



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Modelagem e Simulação do Processo de Produção de
Coque Metalúrgico

Gilvan Wanderley De Farias Neto

Orientador:

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

CAMPINA GRANDE - PB

Março - 2019

Modelagem e Simulação do Processo de Produção de Coque Metalúrgico

Gilvan Wanderley De Farias Neto

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Campina Grande
como parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

CAMPINA GRANDE -PB

Março - 2019

F224m Farias Neto, Gilvan Wanderley de.
Modelagem e simulação do processo de produção de coque metalúrgico / Gilvan Wanderley de Farias Neto. – Campina Grande, 2019.

53 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito".

Referências.

1. Coque. 2. Forno de Coqueificação. 3. Perfil de Temperatura. I. Brito, Romildo Pereira. II. Título.

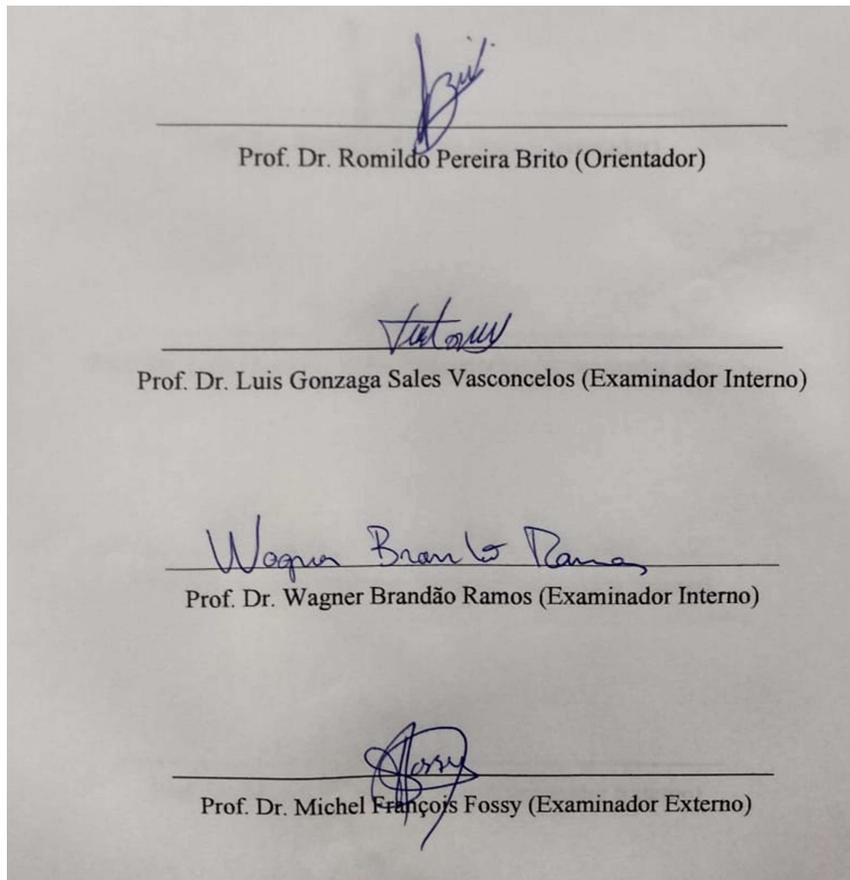
CDU 669.094.22(043)

Modelagem e Simulação do Processo de Produção de Coque Metalúrgico

Gilvan Wanderley De Farias Neto

Dissertação apresentada em 25/03/2019

Banca Examinadora:



AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Charles e Alany que sempre fizeram de tudo para fornecer a melhor educa o possível, não somente academicamente falando, mas moralmente também, amo muito vocês.

A minha irmã que durante esses dois anos mestrado mostrou ser um exemplo de dedica o a qual sempre vou ter como um exemplo esforço.

A Karol que nesse último ano vem se mostrando ser uma mulher incrível, uma companheira sensacional e quero sempre ter ao meu lado.

Aos meus amigos de longa data (Alysson, Esley e Gladson), ou família que escolhi, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos; sempre contribuindo com boas discussões, momentos de felicidade e muito apoio.

Aos amigos do programa Aliança (Arthur, Danilo, Fabricia, Neto) que são responsáveis por muitas das minhas conquistas. Em especial a Beatriz a qual sem sua participa o esse trabalho não seria concluindo em tempo hábil.

Ao professor Romildo, meu orientador, que identificou e explorou um potencial que não imaginava ter. Uma pessoa que admiro e que tenho como um segundo pai.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

FARIAS NETO, GILVAN WANDERLEY. Modelagem e Simulação do Processo de Produção de Coque Metalúrgico. 2019. 51 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2019.

RESUMO

Atualmente, a principal rota de produção de aço no mundo é a Basic Oxygen Furnace (BOF) que tem como seu principal processo o alto-forno. Além do minério de ferro, a segunda mais importante matéria prima usada nesse processo é o coque metalúrgico. O coque metalúrgico é produzido por um processo conhecido, popularmente, como coqueificação que é uma técnica de carbonização de uma determinada mistura de carvão. A carbonização dessa mistura de carvão é realizada através de aquecimento, na ausência de oxigênio. A principal tecnologia utilizada para a produção de coque metalúrgico no presente momento são as baterias by-products. Nos fornos desse tipo de bateria o calor é transferido por condução das câmaras de combustão para forno de coque. Dessa forma, o carvão assim que carregado e que entra em contato com a parede do forno começa a receber energia e inicia o processo de transformação em coque. As principais variáveis medidas para o acompanhamento do processo são as temperaturas de algumas câmaras de combustão, pois uma vez que essas temperaturas estão acima da temperatura de coqueificação é possível estimar que carvão está sendo coqueificado. O coque ao ser removido do forno deve ser resfriado rapidamente ou então ser submetido a uma atmosfera inerte. Dessa forma, esse trabalho consiste em simular o processo de produção do coque metalúrgico através da modelagem de um forno de coque com suas câmaras de combustão, visando a otimização da curva de temperatura das câmaras de combustão, além de estudar a energia disponível no sistema de apagamento de coque. O erro máximo obtido para o ajuste do perfil de temperatura foi de menos de 0,25%, uma condição operacional diferente da usada para o ajuste do modelo foi usado para verificar a representatividade do modelo e para esse caso o erro médio do perfil de temperatura foi de 1,48%.

Palavras-chave: coque, forno de coqueificação, perfil de temperatura.

ABSTRACT

Currently, the main steel production route in the world is the Basic Oxygen Oven (BOF), whose main process is the blast furnace. Besides iron ore, the second most important raw material used in this process is metallurgical coke. Metallurgical coke is produced by a process known, popularly, as coking which is a technique of carbonization of a particular coal mixture. The carbonization of this coal mixture is carried out by heating, in the absence of oxygen. The main technology used for the production of metallurgical coke at present is by-products batteries. In the furnaces of this type of battery the heat is transferred by conduction of the combustion chambers to the coke oven by means of conduction, that way, the coal as soon as it is charged and that it comes in contact with the wall of the furnace it begins to receive energy and starts the transformation process in coke. The main variables measured for the monitoring of the process are the temperatures of some combustion chambers, because once these temperatures are above the coking temperature it is possible to estimate which coal is being coking. Therefore, the coke when being removed from the oven must be cooled rapidly or exposed to an inert atmosphere. Thus, this work consists of simulating the metallurgical coke production process by modeling a coke oven with its combustion chambers, aiming at the optimization of the temperature curve of the combustion chambers, in addition to studying the energy available in the of coke. The maximum error obtained for the adjustment of the temperature profile was less than 0.25%, an operational condition different from that used for the model adjustment was used to verify the representativeness of the model and in this case the average error of the temperature profile was 1.48%.

Key words: coke, coking furnace, temperature profile.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Distribuição da produção de aço nos anos de 2016 (a) e 2017 (b)	1
Figura 2.1 - Reserva de Carvão no Mundo.....	5
Figura 2.2 - Esquema Visual da Formação do Carvão.....	6
Figura 3.1 - Vista Lateral de uma Bateria de Fornos Colmeia.....	15
Figura 3.2 - Bateria Heat-Recovery da SunCoke Energy.....	16
Figura 3.3 - Vista Lateral do Forno de uma Bateria Heat-Recovery.....	17
Figura 3.4 - Usina de produção de coque com bateria byproduct.....	18
Figura 3.5 - Coletor principal com sistema PROven™.....	19
Figura 3.6 - Vista lateral de uma parte da bateria byproduct.....	20
Figura 3.7 - Vista lateral de uma bateria da Carl Still.....	22
Figura 3.8 - Etapas do processo de coqueificação.....	25
Figura 3.9- Vista superior do desempenho do coque.....	26
Figura 4.1- Divisão em seis regiões das câmaras de coqueificação e combustão.....	31
Figura 4.2 - Zoneamento das seis regiões do forno de coque e modelos de apagamento.	33
Figura 4.3 - Fluxograma das câmaras de combustão e do leito regenerativo.....	36
Figura 4.4 - Fluxograma completo do processo de coqueificação.....	37
Figura 5.1 - Perfil de temperatura do forno.....	40
Figura 5.2 - Validação do modelo.....	41
Figura 5.3 - Perfil para a nova condição operacional.....	42
Figura 5.4 - Vapor gerado com a energia do apagamento.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Análise Aproximada e Final para Carvões de Vários Ranks.....	10
Tabela 4.1 - Especificações dos carvões.	30
Tabela 4.2 - Componentes usados nas simulações e seus rendimentos individuais.....	32
Tabela 4.3 - Modelos utilizados na modelagem do circuito do carvão.	34
Tabela 4.4 - Composição de GCO e GAF	35
Tabela 4.5 - Modelos utilizados na modelagem do circuito do gás.	36
Tabela 5.1 - Vazões de GCO e GAF usadas no estudo da razão GAF/GCO.	45

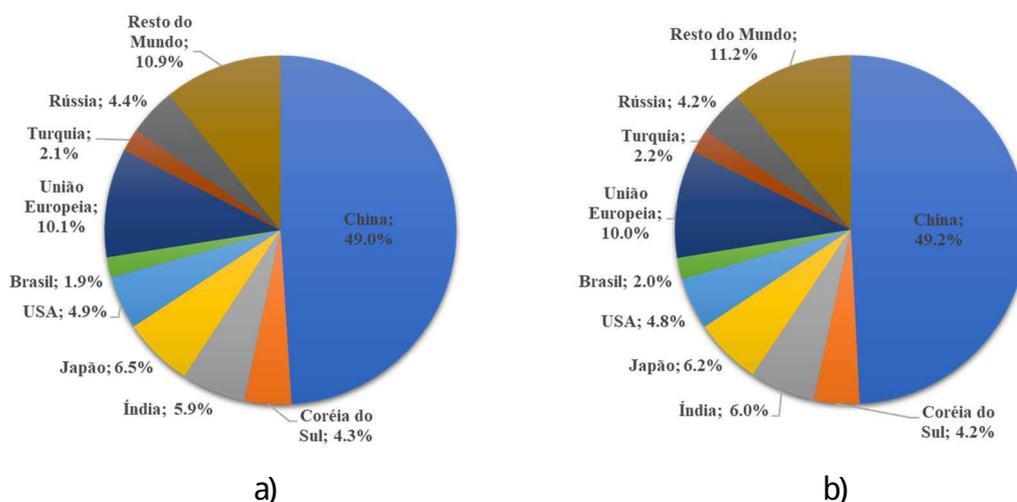
SUMÉRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Descrição dos Capítulos	3
2. CARVÃO	5
2.1. Introdução	5
2.2. Formação do Carvão	6
2.3. Tipo e Classificação do Carvão	7
2.4. Composição Química	9
2.5. Processos Baseados no Carvão	11
3. COQUEIFICAÇÃO	12
3.1. Contexto Histórico do Processo	12
3.2. Produção de Coque no Brasil	13
3.3. Processo de Coqueificação	14
3.3.1. Fornos Colmeia	14
3.3.2. Heat-Recovery	16
3.3.3. Byproduct	17
3.3.1 Sistema de Apagamento do Coque	26
3.4. Qualidade do coque	27
4. METODOLOGIA	29
4.1. Modelagem do Circuito do Carvão	29
4.2. Modelagem do Circuito do G ₂	34
4.3. Rotina de Otimização Implementada	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1. Validação do Modelo	40
5.2. Efeito da umidade no rendimento e perfil de temperatura	43
5.3. Análise da razão GAF/GCO no perfil de temperatura	44
5.4. Análise dos tipos de apagamento (CWQ e CDQ)	46
6. Conclusões	48
6.1. Sugestões de Trabalhos Futuros	49
7. REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

Segundo a World Steel Association (2018) a produção mundial de aço alcançada em 2017 foi de 1.691,2 milhões de toneladas (Mt), um aumento de 5,3% quando comparando com 2016. O Brasil é responsável 2,0% da produção de aço mundial, como mostrado na Figura 1.1, que corresponde a 33,8 Mt de aço em 2017. O maior produtor de aço de mundo é a China e ela é detentora de quase 50% da produção mundial de aço. O segundo maior produtor é o Japão e corresponde a cerca de 6,2% da produção mundial.

Figura 1.1 - Distribuição da produção de aço nos anos de 2016 (a) e 2017 (b)



Fonte: adaptada de World Steel Association, 2018.

As três principais rotas de produção do aço podem ser diferenciadas pela forma do refino do aço, essas formas são: conversor a oxigênio (Basic Oxygen Furnace - BOF), forno elétrico (Electric Arc Furnaces - EAF) e forno Siemens-Martin (Basic Open Hearth - BOH). De acordo com a World Steel Association (2016) as rotas BOF e EAF são responsáveis por 99,5% da produção de aço mundial, sendo o BOF responsável 74,4% da cadeia produtiva e dessa forma o mais utilizado no mundo. Portanto, o processo de produção de aço utilizando BOH praticamente não é utilizado nos dias atuais.

As usinas siderúrgicas que adotam o processo BOF são comumente chamadas de usinas integradas. Essa rota de produção possui duas principais matérias-primas: o minério de ferro e o carvão mineral. A carga de minério de ferro é pré-processada na sinterização e o carvão é carbonizado na coquearia. Após esse tratamento são alimentados no alto-forno onde é obtido o ferro gusa que é enviado para o convertedor, via carro torpedo. Onde ocorre o refino do ferro gusa em aço.

A indústria de carbonização do carvão começou na Inglaterra em 1709, quando o coque metalúrgico substituiu o carvão vegetal na fabricação de ferro (Thiessen, 1968). Segundo D'ez et al. (2002) cerca de 90% do coque produzido a partir de misturas de carvão metalúrgico é usado para manter o processo de produção de ferro no alto-forno, sendo utilizado como redutor, combustível, fornecedor de carbono ao ferro gusa, sendo ainda empregado como permeabilizador de carga (A breu, 2011). Portanto, o coque pode ser considerado como o principal, e mais adequado, agente redutor na rota convencional de produção de aço.

O coque metalúrgico é produzido por um processo conhecido, popularmente, como coqueificação que é uma técnica de carbonização de uma determinada mistura de carvão. A carbonização dessa mistura de carvão é realizada através de aquecimento, na ausência de oxigênio, o que leva a quebra das moléculas orgânicas complexas e produz a vaporização dos componentes voláteis (Gás de Coqueria - GCO). Portanto, durante o processo de coqueificação temos a destilação dos compostos voláteis originando um resíduo sólido rico em carbono chamado de coque.

A principal tecnologia utilizada para a produção de coque metalúrgico é a bateria byproducts. Nesse tipo de bateria a energia necessária para aquecer o carvão é, geralmente, fornecida pela combustão de GCO ou gás misto, uma mistura de gás de alto-forno (GAF) e gás de coqueria. A combustão ocorre em câmaras de combustão que ficam entre dois fornos. As principais variáveis medidas para o acompanhamento do processo são as temperaturas de algumas câmaras de combustão, pois uma vez que essas temperaturas estão acima da temperatura de coqueificação é possível estimar que o carvão está sendo coqueificado.

Após o fim da coqueificação, o coque incandescente é desenfornado através de um embolo que empurra o coque para o carro de apagamento, que leva o coque para o sistema de extinção. O GCO bruto sai da câmara de coque e é arrefecido para coletar os subprodutos. O resfriamento do coque pode ser feito de duas formas: extinção úmida de coque (Coke Wet Quenching - CWQ) e extinção a seco de coque (Coke Dry Quenching - CDQ). No CDQ é utilizado um gás inerte para o resfriamento do coque e após o resfriamento o gás inerte tem que ser resfriado podendo gerar vapor nessa etapa que pode ser utilizado para diversos fins, tornando esse o CDQ bastante atrativo.

1.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste em simular o processo de produção do coque metalúrgico através da modelagem de um forno de coque com suas câmaras de combustão, visando a otimização da curva de temperatura das câmaras de combustão bem como o rendimento do coque.

Os objetivos específicos são:

- ¿ Simular o modelo no Aspen Plus®;
- ¿ Validar o modelo com dados de planta em diferentes condições operacionais;
- ¿ Estudo da razão GAF/GCO no perfil de temperatura;
- ¿ Estudar o impacto da umidade na produção de coque e no perfil de temperatura;
- ¿ Analisar dois diferentes sistemas de apagamento de coque em relação a suas capacidades de reaproveitamento energético.

1.2. Descrição dos Capítulos

O primeiro capítulo dessa dissertação introduz o leitor a dimensão da produção de aço no mundo e suas principais rotas de produção, culminando na importância da utilização do coque metalúrgico no processo de produção do aço e fazendo um breve descritivo do processo de produção do coque (foco desse trabalho). Nesse capítulo são mostrados os objetivos gerais e específicos e um sucinto resumo dos capítulos seguintes.

No segundo capítulo é realizada uma introdução sobre os tamanhos das reservas de carvão no mundo e no Brasil, em seguida temos uma contextualização sobre o processo de formação do carvão, as classificações dos tipos de carvões, a composição química e alguns processos que utilizam o carvão. O objetivo desse capítulo é proporcionar uma base mínima de conhecimento sobre o carvão de forma a facilitar o entendimento do processo de produção de coque.

Uma introdução do contexto histórico da produção de coque é realizada no terceiro capítulo dessa dissertação. Nesse capítulo, também, é apresentada uma descrição das diferentes tecnologias adotadas para produzir o coque, além disso, é discutido as

etapas do processo de coqueificação. Esse capítulo tem como objetivo apresentar o processo de coqueificação da forma mais clara possível, dando sustentação para a compreensão dos fenômenos e das etapas do processo.

O quarto capítulo apresenta um descritivo da modelagem realizada para o desenvolvimento do modelo do forno de coqueificação. Nesse capítulo são explicadas as considerações feitas, os blocos utilizados no modelo, as equações implementadas no computador e as rotinas de otimização de ajuste dos parâmetros e distribuição de combustível.

O quinto capítulo dessa dissertação apresenta os resultados da validação do modelo em duas condições operacionais distintas, juntamente, dos resultados das análises propostas nos objetivos específicos. O último capítulo apresenta as conclusões obtidas com a realização desse estudo e as propostas de trabalhos futuros.

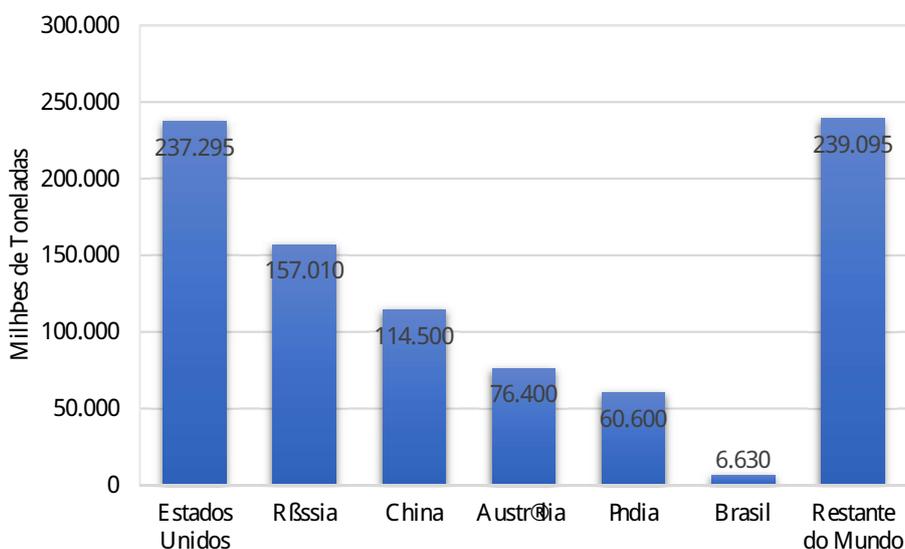
2. CARVÃO

2.1. Introdução

O carvão mineral, também chamado somente por carvão, é uma rocha sedimentar combustível, formado a partir do processo de coalificação de material vegetal. Esse composto heterogêneo é composto principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, mas contém outros elementos como enxofre, nitrogênio, fósforo e outros compostos inorgânicos.

Atualmente, o carvão é queimado principalmente para a geração de energia elétrica e calor, sendo responsável por 39% do fornecimento de energia elétrica dos Estados Unidos em 2014 (Yildiz, 2018). Além disso, o carvão é extensamente usado na indústria como um combustível, mas também pode ser utilizado no refino de metais (geralmente na forma de coque).

Figura 2.1 - Reserva de Carvão no Mundo.



Fonte: adaptada de World Energy Council, 2013.

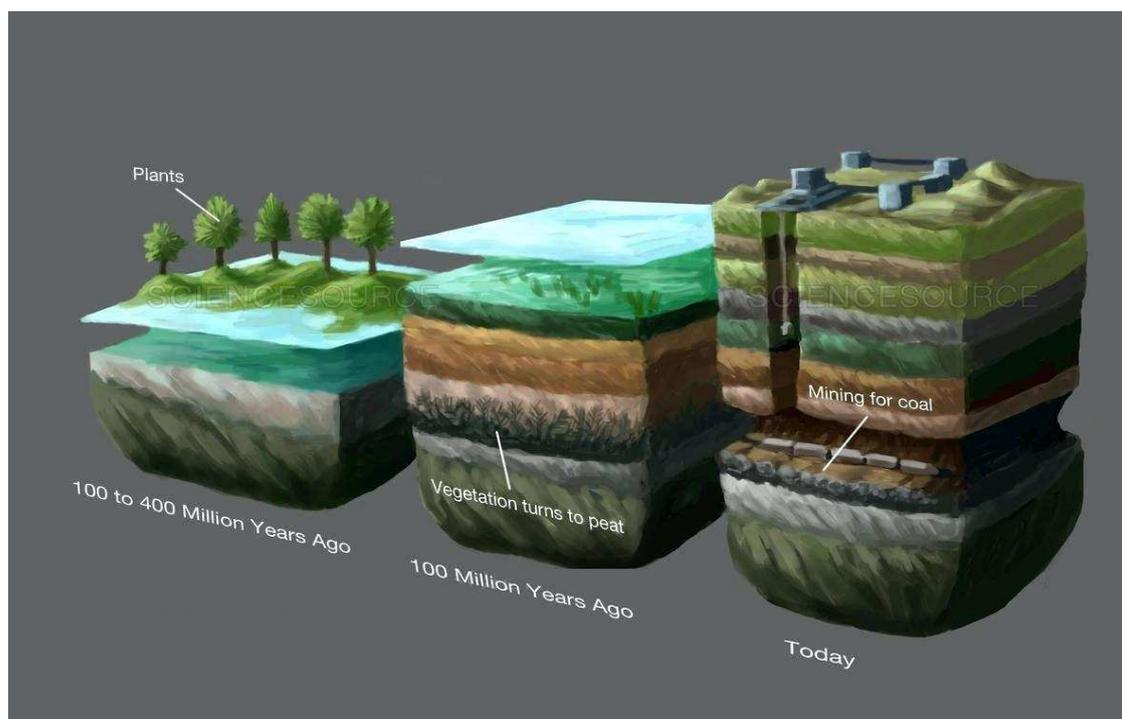
Segundo a World Energy Council (2013) as maiores reservas de carvão do mundo estão localizadas nos Estados Unidos, Rússia, China, Austrália e Índia, juntos esses países são responsáveis por 72,44% de toda a reserva de carvão do mundo. O Brasil possui uma reserva de carvão de 6.630 milhões de toneladas de carvão que é equivalente a 0,74% da reserva mundial, como mostrado na Figura 2.1.

2.2. Formação do Carvão

O carvão utilizado nos dias atuais foi formado milhões de anos atrás a partir da lenta degradação de matéria vegetal depositado em ambientes pantanosos. É medida que a vegetação crescia nesse ambiente pantanoso também se tinha a morte de algumas plantas que se acumulavam no solo gerando assim camadas espessas de plantas mortas, em estado de decomposição, umas sobre as outras.

O surgimento de uma nova camada sobre a antiga provoca o soterramento das camadas anteriores. Além disso, eventos naturais podem provocar também o soterramento da camada vegetal. Essas várias camadas formadas sobre a matéria orgânica expõem-nas a pressão e calor adicional que inicia a formação de turfas que após milhões de anos se tornarão carvão, como mostrado na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Esquema Visual da Formação do Carvão.



O processo pelo qual o carvão foi formado é bastante complexo envolvendo condições físicas, químicas, geoquímicas, presença de materiais orgânicos e inorgânicos

e reações bioquímicas (aeróbicas ou anaeróbicas). Esse processo é denominado coalificação.

O processo de coalificação começa com as reações bioquímicas de formação das turfas, a partir da degradação das plantas mortas. Quando toda a matéria orgânica é transformada em turfa tem-se o início de um processo geoquímico bastante complexo, envolvendo mudanças progressivas através do aumento do teor de carbono e diminuição dos teores de hidrogênio e oxigênio, resultando em uma perda de volúteis e água dentro do carvão (Saikia, et al., 2016).

Diferentes tipos de carvões podem ser encontrados pelo mundo, isso se deve ao fato dos diferentes graus de alteração química e física dos materiais orgânicos predecessores do carvão e as diferentes condições nas quais esses materiais foram expostos ao longo do tempo.

Segundo Loison et al. (1989) as características do carvão dependem das condições de deposição (paleoclima, paleogeografia, se a matéria vegetal morta se moveu ou não, a presença de sal ou água doce e seu pH, a possibilidade de ação bacteriana aeróbica ou anaeróbica, a presença de fungos) e das condições geológicas (a presença de uma bacia de captação para os constituintes, assentamento lento ou rápido, a proteção dos depósitos e movimento tectônico).

2.3. Tipo e Classificações do Carvão

Devido à variação nas propriedades físicas, químicas e composição o carvão pode ser classificado por diversas metodologias. Por exemplo, a cor do carvão é utilizada para classificar o carvão em: carvão brilhante, carvão preto e carvão marrom.

Com base nos componentes macroscopicamente identificáveis denominadas como litotipos (Stach et al. 1982), o carvão pode ser dividido em dois principais grupos, o carvão sapropílico e o carvão húmico. Carvões sapropílicos são originados de uma variedade de resíduos vegetais microscópicos como resinas, ceras ou gorduras em condições sub-oxíicas e anóxicas. Já os carvões húmicos são derivados de uma mistura diversificada de restos de plantas macroscópicas como madeira, casca, folhas que foram depositadas em condições oxíica ou sub-oxíica (Saikia, et al., 2016).

Hoje, uma das formas de classificação do carvão mais comum é baseada no rank do carvão. Essa metodologia de classificação é baseada no grau de coalificação do carvão

e que tem como principal informação o teor de carbono, mas que também afeta os valores de umidade e material volátil. A turfa não possui um grau de coalificação, portanto, não é considerada como carvão. Dessa forma, o rank do carvão vai de lignite até antracite, como mostrado abaixo.

Tipo: Lignite M Sub Betuminoso M Betuminoso M Antracite

A seguir uma breve descrição sobre cada um dos rank do carvão:

Lignite: É o carvão de menor rank, e possui uma umidade bastante elevada (25 - 50 %). Conhecido como carvão marrom e geralmente utilizado na geração de energia elétrica possuindo um poder calorífico entre 9 e 17 MBtu/tonelada de carvão seca e livre de cinzas.

Sub Betuminoso: Esse carvão está entre o lignite e o betuminoso no rank de carvões, tendo uma umidade de 12 - 25%. Possui um aspecto físico bastante vasto com uma coloração que vai do marrom escuro até o preto ou textura macia a dura conforme a sua subdivisão dentro desse rank. Esse carvão também é geralmente utilizado na geração de energia elétrica e tem um poder calorífico que varia de 17 a 24 MBtu/tonelada.

Betuminoso: um carvão mais denso que os de rank inferior, com uma umidade menor que 20%. Possui uma coloração geralmente preta, e algumas vezes marrom escuro, e com um pouco de brilho. Geralmente utilizado na geração de energia elétrica, mas também bastante usado para aquecimento de processos industriais e produção de coque. Seu poder calorífico é de 24 até 30 MBtu/tonelada.

Antracite: É o carvão de maior rank, e também o que possui menor umidade com valores menores que 15%. É um carvão duro, frágil e de coloração preta brilhante e possui o menor teor de material volátil. Utilizado principalmente no aquecimento de residências e comércios e tem um poder calorífico de 22 - 28 MBtu/tonelada.

Existem algumas subdivisões dentro do rank. Por exemplo, o carvão betuminoso é subdividido baseado no teor de material volátil como sendo de baixo, médio ou alto volátil. O carvão sub betuminoso é subdividido segundo o valor do poder calorífico em sub betuminoso A, B e C, sendo o A o de maior poder calorífico e C o de menor.

2.4. Composição Química

Os três principais constituintes químicos do carvão são o carbono, hidrogênio e oxigênio, mas em sua composição podemos encontrar nitrogênio e enxofre. Outros elementos, com caráter inorgânico, também são encontrados no carvão. A matéria inorgânica do carvão são os principais elementos contidos na cinza, como por exemplo: sílica, ferro, alumínio, cálcio, magnésio, potássio e elementos de terras raras.

O oxigênio presente no carvão pode ser encontrado na forma de carboxila, carbonila, hidroxila e éter. As ligações de éter no carvão são principalmente do tipo ArBOBAr e C₆H₅CH₂BOBAr, embora metil (CH₃OB) e éteres dialquil (RBOBR') são encontrados em carvão de rank menor (Attar e Hedrickson, 1982).

Segundo Davidson (1982) muito do nitrogênio no carvão é incorporado em anéis heterocíclicos com pequenas quantidades de cadeias laterais. O teor de nitrogênio no carvão é baixo, Meyers (2012) relata que esse teor fica entre 0.5% e 2%.

O enxofre pode ser encontrado no carvão na forma de sulfato, sulfato orgânico e enxofre pirrítico. Carvão com teor de enxofre entre 2 - 8% é chamado de carvão de alto enxofre, com menos de 2% o carvão é denominado como carvão de baixo enxofre. O teor de enxofre no carvão é considerado importante na utilização em plantas térmicas (Saikia et al., 2016).

A determinação de uma composição química para o carvão é algo bastante complexo, pois tal composto é extremamente heterogêneo devido a diversidade de matéria orgânica e condições de coalificação que podem originar o carvão. A composição do carvão é geralmente definida em termos da análise aproximada (Proximate Analysis) e da análise final ou elementar (Ultimate Analysis).

A análise aproximada é bastante utilizada na caracterização do carvão pois fornece um bom indicativo das características do carvão. Nessa análise, o carvão passa por uma série de testes (ASTM D-3172; ASTM D-3173; ASTM D-3174; ASTM D-3175; ASTM D-5142; ISSO 1171) sendo a principal a ASTM D-3, dividindo o carvão nas quatro frações abaixo.

Umidade: é a quantidade de água contida no carvão. Existem várias fontes de umidade para o carvão desde a lavagem do carvão após sua mineração ou a água que

ainda não foi eliminada no processo de classificação. Carvões com rank maiores geralmente tem umidade menor que os de menor rank.

Material Volátil: representa a porcentagem da massa dos voláteis contidos no carvão. Seu valor é calculado através da perda de massa de uma amostra de carvão, seca (sem umidade), submetido a um aquecimento de condições controladas.

Cinzas: é o resíduo da combustão total do carvão, composta principalmente de material inorgânico na forma de ácido.

Carbono Fixo: após a determinação das massas de água (umidade), material volátil e cinza, a diferença da massa total da amostra é o carbono fixo. O carbono fixo representa uma medida do combustível sólido presente no carvão após a eliminação dos voláteis.

Na análise final é determinada a fração em peso de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio presente em uma amostra de carvão. A porcentagem de carbono determinada inclui tanto o carbono presente nos voláteis como o carbono mineral presente no combustível sólido, tendo o padrão ASTM D-3176 como principal procedimento de análise.

Tabela 2.1 - Análise Aproximada e Final para Carvões de Vários Ranks.

	Lignite	Sub Betuminoso	Betuminoso	Antracite
Umidade	25 - 45 %	10 - 25 %	2 - 15 %	3 - 6 %
Material Volátil	24 - 32%	28 - 45 %	15 - 45 %	2 - 12 %
Carbono Fixo	25 - 30 %	30 - 57 %	50 - 70 %	75 - 85 %
Cinza	3 - 15 %	3 - 10 %	4 - 15 %	4 - 15 %
Enxofre	0,4 - 2,5 %	0,3 - 1,5 %	0,5 - 6 %	0,5 - 2,5 %
Hidrogênio	6 - 7,5 %	5,5 - 6,5 %	4,5 - 6 %	1,5 - 3,5 %
Carbono	35 - 45 %	55 - 70 %	65 - 80 %	75 - 85 %
Nitrogênio	0,6 - 1 %	0,8 - 1,5 %	0,5 - 2,5 %	0,5 - 1 %
Oxigênio	38 - 48 %	15 - 30 %	4,5 - 10 %	5,5 - 9 %

Fonte: adaptada de Speight, (2005).

Na Tabela 2.1 temos uma faixa para os valores típicos da análise aproximada e final para os diferentes ranks de carvão. Essas informações podem ser usadas para direcionar qual a melhor utilidade para o uso de um determinado carvão, por exemplo,

carvão betuminoso tem carbono totais entre 65 e 80 o que pode torna-lo apto a ser usado na produção de coque.

2.5. Processos Baseados no Carvão

Os produtos base de carvão desempenham um papel cada vez mais importante no atendimento das necessidades de energia, produtos químicos e outros produtos gasosos (Levine et al. 1982). Os principais processos que utilizam carvão são os de combustão, liquefação, gaseificação e carbonização.

Dentre os processos que utilizam o carvão, a combustão é o mais empregado em todo o mundo. O calor liberado através da reação exotérmica do carvão com o oxigênio pode ser usado para aquecer processos industriais de forma direta como, por exemplo, o forno rotativo de um cimenteira ou de forma indireta gerando vapor que posteriormente é usado, por exemplo, em uma autoclave. Esse vapor gerado pode ser utilizado ainda para a geração de energia em turbinas elétricas.

A primeira tentativa de liquefazer o carvão diretamente na presença de hidrogênio, exigiu o uso de alta temperatura e aplicação de pressão. O produto da liquefação do carvão pode ser separado em três principais frações, de acordo com a sua solubilidade em solventes orgânicos. Estas frações são: Alifáticos, asfaltenos e parafasfaltenos. Os alifáticos representam a fração mais leve e a mais valorizada economicamente, devido aos produtos de sua composição se encontrarem na faixa da gasolina e do Alifático diesel (Santos, 2013).

O processo de gaseificação pode ser realizado tanto em pressão atmosférica como em pressão elevada, sendo a composição do gás e o poder calorífico dependente da pressão adotada durante a gaseificação. Quando o processo ocorre em uma pressão de 1 atm a composição do gás tende a ser mais rica em hidrogênio e monóxido de carbono. Quando a pressão é de 20 atm a composição do gás é mais rica em metano e dióxido de carbono (Mazumder, 2012).

A carbonização do carvão, também chamado de coqueificação, pode ser realizada em baixas temperaturas e em altas temperaturas. Por exemplo, o coque metalúrgico é produzido por meio da carbonização do carvão em altas temperaturas que gera um coque com um baixo teor de material volátil. Na carbonização em baixa temperatura o coque produzido tem um teor de material volátil maior.

3. COQUEIFICAÇÃO

3.1. Contexto Histórico do Processo

A utilização do coque no processo de produção de aço e ferro foi um importante fator na revolução industrial, portanto, o processo de produção do coque começou no início da revolução industrial, durante o século XVII. O coque é um excelente agente redutor no processo de produção de ferro, diferente do carvão que devido ao elevado teor de compostos voláteis não é utilizado para tais fins na indústria metalúrgica, permitindo a redução dos custos da produção de aço. Sua utilização no processo de produção de ferro começou em 1709 em uma metalúrgica do Reino Unido.

Em 1750 a coqueificação do carvão britânico, utilizando fornos colmeias, já apresentava bons resultados. Porém, para carvão continental com alto índice de enchimento esse processo não se mostrou adequado. Para contornar essa limitação foram projetadas as primeiras baterias de fornos byproduct de coqueificação, na Bélgica por volta de 1852. Somente em 1892 que baterias com recuperação dos subprodutos foram desenvolvidas e utilizadas pela primeira vez por Otto (Badiuzzaman, 1969).

Nos Estados Unidos, até os anos de 1918, a produção do coque era realizada por meio de fornos colmeia, instalados próximos às minas de carvão. Devido à falta de carvão adequado para esse tipo de processo e os impactos ambientais causados, essa tecnologia foi sendo substituída por baterias de coque do tipo byproduct. Em 1997 existiam seis produtores de coque comercial nos Estados Unidos, com sete plantas instaladas e um total de 17 baterias de coque. A produção anual estimada dessas baterias era de 1.8 milhões de toneladas de coque (Sundholm, 1999).

Durante os anos de 1980 e 1997, a China tornou-se a maior produtora de coque do mundo, produzindo quase 140 milhões de toneladas de coque por ano, que corresponde a 25% da produção mundial naquele período, chegando a produzir 180 milhões de toneladas de coque em 2003, onde aproximadamente 40% da produção ocorre na região da província de Shanxi (Polenske, 2006).

A produção de coque, nas 5 usinas integradas brasileiras, ficou estabilizada entre 7 e 8 milhões de toneladas/ano, produzida em 12 baterias de 1988 até 2006. Todas as coquearias utilizavam tecnologia de recuperação de subprodutos (recuperação de produtos

em carboquímicos). Para suprir a falta de coque no mercado brasileiro, vem sendo importado cerca de 2 milhões de toneladas/ano de coque, desde o final da década de 90 (Osório et al., 2008).

3.2. Produção de Coque no Brasil

Em 2007, o Ministério de Minas e Energia (MME) no Balanço Energético Nacional acusa um consumo no setor gusa/aço equivalente a 18,241 milhões de toneladas equivalente de petróleo, sendo coque 34,6%, eletricidade 8,6%, carvão vegetal 26,2%, carvão mineral 13,7% e 6,6% de gás natural (MME, 2008).

Segundo o Instituto Aço Brasil (IAB), no relatório de sustentabilidade 2018, a matriz energética do setor de gusa/aço era composta de aproximadamente 73% de carvão mineral e coque no ano de 2016, no ano seguinte a fração da matriz ocupada por esses insumos foi para 76% (IAB, 2018).

No Brasil as principais siderúrgicas integradas a coque no país representam cerca de 76,8% da produção de aço (De Paula, 2012). A Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), ArcelorMittal, Gerdau e USIMINAS representam juntas aproximadamente 96% da produção de aço do país, em usinas integradas a coque.

A CSN é uma das principais empresas de produção integrada no setor siderúrgico no Brasil, a Usina Presidente Vargas (UPV), localizada em Volta Redonda - RJ, possui uma capacidade de produção de 5,8 milhões de toneladas de aço/ano, em dois altos fornos. A coqueria da CSN possui um conjunto de três baterias altas (4A, 4B e 5) com um total de 105 fornos e uma capacidade de produção de 3.574 toneladas de coque por dia.

A Siderúrgica de Tubarão, localizada no município da Serra/ES, é uma usina integrada do grupo ArcelorMittal, com capacidade nominal de 7 milhões de toneladas anuais. A Usina opera com três Baterias de Coqueria Convencional com capacidade de 2,4 milhões de toneladas/ano e quatro Baterias de Coque de Recuperação de Calor e capacidade de 2,2 milhões de toneladas/ano de coque (Oliveira et al., 2015).

A usina da Gerdau, na cidade de Ouro Branco - MG, possui a Coqueria 1 com duas baterias de 53 fornos cada e a Coqueria 2 com uma bateria de 63 fornos. A produção nominal de coque é 1,18 milhões de toneladas/ano na Coqueria 1 e 0,631 milhões de toneladas/ano na Coqueria 2, totalizando uma produção anual de aproximadamente 1,81 milhões de toneladas de coque (Braga, 2017).

A Usina Intendente Caramá da USIMINAS é uma usina siderúrgica a coque, localizada em Ipatinga, Minas Gerais, na região do Vale do Aço. A empresa possui três altos fornos e sua capacidade atual de produção é de 4,8 milhões toneladas/ano de aço líquido. Os altos fornos são alimentados com 380 kg de coque/tonelada de aço, ou seja, aproximadamente 1,8 milhões de toneladas de coque por ano, somente nos altos fornos. A coqueria da USIMINAS possui duas baterias, uma com 100 fornos e a outra com 110 fornos com capacidade de produzir 0,545 e 1,12 milhões de toneladas de coque no ano, respectivamente.

3.3. Processo de Coqueificação

O coque metalúrgico pode ser produzido em plantas de coqueificação com fornos do tipo colmeia, heat-recovery e byproduct. Forno do tipo colmeia foi o primeiro tipo de forno utilizado para produção de coque. Segundo Towsey et al. (2011) esse tipo de forno para produção de coque vem sendo extinto. O processo de heat-recovery é uma evolução dos fornos colmeias e utilizam a combustão dos produtos voláteis para fornecer energia para o processo. Fornos de coqueria do tipo byproduct coletam os produtos voláteis que são tratados e podem ser utilizados como um combustível.

3.3.1. Fornos Colmeia

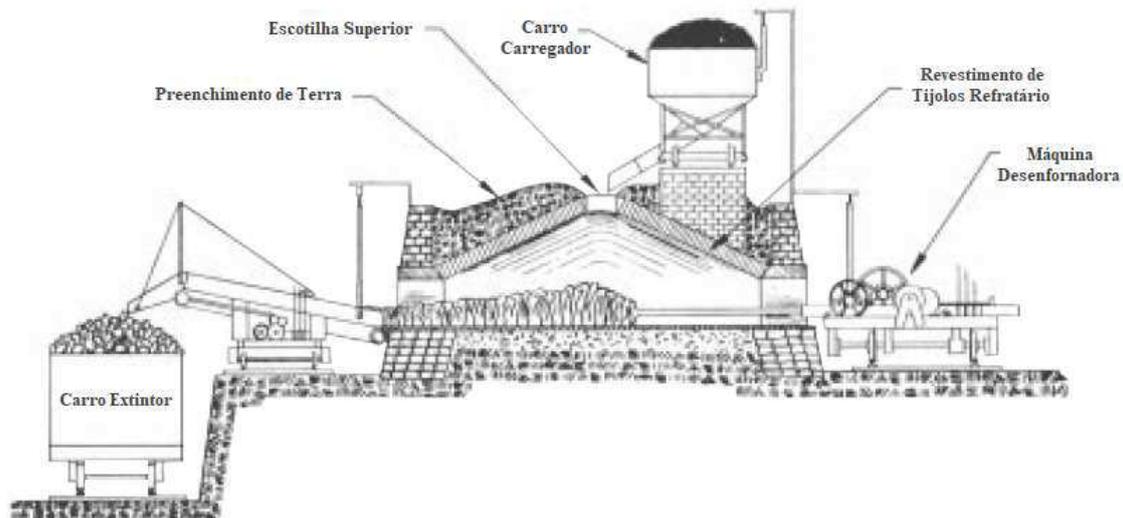
Um forno de colmeia é uma simples câmara refratária construída com um telhado arqueado, de modo que a forma interna lembra uma colmeia. Plantas de coqueificação que ainda adotam essa tecnologia constroem, geralmente, longas fileiras de fornos colmeias um ao lado do outro com paredes de contenção separando um forno do outro; esse conjunto de fornos são chamados de baterias de coque.

Muitas das baterias de fornos colmeia são instaladas próximas das minas de carvão para que o carvão recém-extraído alimente diretamente a bateria; não sendo necessário, portanto, pilhas de armazenamento de carvão.

O carregamento do carvão é realizado por meio do carro carregador que alimenta o forno através da escotilha superior, como mostrado na Figura 3.1. Após o carregamento a pilha de carvão é nivelada, o nivelamento é importante para garantir uma uniformidade na altura da pilha de carvão no forno, pois a frente de coque avança do topo para a base da pilha de carvão. Portanto, a não uniformidade da altura da carga pode promover regiões

com profundidades maiores e que possui um tempo de coqueificação maior ou regiões com profundidades menores que necessitam de um tempo menor.

Figura 3.1 - Vista Lateral de uma Bateria de Fornos Colmeia.



Fonte: Adaptada de Sundholm, 1999.

O processo de coqueificação é iniciado por meio do calor retido nas paredes do forno da carga anterior de carvão, que aquece o carvão. Portanto, logo após o carregamento tem-se o início do processo de coqueificação com a liberação dos voláteis do carvão que fornecem energia para o processo.

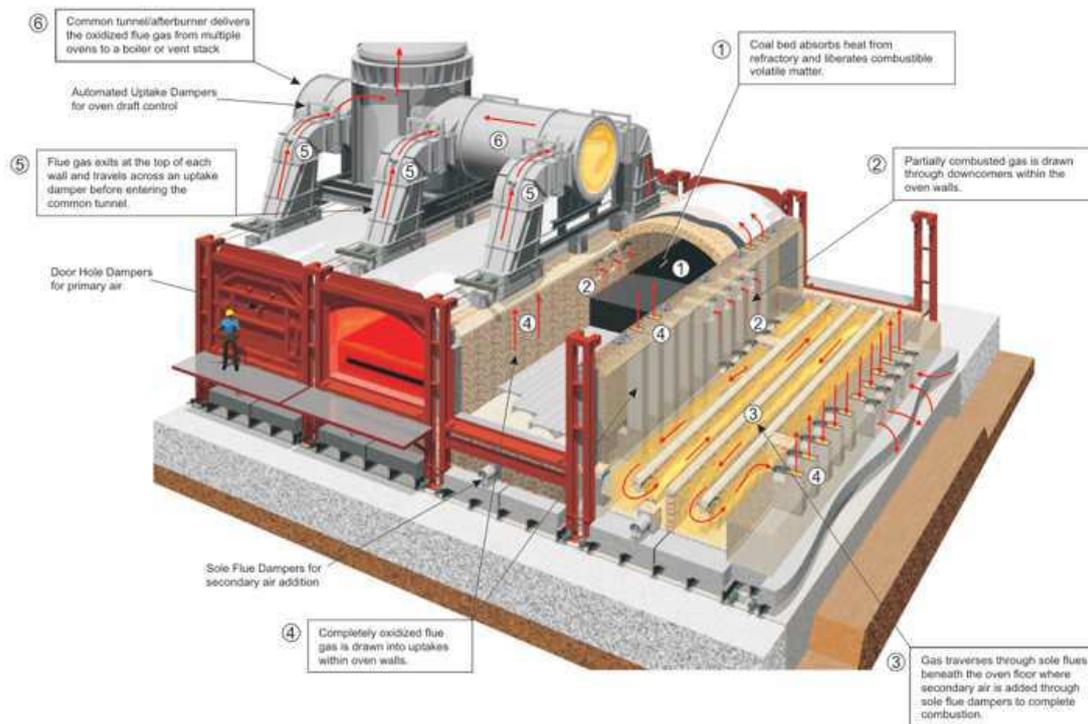
O ar é admitido na câmara de coque em quantidades controladas com a finalidade de queimar os produtos voláteis destilados do carvão para gerar calor para suprir o processo (Sundholm, 1999). É uma medida que o tempo de processamento do carvão vai aumentando a liberação de gases diminui e a entrada de ar deve ser controlada, esse controle é feito por meio da abertura ou fechamento dos pontos de entrada de ar.

Ao final do processo de coqueificação a comporta de descarga do forno é aberta e a máquina desenformadora empurra o coque do forno para o carro extintor, o coque é expelido por meio de uma espécie de móbolo. O carro extintor segue por meio de trilhos até a torre de apagamento, onde água é despejada sobre o coque; o apagamento do coque deve ser realizado o mais rápido possível pois devido ao contato com o oxigênio atmosférico e sua alta temperatura tem-se a ocorrência da combustão do coque.

3.3.2. Heat-Recovery

Nas baterias do tipo Heat-Recovery, Figura 3.2, todo o material volátil liberado pela destilação do carvão queimado no próprio forno da bateria, o que fornece energia necessária para o processo de coqueificação. Os fornos desse tipo de bateria são horizontais e projetados para operar com pressão negativa e com injeção de ar.

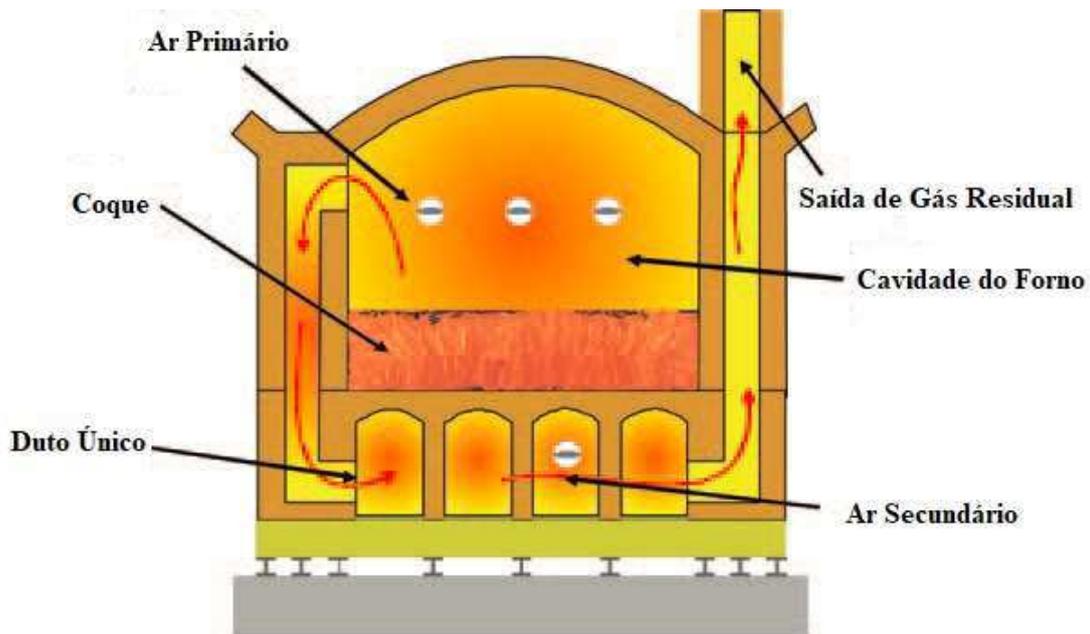
Figura 3.2 - Bateria Heat-Recovery da SunCoke Energy.



Fonte: SunCoke Energy, 2017.

Semelhante aos fornos colmeia, o calor remanescente do ciclo anterior fornece a energia inicial para a liberação de voláteis da carga de carvão do novo ciclo. Os voláteis liberados são parcialmente queimados na cavidade do forno junto com o ar primário, como mostra na Figura 3.3. Os gases parcialmente queimados seguem através do dutoônico até um sistema de combustão localizado abaixo do forno, onde se tem a injeção do ar secundário para a combustão completa do gás. O gás totalmente queimado segue pela saída de gás residual e deve ser tratado, para remover o enxofre, antes de ser liberado para atmosfera; sendo ainda possível aproveitar a entalpia desse gás para a geração de energia ou vapor.

Figura 3.3 - Vista Lateral do Forno de uma Bateria Heat-Recovery.



Fonte: A daptada de Towsey et al., 2011.

Após o tempo necessário para a coqueificação do carvão é necessário desenformar o coque contido no forno, essa etapa é realizada por uma máquina que abre as portas do forno e empurra o coque até o carro extintor que conduz o coque quente para a etapa de extinção/quenching onde o coque é resfriado.

O tempo de coqueificação de uma coqueria do tipo Heat-Recovery é bem maior que uma Byproduct. Portanto, geralmente a qualidade do coque produzido em uma bateria do tipo Heat-Recovery será superior ao coque produzido em uma bateria Byproduct, considerando uma mesma mistura de carvões.

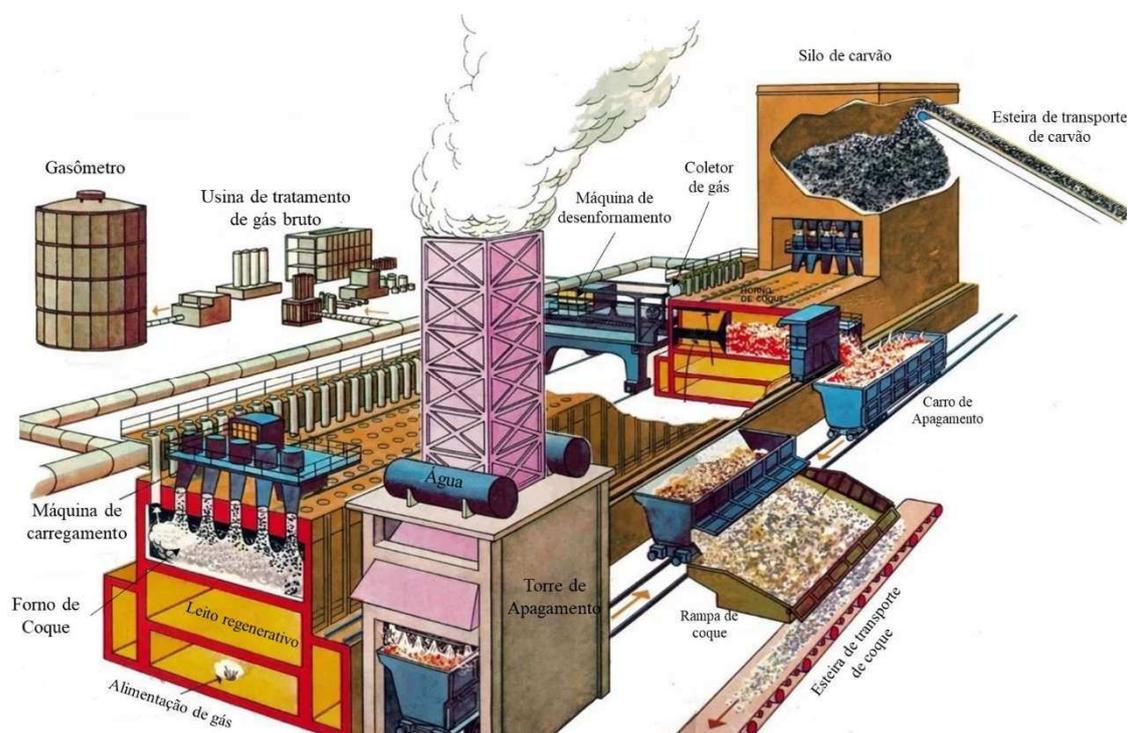
3.3.3. Byproduct

A bateria de coqueificação do tipo Byproduct, foco dessa dissertação, tem como principal diferença com relação aos outros modelos, a coleta do material volátil liberado durante o processo de coqueificação. Portanto, devem operar sem a injeção de ar, ou seja, em atmosfera não oxidante e para isso a pressão no interior do forno deve ser positiva para evitar a entrada do oxigênio contido no ar atmosférico.

A Figura 3.4 apresenta uma visão geral de uma usina de produção de coque com uma bateria byproduct. Nesse tipo de usina, o carvão é transportado do pátio de carvão até o silo de carvão por meio de uma esteira. O silo de carvão abastece a máquina de

carregamento que se desloca do silo até o forno que deve ser carregado. O carregamento é realizado através de pontos de injeção de carvão localizado no telhado da bateria. Os fornos dessas baterias são estreitos e altos e devem operar sem a injeção de ar, ou seja, em atmosfera neta oxidante. Segundo Hein e Kaiser (2012) os fornos desse tipo de bateria possuem um comprimento entre 12 e 20 metros, com uma altura que vai de 3 a 8 metros e sua largura pode variar de 40 a 60 centímetros.

Figura 3.4 - Usina de produção de coque com bateria byproduct.

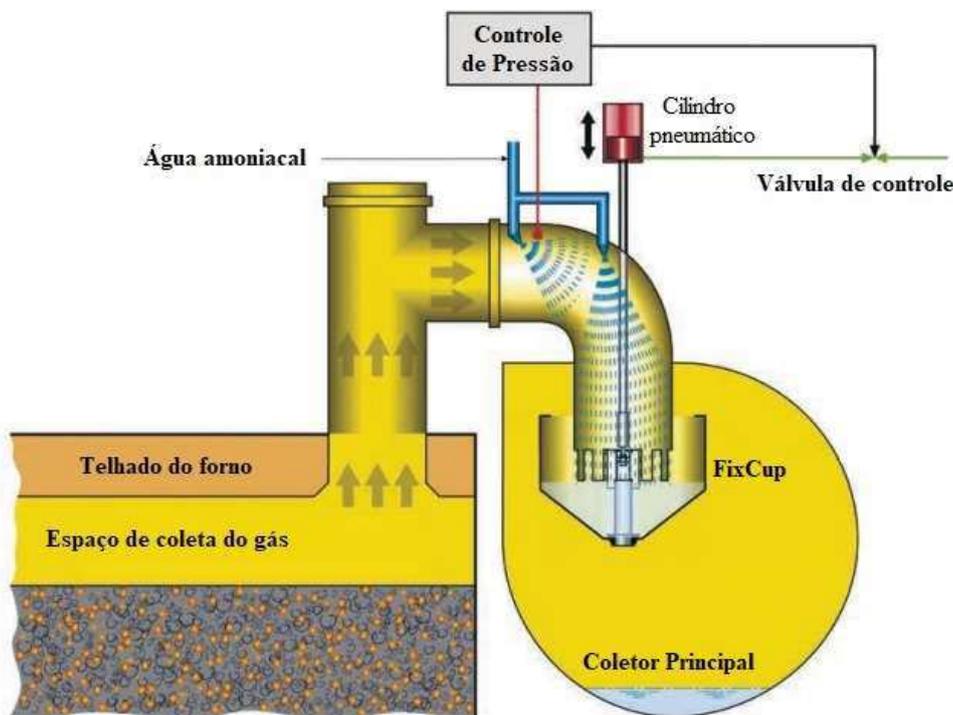


Durante o processo de coqueificação tem-se a liberação do material volátil que passa pelo coletor de gás e depois para a usina de carboquímicos ou tratamento de gás bruto, como mostrado na Figura 3.4. Nessa planta o gás de coqueria bruto, que são os voláteis expelidos durante a coqueificação, deve ser tratado para a obtenção do gás de coqueria (GCO). Durante o tratamento subprodutos são obtidos e os principais subprodutos são alcatrões, óleo leve, naftaleno, amoníaco e enxofre. O GCO pode ser armazenado em um gasômetro e ser utilizado como fonte de energia para a bateria de coque ou para a usina de aço.

O coletor principal é um dos principais equipamentos das baterias byproduct. Além de coletar o material volátil destilado do carvão o coletor também é usado no controle da pressão do forno. A Figura 3.5 mostra uma representação do coletor principal

de um forno de uma bateria Byproduct, mais especificamente um coletor com o um sistema de controle de pressão do tipo PROven™.

Figura 3.5 - Coletor principal com sistema PROven™.



Fonte: Huhn e Krebber, 2012.

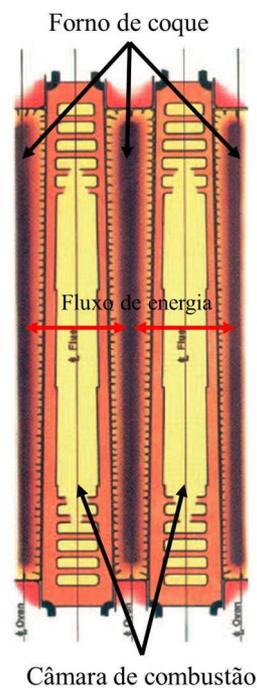
No sistema PROven™ o material volátil que é destilado do carvão fica no espaço de coleta do gás. Em seguida o gás segue até o coletor principal, como mostrado na Figura 3.5. Antes de chegar no coletor principal, o gás é lavado com água amoniacal para que ocorra redução da temperatura, que pode chegar até aproximadamente 700 °C. O controle de pressão é feito através do cilindro pneumático que aumenta ou diminui a coluna de líquido no FixCup, essa coluna de líquido atua como uma resistência ao fluxo de gás bruto. O gás bruto passa através da coluna de líquido e então é armazenado no coletor principal, sendo posteriormente direcionado para a etapa de tratamento de gás.

A dinâmica de controle de pressão do forno tem um comportamento bastante característico. Ao iniciar o processo de coqueificação o carvão apresenta uma grande quantidade de material volátil o que promove uma grande liberação do mesmo e uma elevação na pressão, o que faz com que o sistema de controle de pressão reduza a coluna de líquido no FixCup. A redução é feita por meio do deslocamento do cilindro pneumático que abre uma fenda no fundo do FixCup. À medida que o processo de coqueificação vai ocorrendo, o carvão vai se transformando em coque e reduzindo a liberação de material

volatil e faz com que a pressão no forno reduza, uma vez que a taxa de liberação de material volátil vai reduzindo. Nesse caso o sistema de controle de pressão atua aumentando a coluna de líquido no FixCup e estabilizando a pressão no forno.

Segundo Huhn e Krebber (2012), os fornos de coque convencionais, a pressão no coletor de gás deve estar na faixa positiva (em aproximadamente +1 mbar). O sistema PROven™ tem como vantagem a operação com pressão que pode ser negativa (aproximadamente -3 mbar). Isto permite uma sucção de gases substancialmente mais eficiente do que os fornos com sistemas convencionais.

Figura 3.6 - Vista lateral de uma parte da bateria byproduct.



Fonte: Towsey et al., 2011.

O fornecimento de energia para o processo de coqueificação é realizado de forma indireta através das paredes dos fornos. Como mostrado na Figura 3.6 essas paredes separam o carvão alimentado das câmaras de combustão, onde por meio da queima de combustível libera energia para as paredes que por condução transfere essa energia para o carvão. As principais variáveis medidas para o acompanhamento do processo são as temperaturas de algumas câmaras de combustão, pois uma vez que essas temperaturas estão acima da temperatura de coqueificação é possível estimar que o carvão está sendo carbonizado. Essas medições de temperatura são de extrema importância para a operação do forno de coque.

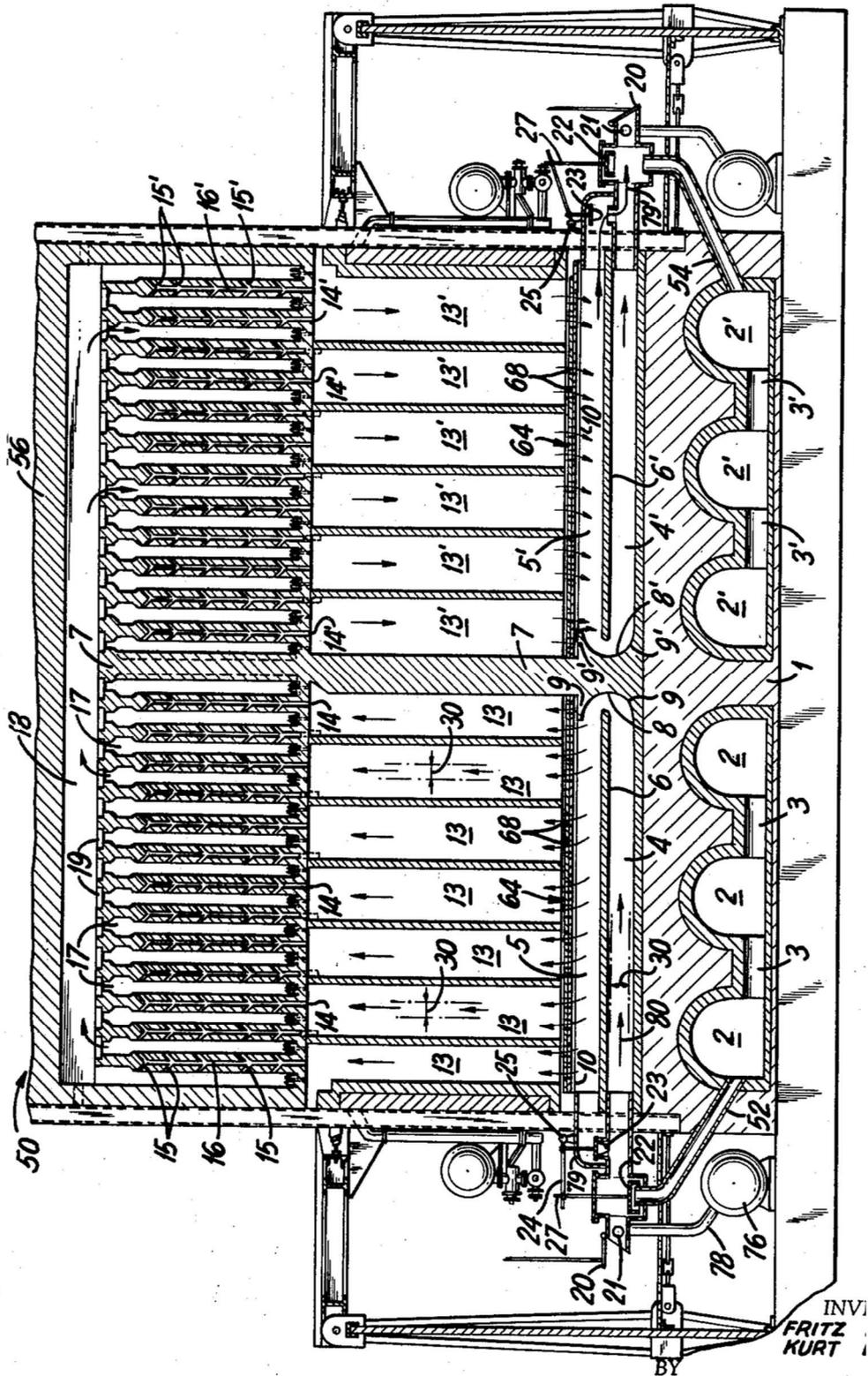
O combustível utilizado pode ser gás de coqueria, gás de alto-forno ou gás misto, que é uma mistura de gás de coqueria e gás de alto-forno. O gás juntamente com ar, usado na combustão, passam por um sistema de regeneradores que é aquecido com o gás da combustão, para serem pré-aquecidos antes da combustão nas câmaras.

Existem diversos modelos de baterias byproduct pelo mundo, a variação entre os modelos dependia da empresa que implementava a tecnologia; tendo como principal diferença entre os modelos o sistema de fornecimento de energia ou aquecimento. Segundo Sundholm (1999) houve uma considerável consolidação entre os importantes construtores de coquerias. A Wilputte tornou-se Krupp Wilputte, sendo agora uma divisão da Krupp Uhde; as empresas Carl Still e Dr. C. Otto fundiram formando a Still Otto que depois foi comprada pela Thyssen, ficando conhecida hoje como Thyssen Still Otto. Essas e outras fusões consolidaram algumas tecnologias para as baterias byproduct.

A Figura 3.7 mostra um projeto de melhoria na construção do leito regenerativo e do controle de distribuição de combustível de uma bateria byproduct patenteado pela Carl Still na patente US3183175, em maio de 1965. As melhorias propostas nessa patente foram a inclusão de uma parede (7) dividindo o regenerador (13 e 13') em duas regiões e um canal de distribuição de combustível (4 e 5) e gás de chaminé (4' e 5'). Essas melhorias permitem uma melhor distribuição de combustível e um aumento na eficiência e controle nos regeneradores.

O sistema de aquecimento desse tipo de bateria funciona a injeção de combustível seguindo inicialmente o sentido representado pela corrente 80, na Figura 3.7, passando pelos dutos 4 e 5 do lado esquerdo da bateria. O combustível é então distribuído no leito regenerativo do lado esquerdo (13), esse leito regenerativo pré-aquece o combustível que segue para as câmaras de combustão por meio dos canais ligantes (14). O combustível é queimado nas câmaras de combustão, fornecendo energia para os fornos, e o gás resultante da combustão, chamado de gás residual. O gás residual sai das câmaras de combustão conduzido pelo canal horizontal superior (18) até as câmaras de combustão do lado direito da bateria e fornece energia para os fornos desse lado da bateria. O gás de combustão, após sair das câmaras de combustão, aquece o leito regenerativo do lado direito (13') e depois é conduzido para a chaminé pelos dutos 5' e 4'.

Figura 3.7 - Vista lateral de uma bateria da Carl Still.



Fonte: Patente US3183175.

Depois de um determinado tempo o circuito do gás de combustão e residual se inverte entrando agora pela direita e não mais pela esquerda. Essa alternância ocorre para que seja aproveitada a energia do gás residual depositado no leito regenerativo.

O sistema de aquecimento, explicado, é o responsável pelo fornecimento da energia necessária para a transformação do carvão em coque. Essa transformação necessita de um determinado tempo, chamado de tempo de coqueificação. Esse tempo depende da mistura de carvão alimentada e de suas propriedades, além disso, depende do tipo de bateria. Segundo Valia e Ellis (2008), baterias do tipo heat-recovery tem um tempo de coqueificação de aproximadamente 48 horas enquanto que baterias byproduct esse tempo pode chegar em até 16 horas.

3.3.3.1. Processo de Carbonização em Baterias Byproduct

Durante a coqueificação temos a ocorrência de vários fenômenos, muitos ocorrendo simultaneamente dentro do forno. Segundo Silva (2008) o processo de coqueificação possui seis principais fenômenos:

Desgaseificação: Inicialmente tem-se a vaporização da água, posteriormente a formação de gases com baixo peso molecular, como o metano, e com o aumento da temperatura as reações de craqueamento com uma alta taxa começam a produzir as substâncias de peso molecular variado (alcatrão).

A molecimento: O amolecimento é um processo físico e correspondendo à fusão de um material termoplástico presente no carvão. Essa etapa precede a formação da zona plástica.

Zona Plástica: reações de craqueamento produzem substâncias de peso molecular e ponto de ebulição variados. Essas substâncias permanecem em fase condensada até atingir sua temperatura de ebulição.

Inchamento: o surgimento da zona plástica promove uma diminuição da permeabilidade gasosa o que dificulta a difusão dos gases formados durante o craqueamento, promovendo assim o aumento da retenção desses gases e o inchamento do material no interior do forno.

Ressolidificação: com a contínua adição de energia e, conseqüentemente aumento na temperatura, os gases condensados são vaporizados, e a massa plástica se converte no estado sólido chamado semicoque.

Contração: depois da ressolidificação o semicoque recebe mais um pouco de energia o que permite a liberação de gases com H_2 ainda presente na fase do semicoque. Essa etapa promove o surgimento de fissuras no coque devido ao aumento da resistência mecânica.

O processo de coqueificação do carvão em baterias byproduct começa logo após o carregamento do carvão no forno. Como mostrado na Figura 3.6 o calor é transferido por condução das câmaras de combustão para o forno de coque por meio de condução. Dessa forma, o carvão assim que carregado e que entra em contato com a parede do forno começa a receber energia e inicia o processo de transformação em coque. Portanto, a coqueificação do carvão vai ocorrendo da parede do forno ao centro do forno. Esse avanço progressivo de formação de coque até o centro do forno é chamado de frente de coqueificação.

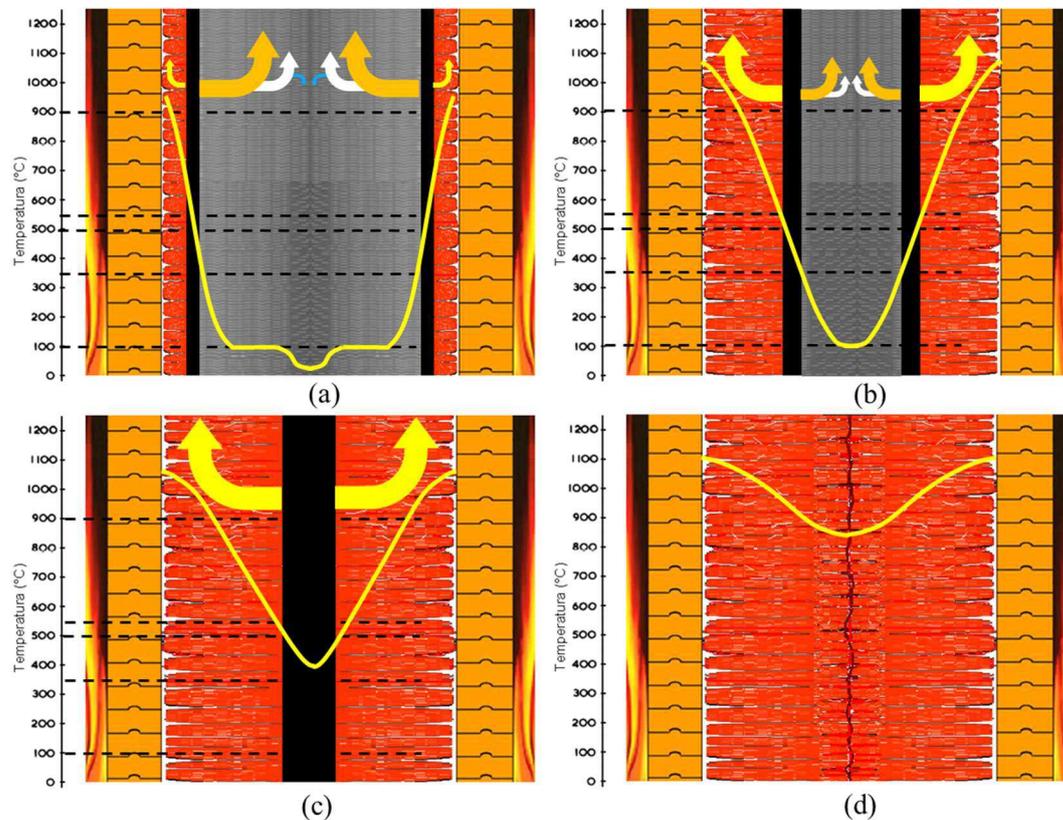
A frente de coqueificação ou coking-rate deve ocorrer de forma simétrica em ambos os lados do forno; garantindo uma coqueificação uniforme do carvão. Quando as duas frentes de coqueificação se encontram no meio do forno tem-se a completa transformação de carvão em coque, o tempo necessário para que esse encontro ocorra é justamente o tempo de coqueificação.

A Figura 3.8 (a) representa um momento pouco tempo depois do carregamento do carvão e podemos observar que o carvão que entra em contato com a parede passa rapidamente através do estágio plástico (representado pela cor preta), formando-se assim uma camada de coque de baixa temperatura. Os produtos de coqueificação que vão sendo gerados na camada plástica podem fluir em direção ao centro da carga e/ou em direção às paredes do forno. A temperatura no centro é menor, sendo que os produtos que fluem para o centro vão se condensando de forma seletiva, as zonas adjacentes às camadas plásticas se tornam enriquecidas com piche e as mais distantes com alcatrão e hidrocarbonetos leves (Ulhøa, 2011).

Podemos observar ainda na Figura 3.8 (a) que a temperatura do carvão na região entre a camada e o centro do forno forma um patamar na temperatura de 100 °C, isso

indica que nessa região está ocorrendo a evaporação da água presente no carvão na forma de humidade.

Figura 3.8 - Etapas do processo de coqueificação.



Na Figura 3.8 (b) temos a continuação do processo de carbonização onde podemos observar um avanço na frente de coqueificação e também um pequeno aumento da região plástica, aumento causado pelo acúmulo dos gases condensados (pinche, alcatrão e hidrocarbonetos) que são vaporizados uma vez que a temperatura nessa região ainda não é alta o suficiente para isso.

No instante representado pela Figura 3.8 (c), as regiões plásticas de ambas as frentes de coqueificação se juntam, empurradas pelo avanço da camada de coque. Nesse momento a temperatura no centro do forno é de aproximadamente 400°C, nessa temperatura ainda se processa a etapa de desgaseificação que vai até a temperatura de 500°C, temperatura que permite que todo o material volátil seja destilado.

Por fim, na Figura 3.8 (d) temos o momento onde as duas frentes de coqueificação se encontram e todo o carvão foi convertido em coque, todo o material volátil foi destilado

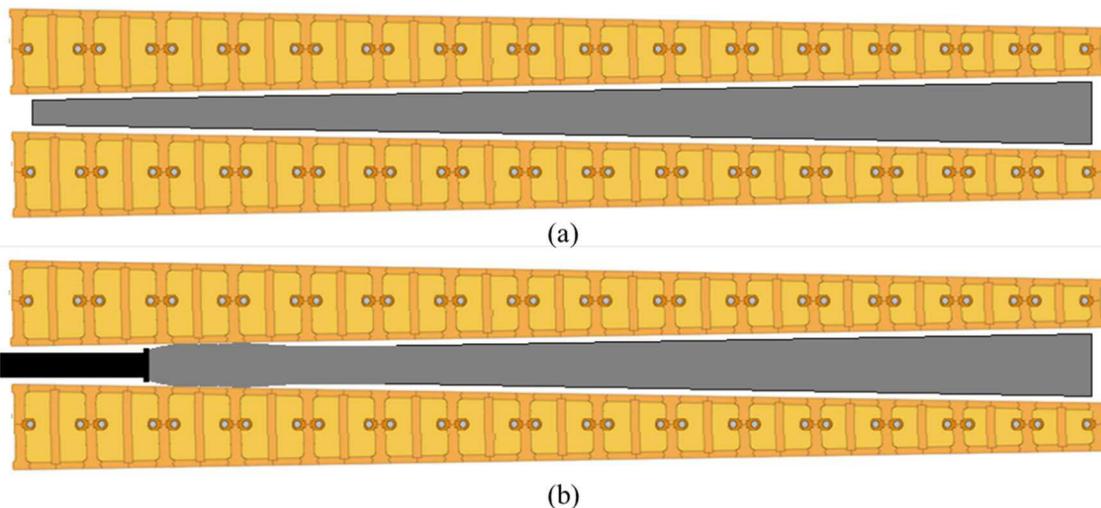
do carvão e a coqueificação foi completa. Após a coqueificação, o coque permanece no forno para finalização do processo, chamado de supercoqueificação, etapa para garantir a coqueificação de toda massa de coque (Casagrande, 2010).

3.3.1 Sistema de Apagamento do Coque

Após o término do processo de coqueificação o coque presente no forno tem uma temperatura em torno de 1.000 °C. Nessa temperatura o coque ao entrar em contato com o oxigênio entra em combustão; o que leva ao consumo do coque. Portanto, o coque ao ser removido do forno deve ser resfriado rapidamente ou então ser submetido a uma atmosfera inerte.

O desenformamento tem início com a abertura de uma das portas do forno de coque pela qual o coque é removido. No outro lado do forno a máquina de desenformamento empurra um mbolo que vai removendo o coque do forno. O coque removido vai para o carro de apagamento, como mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.9- Vista superior do desenformamento do coque.



Os fornos de coqueificação são projetados com uma forma trapezoidal, como mostrado na Figura 3.9. Esse formato de forno é adotado pois facilita o desenformamento do coque. Uma consequência importante desse formato do forno é que mais carvão é alimentado no lado direito do que no lado esquerdo do forno, portanto mais energia deve ser fornecida para o lado direito para que a frente de coque avance na mesma velocidade em ambos os lados.

O coque após desenformado é conhecido como coque incandescente e é conduzido pelo carro de apagamento para a etapa de quenching. Existem dois sistemas de apagamento de coque: o coke wet quenching (CWQ) ou apagamento úmido e coke dry quenching (CDW) ou apagamento a seco.

No sistema CWQ água é pulverizada no coque incandescente para resfriá-lo, procedimento este que gera altas emissões de CO₂ e perda de energia térmica. Já no processo CDW o coque é extinto por gases inertes, sendo possível assim a recuperação de calor. Segundo Qin e Chang (2017), CDQ é uma alternativa ao CWQ tradicional, tendo em vista que o CDQ pode recuperar o calor sensível do coque quente. O calor residual pode ser capturado a partir do coque incandescente, GCO bruto quente e gás de combustão. CDQ é uma maneira eficiente de recuperar o calor do coque quente e foi estudada por vários artigos.

No CWQ o coque incandescente é levado pelo carro de apagamento até a torre de apagamento, onde ele é resfriado com água pulverizada sobre o coque quente. Durante o processo de resfriamento ocorre a vaporização de parte da água pulverizada e o restante é coletado para ser reutilizado. A água reciclada tem finos de coque que deve ser separado antes de ser utilizada novamente. Segundo Polenske e McMichael (2002) são necessários cerca de 1.000 litros de água para resfriar uma tonelada de coque produzido em baterias byproducts.

O CDQ foi introduzido na Suécia pelos irmãos Sulzer na década de 1920. O aparelho inicial não permitia uma geração uniforme de vapor, apresentava problemas de segurança operacional e era economicamente menos eficiente do que o sistema convencional de resfriamento por via úmida. Algumas décadas depois, uma concepção aprimorada do processo de CDQ com operação contínua foi produzida pelo Instituto Giprokoks, na Rússia. Em 1965, as duas primeiras unidades foram instaladas na fábrica de Cherepovets. Desde então, usinas russas, alemãs e japonesas vêm utilizando e aprimorando esse processo (Errera e Milanez, 2000).

3.4. Qualidade do coque

A operação de um alto-forno, para produzir um ferro gusa dentro das especificações, exige a mais alta qualidade de matérias-primas. O coque é uma das matérias primas mais importantes introduzidas no alto-forno, em termos de seu efeito na

opera²o e na qualidade do ferro gusa. Um coque de alta qualidade deve ser capaz de suportar uma descida suave da carga do alto-forno com a menor degrada²o poss^ovel, fornecendo a menor quantidade de impurezas, maior energia t²rmica, maior redu²o de metal e ²tima permeabilidade ao fluxo de produtos gasosos e fundidos. A introdu²o de coque de alta qualidade em um alto-forno resultar^oem um menor consumo de coque, maior produtividade e menor custo de produ²o do ferro gusa. (Hardarshan, 2014).

A qualidade do coque pode ser avaliada a partir de suas caracter^osticas f^osicas e qu^omicas, visando sempre sua fun²o na produ²o de ferro gusa e, conseq^uentemente, na qualifica²o do a^o. O principal precursor das caracter^osticas do coque ^o o carv²o escolhido para a coqueifica²o, pois a partir dele vem as principais propriedades qu^omicas do coque. Segundo Pires (2016), a dificuldade de encontrar um ^onico carv²o com todas as caracter^osticas desejadas faz com que, na pr^otica, sejam formadas misturas proporcionalmente adequadas de dois ou mais carv^oes, produzindo assim coque de qualidade.

A medi²o das propriedades f^osicas ajuda a determinar o comportamento do coque tanto dentro quanto fora do alto-forno. Em termos de for²a de coque, estabilidade do coque e a resist²ncia do coque ap^os as rea²o^oes (CSR) s^o os par^ometros f^osicos mais importantes. A estabilidade mede a capacidade do coque resistir ^o ruptura ^o temperatura ambiente e reflete o comportamento do coque fora do alto-forno e na parte superior do alto-forno. A resist²ncia do coque ap^os as rea²o^oes mede o potencial do coque para entrar em tamanho menor sob um ambiente de CO / CO₂ de alta temperatura, ambiente que existe nos dois ter^os inferiores do alto-forno. Um coque de tamanho m^odio ou grande com pequenas varia²o^oes de tamanho ajuda a manter uma fra²o de vazios est^ovel no alto-forno, permitindo o fluxo ascendente de gases e descendente de ferro fundido e esc^oria, melhorando assim a produtividade do alto-forno (Hardarshan, 2014).

As propriedades qu^omicas do coque podem ser avaliadas a partir das an^olises Ultanal, Proxanal e Sulfanal que, dentre outras caracter^osticas, preveem os dados de umidade, carbono fixo, cinza, enxofre e f^osforo. Segundo Hardarshan (2014), o carbono fixo ^o a por²o de combust^ovel do coque, quanto maior o carbono fixo, maior o valor t²rmico que esse coque ter^o. Os outros componentes, como umidade, cinza, enxofre, f^osforo e ^ocalis s^o indesej^oveis, pois t^om efeitos adversos sobre as necessidades de energia, opera²o do alto-forno, qualidade de metal quente e revestimento refrat^orio.

4. METODOLOGIA

A simulação do processo de coqueificação foi realizada utilizando o software Aspen Plus®. Este software é um simulador de processos em estado estacionário que usa equações de balanço de massa e energia, propriedades termodinâmicas e cinética de reações com um enorme banco de dados e informações de componentes e reações químicas. Uma das maiores características do Aspen Plus® é possibilitar o usuário de responder questões em um curto espaço de tempo com um pequeno esforço computacional. Muitos cenários podem ser avaliados no simulador e a validação desses cenários também pode ser alcançada.

O modelo desenvolvido representa um dos fornos de uma bateria by-product. O mesmo pode ser dividido em duas partes: o circuito do carvão e o circuito do gás. Essas duas partes são acopladas por meio do balanço de energia, ou seja, através do calor fornecido pela combustão do circuito do gás e o calor requerido para o processo de coqueificação do circuito do carvão.

4.1. Modelagem do Circuito do Carvão

O processo é iniciado com a preparação blending do carvão no mixer (MIX COAL), onde a mistura de diferentes tipos de carvão é realizada. Tais carvões possuem propriedades específicas e são misturados com proporções em que se possa produzir coque e GCO com as especificações dentro dos padrões de uso.

O carvão e coque são compostos que não possuem uma fórmula química bem definida, como por exemplo a água que é formada por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, e, portanto, não constam no banco de dados do Aspen Plus®. Dessa forma, utiliza-se o recurso de criação de uma substância do tipo `SAÍDO não convencional` na estimativa de suas propriedades no sistema. Para isso, é necessário inserir informações reais sobre o carvão, como as análises aproximada e final.

O modelo termodinâmico de carvão e coque geral utilizado para calcular a entalpia no Aspen Plus® é o HCOALGEN. Este modelo agrupa diferentes correlações para o cálculo da entalpia do carvão mineral, que é necessária para o desenvolvimento das simulações quando componentes não convencionais são usados.

Desta maneira, a metodologia empregada para a caracterização do carvão foi a seguinte:

- ¿ Inicialmente, foi escolhido o método HCOALGEN (Coal Enthalpy model): este, basicamente, precisa da informação de análise aproximada, análise elementar e análise de enxofre (SULFANAL);
- ¿ Dentro do método HCOALGEN, para o poder calorífico superior (PCS) foi escolhida a opção 1, que corresponde à equação de poder calorífico de Boile;
- ¿ Para o calor de formação foi usada a opção 1 do simulador, a qual é baseada na suposição da combustão completa de todos os elementos;
- ¿ Para a capacidade calorífica foi usada a opção 1, chamada dentro do simulador de CP1C;
- ¿ Para o cálculo da densidade do carvão, a correlação do simulador chamada DCOALIGTIGT foi considerada.

Tabela 4.1 - Especificações dos carvões.

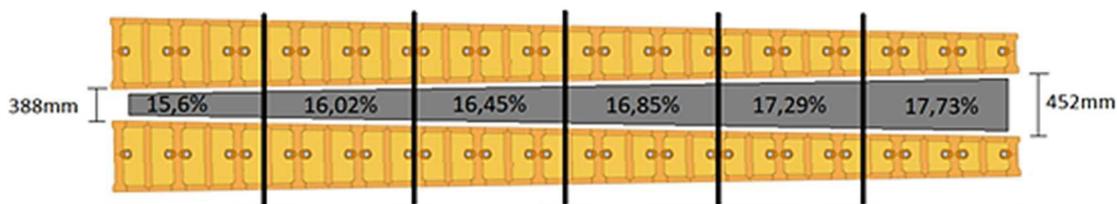
Análises		Carvão					
		739	784	798	762	763	779
Proxanal	Umidade	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
	Carbono Fixo	69	56,78	70,41	67,3	54,36	65,98
	Material Volátil	20,1	34,31	21,93	21,6	37,34	23,97
Ultanal	Cinzas	10	8,91	7,65	11,1	8,30	10,05
	Carbono	81,8	77,69	81,2	78,5	76,71	79,27
	Hidrogênio	4,11	5,14	4,7	3,79	5,27	4,52
	Nitrogênio	1,55	1,53	1,68	1,5	1,47	1,28
	Enxofre	0,36	0,91	0,5	0,55	2,15	0,41
	Oxigênio	2,17	5,82	4,26	4,56	6,10	4,47

* As quantidades de pirita e material orgânico foram desconsideradas para a análise sulfanal.

Nesse trabalho foram utilizados seis tipos de carvões para a formação da mistura de carvão a ser coqueificado, as análises dos carvões utilizados estão na Tabela 4.1.

O perfil de temperatura no forno é controlado através do controle do perfil de temperatura das câmaras de combustão. Esse perfil levantado a partir de seis medições nas câmaras. Dessa forma, se fez necessário zonar o forno de coqueificação em seis regiões. Sabendo que os fornos são trapezoidais, temos uma variação crescente no volume de carvão em cada zona do forno. Portanto, é necessária a divisão em seis regiões com quantidades distintas de carvão em cada região; essa alimentação é proporcional ao volume de cada região, como mostrado na Figura 4.1.

Figura 4.1- Divisão em seis regiões das câmaras de coqueificação e combustão.



Cada região do forno de coqueificação foram implementadas usando um reator de rendimento (RYield) e um modelo de rendimento implementado em linguagem Fortran no software Aspen Plus®, sendo aplicado nos blocos que representam as seções do forno de coque.

O modelo de rendimento utilizado no processo de coqueificação do carvão é baseado no trabalho de Qin e Chang (2017), modelo validado pelos autores em uma planta de coque localizada na China na cidade de Heilongjiang. O modelo é composto pelas equações abaixo (Eq. 1 - Eq. 7).

$$C_{i,j} = \frac{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j}}{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j} + C_{i,j}^{min}} \quad (Eq. 1)$$

$$C_{i,j} = \frac{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j}}{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j} + C_{i,j}^{min}} \quad (Eq. 2)$$

$$C_{i,j} = \frac{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j}}{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j} + C_{i,j}^{min}} \quad (Eq. 3)$$

$$C_{i,j} = \frac{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j}}{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j} + C_{i,j}^{min}} \quad (Eq. 4)$$

$$C_{i,j} = \frac{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j}}{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j} + C_{i,j}^{min}} \quad (Eq. 5)$$

$$C_{i,j} = \frac{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j}}{C_{i,j}^{max} \cdot \sqrt{V_j} + C_{i,j}^{min}} \quad (Eq. 6)$$

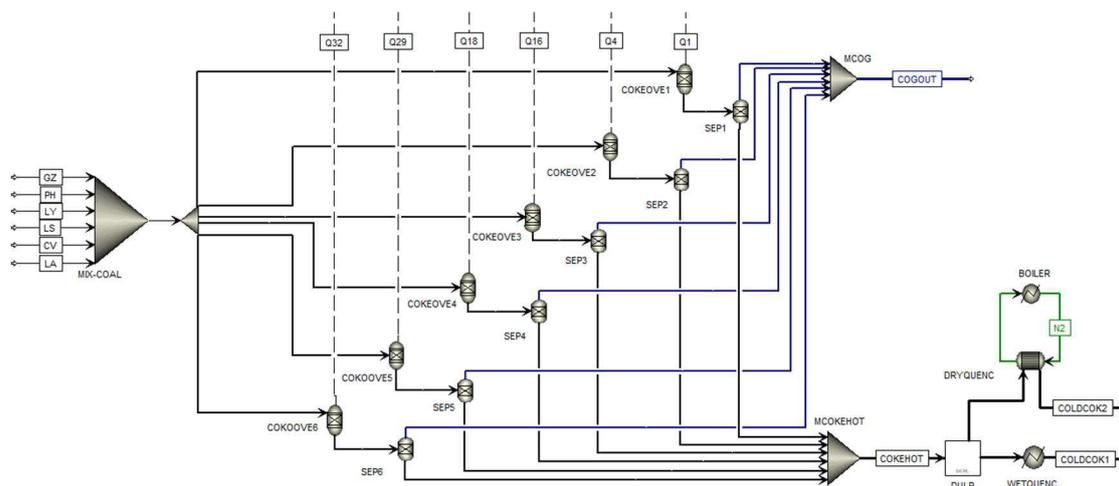
dos pesos moleculares dos compostos e das análises Ultanal, Proxanal e Sulfanal, foram calculados os consumos de cada composto e, conseqüentemente, os rendimentos individuais, tanto do coque quanto dos compostos presentes no GCO bruto, ou seja, Alcatr²o, BTX, NH₃, H₂S e H₂O, o que justifica a inserção de tantos componentes no simulador. Na Tabela 4.2 temos a lista de todas as espécies químicas inseridas no modelo.

Sabendo que o GCO é composto por uma mistura de substâncias e que os rendimentos individuais desses componentes são proporcionais ao rendimento de GCO (Equação 4.1). A mesma analogia pode ser feita para o BTX e alcatr²o e as proporções de rendimento são mostrados na Tabela 4.2.

Devido à grande quantidade de fornos presente em uma bateria, se torna inviável a implementação de forno a forno no modelo. Logo, considerando que os fornos de uma bateria possuem as mesmas dimensões e operam de forma semelhante ao forno modelo, podemos considerar que o modelo da bateria de coque seria uma extrapolação do modelo do forno zoneado em seis regiões.

O coque, na simulação, após sair do forno passa por um bloco de duplicação (DULP) para que possa seguir para os dois tipos de apagamento, sendo assim avaliada a eficiência energética desses processos. A Figura 4.2 apresenta o modelo do forno zoneado em seis regiões e com os dois sistemas de apagamento.

Figura 4.2 - Zoneamento das seis regiões do forno de coque e modelos de apagamento.



O circuito do carvão é modelado por um conjunto de blocos, cada qual com sua respectiva utilidade, as três principais rotinas desse circuito são a MIXER, RYIELD e SEP. O resumo dos modelos e blocos utilizados na modelagem do forno é mostrado na Tabela 4.3, além de uma breve descrição da utilização desses modelos.

Tabela 4.3 - Modelos utilizados na modelagem do circuito do carvão.

Modelo	Identificação	Descrição
MIXER	MIX-COAL	Simula a preparação e mistura dos diferentes tipos de carvão.
	MCOG	Simula a junção do GCO produzido em cada seção do forno.
	MCOKEHOT	Simula a junção do coque produzido em cada seção do forno.
RYIELD	COKEOVE1, 2, 3, 4, 5 e 6	Simulação do processo de coqueificação. Neste bloco, são formados o coque e o GCO.
SEP	SEP1, 2, 3, 4, 5 e 6	Representa a separação coque-GCO.

4.2. Modelagem do Circuito do Gás

A combustão é realizada com o gás misto, composto por GCO e GAF, alimentado no Mixer (MIX-GÁS) juntamente com Ar. Esses gases combustíveis são alimentados em proporções definidas de acordo com o seu poder calorífico inferior (PCI) e seus respectivos preços, visando sempre manter o calor necessário para se coqueificar a massa de carvão. Foi considerada a composição do ar como sendo 79% nitrogênio e 21% oxigênio, já as composições de GCO e GAF inseridas na simulação são mostradas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Composi^{ção} de GCO e GAF

Componentes	Composi ^{ção}	
	GCO	GAF
H ₂	0,084	0,003
CO ₂	0,097	0,365
C ₂ H ₄	0,034	-
C ₂ H ₆	0,003	-
C ₂ H ₂	0,001	-
H ₂ S	0,004	-
C ₆ H ₆	0,049	-
C ₇ H ₈	0,004	-
O ₂	0,011	-
N ₂	0,28	0,406
CH ₄	0,275	-
CO	0,157	0,225

Após serem alimentados, o gás misto juntamente com o ar é dividido para alimentarem os regeneradores (BED e BED2), que representam a operação cíclica da bateria, onde o gás frio que está sendo alimentado por um lado do forno, troca calor com o gás quente proveniente da queima das câmaras de combustão do outro lado do forno, através das paredes dos regeneradores.

Posteriormente, o gás, que trocou calor nos regeneradores, é dividido e segue para as câmaras de combustão onde será queimado para fornecer calor para a coqueificação, mas ao percorrer esse caminho o gás sofre queda de pressão, tanto na tubulação quanto no próprio leito regenerativo. Então, para simular estas perdas de carga foram adicionados os blocos Pipe (P1, 4, 16, 18, 29 e 32) que, além de realizar a perda de pressão, facilita o ajuste da proporção de gás que alimenta cada câmara.

Os blocos RGibbs (COMBUS1, 4, 16, 18, 29 e 32) representam as seis câmaras de combustão que possuem medição nas paredes e foram modeladas a partir da minimização de energia livre de Gibbs com divisão de fase para calcular o equilíbrio das reações de combustão dos gases alimentados. Logo, a Figura 4.3 apresenta o fluxograma das câmaras de combustão e do leito regenerativo.

Figura 4.3 - Fluxograma das câmaras de combustão e do leito regenerativo.

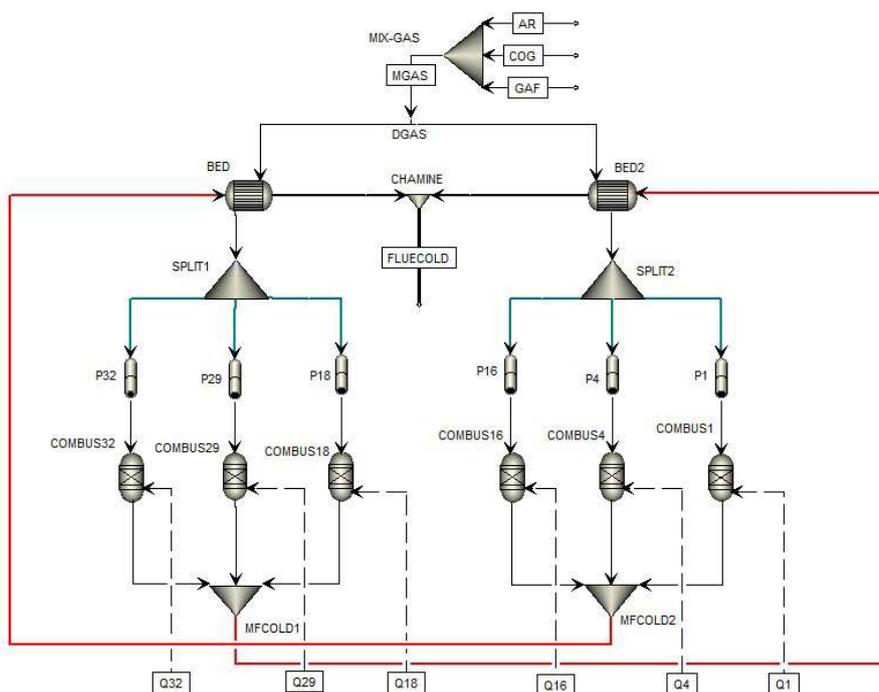


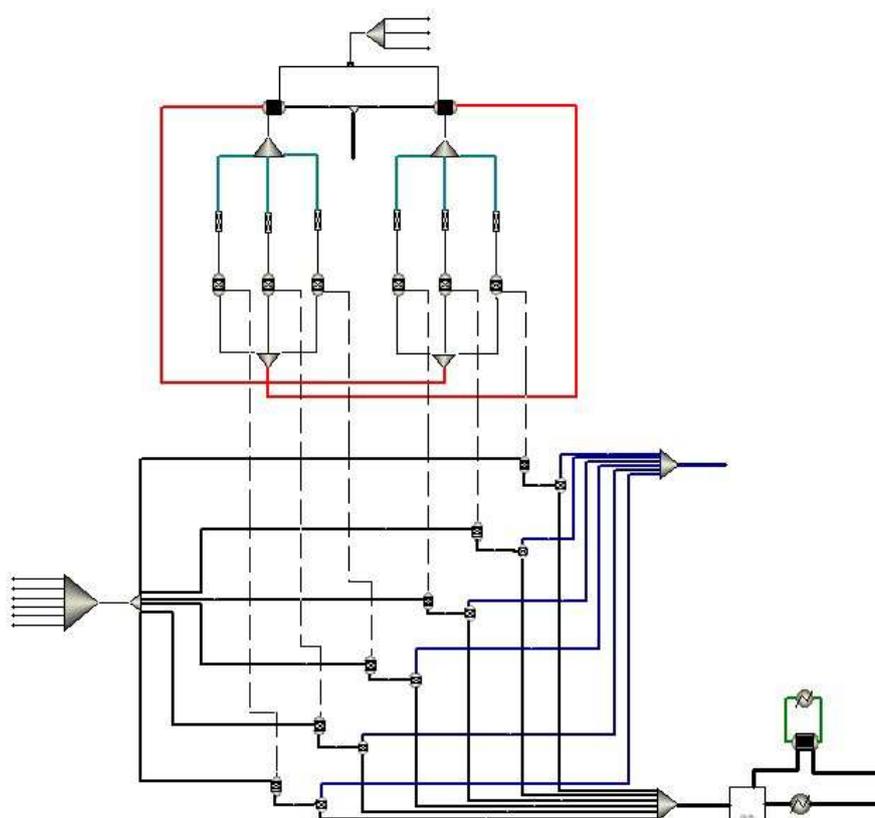
Tabela 4.5 - Modelos utilizados na modelagem do circuito do gás.

	Identificação	Descrição
	MIX -GAS	Simula a mistura dos gases para a combustão.
MIXER	MFCOLD1 e 2	Simulam a mistura dos gases vindos da combustão.
	CHAMINE	Simula a mistura dos gases que vão para a chaminé.
SSPLIT	DGAS	Simula a divisão do gás combustível que alimenta cada leito regenerativo.
	SPLIT1 e 2	Simulam a distribuição do gás combustível que vai para cada câmara de combustão.
RGIBBS	COMBUS1, 4, 16, 18, 29 e 32	Simulam a combustão do gás misto na câmara de combustão.
HEAT	BED e BED2	Simula o leito regenerativo.
PIPE	P1, 4, 16, 18, 29 e 32	Simula as perdas de pressão.

O resumo dos modelos e blocos utilizados na modelagem das câmaras de combustão e dos regeneradores é mostrado na Tabela 4.5, além de uma breve descrição da utilização desses modelos.

Portanto, o modelo da bateria de coque, que é uma extrapolação do modelo do forno zoneado em seis regiões, tem seu fluxograma completo mostrado na Figura 4.4. Fonte de referência não encontrada..

Figura 4.4 - Fluxograma completo do processo de coqueificação.



4.3. Rotina de Otimização Implementada

Para que o modelo seja representativo do processo ele passa por uma fase de ajustes, onde são implementadas rotinas de controle e otimização, visando os ajustes de parâmetros de forma a se ter um comportamento ainda mais acertado frente a operação real do sistema.

Como cada seção do forno de coque recebe porções distintas de carvão, a quantidade de calor necessária para coqueificar cada massa também é diferente,

entretanto, é importante que as temperaturas de cada seção do forno de coque se mantenham iguais, isto para garantir uma frente de coque avançando uniformemente.

Para assegurar essa uniformidade, executou-se uma série de passos para o ajuste de temperatura, são eles:

- ¿ A adição de um bloco optimization manipulando a entrada de gás em cada câmara, a fim de minimizar a função objetivo que iguale os calores cedidos pelas câmaras e absorvidos pelas seções dos fornos. Assim obtém-se o calor necessário para coqueificar cada massa distinta de coque. Para a execução dessa rotina é necessário desconectar todas as correntes de calor que ligam câmara e forno.
- ¿ Em conjunto com o optimization adiciona-se um bloco calculator, cujo objetivo é assegurar que as temperaturas de saída das seções do forno sejam iguais.

De modo análogo a temperatura, também se faz necessário o ajuste de pressão nas câmaras, de modo a assegurar a pressão de saída na chaminé. A inserção dos blocos Pipe permite o ajuste da pressão por meio de três variáveis: comprimento, diâmetro e rugosidade. Desse modo, estima-se o diâmetro, fixa-se a rugosidade e varia-se o comprimento. Esse bloco também permite observar a queda de pressão ao longo do comprimento equivalente, que engloba todo o caminho percorrido pelo gás até a saída dos queimadores na câmara de combustão. Para isto foi preciso:

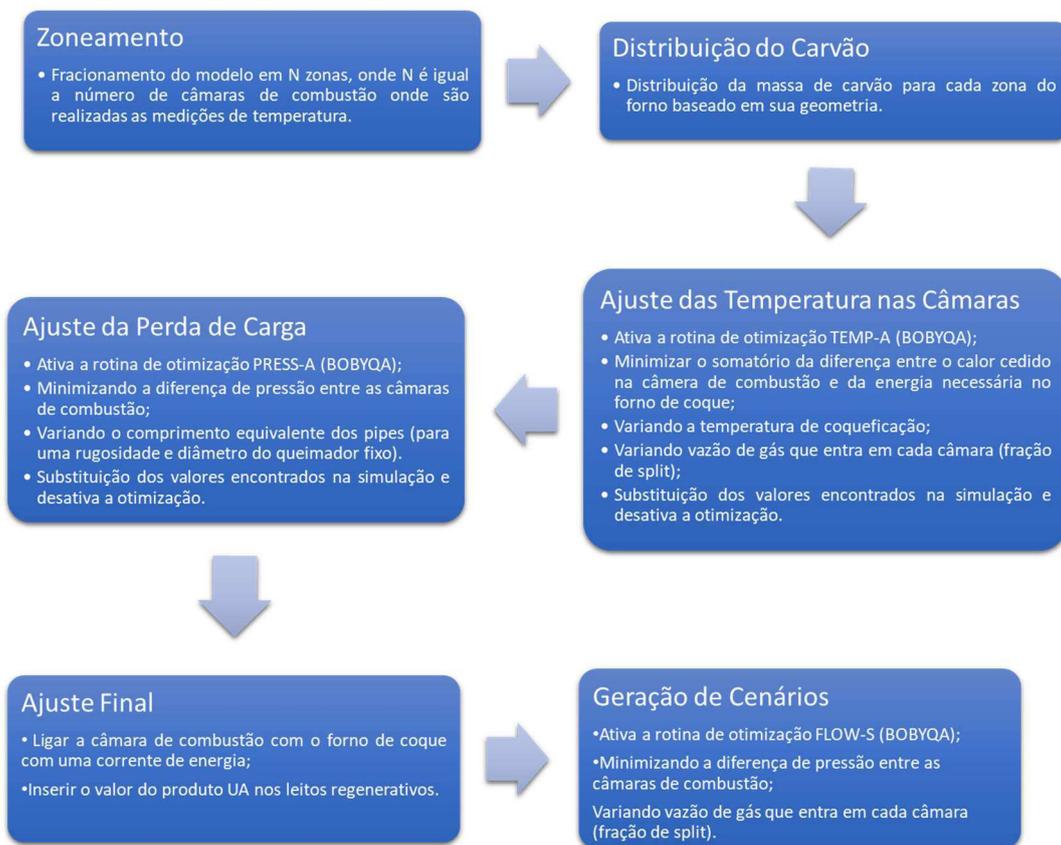
- ¿ A adição de um bloco optimization que manipula o comprimento equivalente, de modo a encontrar valores que minimizem a função objetivo onde a pressão de saída seja igual para todos os pipes.

Finalizada a fase de ajuste do modelo segue-se para fase de análise. Nesta etapa é necessário a inversão das correntes de calor, para que se possa avaliar o comportamento da temperatura nas câmaras de combustão frente modificações feitas nas entradas de carvão e gás. Para garantir que a pressão continue igual na entrada das câmaras ainda que as condições de entrada sejam modificadas têm-se:

- ¿ A adição de mais um bloco optimization manipulando a entrada de gás nas câmaras de combustão, de forma a minimizar a função objetivo que garante que as pressões de saída sejam iguais.

O procedimento de desenvolvido para a modelagem do forno de coqueificação² o ¶ sintetizando na C01,72

Figura 4.5 - Procedimento de implementa²o do modelo.



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

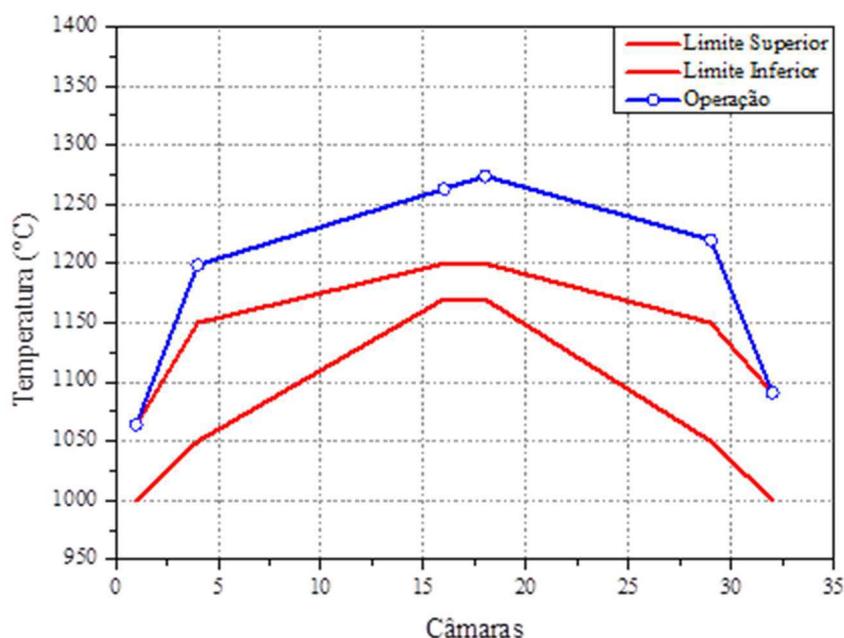
5.1. Validação do Modelo

A bateria utilizada para validação de dados é uma bateria composta por 49 fornos e operou com uma alimentação média de aproximadamente 1.939 toneladas/dia de carvão em base úmida, o que implica em 39,57 toneladas/dia para cada forno. Durante os estudos a umidade média foi aproximadamente 8,5%, e a produção de coque foi 1.372 toneladas/dia. O modelo seguiu fielmente os dados disponibilizados para que se obtenha a maior representatividade possível.

As vazões médias de GCO e GAF que alimentam a bateria são de aproximadamente 8.292,68 Nm³/h e 42.707,32 Nm³/h, dando uma razão GAF/GCO igual a 5,15 e por forno essas vazões são de 169,24 Nm³/h de GCO e 871,58 Nm³/h de GAF. A vazão de ar não é medida, mas como é conhecido o excesso de oxigênio na base da chaminé, aproximadamente 3,7%, podemos estimar a vazão de ar que alimenta a bateria.

A capacidade de troca térmica do regenerador não é conhecida, portanto foi utilizado a temperatura de saída do gás de chaminé, aproximadamente 180°C, para estimar o valor da capacidade de troca térmica em cada região.

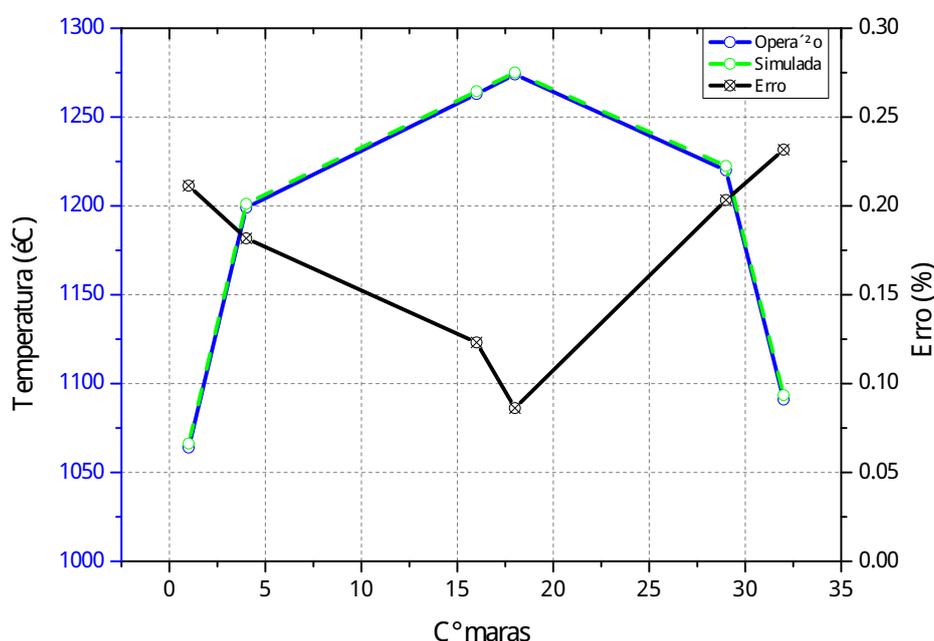
Figura 5.1 - Perfil de temperatura do forno.



Na Figura 5.1 temos o perfil de temperatura médio das câmaras de combustão (curva em azul) e os limites superiores e inferiores de operao (curvas em vermelho). São definidos baseado na temperatura mínima para coqueificao e máxima de conservao dos refratários.

As etapas de ajustes descritas na metodologia foram realizadas e o perfil obtido com o ajuste  mostrado na Figura 5.2, juntamente do perfil de temperatura operacional. Podemos observar que o modelo se aderiu bem as condies operacionais uma vez que o erro máximo foi inferior a 0.25%.

Figura 5.2 - Validao do modelo.



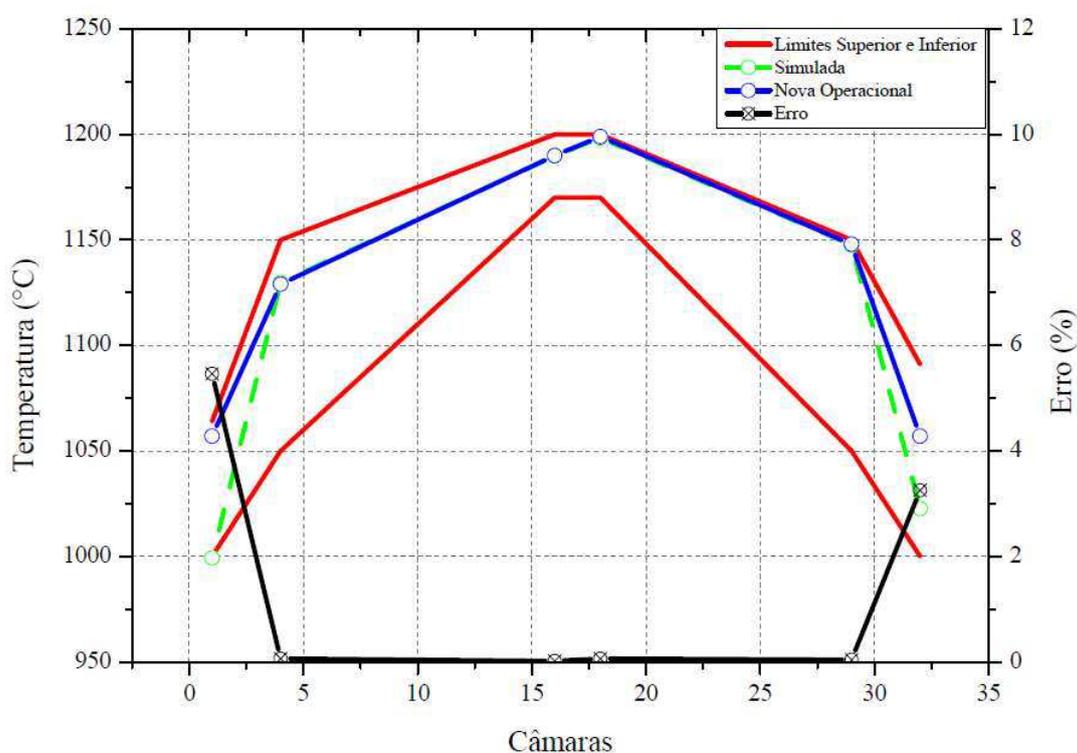
A vazão de ar estimada foi de 1.765,5 NmE/h por forno, totalizando 86.510 NmE/h na bateria, o teor de oxigênio na saída da caixa de fumaça foi de 3,65 % (desvio de 1,35%) e a temperatura na saída da chaminé foi 190C (desvio de 5.5%). Cabe aqui ressaltar que a medio adequada de temperatura para o modelo seria na caixa de fumaça como o excesso de O₂. A produo de coque obtida na simulao foi de 1.353,49 toneladas/dia apresentou um desvio de 1,35%. Esse desvio pode ser causado por muitos fatores, por exemplo: diferença no valor da análise proxanal real e simulada ou pela diferença no valor da umidade considerada.

Como mostrado na Figura 5.1, o perfil de operao está acima dos limites de operao, o que reduz a vida stil da bateria. Foi adotado a estratégia de aumentar a razão GAF/GCO com o intuito de trazer o perfil para dentro dos limites. A nova razão

operacional foi de 5.83 e a vaz²o total da bateria foi para 52.200 NmE/h. Com essas novas condi²es o perfil de temperatura obtido na opera²o ficou dentro do limite como mostrado na Figura 5.3 (curva em azul).

Essas novas informa²es foram usadas para alimentar o modelo que foi ajustado e validado nas condi²es antigas de opera²o. Com essas novas condi²es podemos avaliar a representatividade do modelo em uma nova condi²o operacional diferente da condi²o no qual o modelo foi ajustado, refor²ando assim a valida²o do modelo desenvolvido.

Figura 5.3 - Perfil para a nova condi²o operacional.



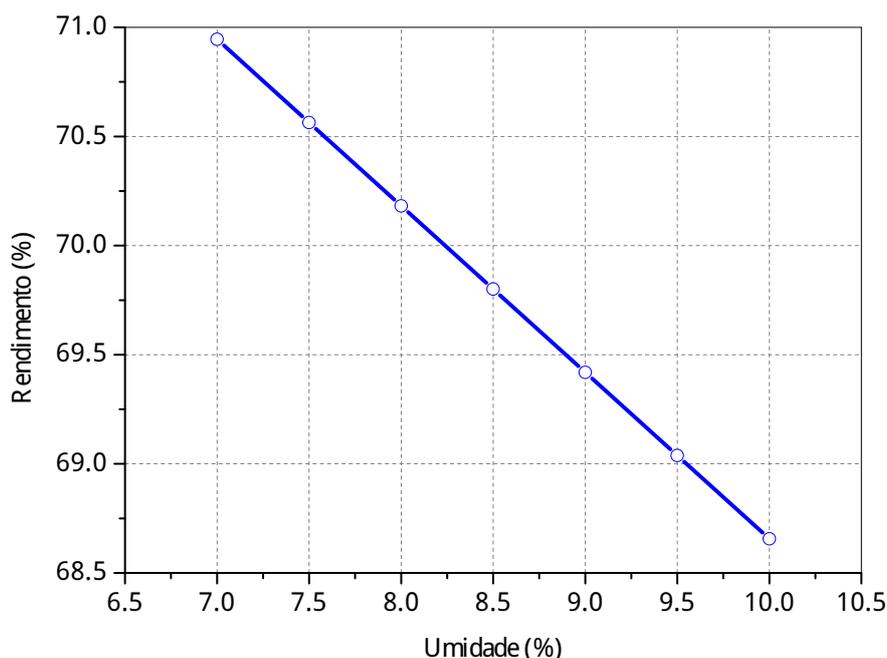
Como podemos observar na Figura 5.3 o modelo apresentou uma boa aderência a nova condi²o operacional, o erro máximo obtido foi de 5,46% e o erro médio ficou em 1,48%. Na Figura 5.3 fica claro que a região com maior erro são as extremidades do forno, região onde sofre maior influência de perdas para o meio ambiente e sendo uma possível fonte de erro para o modelo.

O modelo ajustado mostrou boa representatividade tanto na condi²o de ajuste como em uma nova condi²o de opera²o real. Portanto, o modelo pode ser usado para avaliar outras condi²es de opera²o do forno de coqueificação.

5.2. Efeito da umidade no rendimento e perfil de temperatura

Uma das etapas do processo coqueificatório é a perda de umidade da mistura de carvão, o que é de grande importância a análise dos efeitos que essa umidade tem na coqueificação da mistura de carvão. Com as análises feitas foi possível observar a grande influência que a umidade tem sobre a produção de coque total. Observou-se que, medida que a umidade aumenta, a produção total de coque diminui. Isso se deve ao fato de que a umidade do carvão representa uma fração da massa alimentada ao processo, logo, quanto maior a porcentagem de umidade presente, menor será a quantidade de carvão seco alimentado, o que gera uma menor produção e, conseqüentemente, um menor rendimento do coque, como mostrado na Figura 5.4.

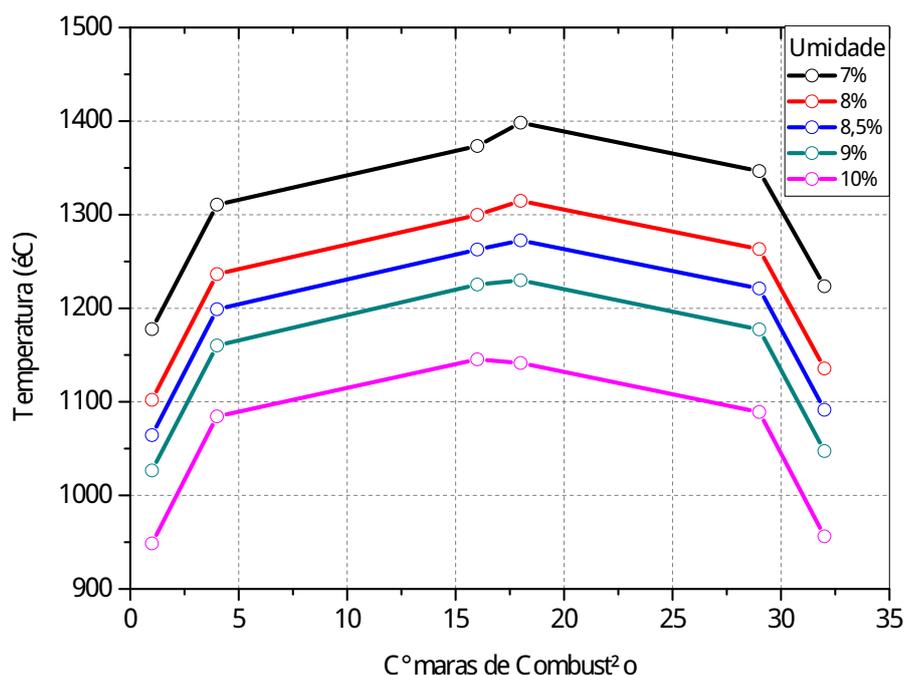
Figura 5.4 - Efeito da umidade no rendimento do coque.



Além disso, sabe-se que para coqueificar uma determinada massa de carvão há um grande gasto energético por parte das câmaras de combustão, gasto este que pode ser influenciado por fatores como a quantidade de matéria volátil e a umidade da mistura de carvão, tendo em vista que tanto a matéria volátil quanto a umidade vão absorver parte do calor transferido das câmaras de combustão, influenciando diretamente no perfil de temperatura das câmaras de combustão e, conseqüentemente no gasto com combustível para estas câmaras.

Mantidas fixas as alimentações de gás misto e ar, ao se alimentar um carvão com umidade menor é de se esperar que menos energia seja gasta na coqueificação desse carvão. Portanto, como o fornecimento de energia nas câmaras de combustão se manteve constante, devido ao fato que as vazões de ar e gás misto foram mantidas constantes, mas o consumo de energia nos fornos diminuiu; o excedente de energia será convertido no aumento de temperatura das câmaras de combustão, como observado na Figura 5.5.

Figura 5.5 - Efeito da umidade no perfil de temperatura.



Portanto, é visto que a umidade possui uma forte influência no perfil de temperatura das câmaras de combustão, gerando uma notável queda nas temperaturas quando se tem uma umidade alta. O aumento da umidade pode ser causado por vários fatores desde condições climáticas até o armazenamento do carvão. Como pode-se observar, é importante manter um controle sobre essa variável tendo em vista o grande gasto com combustíveis para as câmaras.

5.3. Análise da razão GAF/GCO no perfil de temperatura

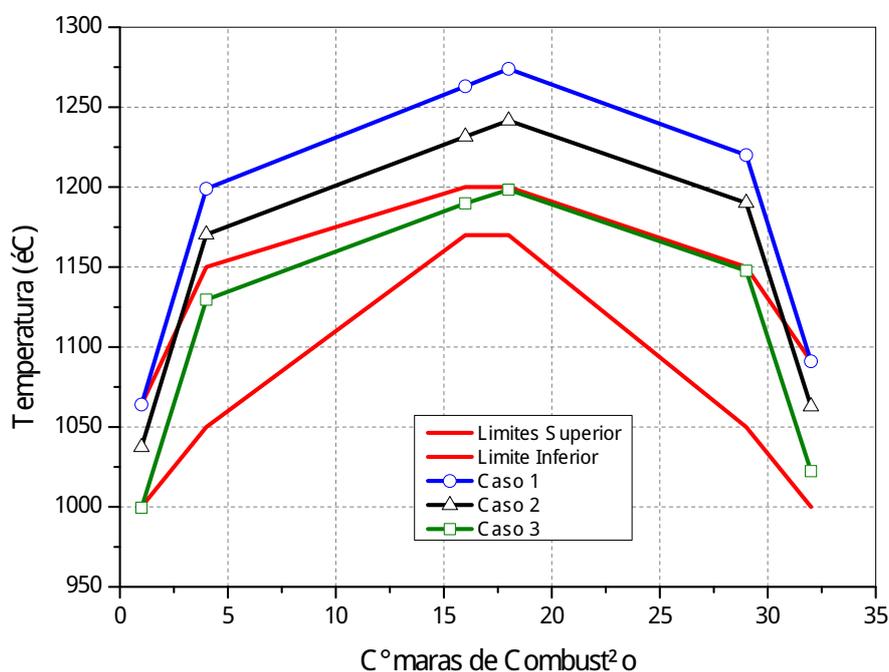
Nesse estudo foram analisados três valores distintos para a razão GAF/GCO. Essa razão afeta diretamente o valor do PCI do gás misto, conseqüentemente, afeta o fornecimento de energia para o forno de coque. A Tabela 5.1 apresenta os valores das vazões de GAF, GCO e ar usados nos estudos do efeito da razão GAF/GCO no perfil de temperatura.

Tabela 5.1 - Vazões de GCO e GAF usadas no estudo da razão GAF/GCO.

	GCO (Nm ³ /h)	GAF (Nm ³ /h)	GAF/GCO	Ar (Nm ³ /h)
CASO 1	169,24	871,58	5,15	1765,51
CASO 2	160,24	911,62	5,69	1775,03
CASO 3	149,24	960	6,43	1790,00

Pode-se observar a partir da Figura 5.6 que a medida em que vamos diminuindo a vazão de GCO e aumentando a de GAF, o perfil de temperatura das câmaras de combustão vai se ajustando para entre os limites especificados e tenha seu calor melhor distribuído, o que se deve pelo fato de o GCO ter um PCI três vezes maior do que o GAF, fazendo com que a vazão de alimentação de gás misto seja maior que a vazão operacional original. Esse aumento na vazão de gás, além de baixar as temperaturas que estavam fora do limite operacional gerando um perfil que preserve as paredes refratárias, também faz com que haja uma melhor distribuição de gás entre as câmaras.

Figura 5.6 - Perfil de temperatura para diferentes valores de GAF/GCO.



5.4. Análise dos tipos de apagamento (CWQ e CDQ).

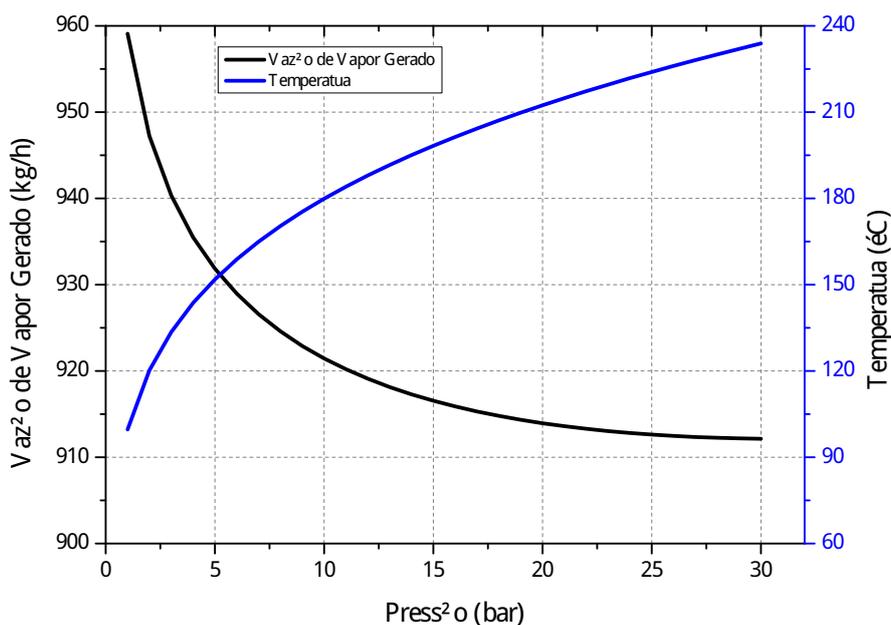
Existem dois processos de apagamento: o apagamento via úmida e apagamento via seca. No apagamento toda a energia disponível no coque incandescente é destinada a vaporizar a água que é lançada sobre o coque. No apagamento por via seca essa energia pode ser aproveitada.

Segundo os resultados da simulação a massa de coque produzido no forno simulado tem uma energia térmica de aproximadamente 657 kW, sendo necessário 624 kg de água a 50 °C para resfriar uma tonelada de coque. Para uma bateria com 49 fornos e que opera por volta de 8.000 h/ano a energia desperdiçada pela realização desse tipo de apagamento é de 257 GWh/ano.

A utilização de apagamento a seco permite a geração de vapor, por meio da energia fornecida pelo coque quente para o inerte (nesse caso nitrogênio) durante o apagamento a seco, o nitrogênio passa então por um boiler para gerar vapor.

A Figura 5.7 mostrar a quantidade de vapor gerado em diferentes pressões e a temperatura desse vapor (qualidade) para o apagamento a seco. Dessa forma, pode-se observar que quanto maior a qualidade do vapor gerado menor é a quantidade de vapor a ser gerado. Entretanto, quando a pressão é maior que 20 bar a quantidade de vapor gerado praticamente não se altera.

Figura 5.7 - Vapor gerado com a energia do apagamento.



A quantidade máxima de vapor gerada foi de 959 kg/h (1 bar) e a mínima foi de 912 kg/h (30 bar), para uma bateria de coque, com 49 fornos, com sistema de resfriamento por via seca produzindo vapor a 25 bar (224 °C) a produção de vapor seria de aproximadamente 47 toneladas/h ou 375,9 mil toneladas de vapor por ano.

6. CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida para a modelagem e simulação do processo de coqueificação de coque metalúrgico apresentou boa representatividade para a condição de ajuste, assim como para uma nova condição operacional, como mostrado na etapa de validação do modelo.

A estratégia de zoneamento do forno permitiu o levantamento do perfil de temperaturas das câmaras de combustão, baseado nas equações de balanço de massa e energia do sistema em estudo. Possibilitando o estudo do efeito de algumas variáveis como a umidade e razão GAF/GCO no perfil de temperatura da câmara de combustão.

Uma das principais dificuldades durante o desenvolvimento do modelo foi encontrar a forma mais representativa para a realização da distribuição de gás misto entre as câmaras de combustão. A inclusão dos pipes para o cálculo da perda de carga e equalização das pressões nas câmaras de combustão foi fundamental para solucionar essa questão.

A elaboração do modelo envolve uma série de etapas que vão desde a fase de zoneamento até a etapa de geração de cenários. Entre essas duas etapas existe algumas fases de ajuste de modelo que devem seguir conforme procedimento proposto para garantir o bom ajuste do modelo. As rotinas de otimização utilizadas na fase de ajuste têm como objetivo reduzir o esforço para encontrar os valores dos parâmetros de ajuste do modelo. A rotina de otimização usada na fase de geração de cenários tem o papel de equalizar a pressão distribuindo a vazão de gás misto entre as câmaras, baseado nas respectivas perdas de carga calculadas na fase de ajuste.

A utilização dos modelos de rendimento juntamente da realização do balanço atômico, baseado na análise elementar do carvão, permitiu estender o rendimento do GCO para o rendimento de seus constituintes como por exemplo: hidrogênio e metano, o mesmo vale para o BTX e Alcatrão. Essa abordagem permitiu que o modelo fosse capaz de contabilizar a formação das principais espécies químicas envolvidas em um nível não encontrado na literatura.

Por fim, o estudo do apagamento do carvão permitiu contabilizar a energia desperdiçada ao utilizar o apagamento por via úmida. Além da energia, o modelo foi capaz de prever a perda de água por evaporação nesse tipo de resfriamento de coque. O

apagamento a seco mostrou ser uma alternativa bastante interessante do ponto de vista de aproveitamento energético, porém tal tecnologia apresenta um alto custo de implantação sendo mais viável sua inserção em projetos de uma coqueria nova.

6.1. Sugestões de Trabalhos Futuros

- ¿ Estender o modelo para mais de um forno;
- ¿ Incluir o efeito da transferência de energia para fornos que compartilham uma mesma parede;
- ¿ Adicionar a equação de condução para contabilizar a energia transferida da câmara de combustão para o forno de coque.

7. REFERÊNCIAS

Abreu, L. S. `Utilizao de Redes Neurais Artificiais para a Modelagem do Perfil Térmico das Paredes dos Fornos de Coqueria_. 2011. Dissertao (Mestrado em Engenharia Industrial) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Cel. Fabriciano, Minas Gerais.

ASTM D-3172. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.

ASTM D-3173. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.

ASTM D-3174. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.

ASTM D-3175. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.

ASTM D-3176. Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke.

ASTM D-5142. Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures.

Attar, A. and Hedrickson, G.G. 1982. In Coal structure, R.A. Meyers (Ed.), Academic Press, New York.

Badiuzzaman, M., Design Optimization Coke Pusher Ram. Orientador, Siddall, J. N., dissertao (mestrado) - McMaster University, 1969.

Braga, E. M. H., Efeitos do Catalisador THEMACTTM na Síntese do Coque Metalúrgico. Orientador: Paulo Santos Assis; coorientador: Guilherme Liziero Ruggio da Silva. Dissertao (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, REDEMAT, Programa de Pós-Graduao em Engenharia de Materiais, Ouro Branco, MG, 2017.

Casagrande, C. M., Avaliao dos Parâmetros de CRI e CSR do Coque Produzido em Forno Industrial, Forno de Soleira Aquecida e Box Test. Orientador: Cláudio Batista Vieira; coorientador: Odilon Silva e Edson Luiz M. Harano. Dissertao (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, REDEMAT, Programa de Pós-Graduao em Engenharia de Materiais, Ouro Branco, MG, 2010.

Davidson, R.B. 1982. Molecular structure of coal. In Coal Science, M.L. Gorbaty, J.W. Larsen, and I. Wender (Eds.), Vol. 1, Academic Press, New York, 84-155.

De Paula, G. M., Economia de Baixo Carbono: Avaliação de Impactos de Restrições e Perspectivas Tecnológicas. Ribeirão Preto, 2012.

Dóez, M. A.; ALVAREZ, R.; Barriocanal, C. Coal for Metallurgical Coke Production: Predictions of Coke Quality and Future Requirements for Cokemaking. International Journal of Coal Geology, v. 50, p. 389 - 412, 2002.

Errera, M. R., Milanez, L. F., Thermodynamic Analysis of a Coke Dry Quenching Unit. Energy Conversion & Management, 2000, 41, 109 - 127.

Hardarshan, S. V. (2014). Coke Production for Blast Furnace Ironmaking. Retirado em 22/02/2019 de https://www.steel.org/~media/Files/%20AISI/Making%20Steel/coke_prod_blast_furnace_ironmaking.pdf?la=en

Heinkaiser, Environmental Control and Emission Reduction for Coking Plants.

Huhn F., Krebber, F., Technological Developments for Improvement of the Environmental Performance of Conventional Coke Plants. 6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, 2012, Rio de Janeiro, pag 1195 - 1207, Vol. 2, ISSN 2176-3135.

IAB. Relatório de Sustentabilidade 2018. Instituto Aço Brasil - IAB. Rio de Janeiro, 2018.

ISO 1171. Determination of Ash.

Levine, D.G., Schlosberg, R.H., and Silberman, B.G. 1982. Understanding the chemistry and physics of coal structure (A review). Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 79: 3365-3370.

Loison, R., Foch, P., Boyer, A. Coke Quality and Production. London: Butterworths, 1989.

Mazumder, B. Coal science and engineering. Cambridge, 2012.

Meyers, R. 2012. Coal Structure, Academic Press, New York.

MME. Balanço Energético Nacional. Ministério de Minas e Energia - MME. Brasília, 2008.

Oliveira, J. L. R., Dornelas, F. C., Faria, J. A., Santos, E. T. B., Harano, E. L. M., Desenvolvimentos na Produção de Gusa - Visão Arcelormittal Aos Planos América Do Sul. ABM Week, Rio de Janeiro, 2015.

Osório, E., Vilela, A. C. F., Sampaio, C. H., Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: 2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008.

Polenske, K. R., McMichael, F. C., A Chinese cokemaking process-flow model for energy and environmental analyses. Energy Policy, 2002, 30, 865 - 883.

Polenske, K. R., The Technology-Energy-Environment-Health (TEEH) Chain in China. Dordrecht: Springer, 2006.

Qin, S., Chang, S., Modeling, thermodynamic and techno-economic analysis of coke. Energy, 2017, 141, 435 - 450.

production process with waste heat recovery

Saikia, B.K., Saikia, A., Baruah B.P., Nature and Chemistry of coal and its products. CRC Press, New York, 2016, 3 - 31.

Santos, F. G. Estudo da atividade catalítica da pirita no processo de liquefação direta do carvão / Felipe Gomes Santos; orientador, Humberto Gracher Riella; coorientador, Ricardo Vieira. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, SC, 2013.

Silva, A. M., Estudo da Utilização da Biomassa em Substituição Parcial ao Carvão Mineral no Processo de Fabricação do Ferro-Gusa em Alto-Forno. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá 2008.

Speight, James G. Handbook of coal analysis. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2005.

Stach, E., Mackowsky, M-Th., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., and Teichmuller, R. 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Germany.

SunCoke Energy, SXCP Partners (2017). Retirado em 06/01/2019 de <http://www.suncoke.com/English/our-business/coke-business/advanced-cokemaking-technology/default.aspx>.

Sundholm, J. L., *Manufacture of Metallurgical Coke and Recovery of Coal Chemicals*. Pittsburgh, The AISE Steel Foundation, 1999.

Thiessen, G. *The Literature of the Coal Carbonization Industry*. In *Literature of Chemical Technology*; Smith, J.; *Advances in Chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, 1968.

Towsey, P.S., Cameron, I., Gordon Y., *Comparison of Byproduct and Heat-Recovery Cokemaking Technologies*. *Iron Steel Technol.* 8 -3, 2011, 42.

Ulh a, M. B. - *Carvão aplicado   fabrica o de coque de alto-forno   Curso interno Usiminas*, 2011.125p.

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

World Coal Association. Retirado em 14/09/2018 de <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/how-steel-produced>.

World Energy Council. *World Energy Resources: 2013 Survey: Summary*, London, 11, 2013.

World Steel Association, Bruxelas, B lgica, (24/01/2018). Retirado em 12/09/2018 de <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2018/World-crude-steel-output-increases-by-5.3--in-2017.html>.

Y ldyz, I. *Fossil Fuels*. *Comprehensive Energy Systems*, p. 521-567, 2018.