (reação sólido/líquido) e dos elementos de liga como Si e Mn e carburização do gusa como elemento de liga;
- papel físico, em que ele fornece o meio permeável para ascensão dos gases em direção ao topo e descida do metal e da escória para o cadinho.

Os papéis térmico e químico do coque podem ser assumidos, em parte, por outros combustíveis, por exemplo, pelo carvão na operação com injeção de carvão pulverizado. O papel físico do coque é considerado de primordial importância para uma operação eficiente do alto-forno e não pode ser assumido por outros combustíveis.

3.5.3. *Fatores que atuam sobre o Coque no Alto-Forno* ⁽¹²⁾

O alto-forno pode ser caracterizado pela existência de cinco zonas distintas, cada uma delas afetando o coque carregado no topo de modo diferenciado.

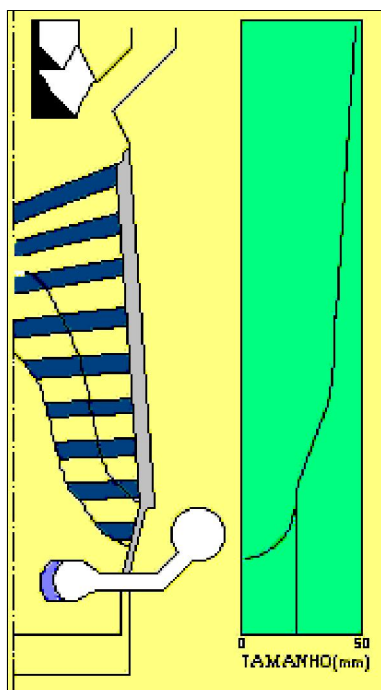
A zona granular é constituída por camadas alternadas de coque e carga metálica. Com a descida progressiva no reator, os materiais ganham calor dos gases ascendentes, ocorrendo uma maior degradação física da carga metálica através da desintegração induzida pelo processo. O coque durante sua passagem nesta zona sofre crescente absorção de álcalis, o que provocará aumento de sua reatividade. Contudo, ocorrerão muito poucas reações químicas com esse material até atingir-se a temperatura de início de reatividade, o que não afetará de maneira significativa a resistência e o tamanho do coque na região da cuba do forno. A medida que o coque atinge temperaturas mais altas (acima de 1000°C) no seu movimento descendente no forno, o mesmo irá reagir quimicamente de modo progressivo com o dióxido de carbono gerado da redução dos óxidos de ferro, para a regeneração do monóxido de carbono (reação de *solution loss*), substituindo a redução indireta dos óxidos de ferro pela redução direta.

Na zona coesiva, a redução dos óxidos de ferro remanescentes prossegue durante o amolecimento e fusão da carga metálica pela via direta, ou seja, com o consumo efetivo de coque.

Na zona de gotejamento, o arranjo do leito em camadas desaparece com o gotejamento do ferro líquido para o cadinho. O movimento do coque divide-se em dois passos nessa região: o passo externo que supre coque da zona ativa para o *raceway* e o passo central que fornece coque para o homem-morto.

A zona do *raceway* é um vazio preenchido de gás formado da combustão do carbono do coque da zona ativa com o ar soprado nas ventaneiras. O coque deverá ser queimado com uma quantidade mínima de finos, já que qualquer fino gerado no *raceway* irá alojar-se no homem-morto, prejudicando sua permeabilidade ao escoamento de líquidos e gases.

O homem-morto, presente na zona de cadinho, é um empilhamento de coque de baixo movimento que contém escória e gusa que serão posteriormente drenados do alto-forno. A qualidade do coque nessa parte do forno requer que a integridade da partícula seja mantida de tal modo que a permeabilidade do leito ao escoamento dos líquidos durante a drenagem aconteça satisfatoriamente. A falta de permeabilidade tende portanto a causar problemas de esgotamento do forno, podendo ocasionar erosão dos refratários do cadinho nessas condições. As reações que ocorrem nessa região são penetrantes em toda a partícula de coque, sendo aquelas do carbono com a cinza para produzir carbetos, como o carbeto de silício (SiC), que podem se transferir para o gusa. A figura 3.24 apresenta um esquema das características do processo que afetam a qualidade do coque no alto-forno.



- Ações mecânicas até o *stockline* aumentam a estabilidade e reduzem o tamanho médio do coque em cerca de 5 mm, que se aproxima do tamanho sem fissuras.
- Aumento de reatividade por carbonatos alcalinos depositados no coque de 800 a 850°C mas pouca reação ocorre, não afetando o tamanho ou resistência do coque.
- A reação de *solution loss* começa a 900-950°C. O início do ataque do CO₂ é controlado pela reatividade e o nível (20 a 30%) pelas condições de operação do Alto Forno. Ela é responsável por 1 a 2 mm de redução em tamanho.
- Vapores metálicos alcalinos reagem com o carbono do coque a 1100-1450°C, reduzindo a resistência à abrasão e tornando-o suscetível de redução em tamanho por ação abrasiva. Este é o principal fator e pode produzir de 15 a 20 mm de redução de tamanho.
- Efeitos térmicos entre 1100 e 1500°C reduzem o tamanho em 1 a 2 mm e também reduzem a resistência à abrasão, tornando o coque suscetível de redução em tamanho por ação mecânica. A medida que a temperatura aumenta, a reação carbono-cinza penetrante internamente torna-se mais importante. Esta parte é responsável por 3 a 5 mm de redução em tamanho.
- No *raceway* o coque desintegra-se sob as condições de energia de alto impacto. No homem-morto, as reações de carbono-cinza continuam com trocas de carbetos e o gusa quente.
- As características de drenagem do cadinho dependem da distribuição de tamanhos de coque.

FIGURA 3.24 – Processos que controlam a redução do tamanho do coque⁽¹³⁾.

3.5.4. Fatores Responsáveis pelo Papel Físico do Coque no Alto-Forno

O coque, para preencher os requisitos necessários a um bom desempenho como permeabilizador, deverá possuir distribuição granulométrica, tamanho e formato que permitam adequada permeabilidade aos gases redutores, promovendo otimização da transferência de calor e das reações químicas que acontecem entre sólidos e gases. Além disso deve manter seu tamanho e formato desde o momento em que é carregado até ser submetido à combustão no *raceway*. Desse modo, o coque deverá suportar as degradações físicas devidas à abrasão, à compressão e às reações químicas, especialmente as de gaseificação que envolvem carbono e dióxido de carbono. Além disso, se a carga contiver apreciável quantidade de álcalis, o coque deverá ser capaz também de suportar o ataque alcalino (os álcalis atuam como catalisadores, promovendo e acelerando a reação de *solution loss*).

Estabilidade Granulométrica do Coque

O coque, imediatamente após fabricado e extinto, possui distribuição granulométrica inadequada ao uso em alto-forno, apresentando elevadas proporções de partículas grossas (fração > 60mm) e de partículas finas (fração < 25mm). As partículas grossas apresentam grandes quantidades de fraturas e fissuras de diferentes tamanhos, que submetidas a esforços mecânicos se dividem em partículas menores. Essa divisão em partículas menores, cada vez mais resistentes, conduz ao conceito de estabilização mecânica do coque durante o seu manuseio e está diretamente ligada à altura total de quedas imposta ao coque, no circuito entre a rampa das baterias de coque e os altos-fornos. Desse modo, quanto mais estabilizado mecanicamente o coque alimentado no alto-forno, mais condições ele terá para preservar o seu tamanho e a sua distribuição granulométrica no interior do aparelho. As partículas finas já existentes no coque de rampa da bateria ou geradas durante o manuseio deverão ser eliminadas do coque do alto-forno, por peneiramento.

3.5.5. Características do Coque em Altos-fornos com Injeção de Finos ⁽¹²⁾

Comparativamente à operação *all-coke*, as exigências de qualidade do coque na operação *coal-coke* são aumentadas: a elevação da taxa de injeção de carvão conduz ao aumento da relação minério/coque (diminuindo a proporção das camadas de coque na cuba e zona coesiva) e do tempo de residência do coque no forno. Isso faz com que o coque seja submetido a ações térmicas, químicas e mecânicas mais severas, o que pode aumentar a

sua degradação e prejudicar o seu papel de permeabilizador (o tamanho e distribuição de tamanhos do coque, juntamente com o formato e resistência, comandam o papel do coque como permeabilizador).

O *raceway* e suas vizinhanças são regiões em que o ambiente físico é gerador de finos e o ambiente químico é consumidor de finos. Alguns autores indicam que haveria um aumento dos finos de coque estabelecidos em torno do *raceway* (região do *bird's nest* ou ninho de pássaro) o que restringiria a permeabilidade da rampa. Outros, baseando-se no fato de que como o ninho de pássaro já existe na operação *all-coke* e que o carvão não queimado no *raceway* reagiria com o CO₂ preferencialmente ao coque, acreditam que essa situação concorreria para preservação do coque. Todas essas alterações, principalmente, o significativo aumento do tempo de residência do coque no alto-forno, provocam, com certeza, efeitos sobre o coque que têm de ser superados por ações operacionais adequadas. A figura 3.25 mostra os efeitos da injeção no processo de alto-forno, as conseqüências sobre o coque e ações operacionais indicadas para adequação da qualidade do coque.

Os efeitos sobre o coque são, principalmente, sobre o seu papel de permeabilizador, sendo cada vez maior o número de especialistas que consideram que para altos níveis de injeção de carvão, superiores a 180kg/t de gusa, as exigências de qualidade do coque são aumentadas e algumas mudanças de suas especificações são necessárias. Sob o ponto de vista operacional, as indicações são de que um coque adequado à operação *coal-coke* deveria ter tamanho e distribuição de tamanhos adequados, alta resistência ao impacto, alta resistência à abrasão, baixa reatividade ao dióxido de carbono ou alta resistência após reação com dióxido de carbono, baixa cinza, baixo enxofre e baixo álcalis.

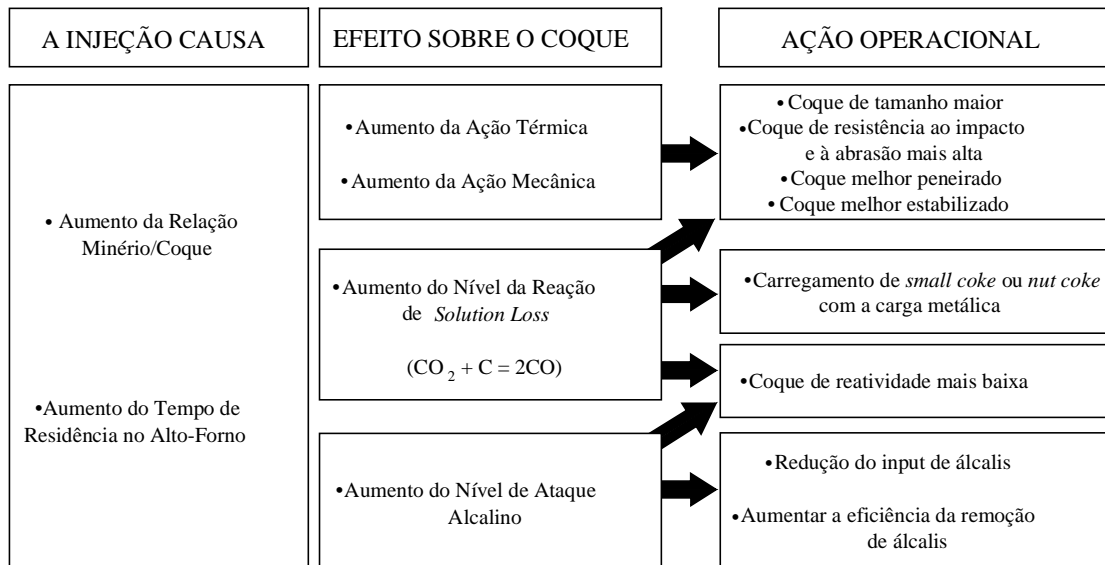


FIGURA 3.25 – Efeitos da injeção de carvão na qualidade do coque e operação do forno ⁽²⁾

3.6. PERDA DE PROPRIEDADES DO CARVÃO METALÚRGICO DURANTE ESTOCAGEM EM PÁTIOS

O aspecto mais indesejável da estocagem de carvão é a tendência do carvão em se oxidar. A oxidação é iniciada imediatamente após a exposição do carvão ao ar e pode se dar ainda na mina de carvão, em porões de navios (principalmente, os que transportam carvões de baixo *rank*, em viagens de maior duração), em grandes áreas de disposição de rejeitos de carvão e em pilhas de estocagem de, por exemplo, grandes siderúrgicas.

A oxidação do carvão é o resultado de reações que ocorrem entre o carvão e o oxigênio. Praticamente todos os carvões, quando em contato com a atmosfera, cedo ou tarde mostrarão sinais de degradação, resultando, principalmente, em perdas acentuadas do poder calorífico e das propriedades coqueificantes. As propriedades plásticas são profundamente alteradas mesmo que seja uma leve oxidação. As mudanças nessas propriedades são observadas antes de qualquer mudança na composição química. Teores de 0,2 a 0,3% de oxigênio em peso incorporados ao carvão já são suficientes para reduzir a plasticidade. Teores de 1 a 2% já podem causar a destruição completa da plasticidade. ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

Atualmente a formulação de misturas de carvões para a fabricação de coque é realizada com carvões cujo período de estocagem é relativamente curto, visando minimizar a perda de propriedades. Entretanto, essa prática, às vezes, não é possível, sendo utilizados

carvões estocados num período superior a 150 dias. A perda de propriedades dos carvões afeta diretamente a qualidade do coque produzido, o que contribui para a redução do índice de acerto entre a qualidade visada e a real obtida nas coquerias.

3.6.1. *Oxidação de Carvões*

O carvão exposto ao ar à temperatura ambiente é oxidado lentamente por uma reação exotérmica, ocorrendo simultaneamente fixação de oxigênio e perda de produtos de oxidação (CO_2 e H_2O). Por um lado a fixação de oxigênio origina inicialmente peróxidos intermediários, com a formação de radicais orgânicos de caráter ácido. Por outro lado, leva a eliminação de hidrogênio não aromático na forma de água⁽²⁾.

A reação começa a ocorrer à temperatura ambiente de forma muito lenta, o que dificulta o seu estudo. Ela acelera com o aumento de temperatura e a 200°C o oxigênio começa a ser fixado em uma taxa de 2% do peso do carvão em 1 hora. Quanto maior a temperatura maior o volume de oxigênio absorvido pelo carvão, sendo que a temperaturas inferiores a $60\text{-}70^\circ\text{C}$ as moléculas de oxigênio são absorvidas fisicamente sobre a superfície do carvão e para temperaturas mais altas a absorção química se torna superior⁽²⁾.

O processo de oxidação pode ser dividido em três estágios, resultantes da produção progressiva de gases e das mudanças nas propriedades do sólido remanescente, particularmente na solubilidade⁽⁵⁾:

- i) *Oxidação superficial.* O carvão quando exposto a uma atmosfera oxidante, como o ar, é oxidado de tal forma que o oxigênio fica retido no carvão. A estrutura do carvão é levemente afetada, mas há um aumento definido no teor de oxigênio, bem como uma mudança nas suas propriedades coqueificantes, diminuindo a suscetibilidade para uma próxima oxidação. As mudanças nas propriedades de coqueificação estão relacionadas com o oxigênio associado ao carvão após a oxidação.

- ii) *Produção de substâncias solúveis em bases.* A oxidação continua e o teor de oxigênio aumenta para 35% a 40%. Uma grande fração do carvão é convertida em produtos solúveis em bases e insolúveis em ácidos, chamados de “ácidos húmicos”.

- iii) *Produção de substâncias solúveis em ácidos.* Se o processo que produziu os ácidos húmicos continuar em condições mais rigorosas, os ácidos húmicos começarão a se degradar em ácidos de peso molecular menor, os quais são solúveis em soluções ácidas, neutras e alcalinas. Durante esse processo a percentagem de oxigênio começa a crescer; isso é acompanhado pela formação de CO₂.

O principal processo de degradação química é a formação de ácidos húmicos pela oxidação de substâncias orgânicas do carvão. Durante os primeiros estágios da oxidação são formados complexos de peróxidos na superfície do carvão. A seguir esses complexos se decompõem em água e dióxido de carbono (H₂O e CO₂), deixando livres os grupos funcionais que contêm o oxigênio tais como: hidroxila, carboxílico, carbonil, éteres, fenóis e anidridos. Com a continuidade da oxidação, formam-se os ácidos húmicos e por último ácidos solúveis em água. As reações de hidrólise também produzem grupos ácidos. A velocidade dessas reações cresce com o aumento da temperatura. As taxas de oxidação podem ser aceleradas pelo calor de oxidação proveniente de reações, tais como: $C + O_2 = CO_2$ e $2H_2 + O_2 = H_2O$.

3.6.2. Efeitos da Oxidação de Carvões

Combustão Espontânea⁽¹⁴⁾

Os termos combustão espontânea, ignição espontânea, auto-ignição e auto-combustão de carvão são usados, com o mesmo significado, para identificar o aparecimento de focos de fogo em estoques de carvão. O fogo ocorre sem aplicação direta de chama ou centelha e é geralmente causado por processos de lenta oxidação, sob condições que não permitem dissipação do calor gerado.

Um dos maiores problemas da oxidação é que ela pode conduzir o carvão a combustão espontânea sempre que a taxa de geração de calor pela oxidação for maior que a taxa de remoção do calor gerado. Desse modo haverá um aumento na temperatura da pilha e como a velocidade de reação de oxidação aumenta com a temperatura (duplica a cada

aumento de 10 °C), essa situação pode se repetir até que seja alcançada a temperatura de ignição do carvão. A literatura apresenta que o carvão estocado que alcançar a temperatura de 75°C atingirá o ponto de ignição, a menos que as condições de difusão de calor sejam alteradas.

O carvão é uma substância pirófora, ou seja, existe uma tendência de inflamação espontânea. Se o oxigênio penetra na pilha, inicia-se o processo de oxidação, conseqüentemente a temperatura aumenta e, se o calor gerado não é bem removido, ele eventualmente entra em ignição. A figura 3.26 apresenta a reação que ocorre em carvão estocado em pilha.

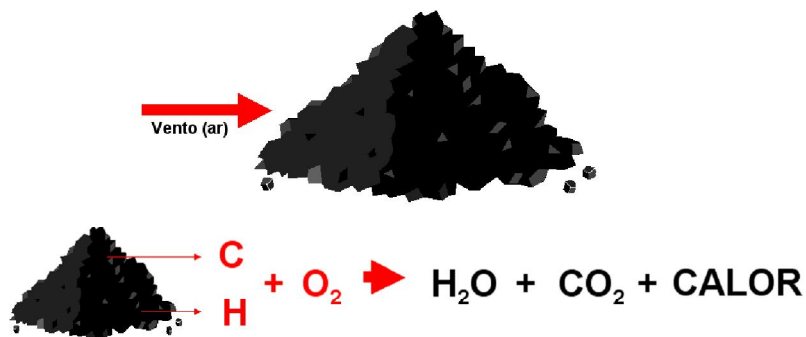


FIGURA 3.26 – Reação de oxidação de carvão estocado em pilha ⁽⁴⁾.

A combustão espontânea do carvão ao ar, além de levar à perda de combustível, provoca a geração de nuvens de fumaça (suspensão de sólidos e ar) e material particulado, acompanhados de odores, colocando em risco a segurança dos trabalhadores e instalações.

Influência da Oxidação na Qualidade do Coque ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

A oxidação do carvão ocasiona queda de propriedades plásticas (a sua fluidez pode diminuir significativamente) e estreitamento da sua faixa plástica (intervalo entre a sua temperatura de amolecimento e a de ressolidificação). A oxidação mais prolongada afeta as suas propriedades aglutinantes, que podem ser completamente suprimidas para alguns carvões. A queda das propriedades aglutinantes é devida à desidrogenação que acontece desde o início das reações de pirólise e às reações de condensação (das quais os grupos oxidrila são sítios preferenciais), que provocam redução da quantidade e estabilidade da massa plástica. A oxidação do carvão é, portanto, um processo de deterioração do carvão metalúrgico. Essa deterioração pode ter efeitos adversos em diferentes etapas do processo de fabricação de coque de alto-forno (tabela 3.8).

Tabela 3.8 - Efeitos Adversos da Presença de Carvão Oxidado em Misturas. ⁽²⁾

<ul style="list-style-type: none">• Redução das propriedades aglutinantes/coqueificantes• Queda de resistência mecânica do coque• Problemas de controle de densidade de carga<ul style="list-style-type: none">⇒ Variações da produção de coque⇒ Cargas superaquecidas⇒ Depósito de carbono⇒ Deterioração dos fornos• Aumento da reatividade do coque• Diminuição da taxa de coqueificação• Geração de finos e dificuldades de manuseio• Combustão espontânea• Efeito esponja quando de adição de óleo
--

3.6.3. *Fatores que Influenciam na Oxidação de Carvões*

Tamanho da Partícula⁽⁶⁾⁽²²⁾

O tamanho de partícula tem grande influência na oxidação de carvão, já que quanto mais fino (para um mesmo peso), maior quantidade de calor pode ser gerada pois a superfície específica é maior. Além disso, a taxa de oxidação global é limitada pela difusão do oxigênio no interior da partícula. Certos carvões, como os do oeste do Canadá, apresentam uma malha de finas fissuras, situadas a pequena distância umas das outras, que facilita ainda mais a difusão. Para verificação desse fenômeno são realizados estudos através de medições da quantidade de oxigênio fixado, análises dos produtos gasosos da oxidação e da variação de peso. A vitrinita oxidada sob certas circunstâncias pode ser distinguida microscopicamente da vitrinita não oxidada pelo aumento de dureza e refletância. Isso permite a visualização do progresso da reação nas partículas e ao longo das fissuras, conforme figura 3.27.

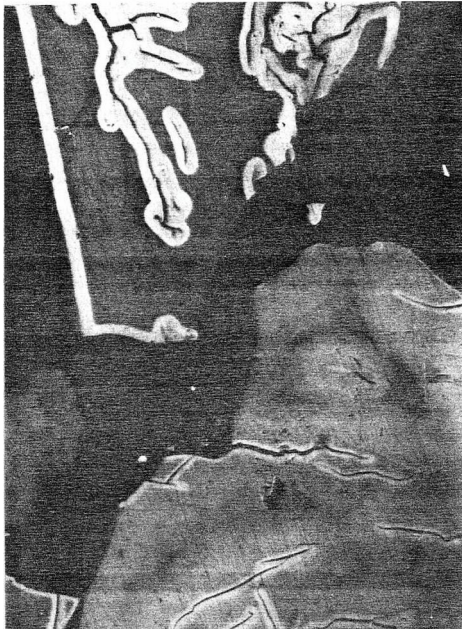


FIGURA 3.27 – Sessão de uma partícula oxidada de carvão mostrando a penetração progressiva do oxigênio na superfície e nas fissuras⁽⁶⁾.

Nugroho et alii.⁽²²⁾ mostrou que o tamanho da partícula tem considerável influência nas características de auto-aquecimento do carvão. Por um lado, partículas menores reduzem a temperatura ambiente crítica para a ignição espontânea ocorrer. Uma típica temperatura ambiente crítica é de cerca de 400K para todos os carvões com diâmetro médio de partícula de 0,06 mm.

Distribuição Granulométrica das Pilhas / Técnicas de Empilhamento⁽⁴⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾

Durante a formação de pilha de carvão, geralmente busca-se trabalhar com métodos visando remover o calor sensível que é liberado quando da oxidação. Contudo, há situações onde a ventilação é adequada para manter a oxidação, mas não é suficientemente adequada para dissipar o calor produzido. Com isso, o próprio carvão absorve o calor, aumentando a temperatura interna na pilha.

As partículas de carvão de maior tamanho, durante a formação das pilhas, deslizam para a região inferior desta (região também conhecida como “saia” da pilha) e as de menores tamanhos situam-se em regiões intermediárias, ficando as partículas finas na superfície da pilha. Essa situação é ideal para o desenvolvimento de áreas que podem conduzir à combustão espontânea. A figura 3.28 mostra essa segregação natural das partículas de carvão em função do seu tamanho durante a formação da pilha, bem como o sentido de penetração do ar na pilha. Observa-se que o ar se move facilmente na região inferior da pilha, mas enfrenta dificuldades para fluir na região central e superior da pilha.

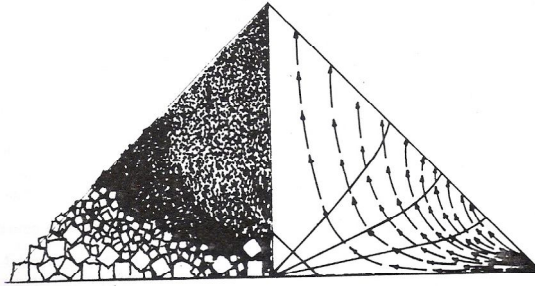


FIGURA 3.28 – Segregação de partículas em função do seu tamanho em pilha ⁽²⁵⁾.

Algumas precauções podem ser tomadas durante a formação das pilhas visando prevenir possíveis problemas, tais como⁽²⁴⁾:

- Reduzir a circulação de ar no interior da pilha pela consolidação da superfície da pilha;
- Evitar a formação de pilhas de forte declividade;
- Aplicar a técnica de compactação, onde camadas sucessivas de 300 a 350mm de altura são feitas e compactadas por máquinas de grande potência, até que a pilha atinja alturas de até 15m;
- Ventilação das Pilhas⁽²⁶⁾ - A ventilação natural nas pilhas estocadas normalmente é adequada para remover aumentos de temperatura localizados tão rapidamente quanto são gerados no processo de oxidação. Entretanto, em situações onde a ventilação não é suficiente para dissipar o calor produzido, o carvão vai absorver esse calor e a temperatura da pilha subirá. As reações que se seguem têm uma taxa de oxidação diretamente proporcional à temperatura, ou seja, quanto mais calor o carvão absorver mais rapidamente ocorrerá a oxidação deste. Essa condição, se não controlada, leva a pilha a atingir a temperatura de ignição, com surgimento de fogo e fumaça. Por isso, revolver o estoque para permitir o seu resfriamento é uma técnica que pode ser utilizada quando for detectado um aumento na temperatura das pilhas ou se o carvão vai permanecer estocado por um período mais longo.
- A altura das pilhas é outro fator a ser levado em consideração durante a estocagem. Para períodos curtos de estocagem sem compactação, a altura máxima de pilha recomendada para carvões finos não deveria ultrapassar 8,00 metros.

Quantidade e Tamanho da Pirita Presente

O auto aquecimento de carvão era, inicialmente, atribuído à oxidação da pirita. Estudos posteriores mostraram que a combustão espontânea era fruto da absorção do oxigênio pelo carvão resultando na geração de calor na pilha. Entretanto, a presença de enxofre pirítico continua como um fator importante na geração de calor no interior das pilhas estocadas⁽²⁷⁾.

A união da pirita (FeS₂) com água e oxigênio resulta na formação de sulfato ferroso e ácido sulfúrico, através da seguinte reação exotérmica⁽²⁶⁾:



A chuva pode agir como catalisador dessa reação. Por isso, a estocagem de carvões de alto enxofre pode ser mais problemática e cuidados devem ser tomados para diminuir os períodos de permanência nos pátios de carvões com esta característica.

Umidade ⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽²⁸⁾

A umidade do carvão se apresenta sob três formas:

- i) Umidade Livre – É a fração de umidade não retida nos poros do carvão e nem ligada quimicamente a ele. É o excesso de umidade do carvão
- ii) Umidade Higroscópica – É a fração da umidade do carvão que está retida nos interstícios e poros da massa, ou mesmo ligada quimicamente ao carvão através de ligações muito fracas, necessitando de baixa energia calorífica para sua retirada.
- iii) Umidade de Retenção – Está ligada ao volume dos poros acessíveis e ao caráter quimicamente ativo da superfície dos poros. Durante a evolução, pelo fato da compactação, a porosidade baixa fortemente, enquanto, por outro lado, as superfícies de início quimicamente ativas tornam-se progressivamente inertes.

Diversos estudos mostraram que é de grande importância o aumento do teor de umidade de uma pilha de carvão, associado ao aumento de temperatura devido ao calor liberado no

processo de condensação do vapor d'água e/ou no processo de umedecimento do carvão. É válido mencionar que o calor de condensação da água, nas temperaturas de estocagem, é aproximadamente 560 cal/g e que experiências demonstraram que a condensação de uma pequena quantidade de vapor d'água, suficiente para aumentar o teor de umidade de 3 para 4% em peso, pode elevar a temperatura do carvão em faixa superior a 17°C.

Rank⁽⁴⁾⁽²⁹⁾

A taxa de oxidação depende da composição química e da porosidade do carvão, sendo tanto mais rápida quanto mais baixo o *rank* do carvão. Assim, o carvão mais rico em oxigênio (*rank* mais baixo) e de maior porosidade se oxida mais facilmente, o que é atribuído à presença de grupos oxidrila (OH-). Esses grupos atuam como sítios preferenciais de ligação para o oxigênio, combinados com a maior facilidade de difusão do oxigênio para o interior da partícula.

Tempo de Estocagem⁽¹⁴⁾

Os primeiros 120 dias após a mineração do carvão constituem o período mais crítico para a oxidação do carvão. É quase impossível fazer um levantamento, quando do recebimento nas usinas consumidoras, do tempo decorrido pós mineração.

A estocagem em pátios nas usinas a coque é uma prática obrigatória para assegurar o pleno funcionamento dos altos-fornos pois podem ocorrer irregularidades ou interrupções no suprimento de carvões, além de possibilitar a utilização de carvões de fontes diversas na preparação das misturas de carvões.

Por isso é de grande importância que sejam evitados tempos mais longos de permanência do carvão em pátios, através de um controle rígido nos estoques existentes, obedecendo aos períodos máximos de estocagem indicados para os tipos de carvões que apresentem indicações de maior taxa de redução de propriedades aglutinantes com o tempo.

4. METODOLOGIA

Visando avaliar a perda de propriedades coqueificantes de carvões recebidos em Ipatinga, de diversas origens e volatilidades diferentes, foram formadas pilhas experimentais de carvão que permaneceram estocadas durante um período de 12 meses, nos quais foram realizadas amostragens periódicas para determinar as características físicas, químicas e metalúrgicas de cada carvão e estudar as variações observadas.

4.1. DEFINIÇÃO DOS CARVÕES

Os carvões que foram utilizados nos testes são de origens e volatilidades diferentes conforme tabela 4.1, a seguir:

Tabela 4.1 – Carvões a serem amostrados

ORIGEM	TIPO	MATÉRIA VOLÁTIL (%)	NOMENCLATURA UTILIZADA
USA	Alto Volátil	32	AVUSA
Austrália	Médio Volátil	28	MAAUS
Austrália	Médio Volátil	22	MBAUS
China	Médio Volátil	21	MBCHI
USA	Baixo Volátil	19	BVUSA

É importante ressaltar que, por problemas operacionais, a pilha do carvão BVUSA foi formada 5 meses após as demais, o que levou ao menor número de resultados, sem entretanto afetar as análises realizadas.

4.2. FORMAÇÃO DAS PILHAS

Após o recebimento dos carvões nos viradores de carvão da USIMINAS e a formação das pilhas industriais, caminhões iniciaram o transporte do material para formação das pilhas experimentais em local determinado dentro dos pátios de estocagem. Durante o transporte e descarga dos caminhões, uma pá carregadeira efetuava o manuseio do material visando a formação das pilhas, em forma de cone e com uma altura de cerca de 4 metros. As pilhas foram formadas com 30 viagens, totalizando cerca de 150 toneladas cada uma. A figura 4.1 mostra o processo de formação das pilhas.



FIGURA 4.1 – Processo de Formação das Pilhas Experimentais

4.3. AMOSTRAGENS

A caracterização de cada carvão foi realizada utilizando-se amostragens mensais em dois locais diferentes da pilha: uma na superfície da pilha e outra no centro da mesma.

4.3.1. Amostra de Superfície

Essa amostra foi constituída da coleta manual de incrementos em vários pontos ao longo da pilha com auxílio de uma pá (figura 4.2).



FIGURA 4.2 - Coleta de incrementos da amostra de carvão na superfície da pilha.

4.3.2. Amostra de Centro

Essa amostra consistiu na coleta de incremento em dois pontos distintos, coletados a 1 m da superfície da pilha. A amostragem foi realizada com auxílio do tubo (PVC) de 150 mm de diâmetro, acoplado a uma empilhadeira (Figura 4.3).



FIGURA 4.3 - Coleta de incrementos da amostra de carvão no centro da pilha.

A cada amostragem, realizada mensalmente, foram coletadas 5 amostras de carvões, sendo amostras da superfície e centro da pilha, totalizando 10 amostras de aproximadamente 25 kg cada.

4.3.3. Amostras para Caracterização do Coque

Para caracterização do coque gerado pelos carvões estocados e avaliação da evolução da qualidade, foram coletadas 3 amostras maiores, com cerca de 100 kg, juntamente com as demais, para enforamento em forno piloto. A primeira amostra para estas análises foi coletada na primeira amostragem. A segunda amostra foi coletada após dez meses do início dos testes, e a última foi feita ao final do período de estocagem.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

As amostras coletadas foram enviadas mensalmente aos laboratórios da Área de Redução e do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da USIMINAS para a realização das seguintes análises:

- Análise Elementar (C, H, O, N e S);
- Análise Imediata (Cinza e Matéria volátil);
- Poder Calorífico (Superior -PCS e Inferior -PCI);

- Composição Química da Cinza;
- Propriedades Aglutinantes (Plastometria Gieseler (fluidez), Dilatometria Audibert-Arnu (Contração e dilatação), Caking Index, FSI);
- Análise Petrográfica;

Nas amostras maiores coletadas (amostras de 100 kg) foram analisados os seguintes parâmetros metalúrgicos:

- DI 150/15 - *Drum Index* (Resistência a Frio)
- CRI - *Coke Reactivity Index* (Índice de Reatividade do Coque)
- CSR - *Coke Strength after Reaction* (Resistência do Coque após reação ao CO₂)

4.5. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PONTO DE AMOSTRAGEM DO CARVÃO NA PILHA

Visando identificar se os resultados obtidos nas amostragens na superfície e no centro das pilhas têm diferenças significativas, foi realizada uma análise dos dados utilizando ferramentas estatísticas. Essa análise permite comparar estatisticamente os dados e determinar se podem ser considerados iguais, o que levaria à conclusão que não haveria variações importantes na qualidade do carvões na superfície, onde há o contato direto com o ar, e no interior de uma pilha.

4.6. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM NAS PROPRIEDADES DOS CARVÕES

Visando identificar quais parâmetros analisados são relevantes estatisticamente, foi realizada, utilizando o *software* STATGRAPHICS PLUS[®], uma análise múltipla-variável. Essa análise permite mostrar se existe ou não dependência do tempo de estocagem com cada um dos parâmetros de caracterização (análises químicas, propriedades aglutinantes, análises petrográficas e propriedades do coque gerado a partir dos carvões amostrados). A análise estatística fornece o coeficiente de correlação e o P-Value, que deverá ser < 0,05, indicando a significância estatística com um nível de confiança de 95%.

4.7. DETERMINAÇÃO DO TEMPO MÁXIMO DE ESTOCAGEM

Visando minimizar possíveis variações na qualidade dos carvões em função dos períodos de estocagem nos pátios, foi idealizado um método para calcular a taxa de deterioração dos carvões e determinar um período máximo de estocagem de carvões nos pátios. Para isso foi utilizada uma formulação onde, para cada parâmetro analisado no desenvolvimento deste estudo, foi comparado o valor inicial daquele parâmetro e o seu valor ao longo do período de estocagem.

$$Tx.Deterioração = \frac{|-100F_0 + 100F_1|}{F_0} \dots\dots\dots (4.1)^{(30)}$$

Onde,

Tx Deterioração = taxa de deterioração (%);

F₀ = Resultado da amostra inicial do carvão (parâmetro selecionado);

F_i = Resultado da amostra no i-ésimo dia de amostragem do carvão (parâmetro selecionado);

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item são mostrados os resultados obtidos na caracterização dos carvões durante o período de estocagem bem como os resultados obtidos com as análises estatísticas realizadas nestes dados.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

A seguir são mostradas as tabelas com o dados obtidos nas amostragens realizadas nas pilhas estocadas durante 12 meses no pátio de carvão da USIMINAS. No anexo A.1 os resultados de caracterização dos carvões são mostrados em forma gráfica.

5.1.1. Resultados de Análise Química e Poder Calorífico dos Carvões

Nas tabelas 5.1 a 5.5 são mostrados os resultados de análise química dos carvões amostrados.

Tabela 5.1 - Resultados de Análise Química do Carvão AVUSA

Material AVUSA	Tempo (dia)	Análise Elementar (%)					An.Imediata (%)		Poder Calorífico (Cal/g)		Formas de Enxofre (%)		
		C	H	O	N	S	Cz	MV	PCS	PCI	S Píritico	S Sulfát.	
INICIO	1	79,30	4,92	6,35	1,53	0,90	7,25	34,14	7886	7633	0,19	< 0,02	
CENTRO	2 ^a	36	79,50	5,15	6,17	1,53	0,88	6,27	34,13	7904	7639	0,17	0,05
	3 ^a	64	79,00	5,09	6,29	1,45	0,84	6,94	33,44	7809	7547	0,07	0,04
	4 ^a	95	80,00	4,75	6,10	1,57	0,87	6,18	32,99	7931	7686	0,13	< 0,02
	5 ^a	125	80,50	5,12	5,62	1,49	0,87	6,22		7918	7654	0,16	0,02
	6 ^a	154	80,20	4,94	5,87	1,49	0,86	6,05	33,71	7926	7671	0,10	0,03
	7 ^a	186	80,40	4,90	5,60	1,56	0,94	6,24	32,95	7883	7631	0,12	0,03
	8 ^a	216	80,80	4,91	5,80	1,41	0,87	6,30	33,72	7881	7628	0,09	0,05
	9 ^a	249	80,30	4,88	6,28	1,44	0,84	6,20	33,45	7830	7579	0,09	0,04
	10 ^a	277	80,30	4,90	6,03	1,55	0,83	6,12	33,52	7877	7625	0,12	0,05
	11 ^a	308	79,70	4,95	6,44	1,36	0,87	6,27	31,06	7853	7598	0,08	0,07
	12 ^a	340	79,90	4,75	5,91	1,45	0,86	6,55	33,67	7870	7625	0,11	0,04
	13 ^a	370	80,00	4,74	6,37	1,46	0,88	6,46		7842	7598	0,09	0,05
	SUPERFÍCIE	2 ^a	36	79,90	5,30	5,80	1,37	0,91	6,20	31,04	7925	7652	< 0,05
3 ^a		64	79,30	5,18	6,15	1,49	0,81	6,73	33,27	7854	7587	0,06	0,02
4 ^a		95	79,60	4,84	5,99	1,49	0,92	6,87	33,41	7891	7642	0,20	< 0,02
5 ^a		125	79,50	5,29	5,78	1,36	0,89	6,67		7807	7535	0,15	0,07
6 ^a		154	80,20	5,08	5,85	1,49	0,88	6,15	33,56	7912	7651	0,12	0,03
7 ^a		186	79,50	5,21	5,75	1,39	0,96	6,69	32,49	7861	7593	0,12	0,06
8 ^a		216	79,50	4,90	6,13	1,44	0,96	6,76	33,62	7793	7541	0,10	0,17
9 ^a		249	78,70	4,89	6,81	1,41	1,01	6,80	33,49	7729	7477	0,12	0,24
10 ^a		277	79,20	4,92	6,27	1,31	0,96	6,95	33,73	7764	7511	0,11	0,20
11 ^a		308	78,90	4,96	6,34	1,39	1,03	6,88	31,06	7820	7565	0,13	0,19
12 ^a		340	78,90	4,78	6,69	1,43	1,07	6,63	33,77	7793	7547	0,12	0,21
13 ^a		370	79,70	4,83	6,31	1,46	0,95	6,92		7802	7553	0,13	0,09

Tabela 5.2 - Resultados de Análise Química do Carvão MAAUS

Material MAAUS	Tempo (dia)	Análise Elementar (%)					An.Imediata (%)		Poder Calorífico (Cal/g)		Formas de Enxofre (%)		
		C	H	O	N	S	Cz	MV	PCS	PCI	S Píritico	S Sulfát.	
INICIO	1	78,40	4,52	4,50	2,00	0,79	9,52	26,62	7767	7534	0,18	< 0,02	
CENTRO	2ª	36	78,50	4,77	4,28	1,90	0,76	9,31	26,96	7730	7484	< 0,05	0,02
	3ª	64	78,30	4,81	4,49	2,00	0,71	9,27	26,10	7712	7464	0,08	0,04
	4ª	95	79,20	4,42	4,60	2,04	0,77	9,23	26,17	7772	7545	0,16	0,03
	5ª	125	78,50	4,87	4,20	1,91	0,73	9,38	26,02	7697	7446	0,14	0,04
	6ª	154	78,90	4,68	4,39	2,00	0,72	8,75	26,00	7774	7533	0,09	0,06
	7ª	186	78,10	4,78	4,55	1,98	0,85	9,65	25,01	7666	7420	0,05	0,14
	8ª	216	78,80	4,50	4,74	2,00	0,74	8,88	26,32	7713	7481	0,06	0,09
	9ª	249	79,30	4,70	4,72	1,91	0,77	8,72	25,70	7746	7504	< 0,05	0,11
	10ª	277	78,70	4,73	4,72	1,98	0,75	9,19	26,59	7671	7429	0,06	0,10
	11ª	308	78,30	4,55	4,83	2,02	0,84	10,80	26,00	7689	7455	0,09	0,14
	12ª	340	78,20	4,92	4,63	2,10	0,74	9,34	25,84	7688	7435	0,06	0,10
	13ª	370	78,10	4,62	4,87	1,92	0,78	9,42		7674	7435	0,07	0,12
	SUPERFÍCIE	2ª	36	78,60	4,78	4,31	1,94	0,75	9,60	26,11	7714	7468	< 0,05
3ª		64	78,20	4,73	4,70	1,98	0,77	9,32	25,70	7690	7447	0,24	< 0,02
4ª		95	78,70	4,50	4,59	2,00	0,75	9,28	26,14	7754	7522	0,16	< 0,02
5ª		125	78,50	4,78	4,29	1,89	0,74	9,46	26,26	7675	7429	0,14	0,04
6ª		154	79,00	4,72	4,39	1,97	0,73	9,16	26,01	7743	7500	0,09	0,05
7ª		186	77,70	4,73	4,47	2,14	0,82	9,78	24,89	7646	7404	0,33	0,08
8ª		216	78,40	4,69	4,69	1,95	0,79	9,36	26,10	7667	7426	0,10	0,12
9ª		249	78,20	4,75	4,92	1,90	0,85	9,58	25,67	7661	7416	< 0,05	0,16
10ª		277	77,80	4,56	4,97	1,98	0,79	10,30	26,17	7565	7330	0,08	0,14
11ª		308	76,90	4,75	5,05	2,06	0,87	10,80	25,82	7540	7296	0,09	0,19
12ª		340	77,80	4,86	4,66	1,92	0,83	9,89	22,49	7619	7369	0,13	0,16
13ª		370	77,90	4,50	4,91	1,93	0,71	10,20		7590	7226	0,06	0,09

Tabela 5.3 - Resultados de Análise Química do Carvão MBAUS

Material MBAUS	Tempo (dia)	Análise Elementar (%)					An.Imediata (%)		Poder Calorífico (Cal/g)		Formas de Enxofre (%)		
		C	H	O	N	S	Cz	MV	PCS	PCI	S Píritico	S Sulfát.	
INICIO	1	80,00	4,46	3,75	1,78	0,63	9,36	22,35	7820	7590	< 0,05	< 0,02	
CENTRO	2ª	36	78,60	4,42	3,91	1,71	0,62	10,40	21,32	7688	7461	< 0,05	< 0,02
	3ª	64	79,30	4,47	3,89	1,85	0,59	9,54	21,77	7740	7510	< 0,05	< 0,02
	4ª	95	79,80	4,27	3,93	1,84	0,64	9,51	22,57	7779	7559	< 0,05	< 0,02
	5ª	125	79,60	4,46	3,48	1,75	0,63	9,87	22,32	7735	7505	< 0,05	< 0,02
	6ª	154	79,50	4,38	3,69	1,76	0,63	9,73	21,37	7761	7536	< 0,05	< 0,02
	7ª	186	79,60	4,48	3,45	1,94	0,68	9,34	22,28	7784	7553	< 0,05	< 0,02
	8ª	216	79,90	4,35	3,81	1,73	0,63	9,34	21,89	7756	7532	< 0,05	< 0,02
	9ª	249	79,60	4,43	3,87	1,69	0,62	9,55	21,52	7734	7506	< 0,05	< 0,02
	10ª	277	79,80	4,39	3,85	1,77	0,63	9,48	22,06	7747	7525	< 0,05	< 0,02
	11ª	308	80,70	4,74	3,76	1,85	0,64	8,25	22,23	7875	7631	< 0,05	< 0,02
	12ª	340	79,50	4,75	3,77	1,76	0,63	9,46	22,40	7751	7506	< 0,05	< 0,02
	13ª	370	79,10	4,36	3,84	1,73	0,62	9,56		7733	7509	< 0,05	< 0,02
	SUPERFÍCIE	2ª	36	79,00	4,31	3,84	1,79	0,61	10,10	21,25	7715	7493	< 0,05
3ª		64	79,80	4,39	3,88	1,85	0,60	9,12	22,02	7790	7564	< 0,05	< 0,02
4ª		95	79,80	4,23	3,98	1,79	0,64	9,35	22,83	7788	7570	< 0,05	< 0,02
5ª		125	79,50	4,37	3,51	1,75	0,62	9,75	21,66	7721	7496	< 0,05	< 0,02
6ª		154	80,00	4,41	3,59	1,77	0,62	9,00	21,36	7745	7518	< 0,05	< 0,02
7ª		186	79,60	4,38	3,40	1,95	0,70	9,74	22,17	7755	7530	< 0,05	< 0,02
8ª		216	80,00	4,35	3,87	1,78	0,63	8,86	22,13	7798	7574	< 0,05	< 0,02
9ª		249	80,00	4,43	3,91	1,75	0,66	8,63	21,85	7807	7579	< 0,05	< 0,02
10ª		277	79,70	4,32	3,81	1,77	0,62	9,71	21,30	7738	7516	< 0,05	< 0,02
11ª		308	79,60	4,58	3,64	1,81	0,63	9,68	22,07	7738	7502	< 0,05	< 0,02
12ª		340	79,00	4,82	3,96	1,73	0,62	10,30	22,09	7652	7404	< 0,05	< 0,02
13ª		370	79,00	4,28	3,78	1,70	0,61	10,40		7645	7425	< 0,05	< 0,02

Tabela 5.4 - Resultados de Análise Química do Carvão MBCHI

Material MBCHI	Tempo (dia)	Análise Elementar (%)					An.Imediata (%)		Poder Calorífico (Cal/g)		Formas de Enxofre (%)		
		C	H	O	N	S	Cz	MV	PCS	PCI	S Píritico	S Sulfát.	
INÍCIO	1							22,11		7578		< 0,05	< 0,02
CENTRO	2ª	36	78,90	4,41	4,85	1,20	0,47	10,10	23,00	7632	7405	< 0,05	< 0,02
	3ª	64	79,00	4,35	4,98	1,18	0,47	9,76	22,02	7639	7415	< 0,05	< 0,02
	4ª	95	79,30	4,23	4,71	1,30	0,50	9,84	22,63	7641	7423	< 0,05	< 0,02
	5ª	125	79,80	4,44	4,22	1,20	0,49	9,99	22,44	7613	7384	< 0,05	< 0,02
	6ª	154	79,10	4,32	4,58	1,20	0,49	10,10	22,72	7642	7420	< 0,05	< 0,02
	7ª	186	77,10	4,45	4,52	1,12	0,53	11,80	22,76	7461	7232	0,06	< 0,02
	8ª	216	78,80	4,16	4,45	1,15	0,49	10,70	21,76	7561	7346	< 0,05	< 0,02
	9ª	249	79,20	4,39	4,36	1,06	0,50	10,20	23,01	7554	7328	< 0,05	< 0,02
	10ª	277	78,70	4,73	4,72	1,98	0,75	9,19	23,17	7671	7429	< 0,05	< 0,02
	11ª	308	78,60	4,31	4,83	1,14	0,47	10,60	22,05	7571	7349	0,09	< 0,02
	12ª	340	79,10	4,22	4,55	1,15	0,47	10,10	22,49	7615	7398	< 0,05	< 0,02
	13ª	370	79,80	4,19	4,78	1,11	0,46	9,89		7642	7426	< 0,05	< 0,02
	SUPERFÍCIE	2ª	36	78,90	4,38	4,71	1,24	0,47	10,10	22,91	7661	7436	< 0,05
3ª		64	78,40	4,13	4,83	1,18	0,47	10,70	23,44	7612	7397	< 0,05	< 0,02
4ª		95	79,50	4,03	4,73	1,15	0,49	9,93	22,67	7675	7468	< 0,05	< 0,02
5ª		125	78,80	4,27	4,39	1,22	0,48	10,80	21,68	7551	7331	< 0,05	< 0,02
6ª		154	79,40	4,32	4,55	1,18	0,48	9,88	22,80	7650	7428	< 0,05	< 0,02
7ª		186	78,30	4,52	4,53	1,11	0,53	10,60	22,62	7540	7307	< 0,05	< 0,02
8ª		216	79,30	4,15	4,40	1,16	0,50	10,30	21,83	7595	7381	< 0,05	< 0,02
9ª		249	78,90	4,34	4,27	1,08	0,49	10,50	22,92	7579	7356	< 0,05	< 0,02
10ª		277	79,30	4,35	4,59	1,10	0,49	10,30	22,98	7573	7349	< 0,05	< 0,02
11ª		308	78,40	4,29	4,77	1,14	0,46	9,21	22,01	7559	7338	< 0,05	< 0,02
12ª		340	79,10	4,40	4,68	1,22	0,48	10,50	22,49	7584	7537	< 0,05	< 0,02
13ª		370	79,50	4,18	4,85	1,11	0,44	9,71		7589	7249	< 0,05	< 0,02

Tabela 5.5 - Resultados de Análise Química do Carvão BVUSA

Material BVUSA	Tempo (dia)	Análise Elementar (%)					An.Imediata (%)		Poder Calorífico (Cal/g)		Formas de Enxofre (%)		
		C	H	O	N	S	Cz	MV	PCS	PCI	S Píritico	S Sulfát.	
INÍCIO	1	85,90	4,28	2,60	1,50	0,75	4,93	18,18	8263	8043	0,12	< 0,02	
CENTRO	2ª	36	85,40	4,18	2,92	1,11	0,67	5,39	18,13	8205	7990	0,13	0,02
	3ª	64	85,90	4,19	3,34	1,11	0,69	5,02	18,63	8217	8001	0,12	0,03
	4ª	95	86,10	4,24	2,85	1,20	0,67	4,91	18,68	8239	8021	0,13	0,02
	5ª	125	85,70	4,44	3,08	1,21	0,68	4,80	18,49	8247	8018	0,20	0,03
	6ª	154	86,00	4,17	2,96	1,21	0,67	4,80	18,93	8245	8030	0,15	0,03
	7ª	186	85,80	4,28	3,49	1,09	0,70	5,03		8205	7984	0,13	0,04
SUPERFÍCIE	2ª	36	86,00	4,15	2,87	1,11	0,71	5,13	18,27	8251	8037	0,11	0,05
	3ª	64	85,70	4,27	3,03	1,15	0,69	5,28	18,77	8220	8000	0,12	0,04
	4ª	95	85,90	4,22	2,93	1,22	0,67	5,58	18,57	8179	7962	0,12	0,03
	5ª	125	85,60	4,28	3,24	1,28	0,67	5,43	18,41	8202	7982	0,14	0,04
	6ª	154	85,20	4,05	3,23	1,20	0,68	5,28	18,45	8210	8002	0,19	0,03
7ª	186	85,40	4,18	3,68	1,12	0,66	5,21		8170	7955	0,10	0,04	

5.1.2. Resultados de Análise Química da Cinza dos Carvões

Nas tabelas 5.6 a 5.10 são mostrados os resultados de análise química da cinza dos carvões amostrados.

Tabela 5.6 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão AVUSA

Material AVUSA	Tempo (dia)	Composição da Cinza (%)												
		Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SiO ₂	
INICIO	1	9,83	0,57	0,014	29,10	0,03	2,35	0,08	1,24	0,78	0,027	1,86	55,60	
CENTRO	2 ^a	36	9,39	0,59	0,006	30,20	0,11	2,23	0,11	1,58	0,93	0,019	1,59	51,80
	3 ^a	64	9,99	0,43	0,043	28,70	0,65	2,37	0,11	1,20	0,90	0,024	1,45	53,10
	4 ^a	95	9,15	0,58	0,025	30,80	0,08	2,24	0,10	1,09	0,88	0,023	1,53	54,50
	5 ^a	125	9,41	0,41	0,014	30,80	0,16	2,38	0,12	1,27	0,91	0,020	1,64	52,40
	6 ^a	154	9,26	0,45	0,022	29,00	0,10	2,19	0,12	1,16	0,89	0,015	1,65	54,50
	7 ^a	186	9,67	0,63	0,023	30,10	0,07	2,15	0,12	1,07	0,83	0,028	1,51	53,30
	8 ^a	216	9,48	0,60	0,020	29,90	0,12	2,23	0,11	1,10	0,89	0,024	1,52	51,70
	9 ^a	249	10,90	0,49	0,018	28,40	0,38	2,20	0,12	2,21	0,87	0,027	1,54	51,50
	10 ^a	277	9,71	0,40	0,017	29,80	0,07	2,34	0,13	1,15	0,88	0,016	1,55	52,20
	11 ^a	308	12,40	0,53	0,020	28,40	0,13	2,62	0,12	1,26	0,91	0,038	1,41	51,90
	12 ^a	340	7,69	0,62	0,019	29,20	0,07	2,00	0,15	1,09	0,76	0,017	1,86	56,30
	13 ^a	370	9,04	0,52	0,018	30,60	0,06	2,24	0,13	1,16	0,78	0,017	1,58	53,50
	SUPERFÍCIE	2 ^a	36	10,70	0,40	0,028	29,00	0,70	2,15	0,15	1,69	0,95	0,062	1,42
3 ^a		64	8,67	0,34	0,035	29,50	0,31	2,22	0,10	0,97	0,85	0,020	1,61	53,90
4 ^a		95	8,81	0,51	0,021	28,90	0,09	2,08	0,09	0,96	0,82	0,021	1,72	56,20
5 ^a		125	10,60	0,38	0,019	28,60	0,52	2,20	0,14	1,61	0,96	0,026	1,76	52,60
6 ^a		154	9,97	0,47	0,022	28,80	0,10	2,17	0,14	1,20	0,94	0,026	1,62	53,50
7 ^a		186	8,49	0,56	0,039	30,50	0,17	2,02	0,10	1,14	0,83	0,027	1,54	54,60
8 ^a		216	11,90	0,54	0,030	28,70	0,60	2,08	0,12	1,52	1,11	0,046	1,53	50,10
9 ^a		249	14,50	0,41	0,029	26,90	0,49	2,25	0,14	1,81	1,30	0,048	1,36	48,90
10 ^a		277	12,80	0,40	0,028	28,00	0,82	2,04	0,13	1,92	1,20	0,047	1,55	49,70
11 ^a		308	15,30	0,53	0,030	26,90	1,14	2,05	0,13	2,28	1,02	0,065	1,30	48,20
12 ^a		340	11,20	0,48	0,029	28,90	0,42	2,06	0,12	1,80	1,10	0,041	1,43	50,90
13 ^a		370	10,60	0,48	0,020	29,00	0,09	2,12	0,11	1,27	0,81	0,025	1,58	53,90

Tabela 5.7 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão MAAUS

Material MAAUS	Tempo (dia)	Composição da Cinza (%)												
		Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SiO ₂	
INICIO	1	9,72	0,73	0,01	30,80	0,24	1,19	1,86	2,99	0,80	0,05	1,66	50,80	
CENTRO	2 ^a	36	7,03	0,47	0,01	32,60	0,28	1,06	1,46	2,19	0,82	0,05	1,59	51,00
	3 ^a	64	6,64	0,69	0,17	32,40	0,53	1,09	1,41	2,16	0,82	0,04	1,62	52,40
	4 ^a	95	7,82	0,67	0,06	31,60	0,33	1,16	1,49	2,16	0,81	0,05	1,63	52,20
	5 ^a	125	7,20	0,45	0,01	32,70	0,51	1,19	1,50	2,42	0,81	0,04	1,72	51,60
	6 ^a	154	6,48	0,51	0,02	31,50	0,75	1,07	1,58	2,49	0,73	0,03	1,73	52,50
	7 ^a	186	8,34	0,59	0,02	30,20	0,92	1,22	1,56	2,31	0,72	0,05	1,73	51,70
	8 ^a	216	7,76	0,72	0,02	30,40	0,88	1,16	1,54	2,28	0,76	0,04	1,66	50,40
	9 ^a	249	8,50	0,48	0,02	29,60	0,87	1,26	1,59	2,51	0,71	0,05	1,73	51,00
	10 ^a	277	8,16	0,47	0,02	31,30	0,76	1,10	1,58	2,51	0,74	0,03	1,54	50,20
	11 ^a	308	9,60	0,79	0,02	29,90	1,07	1,35	1,65	2,52	0,74	0,05	1,68	51,30
	12 ^a	340	6,43	0,58	0,02	31,50	0,70	1,09	1,58	2,32	0,74	0,04	1,61	51,70
	13 ^a	370	7,59	0,62	0,02	31,60	0,55	1,12	1,44	2,20	0,77	0,04	1,57	52,40
	SUPERFÍCIE	2 ^a	36	10,70	0,49	0,01	30,50	0,43	1,05	1,44	2,35	0,88	0,41	1,50
3 ^a		64	9,73	0,41	0,02	30,30	1,60	1,05	1,44	3,27	0,94	0,21	1,51	49,30
4 ^a		95	7,00	0,37	0,02	32,40	0,19	1,16	1,45	2,07	0,77	0,04	1,60	53,50
5 ^a		125	7,99	0,35	0,01	32,30	0,40	1,12	1,78	2,70	0,86	0,05	1,66	50,60
6 ^a		154	7,59	0,46	0,02	30,10	0,83	1,01	1,53	2,72	0,86	0,09	1,75	51,50
7 ^a		186	11,80	0,44	0,02	28,70	1,07	1,12	1,30	2,55	0,79	0,28	1,56	49,30
8 ^a		216	8,87	0,54	0,02	30,00	0,73	1,23	1,45	2,25	1,09	0,09	1,70	50,90
9 ^a		249	10,30	0,48	0,02	28,70	0,67	1,19	1,39	2,47	1,08	0,44	1,57	50,00
10 ^a		277	13,90	0,44	0,03	28,80	0,86	1,08	1,39	2,54	1,16	0,62	1,44	46,30
11 ^a		308	15,10	0,79	0,02	26,30	1,60	1,31	1,28	2,99	1,07	0,40	1,52	47,80
12 ^a		340	11,00	0,51	0,03	30,10	0,55	1,04	1,35	2,21	1,11	0,38	1,45	49,20
13 ^a		370	11,40	0,45	0,02	29,70	0,22	1,09	1,49	2,29	0,72	0,71	1,47	49,40

Tabela 5.8 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão MBAUS

Material MBAUS	Tempo (dia)	Composição da Cinza (%)												
		Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SiO ₂	
INICIO	1	2,44	0,50	0,01	22,30	0,23	0,81	0,33	0,71	0,47	0,03	1,53	69,50	
CENTRO	2 ^a	36	2,62	0,42	< 0,005	23,00	0,05	0,82	0,39	0,66	0,55	0,03	1,26	68,50
	3 ^a	64	2,99	0,30	0,10	22,70	0,19	0,79	0,38	0,61	0,56	0,04	1,31	68,80
	4 ^a	95	2,92	0,32	0,03	23,10	0,20	0,84	0,39	0,69	0,59	0,04	1,43	70,00
	5 ^a	125	2,77	0,25	0,01	23,10	0,14	0,81	0,37	0,62	0,60	0,03	1,45	69,30
	6 ^a	154	3,10	0,32	0,03	22,40	0,23	0,79	0,47	0,81	0,58	0,03	1,44	70,10
	7 ^a	186	3,00	0,32	0,02	23,10	0,18	0,78	0,39	0,71	0,56	0,03	1,39	69,20
	8 ^a	216	3,17	0,36	0,02	22,40	0,77	0,87	0,38	1,13	0,58	0,04	1,48	67,00
	9 ^a	249	3,42	0,27	0,01	22,50	0,16	0,84	0,46	0,81	0,57	0,04	1,35	68,40
	10 ^a	277	3,53	0,30	0,01	22,90	0,15	0,91	0,35	0,60	0,56	0,03	1,34	67,50
	11 ^a	308	4,31	0,33	0,02	23,40	0,42	1,01	0,48	1,08	0,67	0,05	1,60	67,30
	12 ^a	340	3,16	0,25	0,01	23,50	0,15	0,81	0,40	0,69	0,56	0,03	1,35	68,80
	13 ^a	370	2,78	0,40	0,01	23,10	0,14	0,82	0,34	0,61	0,51	0,03	1,36	69,40
	SUPERFÍCIE	2 ^a	36	2,81	0,30	0,01	22,40	0,20	0,76	0,44	0,75	0,56	0,04	1,25
3 ^a		64	2,69	0,24	0,04	22,20	0,20	0,80	0,39	0,65	0,55	0,03	1,40	70,10
4 ^a		95	4,41	0,27	0,03	22,60	0,20	0,80	0,38	0,68	0,60	0,06	1,33	68,90
5 ^a		125	3,29	0,20	0,01	22,50	0,20	0,80	0,35	0,71	0,61	0,04	1,41	69,60
6 ^a		154	3,22	0,28	0,01	22,40	0,21	0,78	0,39	0,74	0,58	0,04	1,50	69,80
7 ^a		186	3,16	0,34	0,01	22,50	0,43	0,77	0,38	0,92	0,65	0,04	1,30	67,70
8 ^a		216	4,57	0,34	0,01	22,40	0,45	0,87	0,44	1,01	0,63	0,04	1,56	66,60
9 ^a		249	5,77	0,38	0,02	21,70	0,64	0,90	0,45	1,37	0,71	0,05	1,67	65,90
10 ^a		277	3,70	0,30	0,01	23,10	0,30	0,82	0,39	0,86	0,59	0,04	1,32	67,00
11 ^a		308	5,46	0,40	0,02	22,00	0,97	0,90	0,52	1,68	0,70	0,06	1,44	66,30
12 ^a		340	5,08	0,28	0,01	22,50	0,48	0,76	0,33	0,99	0,63	0,06	1,22	67,30
13 ^a		370	3,14	0,37	0,01	22,60	0,18	0,79	0,35	0,74	0,56	0,03	1,29	69,70

Tabela 5.9 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão MBCHI

Material MBCHI	Tempo (dia)	Composição da Cinza (%)												
		Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SiO ₂	
INICIO	1	6,08	0,64	0,007	25,00	0,70	3,300	0,50	1,66	0,800	0,026	1,61	59,60	
CENTRO	2 ^a	36	5,88	0,15	0,013	29,20	0,43	0,89	1,18	1,62	0,50	0,047	1,67	57,50
	3 ^a	64	4,45	0,08	0,089	28,80	0,44	0,91	1,04	1,36	0,40	0,042	1,71	59,40
	4 ^a	95	4,39	0,15	0,030	30,00	0,22	0,90	1,14	1,50	0,44	0,025	1,71	60,20
	5 ^a	125	4,49	0,08	0,010	30,60	0,15	0,89	1,13	1,47	0,42	0,031	1,75	58,20
	6 ^a	154	4,75	0,15	0,018	27,90	0,14	0,96	1,07	1,34	0,44	0,021	1,89	60,70
	7 ^a	186	4,87	0,14	0,022	29,20	0,21	0,99	0,99	1,37	0,44	0,028	1,74	60,40
	8 ^a	216	4,93	0,23	0,020	28,70	0,16	1,05	0,97	1,26	0,46	0,026	1,76	58,60
	9 ^a	249	5,17	0,08	0,014	27,80	0,15	1,10	1,14	1,67	0,51	0,024	1,74	59,30
	10 ^a	277	4,56	0,10	0,016	28,40	0,18	0,95	1,53	2,09	0,39	0,023	1,73	58,50
	11 ^a	308	5,43	0,09	0,019	28,40	0,17	1,07	1,02	1,34	0,44	0,035	1,73	59,60
	12 ^a	340	4,35	0,06	0,014	28,30	0,14	0,93	1,34	1,75	0,41	0,027	1,74	59,40
	13 ^a	370	4,30	0,13	0,018	29,60	0,12	0,94	1,13	1,48	0,36	0,024	1,72	60,50
	SUPERFÍCIE	2 ^a	36	4,25	0,13	0,012	29,90	0,29	0,92	1,05	1,39	0,44	0,026	1,71
3 ^a		64	5,09	0,06	0,026	28,20	0,31	0,98	1,20	1,51	0,41	0,037	1,71	59,70
4 ^a		95	4,16	0,14	0,018	30,30	0,13	0,78	1,35	1,53	0,36	0,028	1,66	60,30
5 ^a		125	5,36	0,07	0,024	29,60	0,16	0,99	0,99	1,75	0,56	0,030	1,70	57,80
6 ^a		154	4,44	0,07	0,016	28,00	0,24	0,97	1,21	1,59	0,42	0,023	1,80	60,80
7 ^a		186	5,60	0,14	0,025	28,50	0,30	0,98	1,05	1,51	0,44	0,028	1,67	60,10
8 ^a		216	5,42	0,21	0,020	28,30	0,25	1,07	0,98	1,31	0,49	0,025	1,81	58,50
9 ^a		249	5,78	0,08	0,014	27,60	0,25	1,05	1,03	1,52	0,43	0,026	1,76	58,50
10 ^a		277	5,15	0,09	0,015	28,70	0,26	0,94	1,04	1,59	0,47	0,024	1,70	58,30
11 ^a		308	5,82	0,11	0,016	28,70	0,21	1,14	1,06	1,47	0,41	0,031	1,79	60,00
12 ^a		340	5,05	0,52	0,016	28,50	0,37	0,90	1,20	1,82	0,44	0,032	1,66	58,60
13 ^a		370	6,85	0,10	0,017	28,90	0,17	0,90	1,38	1,98	0,40	0,056	1,66	58,10

Tabela 5.10 - Resultados de Análise Química da Cinza do Carvão BVUSA

Material BVUSA	Tempo (dia)	Composição da Cinza (%)												
		Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SiO ₂	
CENTRO	1 ^a	1	15,3	0,67	0,023	20,7	11	1,4	0,14	13	0,06	0,060	1,1	35,1
	2 ^a	36	16,3	0,67	0,020	19,5	10,3	1,54	0,18	12,2	1,98	0,072	1,1	35,6
	3 ^a	64	15,00	0,53	0,011	19,70	10,80	1,47	0,17	15,70	2,02	0,062	1,06	33,50
	4 ^a	95	17,10	0,41	0,018	21,30	8,51	1,63	0,14	11,50	2,08	0,093	1,11	36,50
	5 ^a	125	14,00	0,57	0,024	20,60	9,89	1,64	0,15	12,40	1,96	0,061	1,12	36,40
	6 ^a	154	14,40	0,73	0,026	21,60	8,54	1,55	0,15	11,20	1,97	0,056	1,16	37,10
	7 ^a	186	15,30	0,53	0,034	20,70	9,00	1,54	0,18	12,60	1,94	0,058	1,09	35,80
SUPERFÍCIE	2 ^a	36	16,10	2,27	0,020	19,00	11,90	1,44	0,17	13,70	2,19	0,064	1,10	32,90
	3 ^a	64	15,60	1,32	0,014	20,60	7,62	1,50	0,23	12,80	2,20	0,076	1,14	36,10
	4 ^a	95	16,00	0,69	0,020	19,40	11,70	1,36	0,22	14,40	2,45	0,072	1,03	33,40
	5 ^a	125	15,10	1,05	0,028	19,70	9,41	1,63	0,16	11,80	2,21	0,095	1,12	36,40
	6 ^a	154	13,80	1,04	0,025	20,70	8,70	1,50	0,19	11,80	1,99	0,066	1,12	38,20
	7 ^a	186	14,00	0,99	0,020	19,20	10,00	1,39	0,20	14,90	2,23	0,068	1,01	34,20

5.1.3. Resultados de Propriedades Aglutinantes dos Carvões

Nas tabelas 5.11 a 5.15 são mostrados os resultados de análise das propriedades aglutinantes dos carvões amostrados.

Tabela 5.11 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão AVUSA

Material AVUSA	Tempo (dia)	DDPM	Contração (%)	Dilatação (%)	Caking Index (%)	FSI	
		Médio					
INICIO	1	20438	22	152	92	9	
CENTRO	2 ^a	36	5623	30	125	94	8
	3 ^a	64	1617	31	128	92	9
	4 ^a	95	6548	29	143	87	9
	5 ^a	125	4052	31	133	92	8
	6 ^a	154	3157	31	119	90	8
	7 ^a	186	2132	31	83	89	8
	8 ^a	216	5799	32	107	87	8
	9 ^a	249	6045	30	63	87	8
	10 ^a	277	1702	32	88	89	8
	11 ^a	308	2766	29	72	87	8
	12 ^a	340	1772	31	86	89	8
	13 ^a	370	1276	33	69	91	8
	SUPERFÍCIE	2 ^a	36	7718	31	143	94
3 ^a		64	4948	30	139	92	8
4 ^a		95	4490	30	132	88	9
5 ^a		125	3434	29	110	90	8
6 ^a		154	4146	28	111	91	8
7 ^a		186	1419	29	66	88	8
8 ^a		216	1343	30	49	87	7
9 ^a		249	1264	28	16	87	8
10 ^a		277	1295	32	39	90	8
11 ^a		308	1323	30	35	87	7
12 ^a		340	848	33	36	89	8
13 ^a		370	600	31	50	91	7

Tabela 5.12 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão MAAUS

Material MAAUS	Tempo (dia)	DDPM	Contração (%)	Dilatação (%)	Caking Index (%)	FSI	
		Médio					
INICIO	1	4088	25	183	94	9	
CENTRO	2ª	36	1329	28	122	93	9
	3ª	64	1005	30	177	90	9
	4ª	95	1475	30	187	89	9
	5ª	125	696	30	126	93	8
	6ª	154	341	29	133	91	8
	7ª	186	277	30	135	87	9
	8ª	216	177	30	78	88	9
	9ª	249	160	30	77	87	9
	10ª	277	100	29	47	86	9
	11ª	308	65	28	49	88	9
	12ª	340	95	30	52	91	9
	13ª	370	77	25	43	94	9
	SUPERFÍCIE	2ª	36	1123	29	126	93
3ª		64	730	28	164	88	9
4ª		95	914	30	161	90	9
5ª		125	534	22	119	91	9
6ª		154	380	30	137	91	9
7ª		186	210	30	94	87	9
8ª		216	184	30	60	89	9
9ª		249	185	28	67	86	9
10ª		277	137	28	42	87	9
11ª		308	58	30	36	86	9
12ª		340	87	28	32	91	9
13ª		370	48	21	29	90	9

Tabela 5.13 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão MBAUS

Material MBAUS	Tempo (dia)	DDPM	Contração (%)	Dilatação (%)	Cakin Index (%)	FSI	
		Médio					
INICIO	1	373	21	75	92	9	
CENTRO	2ª	36	159	21	42	92	9
	3ª	64	118	27	61	89	9
	4ª	95	115	29	65	88	9
	5ª	125		22	45	91	9
	6ª	154	76	30	62	90	8
	7ª	186	51	26	45	87	8
	8ª	216	46	24	45	86	9
	9ª	249	39	29	39	87	9
	10ª	277	57	25	31	90	9
	11ª	308	39	29	58	86	9
	12ª	340	30	28	26	88	9
	13ª	370	24	25	24	92	9
	SUPERFÍCIE	2ª	36	133	25	47	92
3ª		64	112	22	52	91	9
4ª		95	129	30	69	88	9
5ª		125		26	60	91	9
6ª		154	62	30	56	90	9
7ª		186	38	30	49	86	9
8ª		216	48	27	46	86	9
9ª		249	36	28	44	88	9
10ª		277	30	30	24	88	9
11ª		308	17	27	38	85	9
12ª		340	10	30	6	87	9
13ª		370	11	25	11	90	8

Tabela 5.14 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão MBCHI

Material MBCHI	Tempo (dia)	DDPM	Contração (%)	Dilatação (%)	Caking Index (%)	FSI	
		Médio					
INICIO	1	30	20	23	87	6	
CENTRO	2ª	36	17	30	-13	87	6
	3ª	64	8	30	-8	85	6
	4ª	95	6	29	-10	86	5
	5ª	125	5			86	5
	6ª	154	5	31	-16	86	6
	7ª	186	4	28	-25	82	4
	8ª	216	4	28	-27	82	5
	9ª	249	3	27		84	5
	10ª	277	3	30		82	4
	11ª	308	3	30	-28	83	5
	12ª	340	2	35		83	5
	13ª	370	2	32		87	4
	SUPERFÍCIE	2ª	36	20	30	-9	89
3ª		64	12	30	-4	84	6
4ª		95	5	31	-20	85	5
5ª		125				87	4
6ª		154	4	32	-20	83	5
7ª		186	4	28		82	4
8ª		216	3	27		81	5
9ª		249	2	30		84	4
10ª		277	2	29		81	3
11ª		308	2			82	4
12ª		340	2	33		82	4
13ª		370	2	33		85	3

Tabela 5.15 – Resultados de Propriedades Aglutinantes do Carvão BVUSA

Material BVUSA	Tempo (dia)	DDPM	Contração (%)	Dilatação (%)	Caking Index (%)	FSI	
		Médio					
CENTRO	1ª	1	21	29	43	83	7
	2ª	36	15	30	22	82	6
	3ª	64	7	30	27	84	7
	4ª	95	5	30	15	83	6
	5ª	125	5	28	20	83	5
	6ª	154	4	26	10	85	5
	7ª	186	3	27	3	87	5
SUPERFÍCIE	2ª	36	12	30	31	82	6
	3ª	64	9	30	30	83	7
	4ª	95	10	30	23	85	6
	5ª	125	5	29	21	83	5
	6ª	154	4	26	12	86	5
	7ª	186	3	26	3	85	5

5.1.4. Resultados das Análises Petrográficas

Nas tabelas 5.16 a 5.20 são mostrados os resultados de análise petrográfica dos carvões amostrados.

Tabela 5.16 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão AVUSA

Material AVUSA	Amostra	DIAS	Vitrinita	SF	Micrinita	Fusinita	Vit Oxi	Reativos	Inertes	Rank
INICIO		1	68,2	20,2	7,4	3,2	1	74,9	25,1	0,886
CENTRO	2ª	36	73,6	19,4	4,2	2,6	0,2	80,1	19,9	0,902
	3ª	64	75,4	14,2	5	4,8	0,6	80,1	19,9	0,923
	4ª	95	69,6	20,2	5,4	3,4	1,4	76,3	23,7	0,906
	5ª	125	70,6	21,6	5,2	2,2	0,4	77,8	22,2	0,912
	6ª	154	72,6	16	7,2	3,6	0,6	77,9	22,1	0,963
	7ª	186	71,4	18	6	3,4	1,2	77,4	22,6	0,948
	8ª	216	76,6	14,4	5,4	3,4	0,2	81,4	18,6	0,974
	9ª	249	74,8	15,6	7,2	1,8	0,6	80,0	20,0	0,97
	10ª	277	73,6	15,2	6,8	3,6	0,8	78,7	21,3	0,998
	11ª	308	72,8	16,4	6,6	4,2	0,8	78,3	22,5	0,979
	12ª	340	72,2	17,2	6,4	3,4	0,8	77,9	22,1	0,829
	13ª	370	80,8	13	2,6	2,4	1,2	85,1	14,9	1,158
	SUPERFÍCIE	2ª	36	73,4	15,2	7,8	2,6	1	78,5	21,5
3ª		64	73,6	15,4	6,2	3,6	1,2	78,7	21,3	0,91
4ª		95	74,4	16,6	4,6	2,8	1,6	79,9	20,1	0,92
5ª		125	70,8	20,2	5,6	3	0,4	77,5	22,5	0,914
6ª		154	73,6	16,2	7	2	1,2	79,0	21,0	0,939
7ª		186	71,4	16,6	6,2	5	0,8	76,9	23,1	0,935
8ª		216	70,8	21,4	4,6	3	0,2	77,9	22,1	0,948
9ª		249	71,4	18	7	3,2	0,4	77,4	22,6	0,979
10ª		277	71,6	15,8	7,8	3,8	1	76,9	23,1	0,996
11ª		308	68,2	16,8	10,2	3,4	1,4	73,8	26,2	0,95
12ª		340	73,6	14,2	7,4	3,8	1	78,3	21,7	0,972
13ª		370	78	16	2,6	1,8	1,6	83,3	16,7	0,969

Tabela 5.17 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão MAAUS

Material MAAUS	Amostra	DIAS	Vitrinita	SF	Micrinita	Fusinita	Vit Oxi	Reativos	Inertes	Rank
INICIO		1	76,4	17,4	1,8	3	1,4	82,2	17,8	1,095
CENTRO	2ª	36	76,6	17	1,4	3,6	1,4	82,3	17,7	1,087
	3ª	64	76,2	16,4	1,8	4	1,6	81,7	18,3	1,085
	4ª	95	70,4	21	2,6	3,8	2,2	77,4	22,6	1,065
	5ª	125	74,8	17,8	1,8	3,4	2,2	80,7	19,3	1,009
	6ª	154	76,8	16,4	2,4	3,6	0,8	82,3	17,7	1,126
	7ª	186	74,8	18	1,6	4,4	1,2	80,8	19,2	1,135
	8ª	216	78,2	14,8	1,6	3,6	1,8	83,1	16,9	1,137
	9ª	249	80,6	12,4	2	3,8	1,2	84,7	15,3	1,194
	10ª	277	72,6	17,6	2	5,6	2,2	78,5	21,5	1,188
	11ª	308	77,4	15,4	2,2	4,2	0,8	82,5	17,5	1,169
	12ª	340	84,6	7,8	2,6	3,6	1,4	87,2	12,8	1,158
	13ª	370	79,6	13,2	2,4	3,4	1,4	84,0	16,0	1,115
	SUPERFÍCIE	2ª	36	77,4	15,6	1,8	3,6	1,6	82,6	17,4
3ª		64	72	18,6	2,2	3,6	3,6	78,2	21,8	1,072
4ª		95	75	15,4	2,4	4,2	3	80,1	19,9	1,079
5ª		125	75,4	17,6	1,6	3,6	1,8	81,3	18,7	1,055
6ª		154	74,6	18	2,2	3,4	1,8	80,6	19,4	1,139
7ª		186	74,6	18,2	2,4	3,6	1,2	80,7	19,3	1,152
8ª		216	80	11,8	3,2	2,6	2,4	83,9	16,1	1,12
9ª		249	79,6	10,8	3	5	1,6	83,2	16,8	1,208
10ª		277	78,4	13,4	1,2	6,2	0,4	82,9	16,7	1,193
11ª		308	74,2	16,6	3,2	4,2	1,8	79,7	20,3	1,159
12ª		340	84,2	9	2,2	3,6	1	87,2	12,8	1,185
13ª		370	78,2	13,8	1,6	5	1,4	82,8	17,2	1,113

Tabela 5.18 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão MBAUS

Material MBAUS	Amostra	DIAS	Vitrinita	SF	Micrinita	Fusinita	Vit Oxi	Reativos	Inertes	Rank
INICIO		1	72,6	19,4	1,4	3,6	3	79,1	20,9	1,228
CENTRO	2ª	36	71	22,4	1,4	3,4	1,8	78,5	21,5	1,226
	3ª	64	72,2	21,6	1	3,8	1,4	79,4	20,6	1,187
	4ª	95	66	25,2	2,2	3,2	3,4	74,4	25,6	1,17
	5ª	125	73,2	21,4	1,6	2	1,8	80,3	19,7	1,235
	6ª	154	74,4	19,4	1,6	2,8	1,8	80,9	19,1	1,269
	7ª	186	75,4	19	1,2	3,2	1,2	81,7	18,3	1,218
	8ª	216	73,2	20,1	2,8	2,6	1,4	79,9	20,2	1,26
	9ª	249	74,4	19,2	2,6	3,6	0,2	80,8	19,2	1,292
	10ª	277	74,2	18,4	2,2	3,8	1,4	80,3	19,7	1,287
	11ª	308	71,8	21,6	2,6	3,4	0,6	79,0	21,0	1,257
	12ª	340	76	16,2	1,8	5	1	81,4	18,6	1,298
	13ª	370	73,2	17,6	3	4,2	2	79,1	20,9	1,211
	SUPERFÍCIE	2ª	36	71,8	21,6	1,2	3,4	2	79,0	21,0
3ª		64	76,4	16,8	1,6	3,2	2	82,0	18,0	1,201
4ª		95	72,8	20,2	1,6	3,2	2,2	79,5	20,5	1,186
5ª		125	74,6	18,6	2,2	2,8	1,8	80,8	19,2	1,2
6ª		154	75	19,6	1,2	2,8	1,4	81,5	18,5	1,268
7ª		186	74	19,4	2,2	3,4	1	80,5	19,5	1,259
8ª		216	74	18,6	2,8	2,8	1,8	80,2	19,8	1,289
9ª		249	75,6	16,6	3	4	0,8	81,1	18,9	1,303
10ª		277	74,8	18,6	2,8	3,4	0,4	81,0	19,0	1,321
11ª		308	69,8	22,2	3,4	3,4	1,2	77,2	22,8	1,281
12ª		340	72,4	20,2	1,6	4,8	1	79,1	20,9	1,259
13ª		370	73,4	18,2	2,2	4,2	2	79,5	20,5	1,164

Tabela 5.19 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão MBCHI

Material MBCHI	Amostra	DIAS	Vitrinita	SF	Micrinita	Fusinita	Vit Oxi	Reativos	Inertes	Rank
INICIO		1	73	20,6	3	2,8	0,6	79,9	20,1	1,417
CENTRO	2ª	36	50,6	42,2	1,4	2	3,8	64,7	35,3	1,091
	3ª	64	49,2	41,6	2,2	2,8	4,2	63,1	36,9	1,134
	4ª	95	42,4	51,4	1,4	2,6	2,2	59,5	40,5	1,107
	5ª	125	49,4	41,6	3,4	1,8	3,8	63,3	36,7	1,107
	6ª	154	51,8	42,2	2	1,4	2,6	65,9	34,1	1,23
	7ª	186	49,8	44,6	1,6	2,4	1,6	64,7	35,3	1,217
	8ª	216	46,8	43,2	2,2	3,4	4,4	61,2	38,8	1,214
	9ª	249	52,4	39,4	1,8	2,2	4,2	65,5	34,5	1,231
	10ª	277	48,6	43,6	2,4	2,4	3	63,1	36,9	1,212
	11ª	308	45	43,8	3,4	4,6	3,2	59,6	40,4	1,209
	12ª	340	46	42,8	4,8	2,4	4	60,3	39,7	1,208
	13ª	370	54,6	34,6	5,6	2,2	3	66,1	33,9	1,146
	SUPERFÍCIE	2ª	36	47,4	42,4	2,6	3	4,6	61,5	38,5
3ª		64	51,2	39,8	2,4	2,4	4,2	64,5	35,5	1,127
4ª		95	42,7	52,2	1,2	1,6	2,4	60,1	40,0	1,057
5ª		125	50,8	41,6	3,2	2,2	2,2	64,7	35,3	1,142
6ª		154	56	36,6	2,2	2,4	2,8	68,2	31,8	1,177
7ª		186	47	46,4	2,2	2,4	2	62,5	37,5	1,207
8ª		216	69,2	21,6	4	4,2	1	76,4	23,6	1,544
9ª		249	47	44,4	3	2,8	2,8	61,8	38,2	1,213
10ª		277	51,4	42	1,8	2,4	2,4	65,4	34,6	1,233
11ª		308	48,6	42,2	2,4	3,8	3	62,7	37,3	1,163
12ª		340	52,2	35,8	5,8	3,2	3	64,1	35,9	1,234
13ª		370	52,2	35,8	3,6	5	3,4	64,1	35,9	1,179

Tabela 5.20 – Resultados das Análises Petrográficas do Carvão BVUSA

Material BVUSA	Amostra	DIAS	Vitrinita	SF	Micrinita	Fusinita	Vit Oxi	Reativos	Inertes	Rank
CENTRO	1ª	1	68	25,2	3,2	2,8	0,8	76,4	23,6	1,535
	2ª	36	76,8	15	4	3,4	0,8	81,8	18,2	1,536
	3ª	64	72	18,4	5,2	3,6	0,8	78,1	21,9	1,581
	4ª	95	70,2	20,4	5,6	3,2	0,6	77,0	23,0	1,537
	5ª	125	69,2	20,4	5,4	4,6	0,4	76,0	24,0	1,604
	6ª	154	80,2	14,2	2,4	2,6	0,6	84,9	15,1	1,518
	7ª	186	74	17,4	3	4	1,6	79,8	20,2	1,504
SUPERFÍCIE	1ª	1	72,4	19,8	4	2,6	1,2	79,0	21,0	1,509
	2ª	36	76,4	18,4	3	2,2	0	82,5	17,5	1,528
	3ª	64	71,4	18,4	5	4,6	0,6	77,5	22,5	1,555
	4ª	95	66,8	22,4	5,4	4,4	1	74,3	25,7	1,563
	5ª	125	72	18,2	4	4	1,8	78,1	21,9	1,538
	6ª	154	74,8	17,6	3,2	3,2	1,2	80,7	19,3	1,345
	7ª	186	77,6	15	2	5	0,4	82,6	17,4	1,529

5.1.5. Resultados de Qualidade Física dos Coques oriundos dos Carvões

Na tabela 5.21 são mostrados os resultados de análise de qualidade física do coque gerado pelos carvões amostrados.

Tabela 5.21 – Qualidade Física dos Coques gerados dos Carvões

Amostras	DI 15-150 (%)	CRI (%)	CSR (%)
Carvão AVUSA			
1 ^a	80,1	30,3	45,2
10 ^a	79,2	44,0	20,0
13 ^a	78,4	41,2	26,3
Carvão MAAUS			
1 ^a	80,1	21,14	60,53
10 ^a	79,2	34,30	44,07
13 ^a	78,4	34,64	39,99
Carvão MBAUS			
1 ^a	81,7	14,79	71,71
10 ^a	81,1	17,33	72,44
13 ^a	79,3	18,44	71,21
Carvão MBCHI			
1 ^a	83,3	27,69	58,74
10 ^a	73,7	28,60	54,77
13 ^a	70,8	27,07	56,22
Carvão BVUSA			
1 ^a	81,0	49,1	35,5
10 ^a	80,1	61,52	18,48
13 ^a	80,8	59,61	22,82

5.2. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PONTO DE AMOSTRAGEM DO CARVÃO NA PILHA

A análise da influência do ponto de amostragem foi feita utilizando o *software* STATGRAPHICS PLUS[®] e a estatística utilizada para análise foi o “teste de hipóteses”, onde foram feitos testes pareados de comparação de médias de cada parâmetro amostrado em cada carvão. O teste pareado visa eliminar o efeito de variações ao longo do tempo que poderiam influenciar nas conclusões. O *software* fornece o resultado de 3 testes de hipóteses simultaneamente, o “*t-test*”, o “*sign test*” e o “*signed rank test*”. O *sign test* e o *signed rank test* são menos sensíveis a presença de valores *outliers* (valores divergentes) mas são menos representativos do que o *t-test*, principalmente se os dados seguem uma distribuição normal. A análise estatística fornece o resultado na forma de rejeitar ou aceitar a hipótese nula ao nível de significância de 95%.

O *software* STATGRAPHICS PLUS[®] fornece, para cada parâmetro analisado, um relatório com todos os resultados, uma explicação sobre o teste estatístico realizado e sua abrangência. No anexo A.2 é mostrado um exemplo do relatório emitido pelo programa.

Portanto para cada parâmetro analisado foram obtidos 3 resultados (três testes de hipóteses). Para cada teste tem-se uma conclusão em relação a hipótese nula, expresso na forma de “i” como não rejeitando a hipótese nula (concluindo que as amostras são iguais) e “d” como rejeitando a hipótese nula (concluindo que as amostras são diferentes).

Os resultados, para cada tipo de carvão amostrado, estão divididos por grupos de análises (análise química, análise imediata, poder calorífico, análise química da cinza, propriedades aglutinantes e análise petrográfica), e são mostrados nas tabelas 5.22 a 5.26. Nestas tabelas foram contabilizados o número de ocorrências de resultados “i” e “d” visando determinar qual delas ocorreu com maior frequência (se amostras iguais ou diferentes).

Tabela 5.22 – Resultados da Análise Estatística – Carvão AVUSA

Grupo	Elemento	Resultados dos Testes			Número de ocorrências de "i"	Número de ocorrências de "d"
		t test	sign test	signed rank test		
Análise Imediata	C	d	i	d	1	2
	H	i	i	i	3	0
	O	i	i	i	3	0
	N	i	i	i	3	0
	S	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Elementar					13	2
Análise Elementar	Cz	d	d	d	0	3
	MV	i	i	d	2	1
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Imediata					2	4
Poder Calorífico	PCI	d	d	d	0	3
	PCS	d	d	d	0	3
Total de Ocorrências do Parâmetros - Poder Calorífico					0	6
Análise Química da Cinza	Fe2O3	d	d	d	0	3
	Na2O	d	d	d	0	3
	ZnO	i	i	i	3	0
	Al2O3	d	d	d	0	3
	IO3	i	i	i	3	0
	K2O	d	d	d	0	3
	P2O5	i	i	i	3	0
	CaO	i	i	i	3	0
	MgO	d	d	d	0	3
	MnO	d	d	d	0	3
	TiO2	d	d	d	0	3
SiO2	d	d	d	0	3	
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Química da Cinza					12	24
Propriedades Aglutinantes	Fluidez média	i	i	i	3	0
	Contração média	i	i	i	3	0
	Dilatação média	d	d	d	0	3
	Clmédio	i	i	i	3	0
	FSlmédio	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Propriedades Aglutinantes					12	3
Análise Petrográfica	Vitrinita	i	i	i	3	0
	SF	i	i	i	3	0
	Micrinita	i	i	i	3	0
	Fusinita	i	i	i	3	0
	Vit Oxi	d	i	i	2	1
	Reativos	i	i	i	3	0
	Inertes	i	i	i	3	0
	Rank	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Petrográfica					23	1
Total de Ocorrências					62	40

Tabela 5.23 – Resultados da Análise Estatística – Carvão MAAUS

Grupo	Elemento	Resultados dos Testes			Número de ocorrências de "i"	Número de ocorrências de "d"
		t test	sign test	signed rank test		
Análise Imediata	C	d	i	d	1	2
	H	i	i	i	3	0
	O	i	i	i	3	0
	N	i	i	i	3	0
	S	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Elementar					13	2
Análise Elementar	Cz	d	d	d	0	3
	MV	i	i	d	2	1
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Imediata					2	4
Poder Calorífico	PCI	d	d	d	0	3
	PCS	d	d	d	0	3
Total de Ocorrências do Parâmetros - Poder Calorífico					0	6
Análise Química da Cinza	Fe2O3	d	d	d	0	3
	Na2O	d	d	d	0	3
	ZnO	i	i	i	3	0
	Al2O3	d	d	d	0	3
	IO3	i	i	i	3	0
	K2O	d	d	d	0	3
	P2O5	i	i	i	3	0
	CaO	i	i	i	3	0
	MgO	d	d	d	0	3
	MnO	d	d	d	0	3
	TiO2	d	d	d	0	3
SiO2	d	d	d	0	3	
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Química da Cinza					12	24
Propriedades Aglutinantes	Fluidez média	i	i	i	3	0
	Contração média	i	i	i	3	0
	Dilatação média	d	d	d	0	3
	Clmédio	i	i	i	3	0
	FSlmédio	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Propriedades Aglutinantes					12	3
Análise Petrográfica	Vitrinita	i	i	i	3	0
	SF	i	i	i	3	0
	Micrinita	i	i	i	3	0
	Fusinita	i	i	i	3	0
	Vit Oxi	i	i	i	2	1
	Reativos	i	i	i	3	0
	Inertes	i	i	i	3	0
	Rank	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Petrográfica					23	1
Total de Ocorrências					62	40

Tabela 5.24 – Resultados da Análise Estatística – Carvão MBAUS

Grupo	Elemento	Resultados dos Testes			Número de ocorrências de "i"	Número de ocorrências de "d"
		t test	sign test	signed rank test		
Análise Imediata	C	i	i	i	3	0
	H	n	i	n	1	2
	O	i	i	i	3	0
	N	n	i	n	1	2
	S	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Elementar					11	4
Análise Elementar	Cz	i	i	i	3	0
	MV	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Imediata					6	0
Poder Calorífico	PCI	i	i	i	3	0
	PCS	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Poder Calorífico					6	0
Análise Química da Cinza	Fe2O3	n	n	n	0	3
	Na2O	i	i	i	3	0
	ZnO	i	i	i	3	0
	Al2O3	n	n	n	0	3
	IO3	i	i	n	2	1
	K2O	i	i	i	3	0
	P2O5	i	i	i	3	0
	CaO	n	i	n	1	2
	MgO	n	n	n	0	3
	MnO	n	n	n	0	3
	TiO2	i	i	i	3	0
SiO2	i	i	i	3	0	
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Química da Cinza					21	15
Propriedades Aglutinantes	Fluidez média	n	i	n	1	2
	Contração média	i	i	i	3	0
	Dilatação média	i	i	i	3	0
	Clmédio	i	i	i	3	0
	FSlmédio	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Propriedades Aglutinantes					13	2
Análise Petrográfica	Vitrinita	i	i	i	3	0
	SF	i	i	i	3	0
	Micrinita	i	i	i	3	0
	Fusinita	i	i	i	3	0
	Vit Oxi	i	i	i	3	0
	Reativos	i	i	i	3	0
	Inertes	i	i	i	3	0
	Rank	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Petrográfica					24	0
Total de Ocorrências					81	21

Tabela 5.25 – Resultados da Análise Estatística – Carvão MBCHI

Grupo	Elemento	Resultados dos Testes			Número de ocorrências de "i"	Número de ocorrências de "d"
		t test	sign test	signed rank test		
Análise Imediata	C	i	i	i	3	0
	H	i	i	i	3	0
	O	i	i	i	3	0
	N	i	i	i	3	0
	S	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Elementar					15	0
Análise Elementar	Cz	i	i	i	3	0
	MV	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Imediata					6	0
Poder Calorífico	PCI	i	i	i	3	0
	PCS	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Poder Calorífico					6	0
Análise Química da Cinza	Fe2O3	i	i	i	3	0
	Na2O	i	i	i	3	0
	ZnO	i	i	i	3	0
	Al2O3	i	i	i	3	0
	IO3	i	i	i	3	0
	K2O	i	i	i	3	0
	P2O5	i	i	i	3	0
	CaO	i	i	i	3	0
	MgO	i	i	i	3	0
	MnO	i	i	i	3	0
	TiO2	i	i	i	3	0
SiO2	i	i	i	3	0	
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Química da Cinza					36	0
Propriedades Aglutinantes	Fluidez média	i	i	i	3	0
	Contração média	i	i	i	3	0
	Dilatação média	i	i	i	3	0
	Clmédio	i	i	i	3	0
	FSlmédio	d	d	d	0	3
Total de Ocorrências do Parâmetros - Propriedades Aglutinantes					12	3
Análise Petrográfica	Vitrinita	i	i	i	3	0
	SF	i	i	i	3	0
	Micrinita	i	i	i	3	0
	Fusinita	i	i	i	3	0
	Vit Oxi	i	i	i	3	0
	Reativos	i	i	i	3	0
	Inertes	i	i	i	3	0
	Rank	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Petrográfica					24	0
Total de Ocorrências					99	3

Tabela 5.26 – Resultados da Análise Estatística – Carvão BVUSA

Grupo	Elemento	Resultados dos Testes			Número de ocorrências de "i"	Número de ocorrências de "d"
		t test	sign test	signed rank test		
Análise Imediata	C	i	i	i	3	0
	H	i	i	i	3	0
	O	i	i	i	3	0
	N	i	i	i	3	0
	S	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Elementar					15	0
Análise Elementar	Cz	i	i	i	3	0
	MV	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Imediata					6	0
Poder Calorífico	PCI	i	i	i	3	0
	PCS	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Poder Calorífico					6	0
Análise Química da Cinza	Fe2O3	i	i	i	3	0
	Na2O	d	d	d	0	3
	ZnO	i	i	i	3	0
	Al2O3	i	i	i	3	0
	IO3	i	i	i	3	0
	K2O	i	i	i	3	0
	P2O5	i	i	i	3	0
	CaO	i	i	i	3	0
	MgO	d	d	d	0	3
	MnO	i	i	i	3	0
	TiO2	i	i	i	3	0
SiO2	i	i	i	3	0	
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Química da Cinza					30	6
Propriedades Aglutinantes	Fluidez média	i	i	i	3	0
	Contração média	i	i	i	3	0
	Dilatação média	i	i	i	3	0
	Clmédio	i	i	i	3	0
	FSlmédio	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Propriedades Aglutinantes					15	0
Análise Petrográfica	Vitrinita	i	i	i	3	0
	SF	i	i	i	3	0
	Micrinita	i	i	i	3	0
	Fusinita	i	i	i	3	0
	Vit Oxi	i	i	i	3	0
	Reativos	i	i	i	3	0
	Inertes	i	i	i	3	0
	Rank	i	i	i	3	0
Total de Ocorrências do Parâmetros - Análise Petrográfica					24	0
Total de Ocorrências					96	6

A tabela 5.27 mostra um resumo dos totais dos números de ocorrências das tabelas 5.22 a 5.26.

Tabela 5.27– Resumo das Conclusões das Análises Estatísticas Centro X Superfície

Análises		Carvões									
Grupos	Parâmetros	AVUSA		MAAUS		MBAUS		MBCHI		BVUSA	
		i	d	i	d	i	d	i	d	i	d
Análise Elementar	5	13	2	13	2	11	4	15	0	15	0
Análise Imediata	2	2	4	2	4	6	0	6	0	6	0
Poder Calorífico	2	0	6	0	6	6	0	6	0	6	0
Análise Química da Cinza	12	12	24	12	24	21	15	36	0	30	6
Propriedades Aglutinantes	5	12	3	12	3	13	2	12	3	15	0
Análise Petrográfica	8	23	1	24	0	24	0	24	0	24	0
Total		62	40	63	39	81	21	99	3	96	6

Observa-se que as amostras consideradas iguais (“i”) representam um maior número de ocorrências. Contudo, nos carvões AVUSA e MAAUS, para os grupos de análises imediatas, poder calorífico e análise química da cinza, as amostras consideradas diferentes (“d”) ocorreram em maior número (área grifada na tabela 5.27).

Conclui-se, pela análise estatística realizada, que para os carvões de maior volatilidade uma parcela importante dos resultados mostrou que as amostras de centro e superfície apresentam diferenças, apesar de não corresponderem à maioria dos resultados. Já para os carvões de menor volatilidade, a totalidade dos resultados analisados permitem concluir que a amostras de centro e superfície são iguais.

5.3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM NAS PROPRIEDADES DOS CARVÕES

Conforme item 5.2 o *software* STATGRAPHICS PLUS ® fornece, para cada parâmetro analisado, um relatório com todos os resultados solicitados e uma explicação sobre o teste estatístico realizado e sua abrangência. No anexo A.3 é mostrado um exemplo do relatório emitido pelo programa para esta análise.

Nas tabelas 5.23 a 5.26 são mostrados os resultados obtidos do coeficiente de correlação e do P-Value para cada grupo de parâmetros analisados em cada carvão, para amostras no centro e na superfície.

Tabela 5.28 – Coeficiente de Correlação - Análise Química e Poder Calorífico

CENTRO	CARVÃO									
	AVUSA		MAAUS		MBAUS		MBCHI		BVUSA	
Variável	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value
Carbono	0,5444	0,0834	-0,0182	0,9553	0,4304	0,1625	-0,1735	0,61	0,3242	0,5307
Hidrogênio	-0,4908	0,1253	0,184	0,567	0,5375	0,0715	0,0247	0,9425	0,1432	0,7867
Oxigênio	-0,225	0,5059	0,677	0,0156	-0,0731	0,8214	-0,2542	0,4506	0,3988	0,4335
Nitrogênio	-0,4901	0,1259	0,3531	0,2602	-0,03	0,9262	0,1527	0,6541	-0,4163	0,4116
Enxofre	-0,2903	0,3865	0,1744	0,5877	0,2535	0,4266	0,2832	0,3987	-0,6866	0,1319
Cinza	-0,4825	0,1328	0,1779	0,5801	-0,5214	0,0822	0,1104	0,7466	-0,5957	0,2122
Matéria Volátil	-0,4642	0,1503	-0,4091	0,1866	0,1487	0,6446	-0,038	0,9116	0,8415	0,0357
PCS	-0,2532	0,4525	-0,5583	0,0592	0,2151	0,5019	-0,2377	0,4815	0,1226	0,8171
PCI	-0,1648	0,6281	-0,5264	0,0787	0,1462	0,6502	-0,2405	0,4762	0,0838	0,8746

SUPERFÍCIE	CARVÃO									
	AVUSA		MAAUS		MBAUS		MBCHI		BVUSA	
Variável	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value
Carbono	-0,567	0,069	-0,624	0,040	-0,155	0,630	0,034	0,922	-0,810	0,051
Hidrogênio	-0,499	0,118	0,559	0,074	0,564	0,056	0,365	0,270	-0,472	0,344
Oxigênio	0,513	0,107	0,614	0,045	0,043	0,895	-0,204	0,548	0,926	0,008
Nitrogênio	-0,547	0,082	0,002	0,996	-0,187	0,560	-0,407	0,214	-0,376	0,462
Enxofre	0,832	0,002	0,708	0,015	0,202	0,529	0,079	0,817	-0,860	0,028
Cinza	0,044	0,897	0,581	0,061	0,133	0,681	-0,198	0,560	0,705	0,117
Matéria Volátil	-0,001	0,998	-0,651	0,030	-0,088	0,786	-0,300	0,371	0,401	0,431
PCS	-0,753	0,008	-0,814	0,002	-0,444	0,149	-0,591	0,055	-0,777	0,069
PCI	-0,735	0,010	-0,817	0,002	-0,487	0,108	-0,034	0,922	-0,703	0,120

Tabela 5.29 - Coeficiente de Correlação - Propriedades Aglutinantes

CENTRO	CARVÃO									
	AVUSA		MAAUS		MBAUS		MBCHI		BVUSA	
Parâmetro	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value
Fuidez	-0,576	0,040	-0,868	0,000	-0,773	0,003	-0,743	0,035	-0,867	0,012
Contração	0,569	0,043	-0,209	0,515	0,570	0,053	0,548	0,160	-0,423	0,345
Dilatação	-0,877	0,000	-0,877	0,000	-0,743	0,006	-0,797	0,018	-0,929	0,003
Caking Index	-0,548	0,053	-0,198	0,538	-0,277	0,384	-0,855	0,007	0,823	0,023
FSI	-0,481	0,096	0,120	0,711	-0,001	0,997	-0,705	0,051	-0,915	0,004

SUPERFÍCIE	CARVÃO									
	AVUSA		MAAUS		MBAUS		MBCHI		BVUSA	
Parâmetro	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value
Fuidez	-0,732	0,004	-0,916	0,000	-0,788	0,002	-0,919	0,027	-0,902	0,006
Contração	0,460	0,114	-0,114	0,723	0,473	0,121	0,775	0,124	-0,670	0,100
Dilatação	-0,908	0,000	-0,924	0,000	-0,869	0,000	-0,853	0,066	-0,972	0,000
Caking Index	-0,534	0,060	-0,330	0,295	-0,618	0,032	-0,771	0,127	0,744	0,055
FSI	-0,652	0,016	-0,275	0,387	-0,417	0,178	-0,644	0,241	-0,848	0,016

Tabela 5.30 - Coeficiente de Correlação - Análise Petrográfica

CENTRO	CARVÃO									
	AVUSA		MAAUS		MBAUS		MBCHI		BVUSA	
Variável	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value	Coeficiente Correlação	P-Value
Vitrinita	0,547	0,053	0,504	0,079	0,449	0,124	-0,379	0,202	0,392	0,385
Vit Oxidada	0,180	0,556	-0,187	0,542	-0,563	0,045	0,314	0,296	0,324	0,478
Fusinita	-0,099	0,747	0,314	0,296	0,429	0,144	0,208	0,495	0,345	0,449
SF	0,592	0,033	-0,645	0,017	-0,605	0,029	0,211	0,489	-0,486	0,269
Reativos	0,493	0,087	0,432	0,141	0,352	0,238	-0,448	0,124	0,341	0,454
Inertes	-0,461	0,113	0,432	0,141	-0,352	0,239	0,448	0,124	0,341	0,454
Rank	0,519	0,069	0,638	0,019	0,531	0,062	-0,055	0,857	-0,230	0,619

SUPERFÍCIE	CARVÃO									
	AVUSA		MAAUS		MBAUS		MBCHI		BVUSA	
Variável	Coefficiente Correlação	P-Value	Coefficiente Correlação	P-Value	Coefficiente Correlação	P-Value	Coefficiente Correlação	P-Value	Coefficiente Correlação	P-Value
Vitrinita	0,233	0,444	0,523	0,067	-0,142	0,644	-0,201	0,509	0,502	0,251
Vit Oxidada	0,077	0,803	-0,455	0,118	0,649	0,016	0,073	0,814	0,308	0,502
Fusinita	0,031	0,921	0,502	0,081	0,531	0,062	0,585	0,036	0,598	0,156
SF	-0,260	0,392	-0,613	0,026	-0,031	0,920	0,072	0,817	-0,748	0,053
Reativos	0,184	0,547	0,458	0,116	-0,207	0,498	-0,262	0,328	0,389	0,389
Inertes	-0,184	0,547	0,456	0,109	0,207	0,498	0,263	0,385	-0,389	0,389
Rank	0,040	0,003	0,711	0,007	0,358	0,230	0,038	0,901	-0,402	0,371

Tabela 5.31 - Coeficiente de Correlação - Qualidade Física dos Coques Oriundos dos Carvões

Parâmetro	CARVÃO									
	AVUSA		MAAUS		MBAUS		MBCHI		BVUSA	
	Coefficiente Correlação	P-Value	Coefficiente Correlação	P-Value	Coefficiente Correlação	P-Value	Coefficiente Correlação	P-Value	Coefficiente Correlação	P-Value
DI 150-15	-0,970	0,156	-0,970	0,156	-0,847	0,356	-1,000	0,014	-0,221	0,858
CRI	0,904	0,281	0,975	0,142	0,998	0,036	-0,135	0,914	0,792	0,419
CSR	-0,884	0,310	-0,998	0,036	-0,137	0,913	-0,817	0,391	-0,723	0,485

Analisando os resultados obtidos da análise estatística observamos que alguns parâmetros apresentam maior correlação com o tempo. Já para outros parâmetros esta evidência não é tão marcante.

Nos parâmetros de análise química poucos valores apresentaram P-value abaixo de 0,05 sendo estes esporádicos e não concentrados em determinado tipo de carvão. Os carvões AVUSA e MBUSA apresentaram significância nos parâmetros PCS e PCI, na superfície das pilhas.

Nos parâmetros aglutinantes os valores obtidos mostram uma significativa correlação com o tempo de estocagem, sendo que os parâmetros fluidez e dilatação apresentaram a mesma tendência em todos os carvões amostrados, tanto nas amostragens no centro da pilhas quanto na superfície.

Nos parâmetros de análise petrográfica não houve ocorrências significativas de valores apontando para uma dependência com o tempo de estocagem.

Nos parâmetros de qualidade física do coque gerado a partir dos carvões estocados poucos valores apontaram dependência com o tempo, apesar do pequeno número de resultados. O CSR no carvão MAAUS, o CRI no MBAUS e o DI 150/15 no carvão MBCHI apresentaram dependência com o tempo mas nos outros carvões não ocorreu a mesma tendência.

5.4. DETERMINAÇÃO DO TEMPO MÁXIMO DE ESTOCAGEM

A determinação do tempo de estocagem para cada carvão foi obtido através do cálculo da taxa de deterioração (equação 4.1 no item 4.7, página 58) ao longo do período de estocagem. Para o cálculo foram utilizados os valores obtidos do parâmetro que apresentou maior influência do tempo de estocagem. Conforme foi observado no item 5.3 a fluidez de todos os carvões apresentou a variação acentuada no período de estocagem. Portanto a estimativa de tempo máximo de estocagem teve como base os valores de fluidez de cada um dos carvões amostrados.

Considerou-se que o tempo máximo de estocagem do carvão no pátio da USIMINAS seria alcançado quando a taxa de deterioração da fluidez atingisse 50% em relação à amostra inicial. As figuras 5.1 a 5.5 mostram as curvas de deterioração do carvões durante a estocagem.

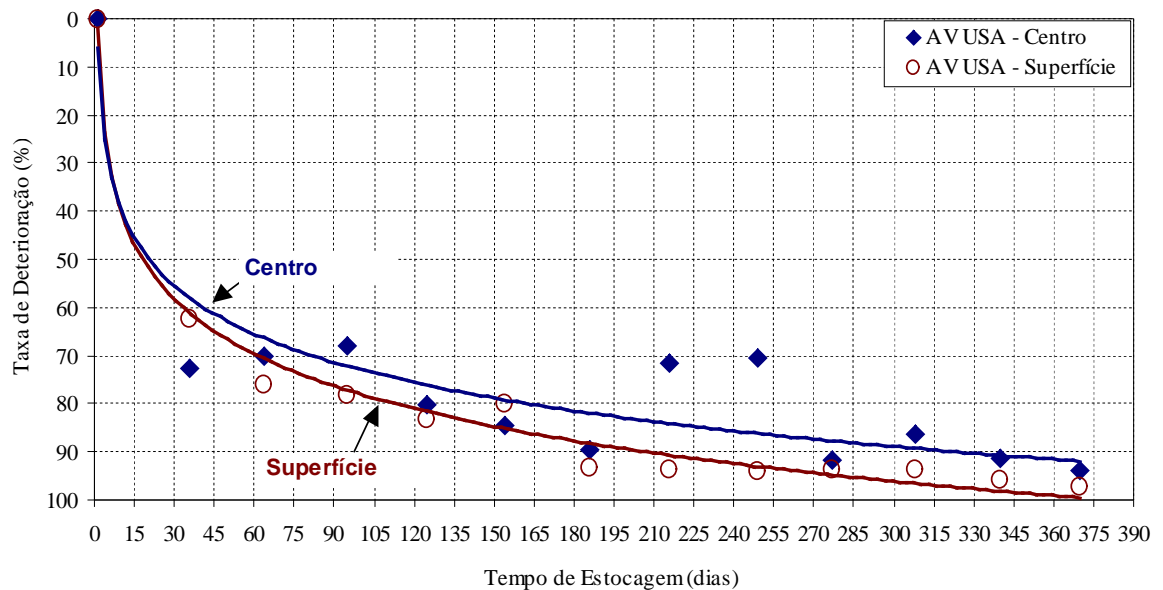


FIGURA 5.1 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão AVUSA coletadas no centro e superfície da pilha.

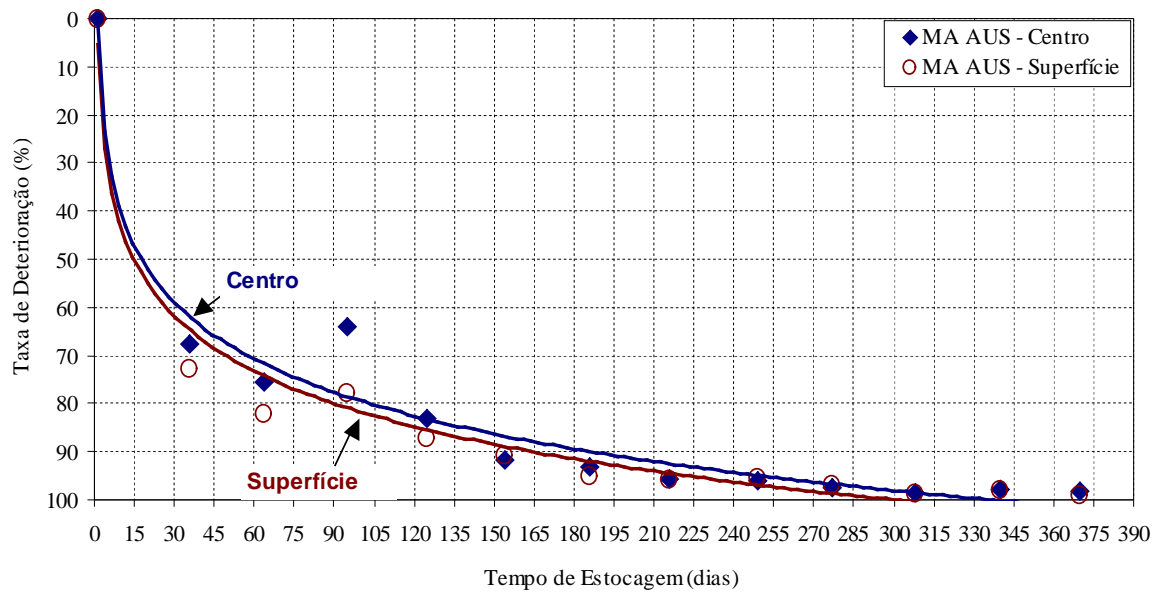


FIGURA 5.2 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão MAUS coletadas no centro e superfície da pilha.

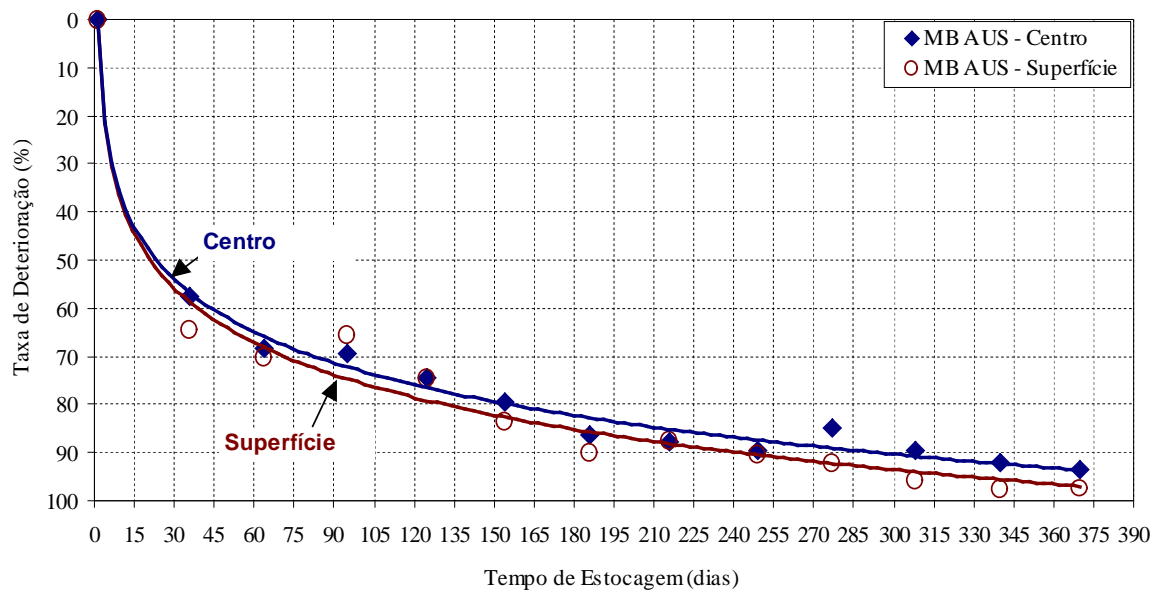


FIGURA 5.3 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão MBAUS coletadas no centro e superfície da pilha.

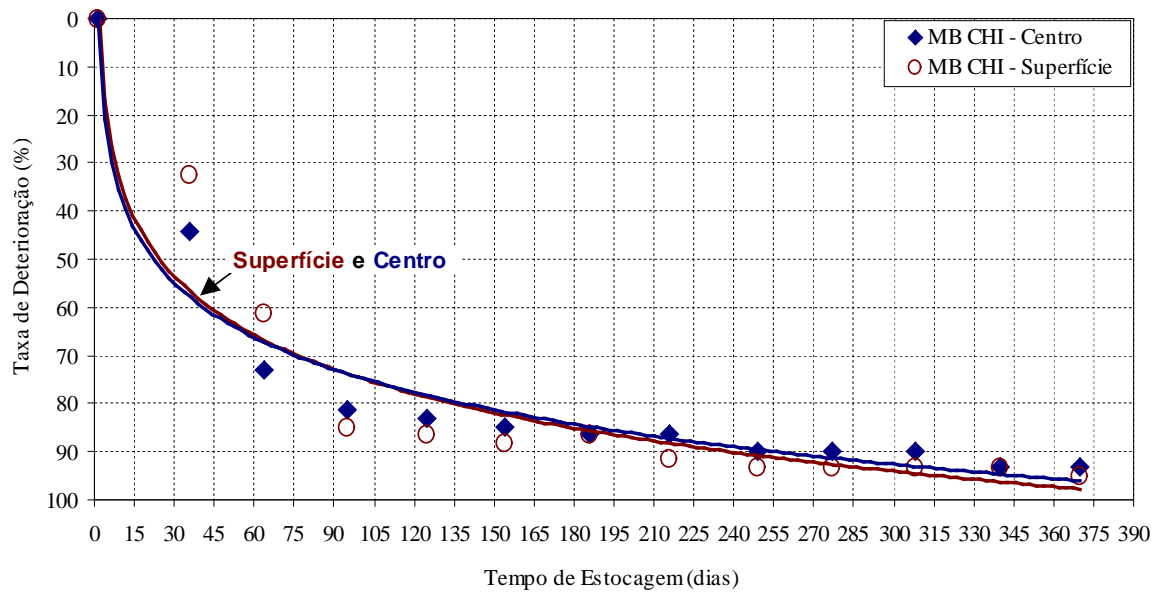


FIGURA 5.4 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão MBCHI coletadas no centro e superfície da pilha.

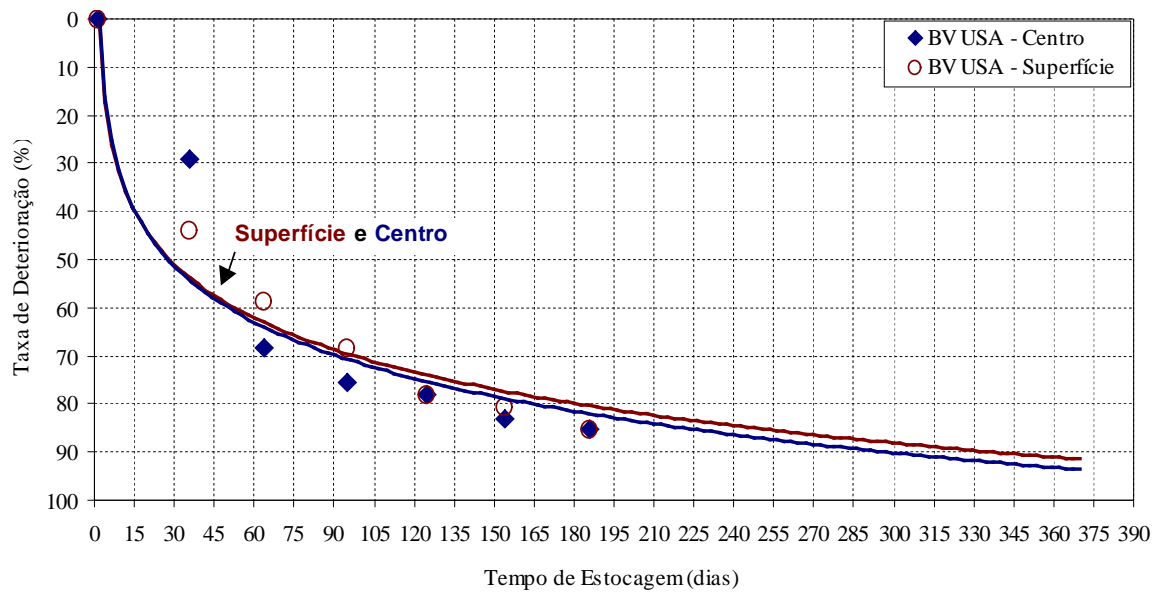


FIGURA 5.5 – Taxa de deterioração com base na fluidez das amostras do carvão BVUSA coletadas no centro e superfície da pilha.

Observando os gráficos no ponto onde a taxa de deterioração é de 50%, utilizando-se as equações das curvas, obtêm-se o número de dias em que ocorrerá a perda de propriedade do parâmetro em que se baseou o estudo (fluidez). Na tabela 5.27 são mostrados os resultados, em número de dias, do tempo máximo de estocagem para cada tipo de carvão.

Tabela 5.32 - Tempo máximo de Estocagem

Carvão	Centro			Superfície		
	Formula da Curva	R2	Tempo (dias)	Formula da Curva	R2	Tempo (dias)
AVUSA	$y = (14,511\text{Ln}(x) + 6,126)$	0,8858	20,55	$y = 16,46\text{Ln}(x) + 2,2413$	0,986	18,21
MAAUS	$y = 16,978\text{Ln}(x) + 1,248$	0,9638	17,66	$y = 16,608\text{Ln}(x) + 5,2662$	0,974	14,78
MBAUS	$y = 15,77\text{Ln}(x) + 0,3988$	0,9917	23,22	$y = 16,356\text{Ln}(x) + 0,2486$	0,979	20,94
MBCHI	$y = 16,378\text{Ln}(x) - 0,7919$	0,9595	22,23	$y = 17,57\text{Ln}(x) - 6,1582$	0,909	24,44
BVUSA	$y = 16,867\text{Ln}(x) - 6,0597$	0,883	27,76	$y = 16,123\text{Ln}(x) - 3,8486$	0,964	28,22

Pode-se observar que os períodos mais curtos são para os carvões de alta volatilidade, justamente os carvões que apresentam maior fluidez e que portanto sofrem mais com a perda de características durante a estocagem.

6. CONCLUSÕES

Os carvões utilizados na fabricação do coque são estocados em pilhas nos pátios das siderúrgicas, ficando expostos ao ar à temperatura ambiente. Nessa condição sofrem alterações em suas características. Estas alterações afetam diretamente a qualidade do coque produzido, o que contribui para a redução do índice de acerto entre a qualidade visada e a real obtida nas coquerias.

Visando determinar a influência destas alterações na qualidade dos carvões e conseqüentemente na formulação das misturas para a coqueria foram formadas cinco pilhas (cerca de 80 toneladas cada) de carvões de origens e tipos diferentes, sendo dois americanos (alto e baixo voláteis, AVUSA e BVUSA, respectivamente), dois australianos (médio alto e médio baixo voláteis, MAAUS e MBAUS, respectivamente) e um chinês (médio baixo, MBCHI). Essas pilhas ficaram estocadas durante um período de 12 meses e mensalmente, foram realizadas amostragens em duas regiões distintas das pilhas, centro e superfície. Essas amostras foram caracterizadas quanto à análise elementar (C, H, O, N e S), análise imediata (cinza e matéria volátil), poder calorífico, análise química da cinza, propriedades aglutinantes (fluidez, contração e dilatação, caking index e FSI) e análise petrográfica. Além destas análises foram feitas três amostras de maior volume (cerca de 100 kg) visando o enforamento em forno piloto para determinação dos resultados de DI 150/15, CRI e CSR no coque produzido a partir dos carvões estocados.

Na análise estatística, utilizando o *software* STATGRAPHICS PLUS[®], realizada com os resultados das amostragens coletadas em locais diferentes das pilhas (centro e superfície) foi observado que, nos carvões AVUSA e MAAUS, carvões de maior volatilidade, 3 grupos de parâmetros apresentaram maior ocorrência de resultados dos testes de hipóteses indicando que as amostras seriam diferentes (para o carvão AVUSA foram 40 resultados e para o carvão MAAUS foram 39 resultados de um total de 102 resultados analisados). O maior número de ocorrências foi nos grupos de parâmetros análise imediata, poder calorífico (PCI e PCS) e análise química da cinza. Entretanto nos demais grupos de resultados destes carvões não ocorreu a mesma tendência. Para os outros carvões as análises mostraram um número muito pequeno de resultados (para o carvão MBAUS, 21 resultados, para o carvão MBCHI, 3 resultados e para o BVUSA, 6 resultados de um total de 102 resultados analisados para cada carvão) indicando que as amostras seriam

diferentes. Diante disso concluiu-se que não há diferença significativa entre os resultados das amostragens no centro e na superfície das pilhas.

Em termos do tempo para alteração nas características dos carvões, uma nova análise estatística do resultados foi feita, utilizando novamente o *software* STATGRAPHICS PLUS[®]. Os resultados destas análises mostraram que, durante o período de estocagem, ocorrem alterações nos parâmetros de qualidade dos carvões e estas alterações variam em função das características de cada carvão. As variações mais pronunciadas foram observadas nos carvões de maior volatilidade, ou baixo *RANK*, *AVUSA* e *MAAUS*, sendo que os parâmetros que apresentaram maiores alterações foram os parâmetros aglutinantes (fluidez, dilatação).

Visando determinar um período máximo de estocagem de cada carvão em pátios, foi idealizado um modelo que permitisse definir um período de tempo para a permanência de cada tipo de carvão nos pátios sem que suas características sofressem variações significativas. Baseando-se nos resultados de fluidez, parâmetro que mais sofreu variação durante os testes, foi elaborada uma curva de deterioração de cada carvão. Considerou-se que o tempo máximo de estocagem seria alcançado quando a taxa de deterioração da fluidez atingisse 50% em relação a amostra inicial. O tempo, em dias, variou de 14 até 28 dias, sendo que o menor período de estocagem foi para o carvão *MAAUS*.

Conhecer previamente o estágio destas alterações possibilita uma atuação mais precisa dos responsáveis pela qualidade do coque, o que leva a produção de um coque capaz de atender plenamente às solicitações do alto-forno e com isso garantir o fluxo operacional da produção de aço em uma siderúrgica integrada.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A adoção de um método laboratorial para determinar eventuais perdas de propriedades de carvões metalúrgicos durante estocagem por oxidação seria fundamental no sentido de desenvolvimento de metodologias operacionais de controle de tempo de estocagem.

A obtenção do grau de oxidação dos carvões através do método de medida de transmitância da solução por solubilização do carvão em soda cáustica (método espectrofotométrico) pode ser utilizada para avaliações.

A literatura cita outros métodos, entre eles o que utiliza o espectrômetro de infravermelho, que permite uma avaliação criteriosa das alterações estruturais (ligações e grupos funcionais) do carvão.

Estas e outras alternativas constituem uma boa oportunidade de estudo no sentido do maior conhecimento e controle nas características de uma das matérias-primas mais importantes no ciclo de produção do aço.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) VILELA, A. C. F. – Carvão Metalúrgico para Siderurgia – Modulo “Carvão: origem, formação, mineração, beneficiamento e produção” - Curso ABM, 1991, p.39.
- 2) ULHÔA, M. B., CARNEIRO R.T.S., SILVA E. G. S., PINHEIRO J. A. - Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto-Forno. Curso Interno da USIMINAS, Ipatinga-MG, Março 1999.
- 3) STACH, E. Stach’s Textbook of Coal Petrology – Berlin Gebrüder Borntraeger, 1975.
- 4) COAL FIRE RESEARCH – A SINO – German Initiative – Understanding self-ignition of coal, Work Package 2000; Preconditions & Spontaneous Combustion, 2000.
- 5) NETO, J. P. – Perda do Poder Calorífico do Carvão de Candiota durante Estocagem em Pilhas. Dissertação de Mestrado - UFRGS; Porto Alegre, RS, 1990.
- 6) LOISON, R., FOCH, P., BOYER, A. - Coke Quality and Production – Butterworths & Co, ISBN 0-408-02870-x, 1989, p.19.
- 7) BP – BP Statistical Review of World Energy, 2007.
- 8) SOLEDADE, L. E. B., FILHO, D. G. – Geologia, Mineração, Classificação e Petrografia de Carvões – Carvão e Coque aplicados a Metalurgia, volume I - Curso ABM, p. 303-373, 1983.
- 9) THE STORY OF COAL – Booklet 3394 – Bethlehem Mines – October, 1979.
- 10) OLIVEIRA, E. M. – Curso de Siderurgia Básica – Treinamento Interno USIMINAS, 2007
- 11) ULHÔA, M. B., BORBA P. E. M., SILVA E. G. – Britabilidade de Carvões em Máquina Hardgrove – Relatório Final de Projeto de Pesquisa, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da USIMINAS, Dezembro, 1993.
- 12) REIS, H. M. B.; ULHÔA, M. B.; CORRÊA, G. – Qualidade de Coque para Alto-Forno. XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro da ABM; Belo Horizonte, MG, 29 de novembro a 01 de dezembro, 1999.
- 13) WILLMERS, R. R., POULTNEY, R. M. - Coke in the Blast Furnace – Energy & Coke Department – British Steel Technical, Teesside Laboratories,.
- 14) VILLANOVA, R. L., OSÓRIO E., VILELA, A. C. F. – Influência da Oxidação e da Taxa de Aquecimento nas Propriedades Plásticas de Carvões Coqueificáveis e na Reatividade de Semi-Coques – XXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro, Santos, Dezembro, 1996.

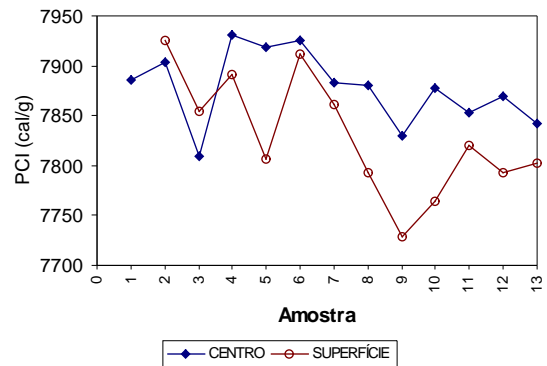
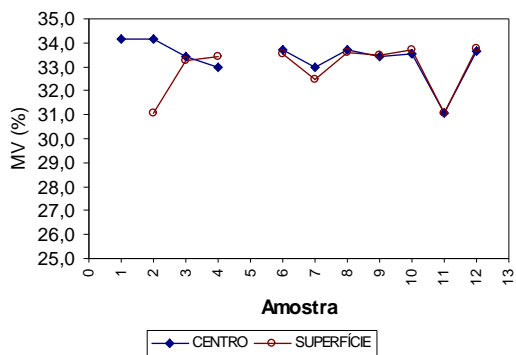
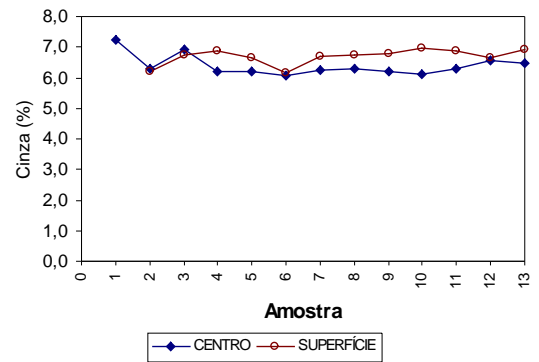
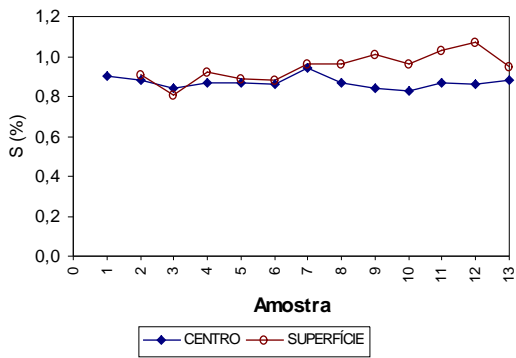
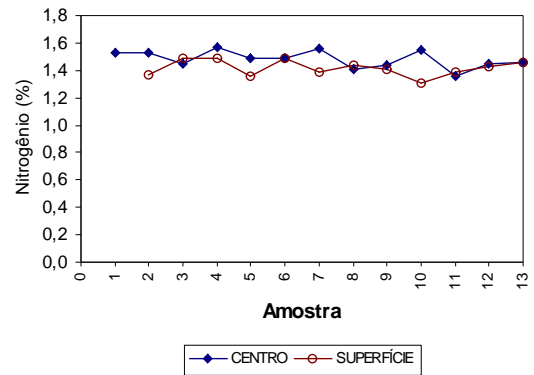
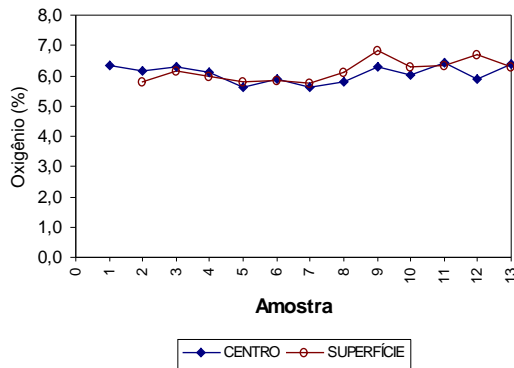
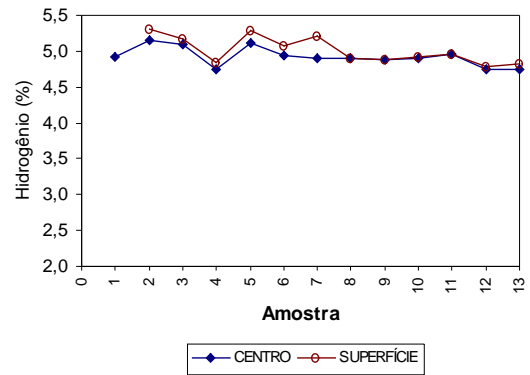
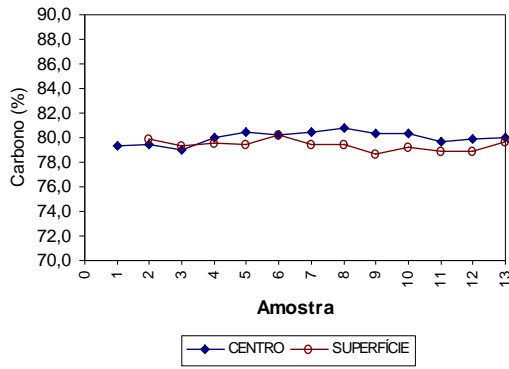
- 15) REIFENSTEIN, A. SULLIVAN, P. - Decay of Gieseler Fluidity and Other Caking Properties - Southland Coal. 20 March, 2001.
- 16) KEATING, J., MAHONEY, M., SAKUROVS, R.. - Coal fluidity, stockpiling and coke quality – ACARP Project C10055 – BHP Billiton Ltd. – ACN 004 028 077 – May/2003
- 17) CASE, E. R., MITCHELL, G. D. – Coal Quality – College of Earth and Energy and Fuels Research Center – Pennsylvania State University – University Park – PA – March/1990.
- 18) CASAL, M. D.,ÁLVARES, R., BARRIOCANAL, C., CANGA, C. S., PIS, J. J. - Influencia de la alteracion meteórica de los carbones coquizables com contenido medio de materia volétil em la calidad del coque producido, Instituto Nacional del Carbón (INCAR), (CSIC) Oviedo (Espana), 1997.
- 19) SEKI, H., ITO, O., LINO, M. - Effect of mild oxidation of betuminous coals on caking properties – Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions – Tohoku University, Katahina, Aoba-Ku, Sendai 980, Japan – November, 1989.
- 20) ÁLVARES, R., CIMADEVILLA, L. G., CASAL, M. D., DIEZ, M. D., BARRIOCANAL, C., CANGA, C. S., PIS, J.J. - Influence of coal weathering on coke quality – INCAR – April, 2003.
- 21) ÁLVARES, R., BARRIOCANAL, C., CASAL, M. D., DIEZ, M. D., CIMADEVILLA, L. G., PIS, J. J., CANGA, C. S. – Weathering Study of an Industrial Coal Blend used in Cokemaking - Instituto Nacional del Carbón (INCAR), Apartado 73, 33080 Oviedo Spain, 1998.
- 22) NUGROHO, Y. S., MCINTOSH, A. C., GIGGS, B. M.- Low-temperature oxidation of single and blended coals – Department of fuel and energy, University of Leeds, Leeds, March, 2000.
- 23) REIS, H. M. B., CORRÊA, G., ARAUJO, W. P., VIDAL, H. M., OLIVEIRA, E. M., PINTO, A. H. – Desenvolvimento de Metodologia para Avaliação do Grau de Oxidação de Carvões - Relatório Parcial de Estudo de P&D, Dezembro, 2006.
- 24) BLAZEK, C. – The Influence of Moisture on the Spontaneous Combustion – Benetech Report – Benetech Inc. March, 2001.
- 25) PIATINICKI, S. – Algumas Considerações sobre Estocagem de Carvões Fósseis – Carvão _ Informação e Pesquisa v.7 n°19 Jan/Mar, 1984, p. 15.1-15.12.
- 26) COAL PREPARATION – Cap, 15 – Coal storage and loading
- 27) SINGH, R. N., DEMIRBILEK, S. - Effect of Sulfur and Iron Content on the Spontaneous Combustion of Coal – Journal of mines, Metals and fuels – August, 1987.

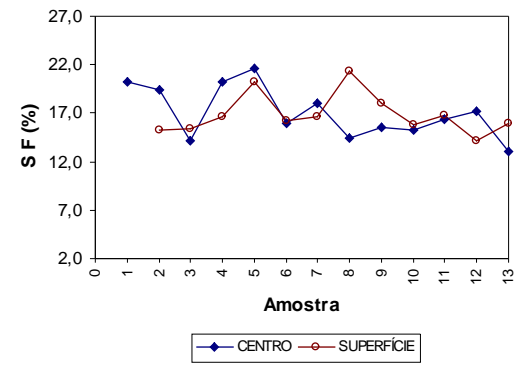
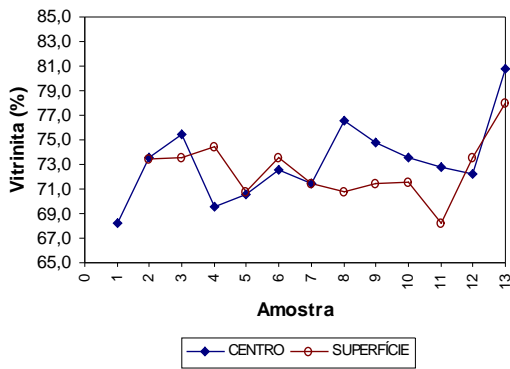
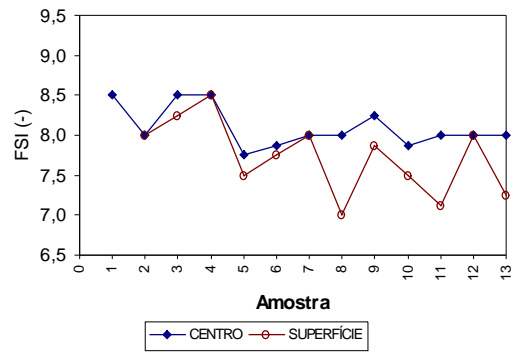
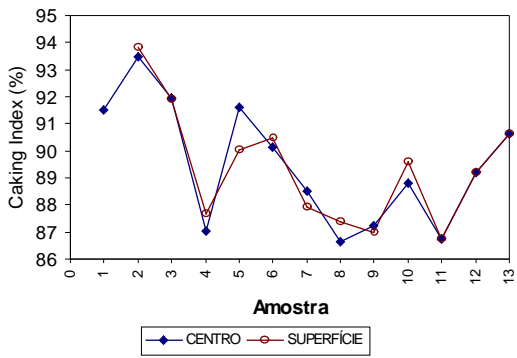
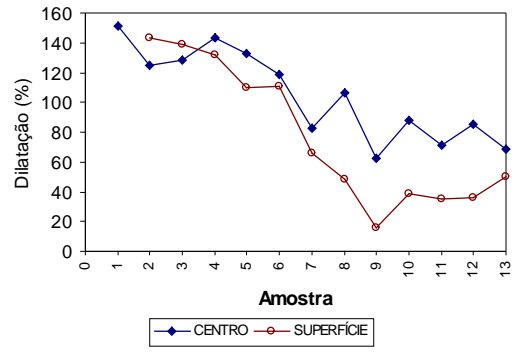
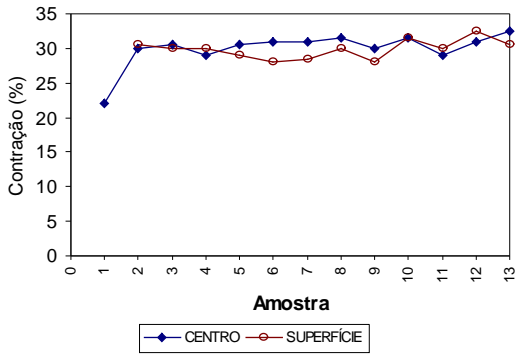
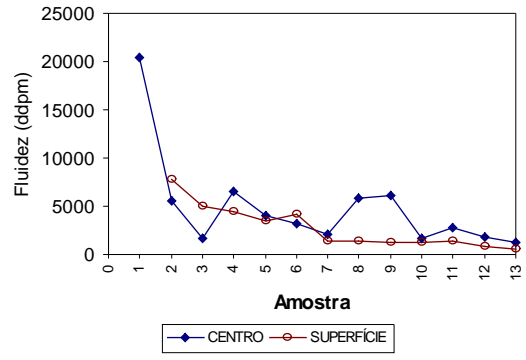
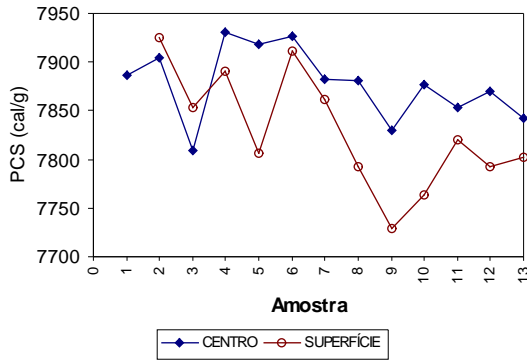
- 28) SMITH, A. C.; RUMANCIK, W. P., LAZZARA, C. P. – SPONCOM - A computer program for the prediction of the spontaneous combustion potential of an underground coal mine – U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines – Pittsburg Research Center.
- 29) ULHÔA, M. B.; DUARTE, M. A. S.; MAMEDE, G. A. – Determinação do Grau de Oxidação de Carvão Metalúrgico. Relatório Final de Estudo de P&D (EML019), Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da USIMINAS, Ipatinga-MG, junho, 1992.
- 30) CONCEIÇÃO, R. A, BORBA, P. E.M., ULHÔA, M. B., SILVA, E. G., FERREIRA, C. M. L. – Taxa de Deterioração de Carvões Metalúrgicos durante Estocagem em Pátios - Relatório Final de Estudo de P&D, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da USIMINAS, Ipatinga-MG, Dezembro, 1995.

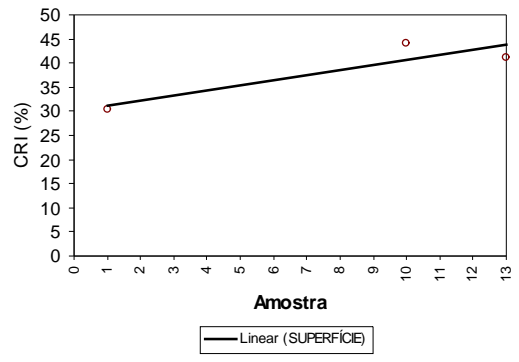
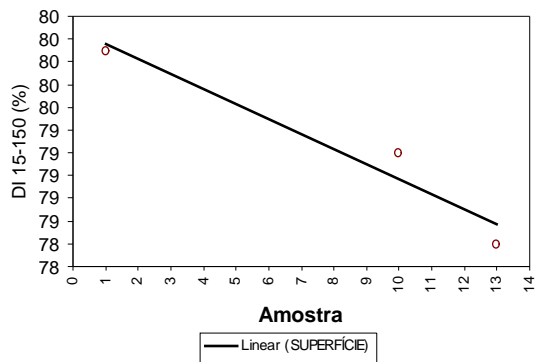
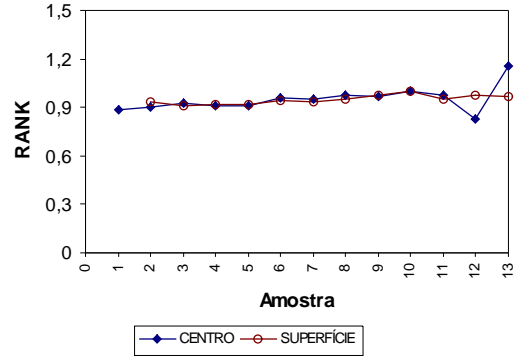
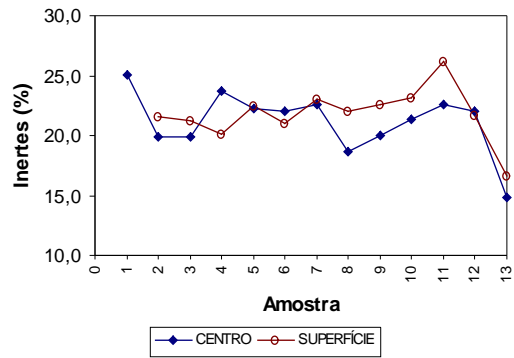
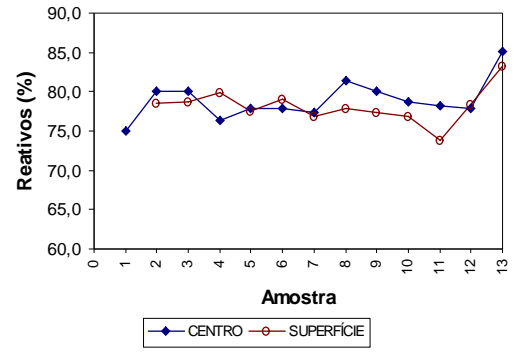
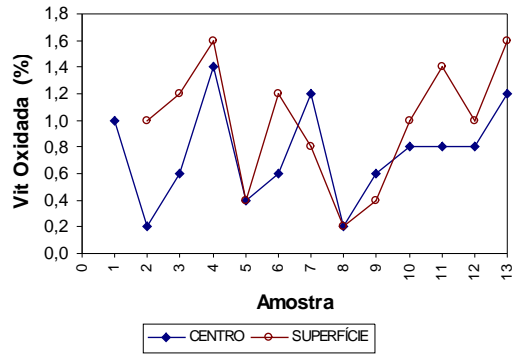
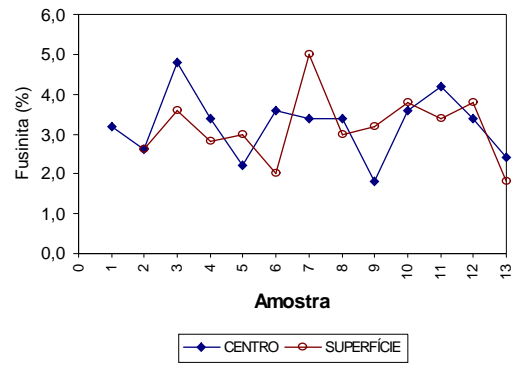
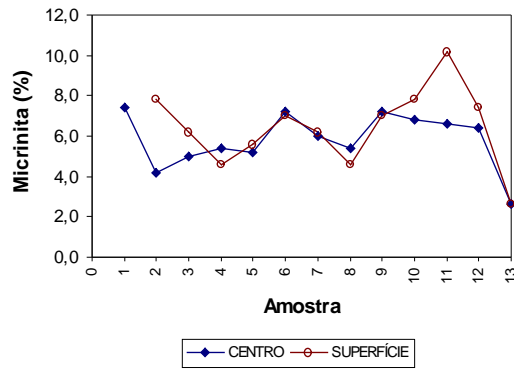
9. ANEXOS

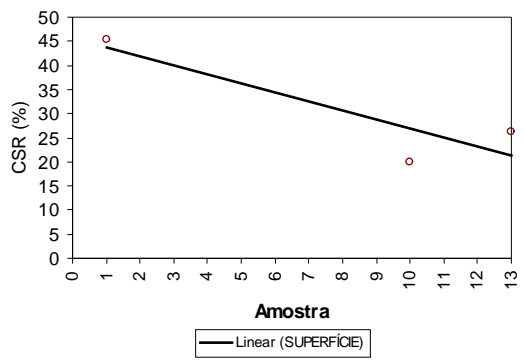
Anexo A.1 – Gráficos dos Resultados de Caracterização dos Carvões

Carvão AVUSA

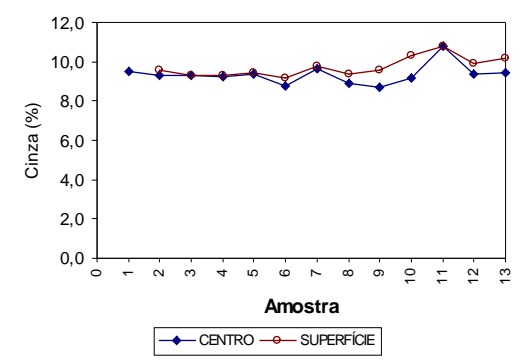
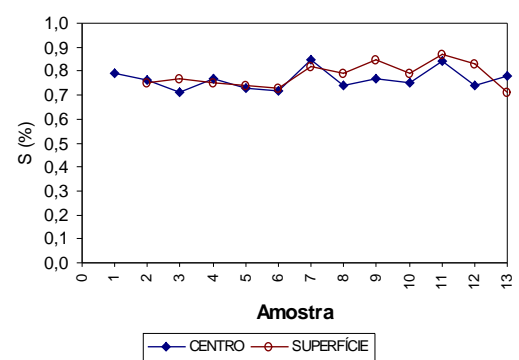
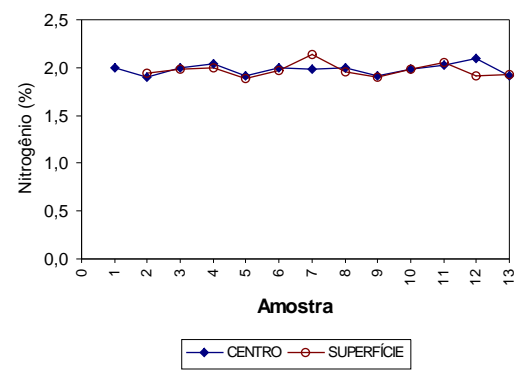
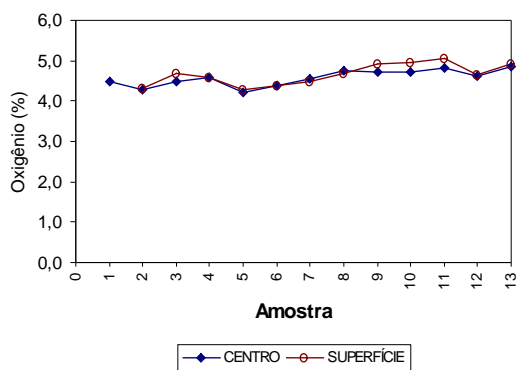
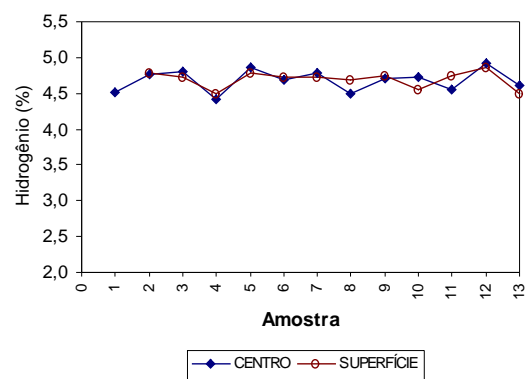
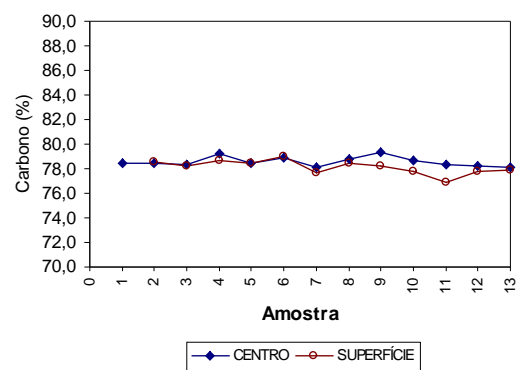


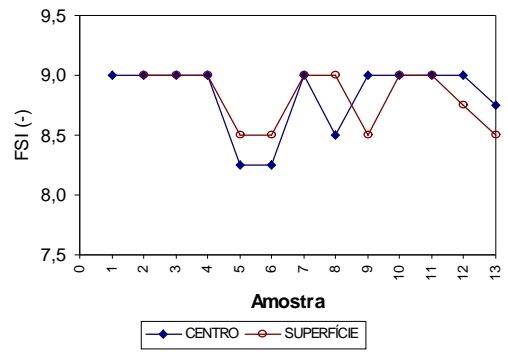
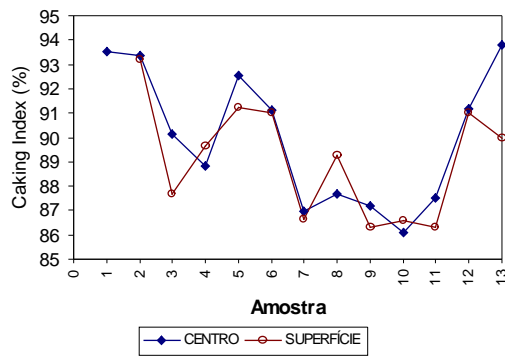
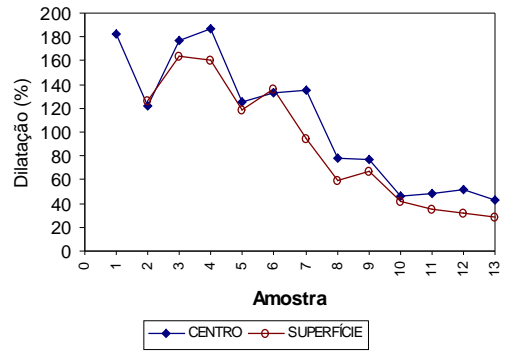
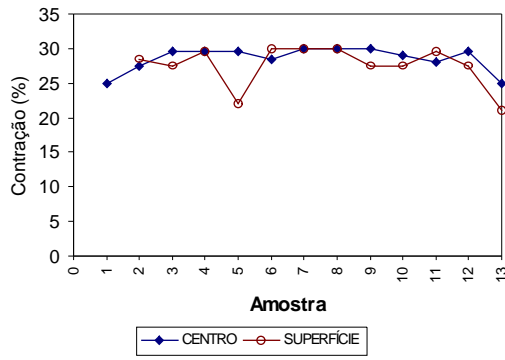
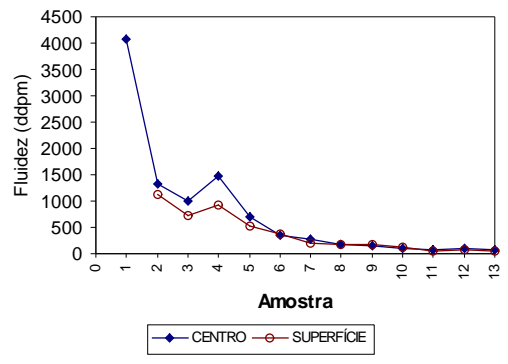
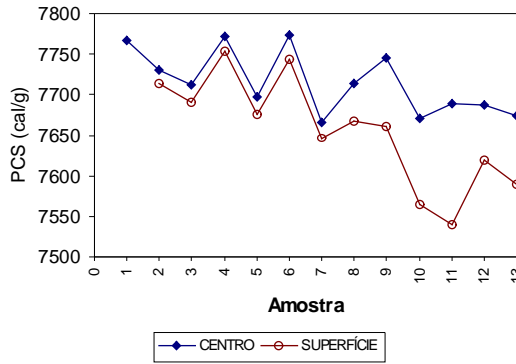
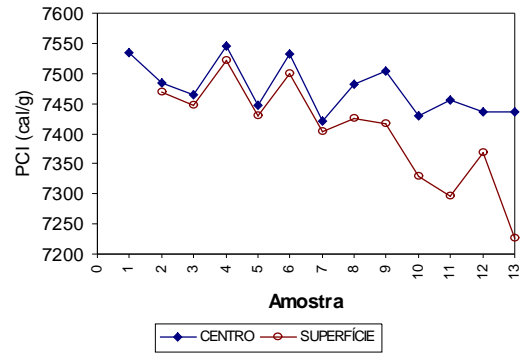
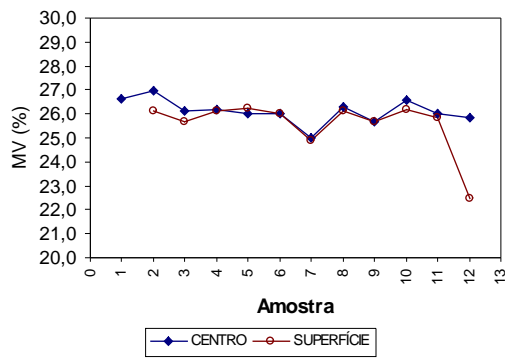


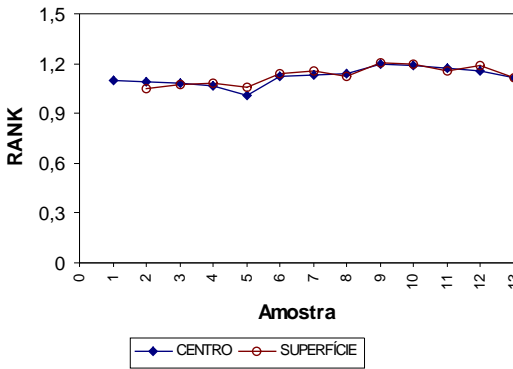
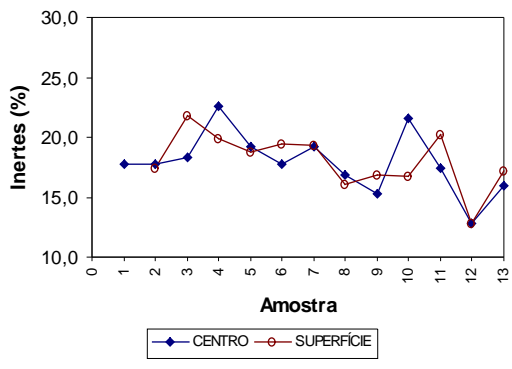
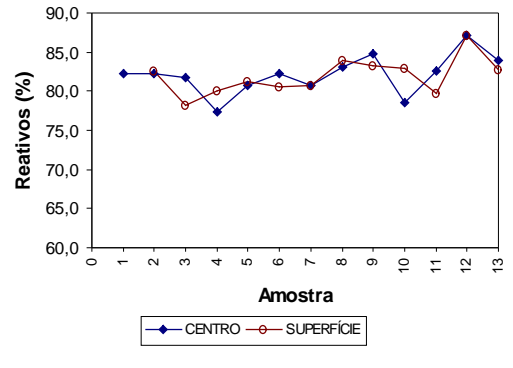
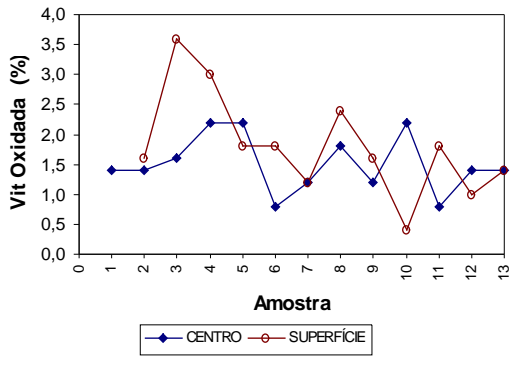
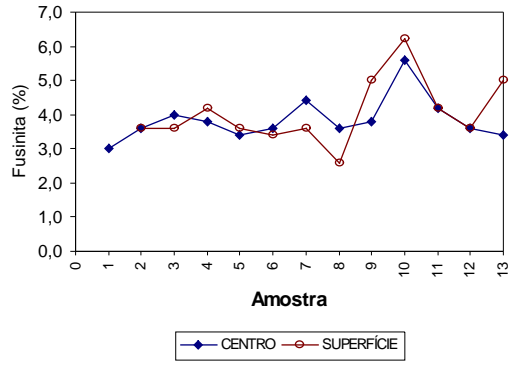
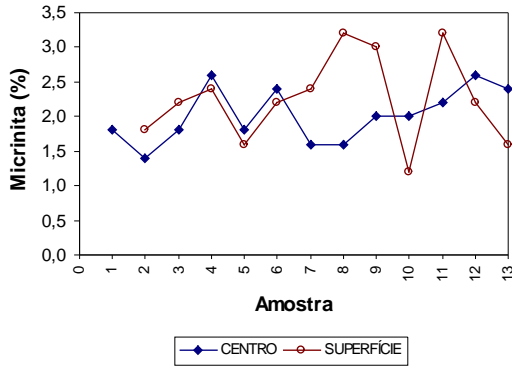
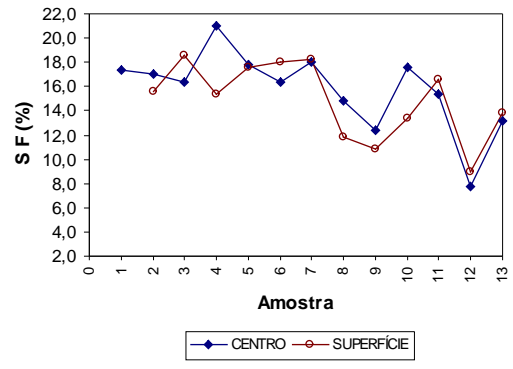
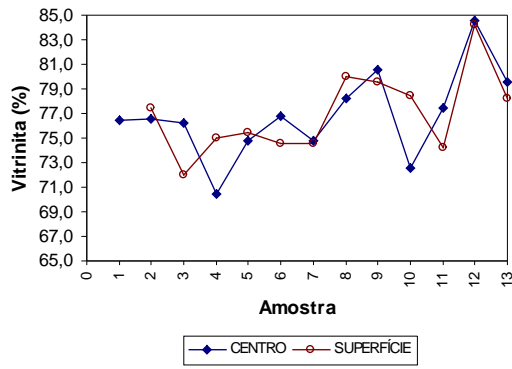


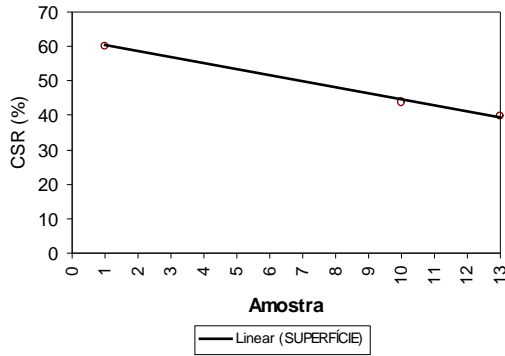
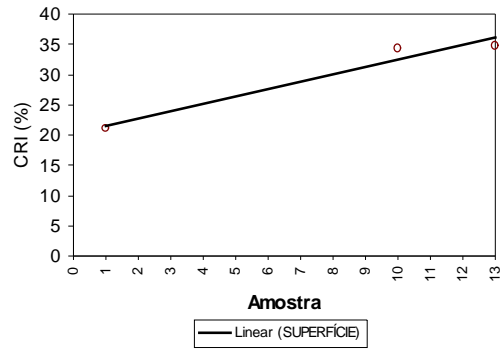
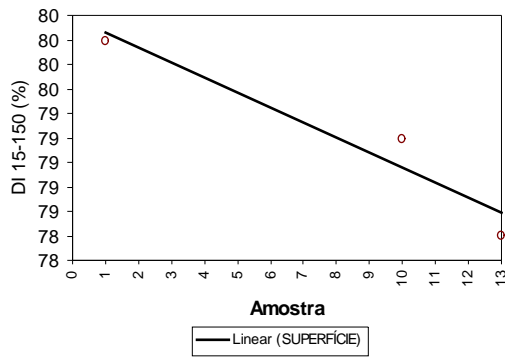


Carvão MAAUS

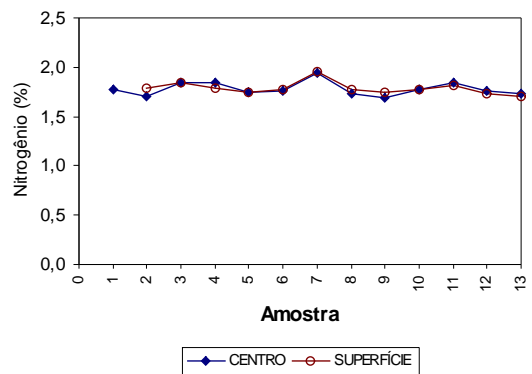
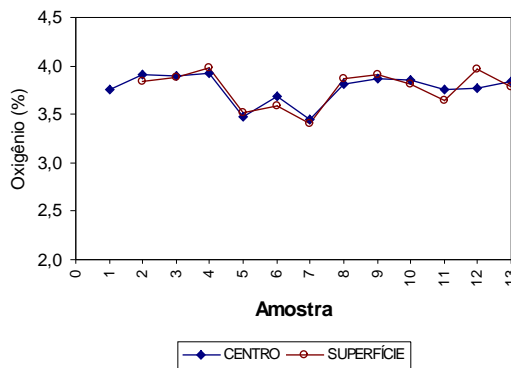
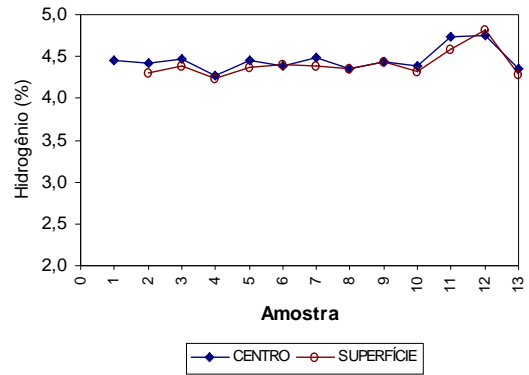
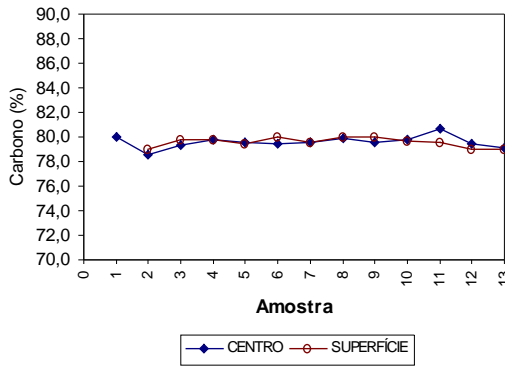


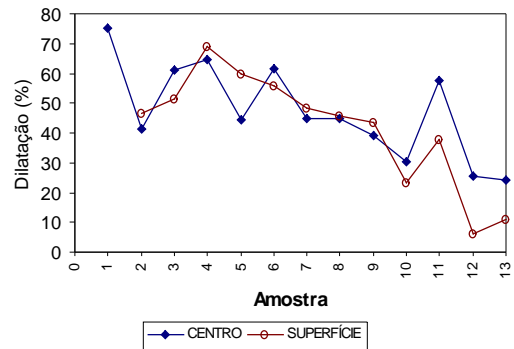
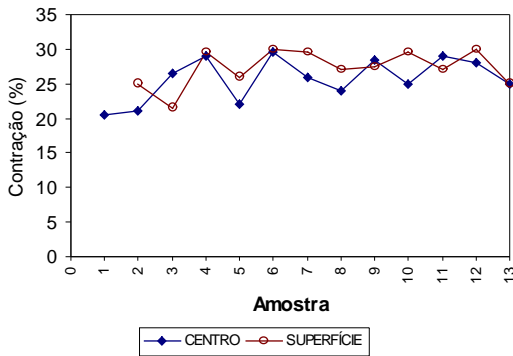
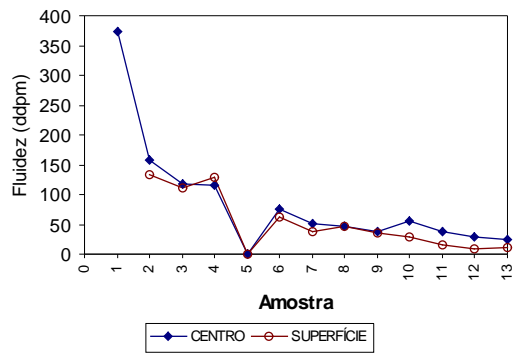
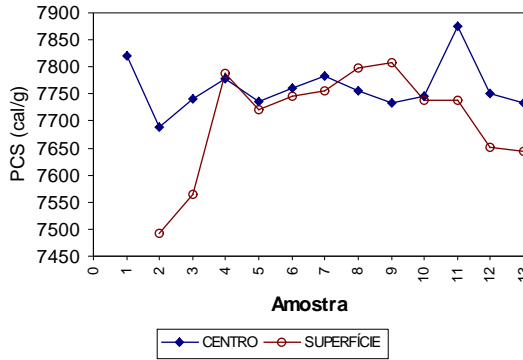
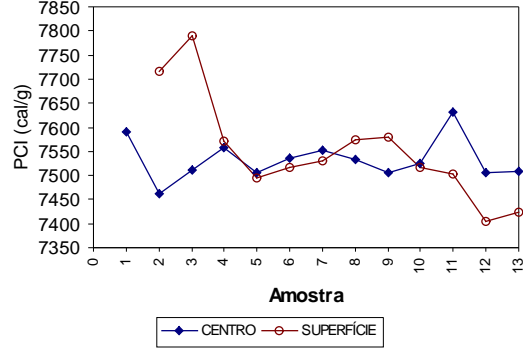
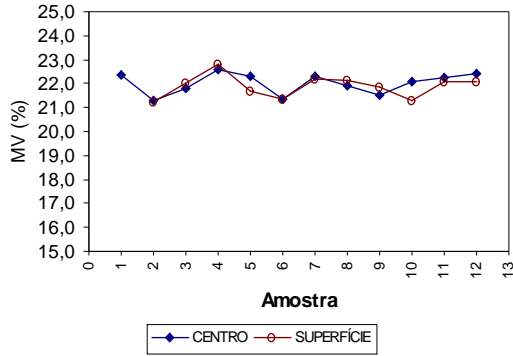
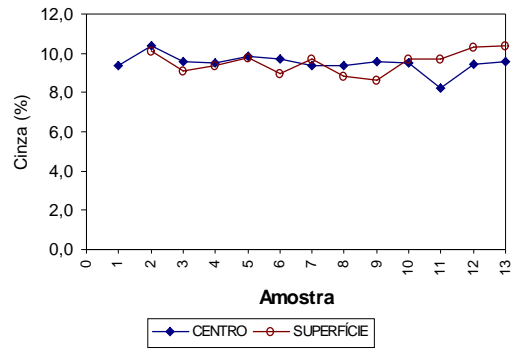
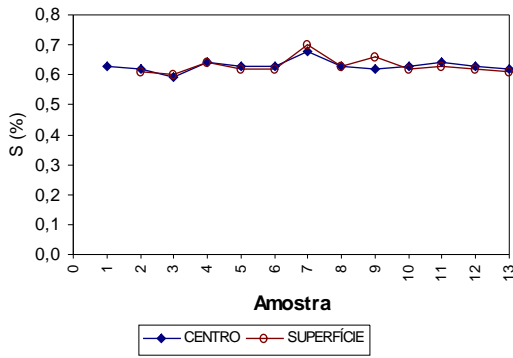


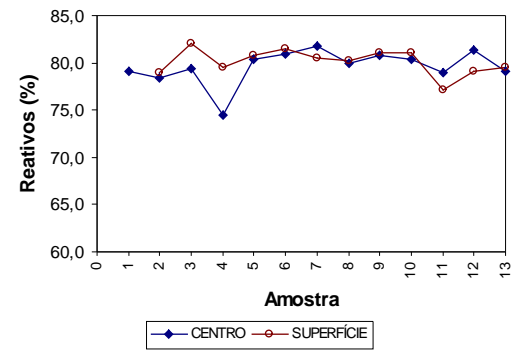
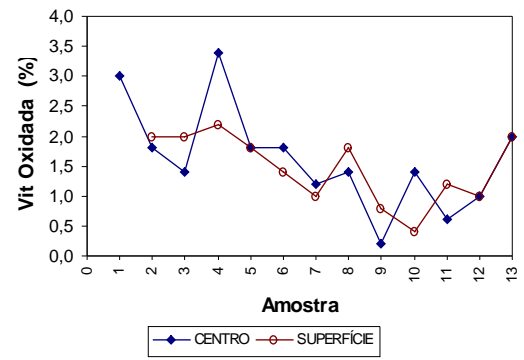
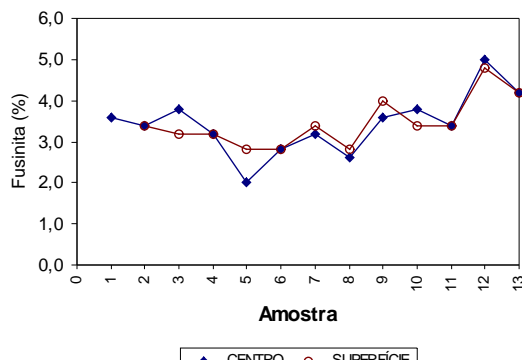
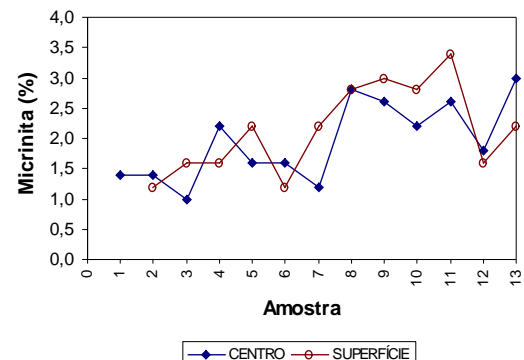
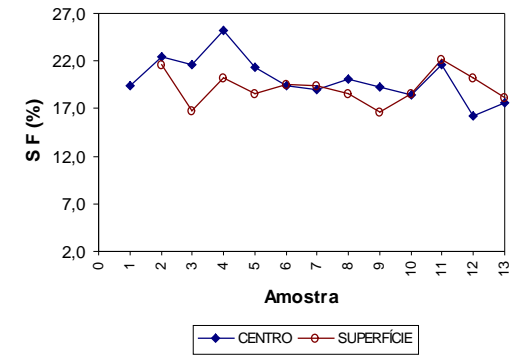
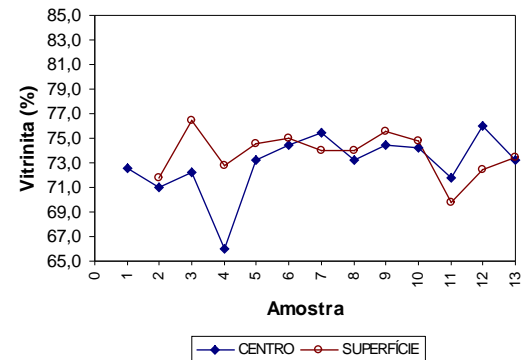
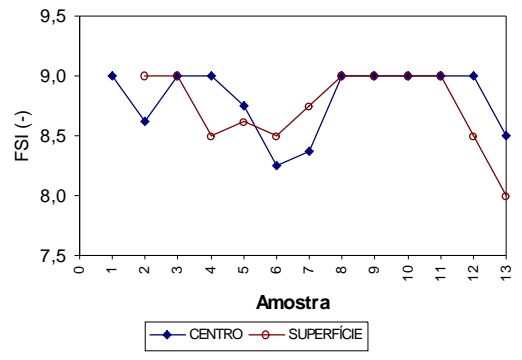
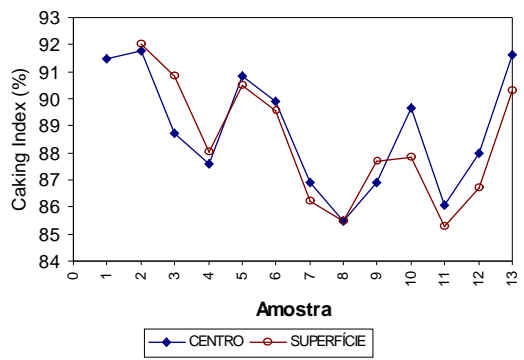


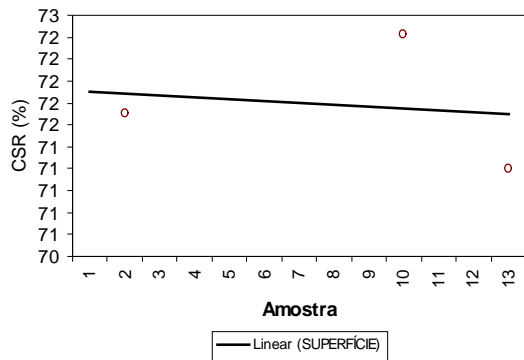
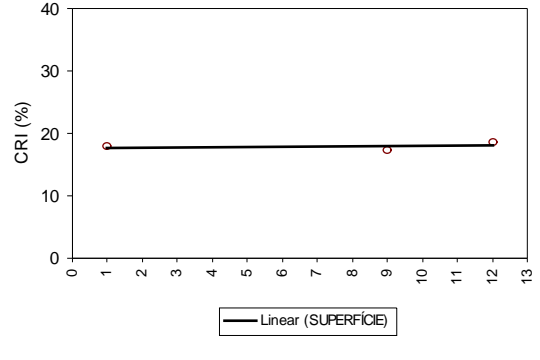
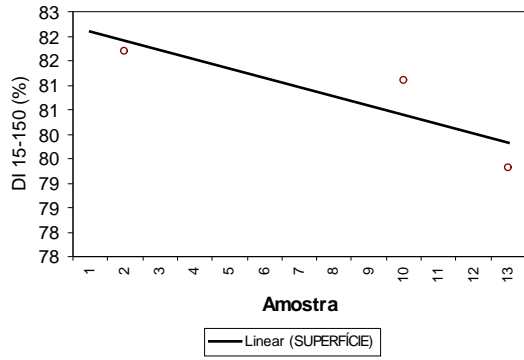
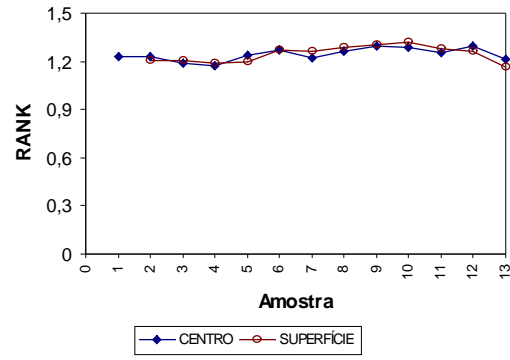
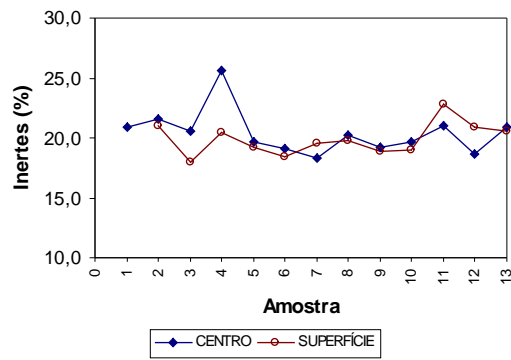


Carvão MBAUS

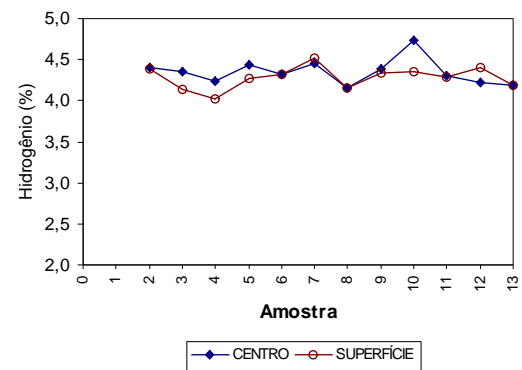
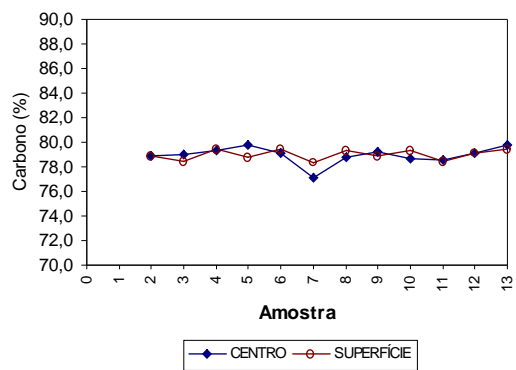


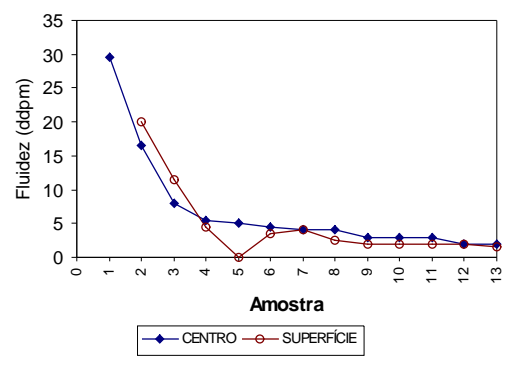
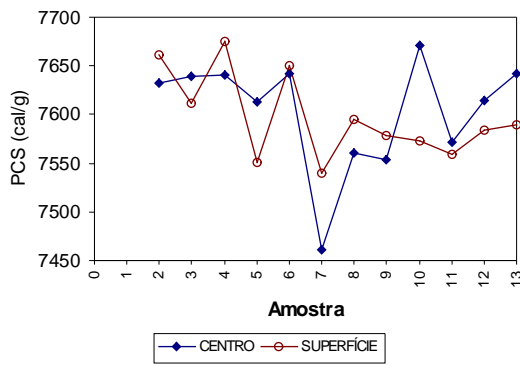
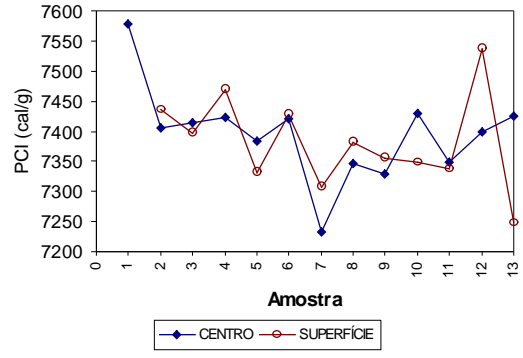
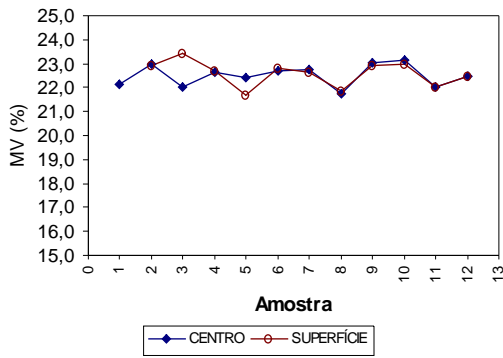
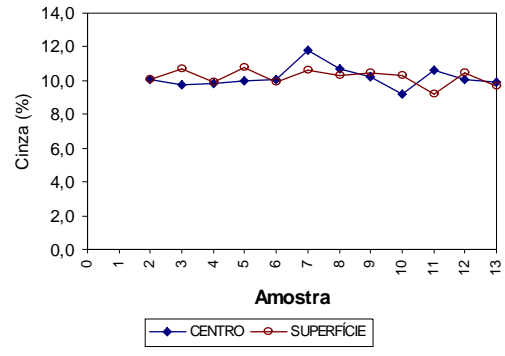
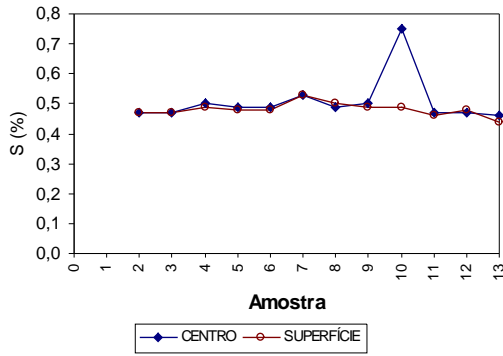
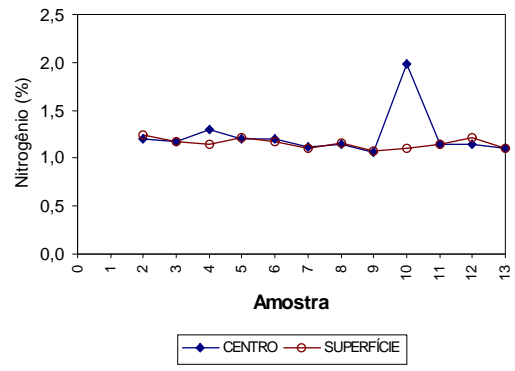
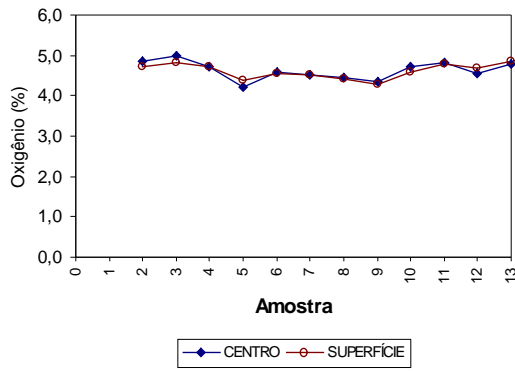


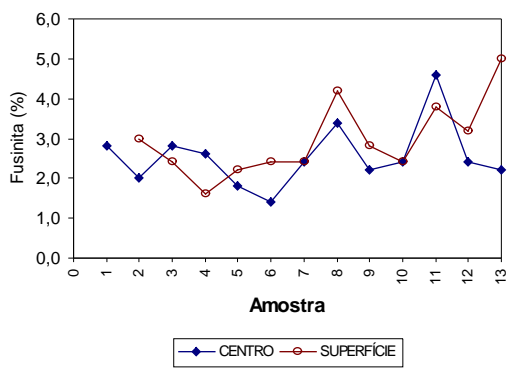
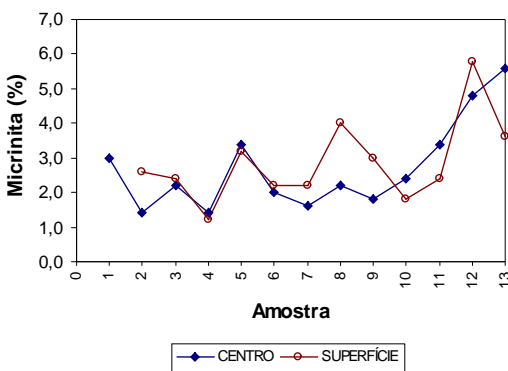
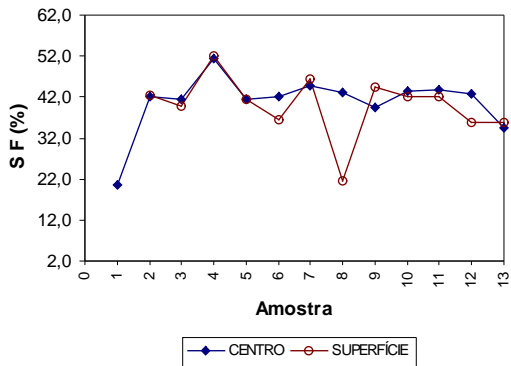
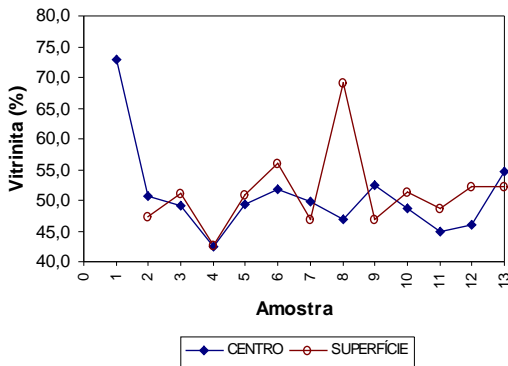
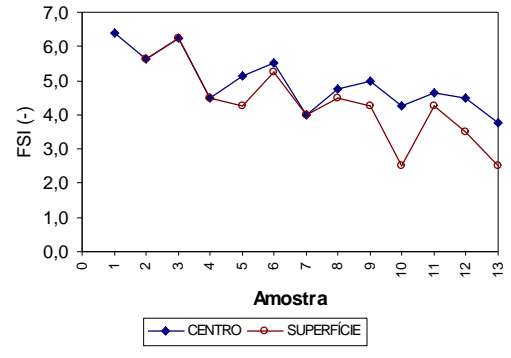
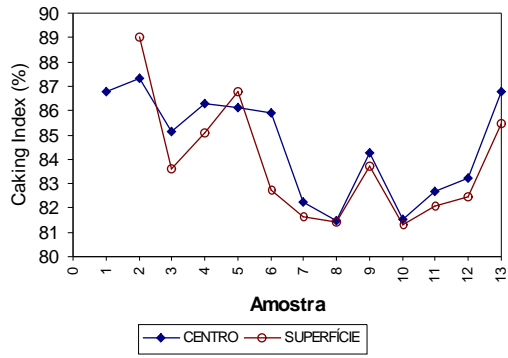
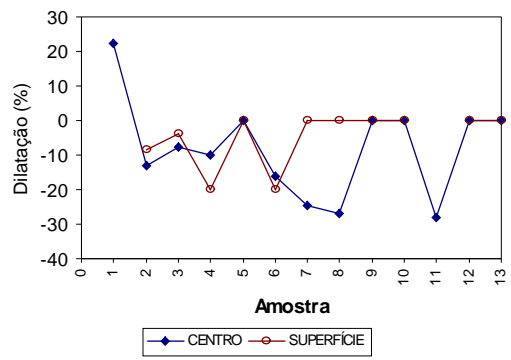
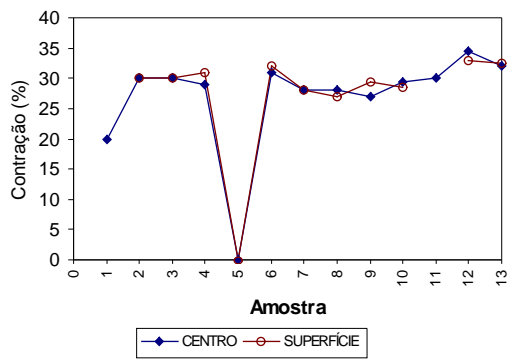


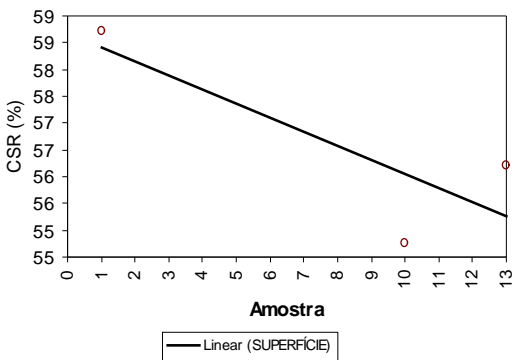
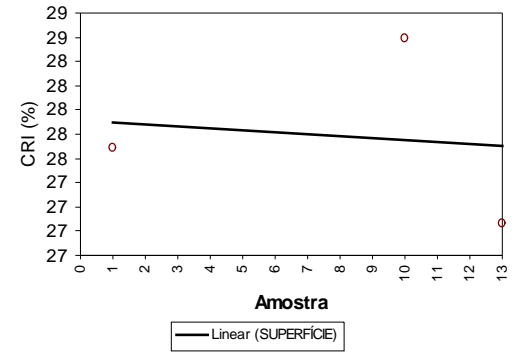
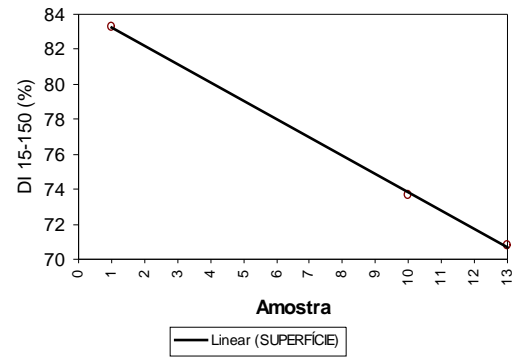
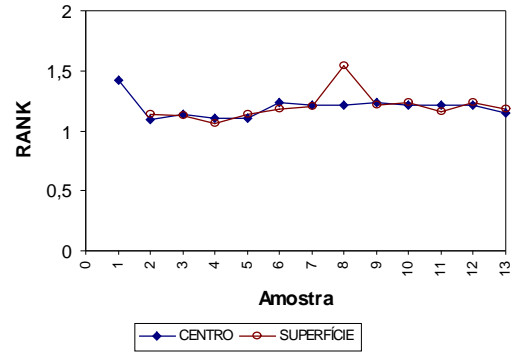
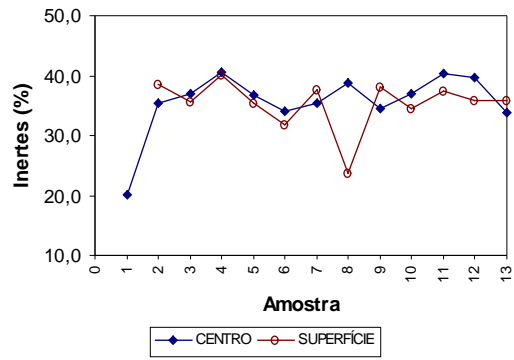
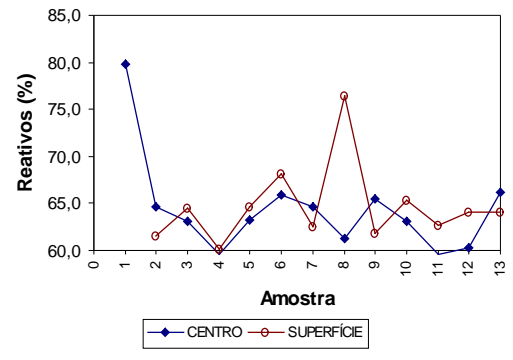
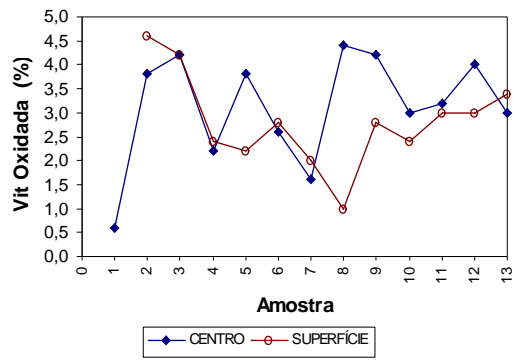


Carvão BVCHI

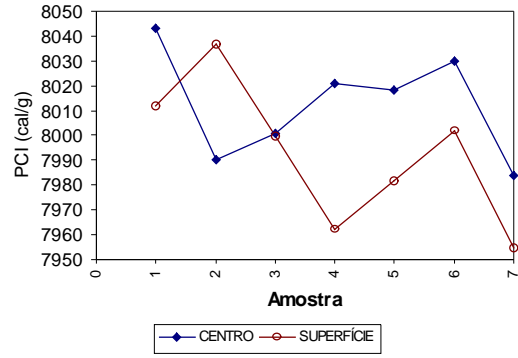
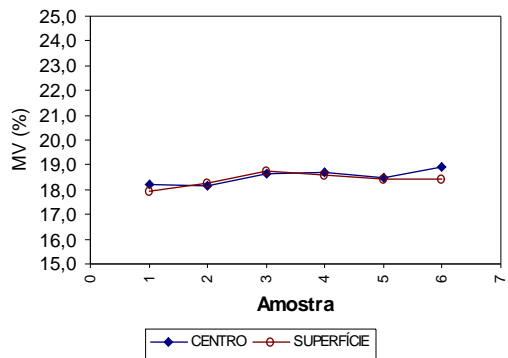
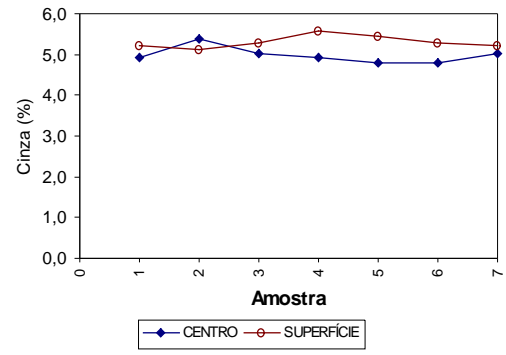
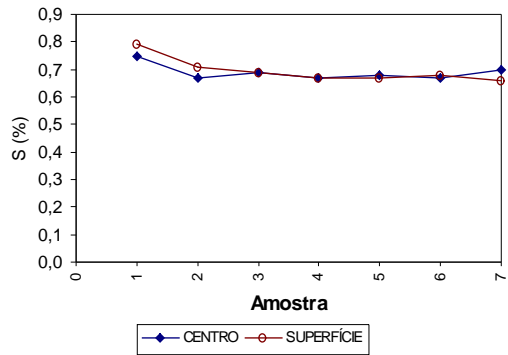
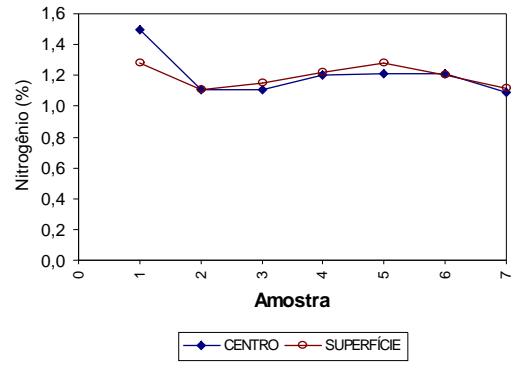
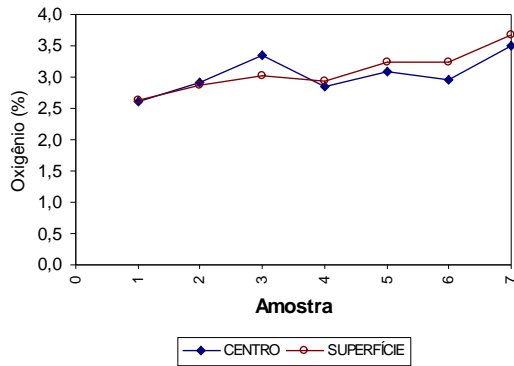
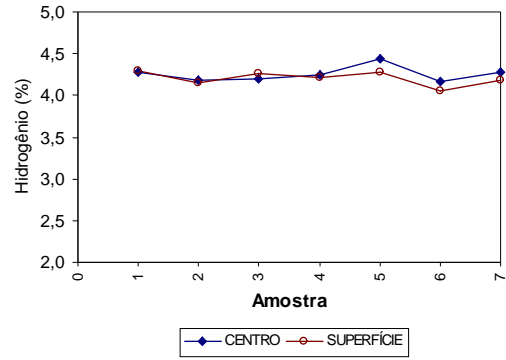
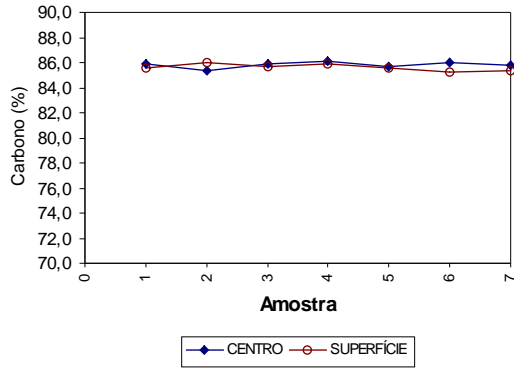


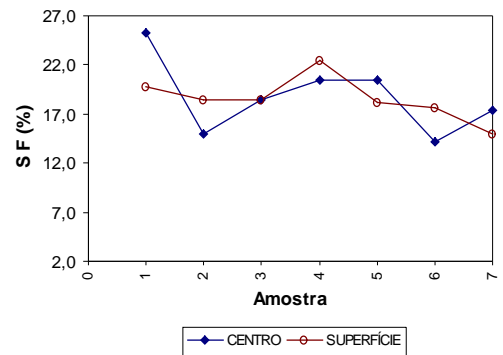
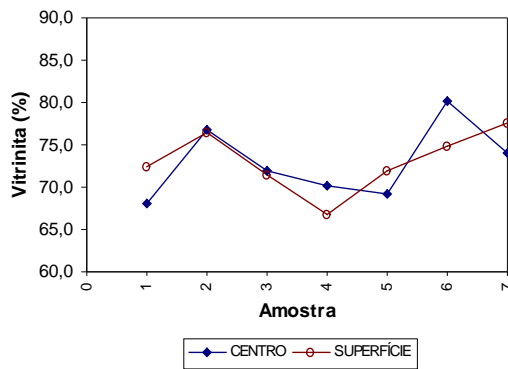
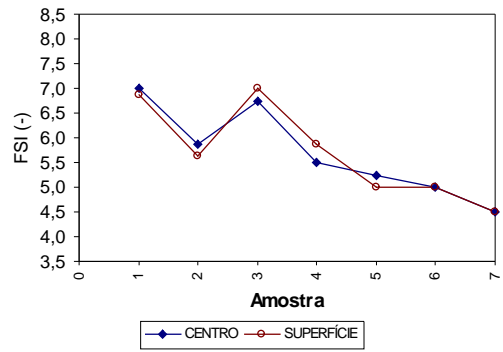
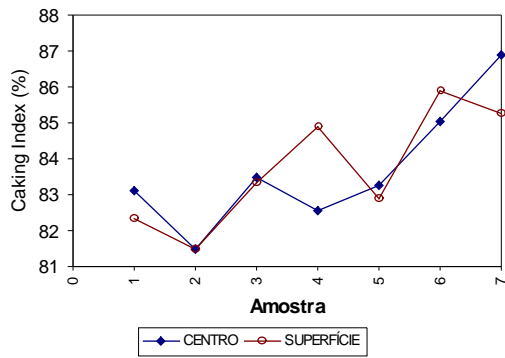
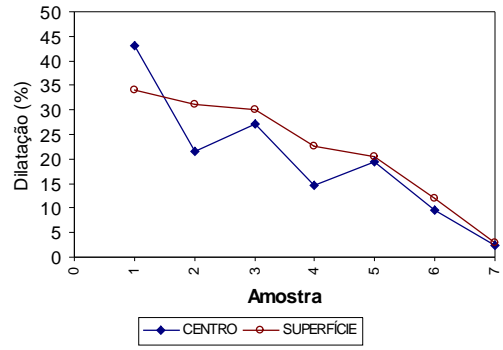
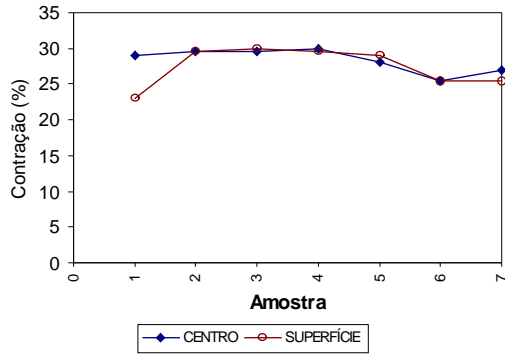
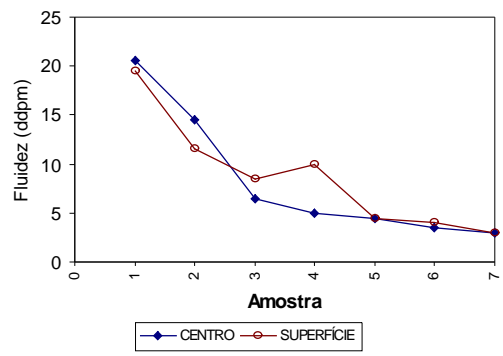
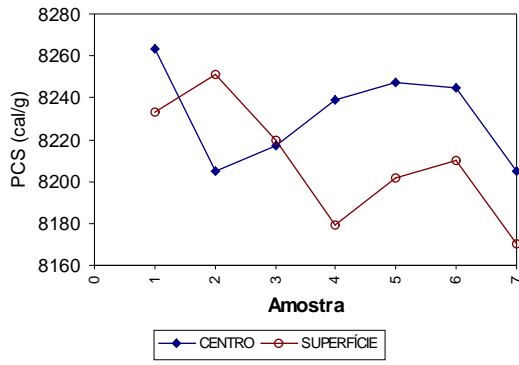


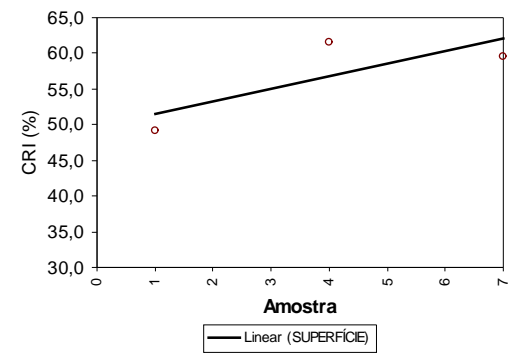
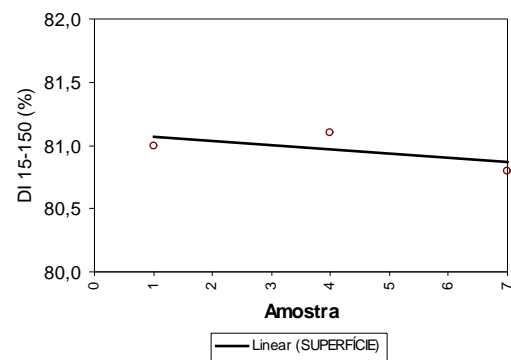
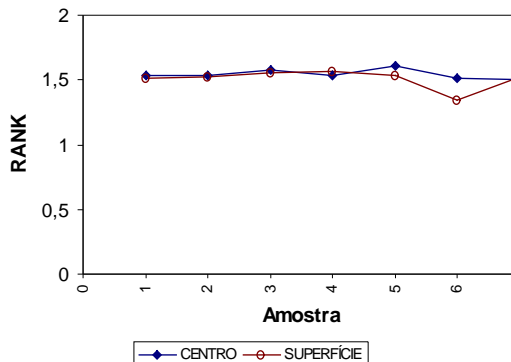
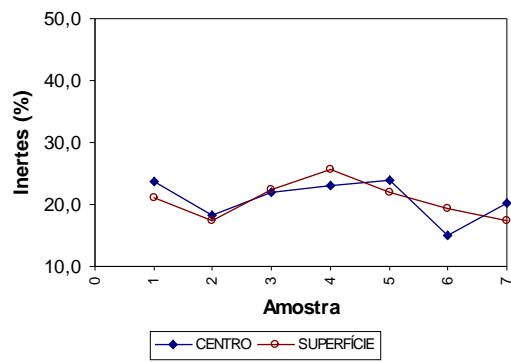
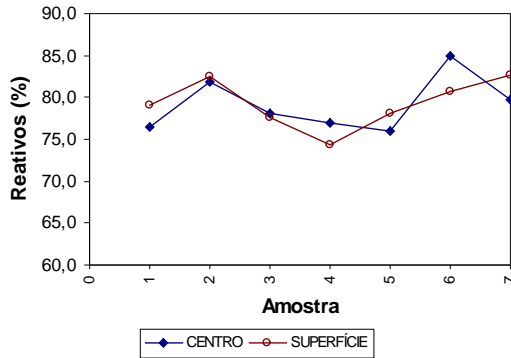
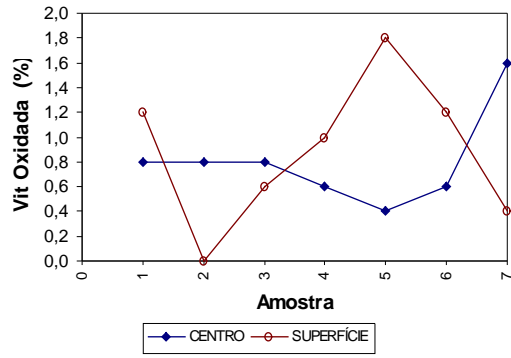
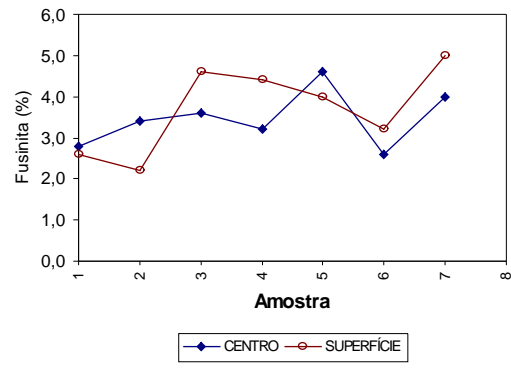
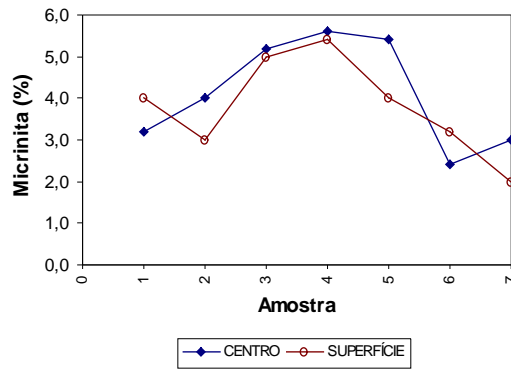


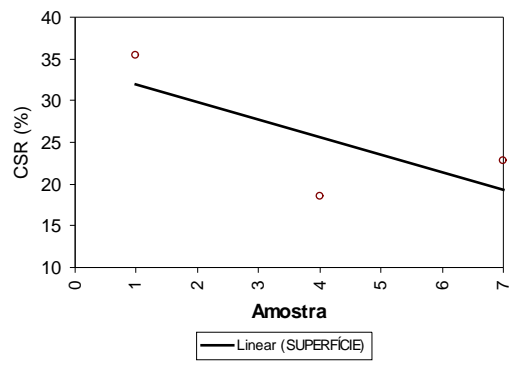


Carvão BVUSA









Anexo A.2 – Relatório do *Software* STATGRAPHICS PLUS ® de análise estatística de dados.

Analysis Summary

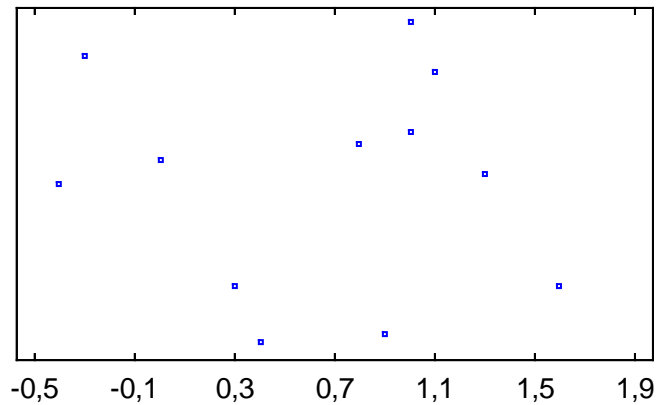
Data variable: compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-
compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1)

12 values ranging from -0,4 to 1,6

The StatAdvisor

This procedure is designed to test for significant differences between two data samples where the data were collected as pairs. It will calculate various statistics and graphs for the differences between the paired data. Also included in the procedure are tests designed to determine whether the mean difference is equal to zero. Use the Tabular Options and Graphical Options buttons on the analysis toolbar to access these different procedures. Paired Samples -
compress(h;CARVAO=2&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1) &
compress(h;CARVAO=2&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1)

Scatterplot



O=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-compress(c;CARVAO=

Summary Statistics for compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-
compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1)

Count = 12
Average = 0,641667
Variance = 0,406288
Standard deviation = 0,637407
Minimum = -0,4
Maximum = 1,6
Range = 2,0
Stnd. skewness = -0,541233
Stnd. kurtosis = -0,648966

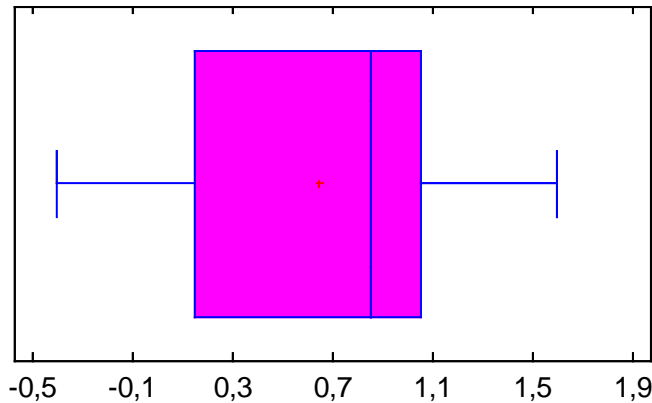
The StatAdvisor

This table shows summary statistics for compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-

```
compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1).
```

It includes measures of central tendency, measures of variability, and measures of shape. Of particular interest here are the standardized skewness and standardized kurtosis, which can be used to determine whether the sample comes from a normal distribution. Values of these statistics outside the range of -2 to +2 indicate significant departures from normality, which would tend to invalidate any statistical test regarding the standard deviation. In this case, the standardized skewness value is within the range expected for data from a normal distribution. The standardized kurtosis value is within the range expected for data from a normal distribution.

Box-and-Whisker Plot



O=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-compress(c;CARVAO=

```
Stem-and-Leaf Display for compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-  
compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1): unit = 0,1 1|2 represents 1,2
```

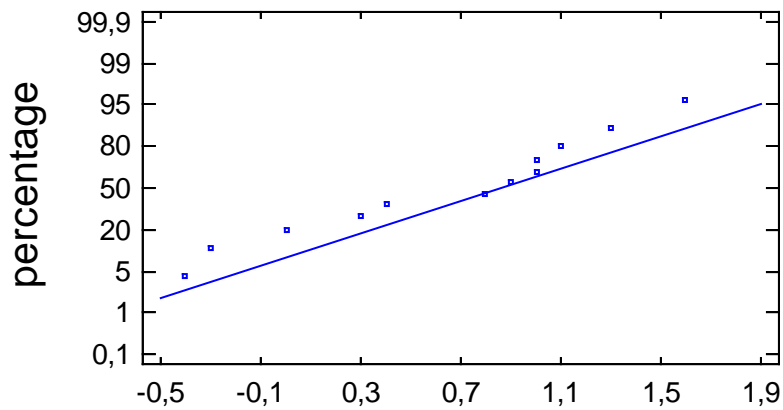
```
1   -0|4  
2   -0|3  
2   -0|  
3    0|0  
4    0|3  
5    0|4  
5    0|  
(2) 0|89  
5    1|001  
2    1|3  
1    1|  
1    1|6
```

The StatAdvisor

This display shows a frequency tabulation for
compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1).

The range of the data has been divided into 12 intervals (called stems), each represented by a row of the table. The stems are labeled using one or more leading digits for the data values falling within that interval. On each row, the individual data values are represented by a digit (called a leaf) to the right of the vertical line. This results in a histogram of the data from which you can recover at least two significant digits for each data value. If there are any points lying far away from most of the others (called outside points), they are placed on separate high and low stems. In this case, there are no outside points. Outside points are illustrated graphically on the box-and-whisker plot, which you can access via the list of Graphical Options. The leftmost column of numbers are depths, which give cumulative counts from the top and bottom of the table, stopping at the row which contains the median.

Normal Probability Plot



O=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-compress(c;CARVAO=

Confidence Intervals for compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-
compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1)

95,0% confidence interval for mean: 0,641667 +/- 0,40499 [0,236677;1,04666]

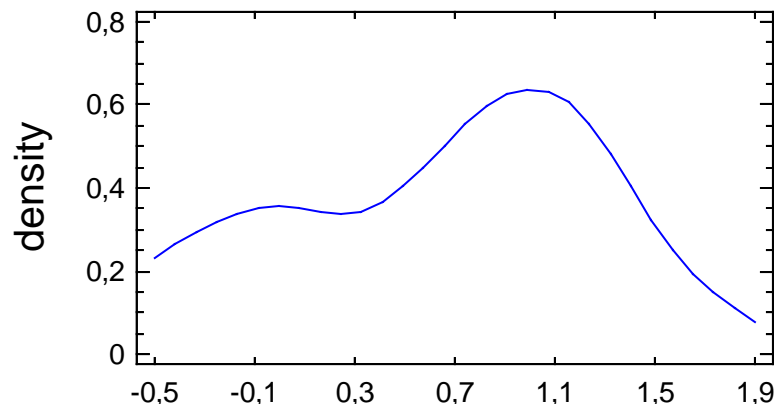
95,0% confidence interval for standard deviation: [0,451536;1,08224]

The StatAdvisor

This pane displays 95,0% confidence intervals for the mean and standard deviation of compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1). The classical interpretation of these intervals is that, in repeated sampling, these intervals will contain the true mean or standard deviation of the population from which the data come 95,0% of the time. In practical terms, we can state with 95,0% confidence that the true mean is somewhere between 0,236677 and 1,04666, while the true standard deviation is somewhere between 0,451536 and 1,08224.

Both intervals assume that the population from which the sample comes can be represented by a normal distribution. While the confidence interval for the mean is quite robust and not very sensitive to violations of this assumption, the confidence interval for the standard deviation is quite sensitive. If the data do not come from a normal distribution, the interval for the standard deviation may be incorrect. To check whether the data come from a normal distribution, select Summary Statistics from the list of Tabular Options, or choose Normal Probability Plot from the list of Graphical Options.

Density Trace



O=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-compress(c;CARVAO=

Hypothesis Tests for compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-
compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1)

Sample mean = 0,641667
Sample median = 0,85

t-test

Null hypothesis: mean = 0,0
Alternative: not equal

Computed t statistic = 3,48725
P-Value = 0,00508311

Reject the null hypothesis for alpha = 0,05.

sign test

Null hypothesis: median = 0,0
Alternative: not equal

Number of values below hypothesized median: 2
Number of values above hypothesized median: 9

Large sample test statistic = 1,80907 (continuity correction applied)
P-Value = 0,0704401

Do not reject the null hypothesis for alpha = 0,05.

signed rank test

Null hypothesis: median = 0,0
Alternative: not equal

Average rank of values below hypothesized median: 3,5
Average rank of values above hypothesized median: 7,77778

Large sample test statistic = 2,39538 (continuity correction applied)
P-Value = 0,016603

Reject the null hypothesis for alpha = 0,05.

The StatAdvisor

This pane displays the results of three tests concerning the center of the population from which the sample of compress(c;CARVAO=1&Posicao=2&Bloco1&Mês<>1)-compress(c;CARVAO=1&Posicao=3&Bloco1&Mês<>1) comes. The first test is a t-test of the null hypothesis that the mean equals 0,0 versus the alternative hypothesis that the mean is not equal to 0,0. Since the P-value for this test is less than 0,05, we can reject the null hypothesis at the 95,0% confidence level.

The second test is a sign test of the null hypothesis that the median equals 0,0 versus the alternative hypothesis that the median is not equal to 0,0. It is based on counting the number of values above and below the hypothesized median. Since the P-value for this test is greater than or equal to 0,05, we cannot reject the null hypothesis at the 95,0% confidence level.

The third test is a signed rank test of the null hypothesis that the median equals 0,0 versus the alternative hypothesis that the median is not equal to 0,0. It is based on comparing the average ranks of values above and below the hypothesized median. Since the P-value for this test is less than 0,05, we can reject the null hypothesis at the 95,0% confidence level.

The sign and signed rank tests are less sensitive to the presence of outliers but are somewhat less powerful than the t-test if the data all come from a single normal distribution.

Anexo A.3 – Relatório do *Software* STATGRAPHICS PLUS ® de análise estatística de dados.

