

2 Carvão e coque na siderurgia

Segundo Yazaki (1991), em usinas siderúrgicas integradas a coque, o carvão mineral tem papel fundamental, pois é matéria-prima básica para a produção de coque, a partir de misturas de carvões com características bem distintas. Tais misturas podem ser feitas com diferentes proporções de carvões, o que se objetiva é, ao mínimo custo, produzir um coque de qualidade.

Este capítulo descreve resumidamente as etapas do processo de produção de coque, focando os aspectos que estão intimamente ligados à qualidade do coque produzido. São destacadas as principais propriedades dos carvões coqueificáveis e a influência de cada uma delas sobre a qualidade do coque. Tais propriedades estão divididas em dois grupos distintos, as extensivas, que se referem às propriedades químicas dos carvões, e as intensivas, que se referem às propriedades físicas dos mesmos. Apresentam-se também as principais cláusulas que regem os contratos de fornecimento de carvões, onde são destacadas as penalidades normalmente aplicadas por desvios de especificação dos carvões.

2.1. Etapas do processo de produção de coque

A produção de coque em usinas siderúrgicas integradas compreende diferentes etapas, que exigem cuidados especiais quanto à manutenção da qualidade do carvão adquirido, de tal maneira que a qualidade do coque produzido, a partir de tais carvões, não seja comprometida. Pode-se resumir o processo de produção de coque em quatro etapas distintas (Yazaki, 1991):

- Recebimento e estocagem dos carvões;
- Recuperação e mistura dos carvões;
- Coqueificação (transformação da mistura de carvões em coque);
- Estocagem e utilização do coque em altos-fornos.

O transporte de carvões para suprir a demanda das usinas siderúrgicas é função da quantidade, peso e valor do referido carvão. Como a demanda por carvão se dá em grande volume, o seu transporte deve ser feito por meios que

possibilitem uma maior capacidade de carga. Portanto, ocorre, principalmente, através dos modais marítimo e ferroviário, devido à grande distância entre fornecedor e usuário final e à capacidade de se transportar maiores volumes, podendo ocorrer, em casos especiais, como no caso de pequenas distâncias, através do rodoviário (Ulhôa, 2003).

Após o recebimento e descarga, os carvões são conduzidos por meio de correias transportadoras até os pátios de estocagem. Os carvões recebidos são empilhados separadamente nos pátios com o auxílio de equipamentos denominados empilhadores ou empilhadores/recuperadores. Depois de empilhados, os carvões ficam disponíveis para a recuperação, que é o desempilhamento para beneficiamento e preparação para a formação de misturas (Yazaki, 1991).

Os carvões são recuperados das pilhas pelos mesmos equipamentos que os empilharam, os empilhadores/recuperadores. Durante o processo de recuperação, os carvões são peneirados, britados e armazenados em silos de dosagem. Nesse momento estão prontos para formarem as misturas que entrarão em processo de coqueificação.

A fim de garantir as propriedades físico-químicas necessárias ao coque siderúrgico, os carvões minerais beneficiados e estocados nos silos são dosados em proporções adequadas, formando assim a mistura de carvões que sofrerá o processo de coqueificação. Segundo Yazaki (1991, p. 8), “o número de carvões que compõe uma mistura é função de restrições operacionais, comerciais e estratégicas”.

Já Ulhôa (2003, p. 48) afirma que “o número e proporção em peso dos carvões componentes da mistura são limitados em função da capacidade dos silos, do número de balanças dosadoras e da eficiência dessas balanças”. Após a dosagem de cada carvão e formação da mistura, a mesma é homogeneizada no misturador de carvões. Terminada a homogeneização, a mistura segue para as baterias ou células dos fornos de coque, onde ocorre o processo de coqueificação. A Figura 1 esquematiza o fluxo do carvão mineral em uma usina siderúrgica a coque.

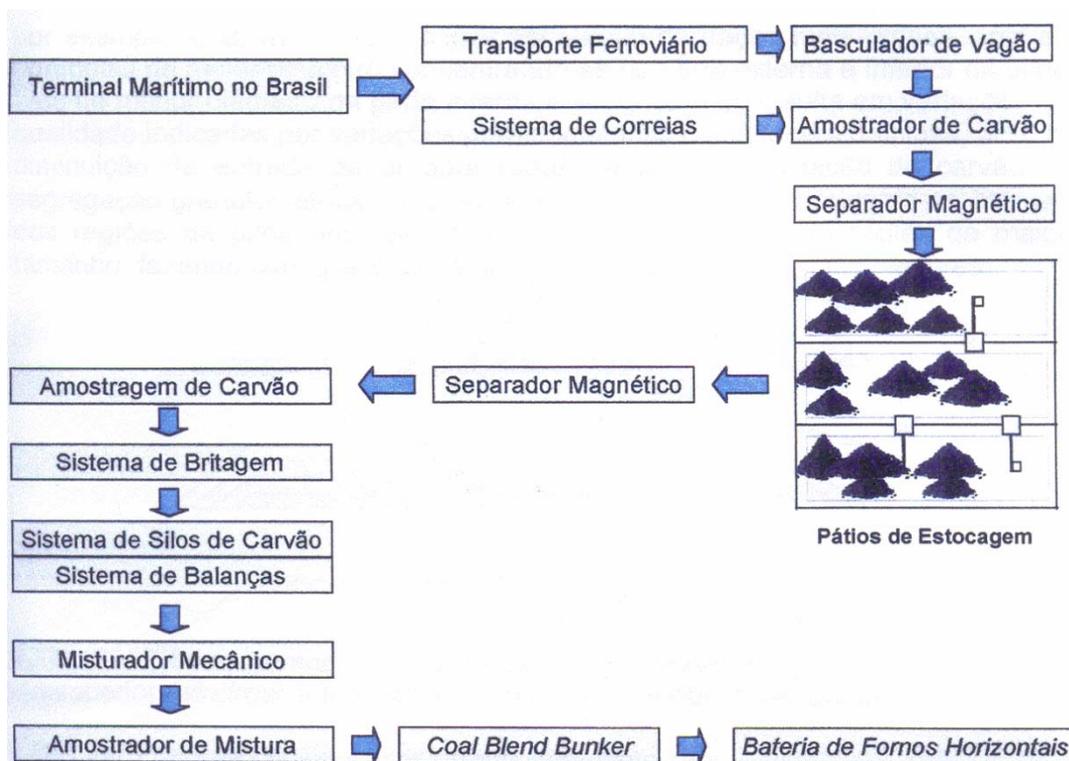


Figura 1: Fluxo do carvão mineral em usina siderúrgica a coque.

Fonte: Ulhôa, 2003, p. 35.

De forma resumida, o processo de coqueificação é a “destilação” por pirólise ou decomposição térmica do carvão mineral ao abrigo do ar, que após o desprendimento da matéria volátil obtêm-se um resíduo sólido, poroso e carbonoso denominado coque. Durante o processo de transformação do carvão mineral em coque, a temperatura da mistura enfiada varia, no centro da carga, de 200 a 800°C. À medida que é aquecida, a carga sólida passa por duas fases distintas, uma plástica (até 450°C) e uma de resolidificação (de 450 a 800°C), quando se finda a transformação. O comportamento do carvão na fase plástica é determinante para a qualidade do coque, devido à ascensão dos gases incorporados à mistura de carvões (Araújo, 1967).

Após a coqueificação, o coque bruto é desenfiado e sua combustão é extinta a úmido ou a seco, dependendo do processo siderúrgico, seguindo então para o beneficiamento, onde é peneirado e britado, atingindo assim a granulometria adequada para a sua utilização no processo siderúrgico, mais especificamente, no alto-forno, onde exerce um papel térmico, suprindo a maior parte da energia térmica requerido pelo processo (cerca de 20% do calor são introduzidos pelo sopro quente); um papel químico, fornecendo o carbono necessário à produção do gás redutor (monóxido de carbono) do minério de

ferro, à regeneração parcial do dióxido de carbono, à redução direta do óxido de ferro presente na escória líquida e dos elementos de liga como silício e manganês, e à carburização do gusa como elemento de liga; e um papel físico, fornecendo um meio permeável para a ascensão dos gases e descida do metal e escória para o cadinho do forno (Carneiro, 2003).

A Figura 2 abaixo é uma representação esquemática da estrutura interna do alto-forno, indicando suas principais zonas e a presença do coque em cada uma delas.

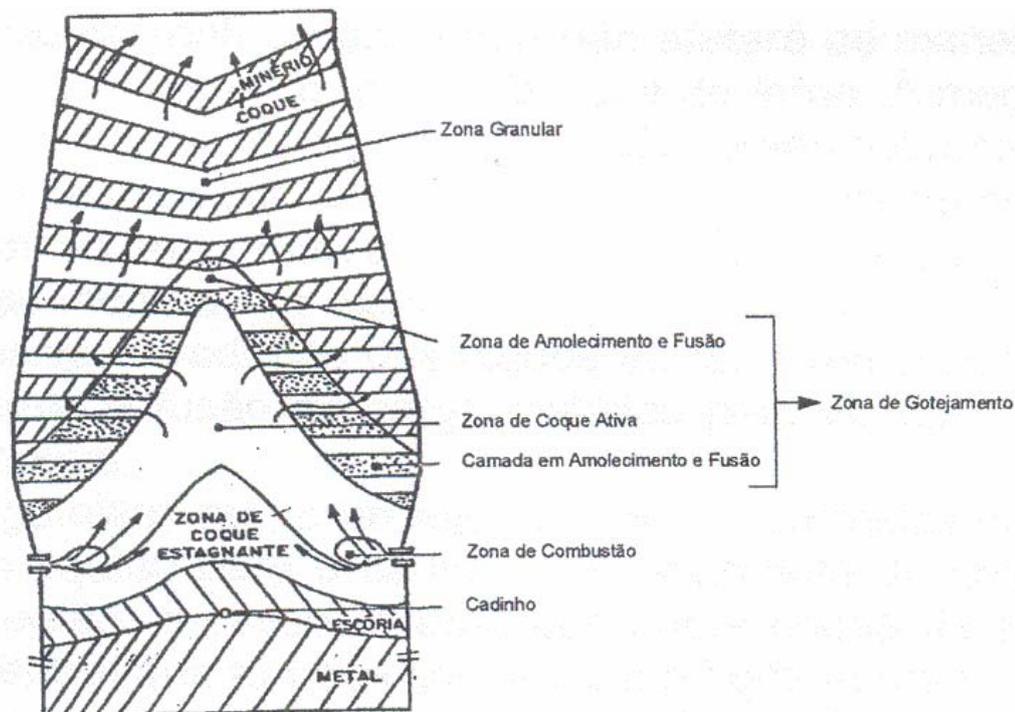


Figura 2: Estrutura interna do alto-forno e suas principais zonas.

Fonte: Carneiro, 2003, p. 6.

2.2. Principais propriedades dos carvões coqueificáveis

“A qualidade do coque pode ser definida como sendo a sua capacidade de preencher os requisitos básicos dele exigidos no alto-forno” (Carneiro, 2003, p. 2).

Conforme mencionado no item anterior, para a operação do alto-forno, precisa-se de combustível sólido que seja rico em carbono, e que, por meio de sua queima, forneça a energia térmica necessária às reações químicas de redução do minério de ferro. Além disso, tal combustível deve ter resistência mecânica e granulometria adequadas a fim de suportar a carga e permitir a

ascensão dos gases gerados no processo (ARAÚJO, 1967). Assim, é de suma importância que o coque produzido atenda aos requisitos de qualidade estabelecidos, o que será conseguido através de um rigoroso controle do processo de coqueificação e, antes disso, pela formação de uma mistura adequada de carvões minerais.

Segundo Carneiro (1980, p. 459) “a designação de um carvão como coqueificável ou não coqueificável depende de sua ação quando aquecido em ausência de ar”. Um carvão coqueificável deve, após a fase plástica, resolidificar. No entanto, nem todo carvão coqueificável produz um coque de boa qualidade ou comerciável. A dificuldade de encontrar um único carvão com todas as características desejadas faz com que, na prática, sejam formadas misturas proporcionalmente adequadas de dois ou mais carvões, produzindo assim um coque de qualidade.

Existem, portanto, dois grupos de propriedades dos carvões que devem ser observadas e, quando possível, muito bem controladas para que um coque de boa qualidade seja produzido. Estes grupos são:

- Propriedades físicas: refletância, fluidez e dilatação;
- Propriedades químicas: umidade, cinzas, matéria volátil, enxofre e fósforo.

A avaliação de um carvão aglutinante/coqueificante é feita sobre os resultados das propriedades físicas e químicas, que são verdadeiramente características do carvão em si e de índices obtidos em testes que simulam em laboratório aspectos da prática. Na caracterização de um carvão como coqueificante ou não devem ser consideradas todas as suas influências nas diversas etapas do processo de fabricação de coque e também a habilidade do coque produzido em atender todas as solicitações no alto-forno. Portanto, os parâmetros usados na avaliação de um carvão devem apresentar (Ulhoa, 2003):

- Regras de atividades estabelecidas para cálculo das características das misturas de carvões;
- Relações numéricas que permitam previsão das características e desempenho do coque no alto-forno, e;
- Valores precisos e exatos.

A Figura 3 apresenta os parâmetros metalúrgicos comumente utilizados na avaliação dos carvões aglutinantes/coqueificantes até sua transformação em coque e utilização no alto-forno.

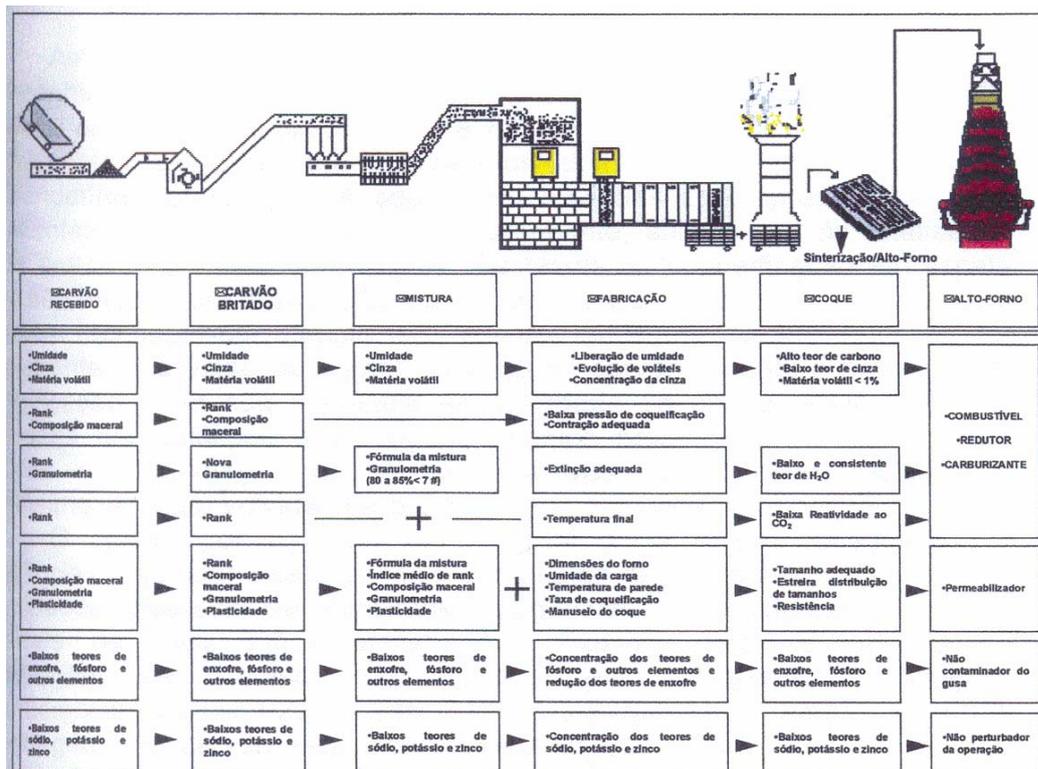


Figura 3: Levantamento de parâmetros metalúrgicos para carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno.

Fonte: Ulhôa, 2003, p. 119.

2.2.1. Propriedades físicas

Antes de comentar cada uma das propriedades físicas citadas acima, é conveniente apresentar dois conceitos importantes: macerais de carvão e *rank*.

“Os macerais são os constituintes microscópicos elementares do carvão, distintos com base em diferenças de propriedades como refletância, cor, morfologia, tamanho, anisotropia e dureza” (Ulhôa, 2003, p. 54). No processo de coqueificação os macerais de um carvão são classificados segundo o grau de refletância: o grupo da vitrinita com média refletância, o grupo da exinita e o grupo da inertinita com refletâncias, respectivamente, inferior e superior à da vitrinita correspondente.

De acordo com Ulhôa (2003, p. 60) “o *rank* ou grau de carbonificação designa o estágio atingido por um carvão ao curso do seu enriquecimento em carbono, durante sua história geológica”. O *rank* é medido de forma indireta através de uma determinada propriedade física ou química que varie contínua e significativamente ao curso da carbonificação. O método mais apropriado de se determinar o *rank* de um carvão é utilizando o maceral vitrinita, devido sua

abundância, variação contínua de suas propriedades ao curso da carbonificação e facilidade de ser isolada. Assim, é possível definir o *rank* de um carvão através da medida da refletância de sua vitrinita.

Portanto, a refletância está diretamente relacionada com o grau de carbonificação do carvão, pois quanto maior o seu valor, maior é a quantidade de vitrinita no carvão e, conseqüentemente, maior é o *rank* do mesmo. É importante observar que quanto maior *rank* do carvão, maior será a viscosidade da massa, dificultando assim a saída dos voláteis durante o processo de coqueificação. Já na relação inversa, menor será a viscosidade da massa coqueificante, o que facilitaria a saída dos voláteis. Isso justifica a limitação imposta à mistura de carvões quanto à refletância (Ulhôa, 2003).

A fluidez está diretamente relacionada com a capacidade do carvão de se tornar plástico, em um determinado instante da coqueificação, e depois, de se resolidificar, ou seja, é o principal parâmetro para classificar um carvão como coqueificável ou não. A resistência do coque às solicitações mecânicas da carga do alto-forno depende, principalmente, da refletância média (parâmetro de *rank*) e da fluidez máxima (parâmetro de aglutinação).

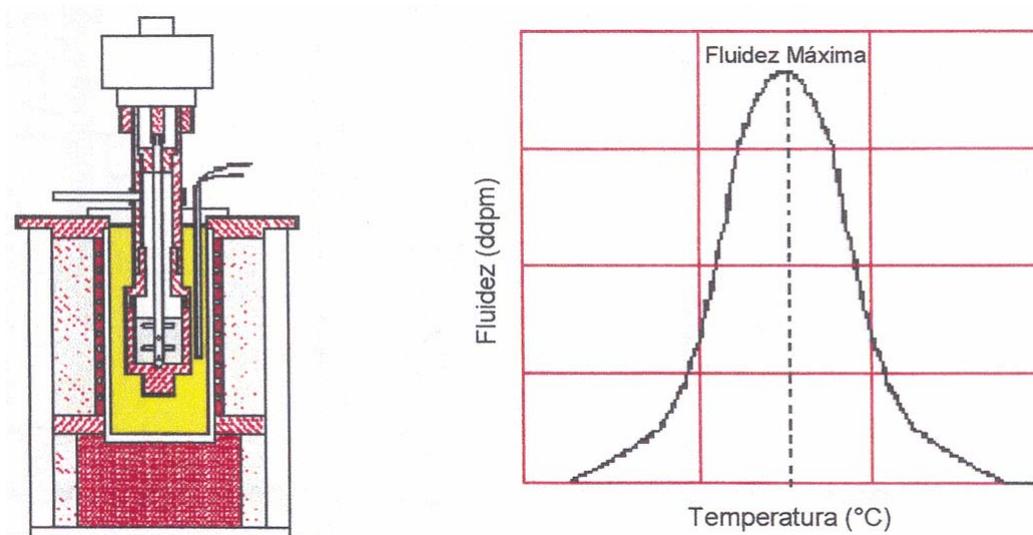


Figura 4: Plastômetro de Gieseler e curva de variação da fluidez com a elevação da temperatura da amostra de carvão.

Fonte: Ulhôa, 2003, p. 132.

O teste de fluidez ou Plastometria Gieseler, Figura 4, mede o número de voltas que uma haste (dial) com 100 divisões, submetida a um torque constante de 300 rpm, realiza por minuto (ddpm) no seio de uma amostra de carvão aquecida a uma taxa de 3°C/min entre 300 e 500°C. Observando o gráfico da Figura 4, o dial passa por um máximo de rotação durante a fase plástica da

amostra de carvão, entre 430 e 480°C, até parar de girar, momento que a amostra deixa a fase plástica e começa a solidificar novamente com temperatura ligeiramente inferior a 500°C. Carvões que apresentam fluidez entre 3,0 e 3,5 ddpm possuem boa característica aglutinante/coqueificante.

A dilatação e a contração da massa coqueificante são influenciadas pelo teor de matéria volátil e pela refletância da mistura, e, em conjunto com a fluidez, caracterizam o poder aglutinante/coqueificante da mistura de carvões no estágio plástico.

As propriedades físicas dos carvões são mais difíceis de serem controladas e ajustadas, pois estão intimamente ligadas à estrutura natural de formação do carvão. Por esse motivo, são elas as de maior importância no que se refere à qualidade do coque e ao custo de produção do gusa no alto-forno.

2.2.2. Propriedades químicas

Segundo Ulhôa (2003), o teor de umidade depende exclusivamente do tipo de carvão e do processo de beneficiamento do mesmo na mina. A umidade presente no carvão se concentra basicamente de duas maneiras: livre na superfície das partículas e no interior de fissuras e capilares maiores, apresentando pressão de vapor normal e concentração inversamente proporcional ao tamanho do carvão; ou inerente à estrutura dos poros do carvão, apresentando pressão de vapor inferior à normal e concentração diretamente proporcional à porosidade do carvão.

Por razões contratuais e de controle do processo, a umidade é a primeira propriedade determinada nos carvões. As contratuais referem-se à valorização da umidade junto ao preço do carvão, em caso de não atendimento do teor fixado no contrato de fornecimento. Quanto ao controle do processo, deve-se ao fato de que todas as análises são efetuadas sobre o carvão seco. Convém ressaltar que a elevação da umidade do carvão proporciona uma redução da produtividade e da eficiência energética da bateria de coque.

As cinzas de carvão provêm da calcinação de inclusões inorgânicas na parte orgânica do carvão. Sua composição básica é constituída dos óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, titânio, fósforo, sódio, potássio, zinco, enxofre e cloro. As limitações relacionadas ao percentual de cinzas na mistura de carvões e, por conseguinte, no coque produzido se devem aos efeitos adversos causados por alguns elementos químicos presentes na composição

das cinzas, como por exemplo, o fósforo e o enxofre que interferem na qualidade do ferro gusa, o cloro que pode provocar perturbações operacionais na coqueria e o sódio e potássio que interferem na operação dos altos-fornos.

Os óxidos mais abundantes nas cinzas são o de silício, alumínio e ferro, compondo aproximadamente 90% do total de cinza. Os óxidos de silício e alumínio apresentam um grande efeito no volume de escória no alto-forno, podendo reduzir drasticamente a produtividade de tal equipamento.

A matéria volátil do carvão ou do coque é o material liberado, exceto a umidade, quando os mesmos são aquecidos, em ausência de ar, sob temperatura e pressão controladas. É composta de uma grande variedade de hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido de carbono, vapores de alcatrão, dióxido de carbono e água quimicamente liberada. Até ser substituído pela refletância do carvão, o teor de matéria volátil era o índice mais usado na determinação do *rank* do carvão, sendo de grande utilidade para balanços de massa, pois ele se relaciona diretamente com o rendimento do processo de coqueificação.

O teor de matéria volátil presente na mistura de carvões tem influência sobre o processo de coqueificação, no que se refere à pressão de operação das baterias de coque, representando uma propriedade de grande importância para o controle do processo. Por esse motivo, visando à segurança e normalidade operacional das baterias, os carvões podem ser classificados de acordo com o teor de matéria volátil como: baixo volátil, com pressão na faixa de 1,5 a 2,5 psi; médio volátil, com pressão na faixa de 2,5 a 15,0 psi; e alto volátil, com pressão superior a 15,0 psi (Ulhôa, 2003).

O enxofre está presente nos carvões sob três formas: orgânico, pirítico e sulfático. A soma dessas três formas determina o enxofre total do carvão. O enxofre do carvão é parcialmente retido no coque, cerca de 60%, o restante é liberado na matéria volátil sob a forma de H_2S e outros compostos de enxofre durante a coqueificação (Ulhôa, 2003). A taxa de dessulfuração do carvão durante a coqueificação depende de outros parâmetros e características do próprio carvão, como o *rank* e a quantidade e composição da matéria mineral. Lembrando que o enxofre residual do coque afeta diretamente a qualidade do gusa no alto-forno. Por esse motivo, o teor de enxofre da mistura de carvões deve ser limitado.

Comparado ao enxofre, o fósforo está presente em menor quantidade no carvão, mas ainda assim o seu teor é importante, visto que também traz prejuízos à qualidade do gusa. Tanto o teor de enxofre quanto o de fósforo dos carvões devem ser limitados e controlados, pois tais elementos são

considerados como impurezas no gusa e, conseqüentemente, no aço, exigindo ações e processos posteriores de purificação do gusa e do aço, tais como o aumento da carga de fundentes no alto-forno, o que reduz a produtividade do mesmo com o aumento da quantidade de escória, a dessulfuração do gusa, aumentando o seu custo de produção e a desgaseificação à vácuo do aço, também elevando o seu custo final de produção na aciaria.

2.3.

O contrato de fornecimento de carvões

É fato que toda a demanda das siderúrgicas brasileiras por carvão mineral para produção de coque é suprida pelo mercado internacional. Segundo Andrade (*apud* Campos, 1997, p. 4), devido às oscilações naturais de oferta e demanda do mercado de carvão, é de vital importância a elaboração de planos de suprimento, visando a segurança e viabilidade das operações de abastecimento de carvões.

Nesse sentido, duas estratégias são praticadas, a diversificação de fornecedores, evitando uma relação de dependência com um único fornecedor e país, e a introdução de novos carvões no cadastro da empresa, representando novas opções de composição de mistura. Deve-se ressaltar que os contratos anuais têm o propósito de suprir a maior parte da demanda anual, ficando uma pequena parte dessa demanda, estrategicamente, reservada ao mercado “*on spot*”, possibilitando ajustes nas misturas sem a formação de estoques desnecessários (Campos, 1997).

Segundo Andrade (*apud* Campos, 1997, p. 6), após o estabelecimento do plano de suprimentos para um determinado ano, as empresas siderúrgicas iniciam o processo de negociação com os fornecedores. Normalmente, as siderúrgicas se agrupam em duas ou mais para exercer um maior poder de barganha durante a negociação. No momento da negociação levam-se em consideração as informações dos contratos anteriores e os registros passados dos fornecedores, estabelecendo assim as diretrizes para o processo de negociação e a elaboração de novos contratos.

Concluídas as negociações, passa-se à elaboração dos contratos de fornecimento de carvão formalizando tudo o que foi acordado durante a negociação. Os contratos não estão atrelados a regras de periodicidade, mas a maioria deles é anual, porém existindo contratos de longo prazo (até 5 anos).

Conforme Campos (1997), em um contrato de fornecimento de carvões, geralmente, constam cláusulas referentes aos seguintes itens:

- Definições de todos os termos e abreviaturas;
- Prazo de validade ou vigência do contrato;
- Quantidades a serem fornecidas e flexibilidade para ajustes e renegociações, em caso de contratos de longo prazo;
- Preços unitários e totais de cada carvão;
- Especificações, que podem ser descritivas, indicativas e garantidas. As descritivas se referem à origem, formação e localização geográfica das minas de carvão, as indicativas normalmente se referem à propriedades físicas dos carvões, como fluidez, refletância e dilatação, cujos valores não são garantidos pelos fornecedores, e as garantidas se referem às principais propriedades químicas dos carvões, como umidade, cinzas, matéria volátil, enxofre e fósforo, cujos percentuais devem ser garantidos pelos fornecedores, caso contrário os mesmos incorrem em penalidades ou multas contratuais;
- Penalidades contratuais em caso de não atendimento de alguma das cláusulas, principalmente no que se refere às especificações garantidas;
- Amostragem, análise e pesagem dos carvões, onde os equipamentos, ferramentas, formas e métodos são definidos, objetivando verificar e validar os carvões fornecidos;
- Inspeção, que autoriza o comprador a observar os embarques, acompanhar a pesagem, a amostragem e as análises realizadas por um laboratório neutro;
- Documentação, que obriga o fornecedor a anexar as faturas comerciais, os conhecimentos de embarque e os certificados de análise, peso e origem dos carvões.

Além dessas, outras cláusulas podem ser consideradas, isso pode variar de comprador para comprador. Parâmetros como a garantia de requisitos de qualidade e preservação do meio ambiente, em atendimento às normas ISO (ISO 9004; 14000; etc.), podem ser importantes diferenciais no processo de negociação e de escolha do fornecedor.