



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias

Renata Lima Casemiro

**Metodologia para análise estatística da eficiência energética do coque
em fornos de recuperação**

Rio de Janeiro

2022

Renata Lima Casemiro

**Metodologia para análise estatística da eficiência energética do coque
em fornos de recuperação**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Neyda de la Caridad Om Tapanes

Coorientador: Prof. Dr. Mauro Carlos Lopes Souza

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UER J/ REDE SIRIUS / CZO

C337 Casemiro, Renata Lima

Metodologia para análise estatística da eficiência energética do coque em fornos de recuperação/Renata Lima Casemiro – 2022.
70 f.

Orientadora: Neyda de la Caridad Om Tapanes
Coorientador: Mauro Carlos Lopes Souza

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

1. Ciência e Tecnologia de Materiais – Teses. 2. Eficência energética – Teses. 3. Planejamento fatorial - Teses. 4. Estatística – Teses. 5. Coqueificação em fornos de recuperação de calor
I. Tapanes, Neyda de la Caridad Om. II. Souza, Mauro Carlos Lopes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Ciências Exatas e Engenharia. IV. Título.

CDU 620

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Renata Lima Casemiro

Metodologia para análise estatística da eficiência energética do coque em fornos de recuperação

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós- Graduação, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos

Aprovada em 30 de novembro de 2022

Banca

Examinadora:

Prof.^a Dra. Neyda de la Caridad Om Tapanes (Orientadora)

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias/

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FCEE/UERJ)

Prof. Dr. Mauro Carlos Lopes Souza (Coorientador)

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias/

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FCEE/UERJ)

Prof. Dr. Carlos Alberto Martins Ferreira

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias/

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FCEE/UERJ)

Prof. Dr. Marcelo de Siqueira Queiroz Bittencourt

Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN)

Rio de Janeiro

2022

DEDICATÓRIA

“Deus é o que me cinge de força e aperfeiçoa o meu caminho.”

Salmos 18:32.

AGRADECIMENTO

A Deus, em nome do Senhor Jesus, por tudo que tem preparado nesta jornada.

Aos meus filhos e família pelo apoio e incentivo. Aos irmãos em Cristo pelas orações que intercederam a Deus por ter chegado até aqui. A todos os professores da UERJ/UEZO pelocarinho, principalmente à professora Neyda e ao professor Mauro pela dedicação e contribuições desprendidas para minha formação acadêmica.

Aos companheiros do Controle Técnico e Operação, os melhores do mundo, e aos Coordenadores Ulisses (in memoriam) e Welton pelo compartilhamento de experiências, ideias, sugestões na construção de conhecimentos.

RESUMO

CASEMIRO, Renata Lima. *Metodologia para análise estatística da eficiência energética do coque em fornos de recuperação de calor*. 2022. 58 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

As pesquisas em Ciência dos Materiais esquadriham materiais para obtenção de produtos com valores agregados de acordo como o Mercado Global. Baseado nesta afirmação, no início do processo de fabricação de produtos, depara-se com a escolha do material em consonância com sua formação da estrutura cristalina, sua forma no plano cristalográfico em um determinado ambiente. A importância destas variáveis é para que, ao final da produção, apresente um produto de acordo com as especificações solicitadas pelo cliente. O coque metalúrgico está dentre estes materiais importantes para a siderurgia. Caracteriza-se por ser um produto oriundo da pirólise da mistura do carvão metalúrgico, em um ambiente de aproximadamente 1.000 °C. Durante o processo de carbonização, que é de muita complexidade, há inúmeras variáveis do sistema, dentre as quais podemos citar como básicas a temperatura, pressão, umidade e material volátil que necessitam de controle para aquisição da eficiência energética e do equipamento no sistema, o forno de recuperação. Diante o referido assunto, foi abordada a eficiência energética na fabricação do coque e a análise estatística do modelo nos moldes de um planejamento fatorial em blocos considerando algumas das variáveis mais relevantes da produção de coque metalúrgico. Os resultados estatísticos mostraram que o perfil de temperatura previsto está em boa concordância com o perfil de temperatura real ($R^2 = 0,99$), sendo os fatores em estudo tempo de coqueificação (t), a umidade (Um) e o teor de material volátil (MV) do carvão significativamente influentes sobre a variação da temperatura dentro do forno durante a coqueificação.

Palavras-chave: Coque. Eficiência energética. Planejamento fatorial. Estatística.

Coqueificação em fornos de recuperação de calor

ABSTRACT

CASEMIRO, Renata Lima. *Methodology for statistical analysis of coke energy efficiency in heat recovery ovens*. 2022. 58 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Research in Materials Science scrutinizes materials to obtain value-added products according to the Global Market. Based on this statement, at the beginning of the product manufacturing process, one is faced with the choice of material in line with its formation of the crystalline structure, its shape in the crystallographic plane in a given environment. The importance of these variables is so that, at the end of production, a product is presented in accordance with the specifications requested by the customer. Metallurgical coke is among these important materials for the steel industry. It is characterized by being a product from the pyrolysis of the metallurgical coal mixture, in an environment of approximately 1,000 °C. During the carbonization process, which is very complex, there are numerous system variables, among which we can mention as basic the temperature, pressure, humidity and volatile material that need control to acquire energy efficiency and equipment in the system, the recovery oven. In view of this matter, the energy efficiency in the manufacture of coke and the statistical analysis of the model in the molds of a factorial planning in blocks were approached, considering some of the most relevant variables in the production of metallurgical coke. The statistical results showed that the predicted temperature profile is in good agreement with the actual temperature profile ($R^2 = 0.99$), with the factors under study coking time (t), moisture (U_m) and material content volatile (MV) of coal significantly influencing the temperature variation inside the oven during coking.

Keywords: Coke. Energy efficiency. Statistical factorial design. coking in heat recovery ovens

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura do diamante.....	20
Figura 2 –	Estrutura do grafite.....	20
Figura 3 –	Ordem crescente de carvão de acordo com o rank.....	22
Figura 4 –	Estrutura cristalina de grafite; pilha de camadas (esquerda) e estrutura camada individual (direita).....	24
Figura 5 –	Textura isotrópica (esquerda) e anisotrópica (direita).....	25
Figura 6 –	Micrografia estereoscópica da superfície de coque.....	26
Figura 7 –	Sistema de transferência de calor.....	28
Figura 8 –	Esquema do processo de fornos de recuperação.....	29
Figura 9 –	Bateria de fornos de uma planta de Coqueria Convencional.....	30
Figura 10 -	Esquema das fases de carbonização de fornos de recuperação.....	31
Figura 11 –	Relação entre os índices CRI x CSR.....	33
Figura 12 -	Representação do trabalho de fronteira móvel do sistema.....	39

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Curva típica do topo (coroa) e de soleira ao longo da coqueificação.....	40
Gráfico 2 –	Curvas de coqueificação das 5 bateladas de forno A.....	48
Gráfico 3 –	Curvas de coqueificação das 5 bateladas de forno B.....	50
Gráfico 4 –	Curvas de coqueificação das 5 bateladas de forno C.....	50
Gráfico 5 –	Diagrama de Pareto para o modelo de regressão de variável de resposta Ttp.....	53
Gráfico 6 –	Diagrama de Pareto para o modelo de regressão de variável de resposta Ts.....	56
Gráfico 7 –	Plotagem de probabilidade P x P plot para modelo de regressão de Ttp e Ts.....	57
Gráfico 8 –	Gráfico dos resíduos padronizados x valores previstos pelo modelo de regressão de Ttp.....	58
Gráfico 9 –	Gráfico dos resíduos padronizados x valores previstos pelo modelo de regressão de Ts.....	58
Gráfico 10 –	Gráfico dos resíduos padronizados x ordem das observações para os modelos de regressão Ttp e Ts.....	59
Gráfico 11 –	Gráfico de contorno do modelo de regressão da variável Ttp. (t x UM x Ttp)....	61
Gráfico 12 –	Gráfico de contorno do modelo de regressão da variável Ttp (t x MV x Ttp)....	62
Gráfico 13 –	Gráfico de contorno e superfície de resposta do módulo de regressão Ttp (MV x UM x Ttp).....	62
Gráfico 14 –	Gráfico de contorno do modelo de regressão Ts (t x UM x Ts).....	63
Gráfico 15 –	Gráfico de contorno do modelo de regressão Ts (t x MV x Ts).....	63
Gráfico 16 –	Gráfico de contorno e superfície de resposta do modelo de regressão Ts (MV x UM x Ts).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros para análise segundo ASTM D – 3174 e ASTM D – 3175.....	23
Tabela 2 –	Parâmetros para análise ASTM D – 3176.....	23
Tabela 3 –	Parâmetros que influenciam no perfil térmico de um forno de coqueificação.....	35
Tabela 4 –	Compensação do carvão processado nos experimentos.....	45
Tabela 5 -	Estatística de regressão para variável de resposta Ttp.....	52
Tabela 6 –	Análise de Variância (ANOVA) para variável de resposta Ttp.....	52
Tabela 7 –	Efeitos e coeficientes do modelo de regressão para variável de resposta Ttp.....	52
Tabela 8 -	Estatística de regressão para variável de resposta Ts.....	55
Tabela 9 -	Análise de Variância (ANOVA) para variável de resposta Ts.....	55
Tabela 10 -	Efeitos e coeficientes do modelo de regressão para variável de resposta Ts....	55

LISTA DE ABREVIATURAS

ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
NSC	Nippon Steel Corporation
CSR	Índice de resistência do coque após reação
CRI	Índice de reatividade do coque
T _{tp}	Temperatura do topo
T _s	Temperatura da soleira
U _m	Umidade
M _v	Material volátil
t	temperatura

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Sigma
K	Kelvin
°C	Grau Celsius
CO ₂	Molécula do dióxido de carbono
CH ₄	Molécula do metano
C ₂ H ₆	Molécula do etano
CO	Molécula do monóxido de carbono
H ₂ O	Molécula da água
H ₂	Molécula do hidrogênio
H ₂ S	Molécula do sulfeto de hidrogênio
NH ₃	Molécula da amônia
Wf	Trabalho de fronteira móvel
P	Pressão absoluta
dV	Diferencial do sistema
Pa	Pressão atmosférica
Kg/m ³ s	Kilograma por metro cúbico por segundo
m ² /s	Metro ao quadrado por segundo
R ² ajust	Medida da precisão do modelo estatístico
ANOVA	Análise estatística
β	Coefficiente variável de resposta
α	Valor-P
%	Porcentagem

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	17
1 OBJETIVO.....	18
1.1 Objetivo geral.....	18
1.2 Objetivos específicos.....	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 Carvão.....	19
2.1.1 <u>Estrutura do Carvão</u>	19
2.1.2 <u>Classificação do Carvão</u>	21
2.1.3 <u>Análise química do carvão</u>	22
2.2 Coque.....	24
2.2.1 <u>Estrutura do Coque</u>	24
2.2.2 <u>Coque Metalúrgico</u>	25
2.3 Coqueificação.....	26
2.4 Produção Industrial de Coque.....	28
2.5 Processo de Coqueria Heat Recovery.....	31
2.5.1 <u>Qualidade do coque</u>	33
2.6 Fatores que influenciam na coqueificação em fornos Heat Recovery.....	35
2.6.1 <u>Importância da Matéria Volátil na coqueificação</u>	36
2.6.2 <u>Importância da Umidade na coqueificação</u>	37
2.6.3 <u>Importância da Temperatura na coqueificação</u>	38
2.7 Curva típica de coqueificação.....	40
2.8 Conceito de Modelagem Estatística.....	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Medição do perfil de temperatura.....	44
3.2 Modelagem Estatística.....	45
3.2.1 <u>Matriz de experimentos</u>	47
4 RESULTADOS E DISCURSÃO.....	49
4.1 Curvas de coqueificação.....	49
4.2 Análise de Regressão.....	51

4.2.1 <u>Estatística de Regressão e Anova para a variável de resposta temperatura do topo do forno</u> <u>(Ttp)</u>	51
4.2.2 <u>Estatística de Regressão e Anova para a variável de resposta temperatura da soleira do forno</u> <u>(Ts)</u>	54
4.2.3 <u>Análise de Resíduos</u>	56
4.2.4 <u>Análise de superfície de resposta das variáveis Ttp e Ts</u>	61
CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

INTRODUÇÃO

O coque é um carvão transformado em um material com características gráficas em fornos refratários em altas temperaturas na Coqueria, com propriedades únicas para redução do ferro gusa no alto forno, aponta Gandra, et al (2014).

Bressani (2017) cita que a Termodinâmica é a ciência que estuda a energia e sua forma de armazenamento e transferência entre sistemas. Esta transferência dar-se-á por calor e trabalho, em sistemas termodinâmicos ditos abertos ou fechados. Oliveira (2005) ressalta que o trabalho é realizado quando a quantidade de calor de um sistema é cedida para que ocorra o equilíbrio das temperaturas.

A produtividade e a qualidade do coque são afetadas por vários fatores dentre eles a temperatura inicial da câmara, taxa de aquecimento, umidade e matéria volátil do carvão em uma coqueria com recuperação de calor.

Tiwari et al (2015), menciona também que a temperatura do forno e a sucção (pressão negativa) comprometem a taxa de aquecimento do carvão devido controle de penetração do calor na massa do carvão;

E ainda Tiwari et al (2017), explicita que dada a importância dos efeitos térmicos e evolução de diferentes gases na combustão do carvão, utilizou a metodologia de regressão não linear para presumir o perfil da temperatura de diferentes profundidades do bolo de carvão.

1. OBJETIVO

1.1. Objetivo geral

A presente dissertação tem como objetivo geral analisar o potencial energético da produção do coque metalúrgico através da modelagem das principais variáveis da mistura de carvões coqueificáveis, cujos parâmetros influenciam na obtenção da temperatura ideal para o rendimento energético do forno.

1.2. Objetivos específicos

- Estabelecer uma metodologia baseada na regressão não linear que permita estudar o comportamento do perfil de temperaturas dentro de um forno de coqueificação com recuperação de calor;

- Obter modelos de regressão adequados que representem o perfil de temperatura dentro do forno com recuperação de calor utilizando o planejamento de experimentos fatoriais em blocos com auxílio dos módulos de análise de dados do Microsoft Excel'19;

- Estudar a influência das principais variáveis do carvão metalúrgico para a determinação da eficiência energética do forno;

- Realizar uma análise de sensibilidade utilizando a metodologia de superfície de resposta com auxílio do módulo Tabela de dados do Microsoft Excel'19

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Carvão

A transformação do carvão fóssil ocorre pelos cataclismos sísmicos. Deste modo as selvas foram primeiras a serem submersas sob a água e finalmente as camadas rochosas. Isso iniciou a mutação da madeira em carvão, processo conhecido como metamorfismo. De acordo com ALEXEEV (2016), a formação da estrutura do carvão está completa no ponto de transição da fase bioquímica para a geoquímica. Por causa da perda de grupos funcionais e compactação simultânea do anel aromático na rede de cristalização. Antracitos e grafites são considerados as estruturas ímpares entre os carvões e representam a finalização do metamorfismo. Antracitos possuem propriedades como condução elétrica aprimorada para carvões betuminosos. No grafite acontece o estágio do ciclo da turfa à linhita. O carvão é considerado um mineral combustível com alto teor de carbono, com características químicas e físicas variadas dependendo do período geológico que foi concebido.

2.1.1. Estrutura do Carvão

O carvão é considerado uma fonte de energia fóssil devido a sua concentração de carbono. Ele faz parte do grupo de combustíveis fósseis, como o petróleo e gás natural que também são recursos não renováveis. A eficiência energética do carvão é abundante, apesar deste grupo serem fontes de gases de efeito estufa.

Elemento predominante no carvão, o elemento carbono além de ser abundante no planeta, possui ligação em si mesmo com possibilidade ímpar de ligação.

Hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios minerais ou partículas metálicas estão presentes em quase todas as fontes naturais de materiais de carbono.

Os dois alótropos de carbono suficientemente ordenados são diamante e grafite. O diamante é combinado por uma rede tridimensional regular de ligações σ , oferecendo uma estrutura muito severa e estável, tornando-o o material mais duro conhecido, conforme Figura 1.

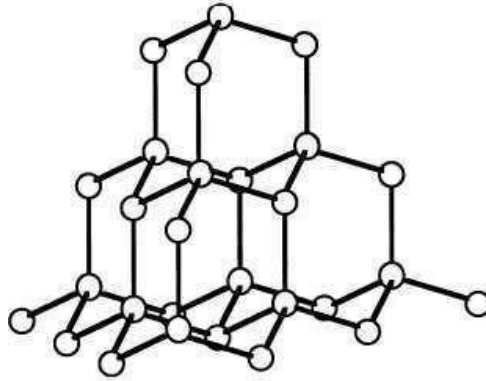


Figura 1 – Estrutura do Diamante

Fonte: Introduction to Carbon Science, 2013

No grafite, há ligações que amparam os átomos em redes bidimensionais hexagonais. As camadas são unificadas pelas forças de van der Waals e seu empilhamento na forma hexagonal, ilustrada na Figura 2. A forma romboédrica transforma-se para a forma hexagonal em aproximadamente 2400K.

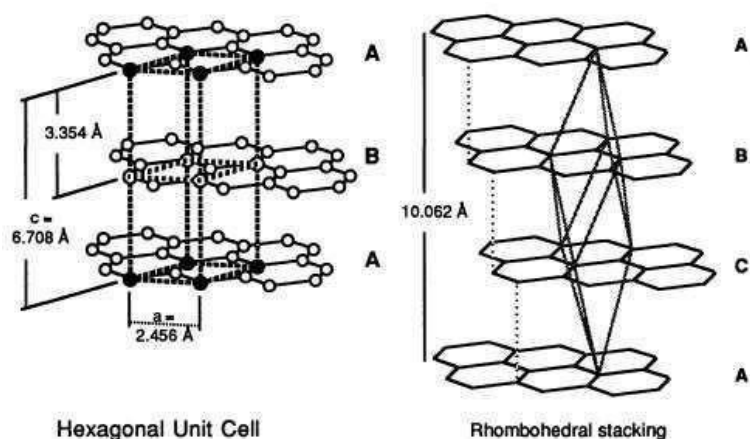


Figura 2 – Estrutura do Grafite

Fonte: Introduction to Carbon Science, 2013

A constituição da estrutura dos materiais de carbono é ordenada, onde há um grau elevado de anisotropia, e pouco ordenado onde a estrutura é isotrópica. Os processos de conversão de materiais menos ordenados em mais ordenados e vice-versa acontece por tratamento térmico, envelhecimento ou outro aporte energético. Entretanto, o aumento da ordem no decorrer da carbonização do carvão, como o coque, resulta em um carbono altamente grafitico. (EDWARDS et. al.2013)

São formas grafiticas e não grafiticas os carbonos sólidos. A grafite natural é um mineral constituído de carbono grafitico independente de sua perfeição cristalina. Carbonos não- grafiticos são materiais constituído do elemento Carbono com ordem bidimensional de longo alcance dos átomos de carbono em redes hexagonais planares desordenados. A maioria dos carbonos não grafiticos podem ser transformados em carbonos grafiticos por tratamento térmico acima de 2500 K. Esse processo é chamado de grafitização., que consiste na transformação em estado sólido do carbono não grafitico termodinamicamente instável em grafite por ativação térmica.

2.1.2. Classificação do Carvão

A complexidade da transformação do carvão foi dada pela matéria orgânica aglomerada e compactada sofrendo ação de bactérias por milhões de anos, associado com a dependência da temperatura, pressão e tempo após a formação da turfa. (ISO,2005). Através das combinações destas variáveis, a turfa suportou alterações na sua composição físico-química com a obtenção do percentual de carbono. Estas alterações são etapas chamadas de rank em que o carvão foi concebido em diferentes níveis, do linhito ao betuminoso e ao antracito, conforme especificada na Figura 3.

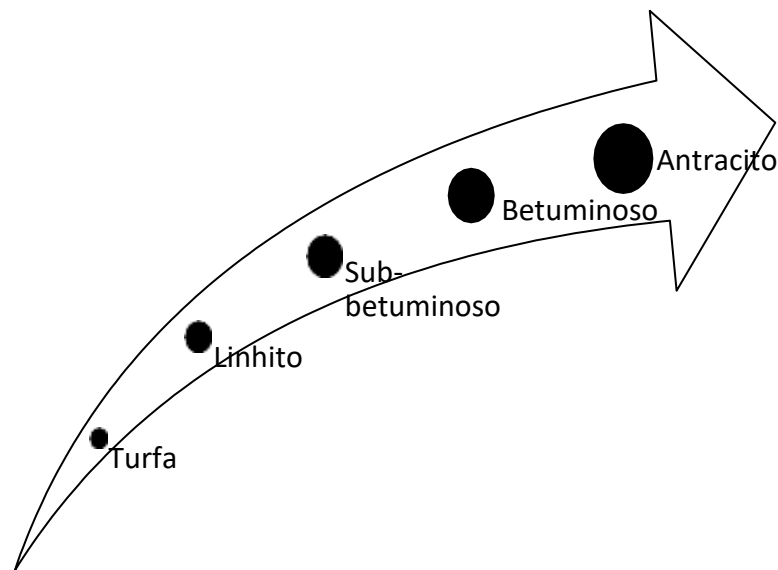


Figura 3 – Ordem crescente de carvões de acordo com o rank.

Fonte: adaptada de Fernandes (2019)

Considera-se a turfa, o linhito e o sub-betuminoso como carvões de baixo rank, betuminoso como médio rank e o antracito como alto rank. Ainda dentro das etapas do rank, o carvão betuminoso é classificado de acordo com o percentual de material volátil como sendo baixo volátil, médio volátil e alto volátil. (Fernandes, 2019)

2.1.3. Análise química do carvão

Devido a enorme complexidade da composição química do carvão, suas características são mensuradas através de análises padronizadas pela ASTM, principalmente as análises em que indicam o percentual de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo da mistura de carvões. A umidade é o percentual de água presente no carvão que interfere na pirólise do carvão e no rendimento do equipamento onde ocorre a fabricação de coque. A quantidade de material volátil é determinada pela perda da massa do carvão em condições de aquecimento controlado.

De acordo com a classificação americana de carvões (ASTM D-388), a propriedade aglomerante é uma característica relevante pois sinaliza a condição do

carvão ter fluidez. Esta propriedade é um parâmetro influente na microestrutura do coque, pois está relacionada ao amolecimento na fase plástica durante a coqueificação, onde transforma-se a heterogeneidade do carvão para a homogeneidade do coque. Há carvões com propriedades não-aglomerantes que não possui esta propriedade, porém são utilizados nas misturas de carvões com outras características. Este equilíbrio faz parte do planejamento da produção de coque para que se fabrique um coque de qualidade e baixo custo.

O demonstrativo da Tabela 1 apresenta os valores aproximados para análise defrações dos carvões e a Tabela 2 consta os valores dos percentuais para análise final do rank dos carvões. (Farias Neto, 2019)

Tabela 1 – Parâmetros para análise aproximada segundo ASTM D-3174 e D-3175

	Linhito	Sub Betuminoso	Betuminoso	Antracito
Umidade	25 - 45 %	10 - 25 %	2 - 15 %	3 - 6 %
Matéria Volátil	24 - 32 %	28 - 45 %	15 - 45 %	2 - 12 %
Carbono Fixo	23 - 30 %	30 - 57 %	50 - 70 %	75 - 85 %
Cinza	3 - 15 %	3 - 10 %	4 - 15 %	4 - 15 %

Fonte: adaptada de Farias Neto (2019)

Tabela 2 – Parâmetros para análise final segundo ASTM D-3176

	Linhito	Sub Betuminoso	Betuminoso	Antracito
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 Farias Neto (2019)

2.2. Coque

O coque é um material a base de carbono, oriundo da pirólise do carvão cujas partes passaram por uma fase líquida-cristalina durante o processo de carbonização dando origem ao carbono grafitico. A carbonização de carvões ou misturas de carvão em temperaturas de aproximadamente 1100 °C produz um material macro poroso de elevada resistência. As propriedades importantes do coque, resistência mecânica e a reatividade do coque, são atribuídas pelos átomos de carbono na constituídas no coque.

Existem variados tipos de coque como o coque verde, coque calcinado, coque de petróleo, coque metalúrgicos entre outros. O presente estudo abordará sobre o coque metalúrgico, utilizado na redução do minério de ferro em altos fornos. (Edwards et. al.2013).

2.2.1. Estrutura do coque

A estrutura do coque é muito complexa, constituído de diferentes formas e tamanhos de poros com a existência de fissuras e propriedades ópticas variadas e está diretamente relacionada com a classificação da mistura de carvões.

No início da grafitização do carbono, há uma proximidade com a estrutura do grafite quando há exposição em temperaturas elevadas, conforme Figura 4. No decorrer da transformação do carvão em coque, os pequenos cristais de grafite no coque começam a crescer e a estrutura do carbono permanece ordenada. Muitos estudos relatam que quanto maior a grafitização do coque, há diminuição na sua abrasividade e na sua reatividade.

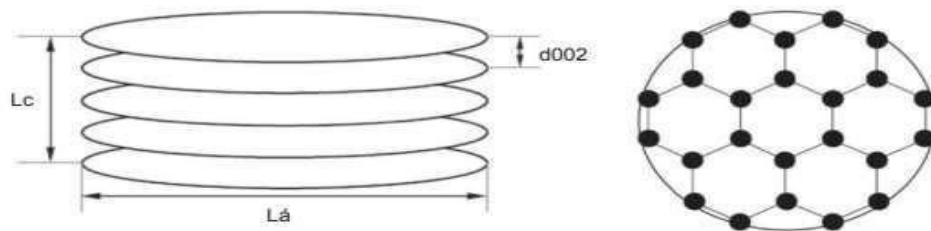


Figura 4 - Estrutura cristalina de grafite: pilha de camadas (esquerda) e estrutura da camada individual (direita)

Fonte: DIEZ, et al (2019)

As classificações das etapas do carbono do coque são isotrópicas e anisotrópicas, representadas na Figura 5. As propriedades anisotrópicas influenciam a reatividade do coque e a sua resistência a quente, cuja propriedade é a mais benéfica energeticamente. A resistência do coque é afetada pela estrutura dos poros durante a grafitização pois diminui a resistência das paredes dos poros nas reações de combustão. (DIEZ, et al, 2019).

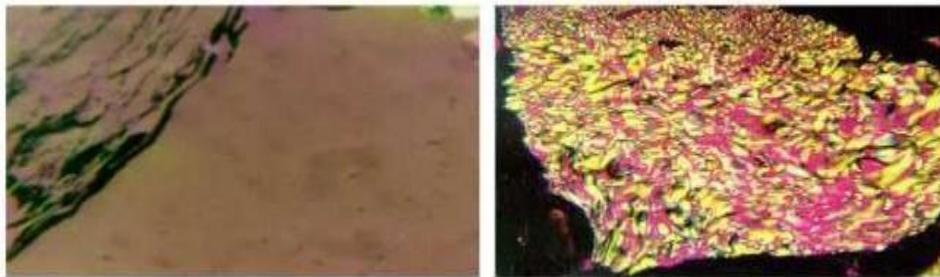


Figura 5 – Textura isotrópica (esquerda) e anisotrópica (direita) do coque.

Fonte: DIEZ, et al (2019)

2.2.2 Coque Metalúrgico

Como foi relatado, será pontuado sobre o coque metalúrgico. Microscopicamente, ele é um material de matriz sólida com abrangências orgânicas e inorgânicas, poroso e pequenas fissuras com alta resistência, produzido pela pirólise e destilação do carvão metalúrgico, conforme a Figura 6. É fornecedor de carbono como combustível e calor indispensáveis para ação de oxirredução à carga de ferro em altos-fornos na siderurgia e permeabilizador desta carga na fabricação de ferro gusa. (Ispatguru, 2018).

A característica do coque é de suma importância na temperatura e gaseificação do coque em altos-fornos, pois influencia na permeabilidade da carga e a eficiência do processo. Sua qualidade depende da classificação, estrutura, composição das cinzas e fluidez, condição de temperatura ideal na carbonização, pressão bem como taxa de aquecimento.

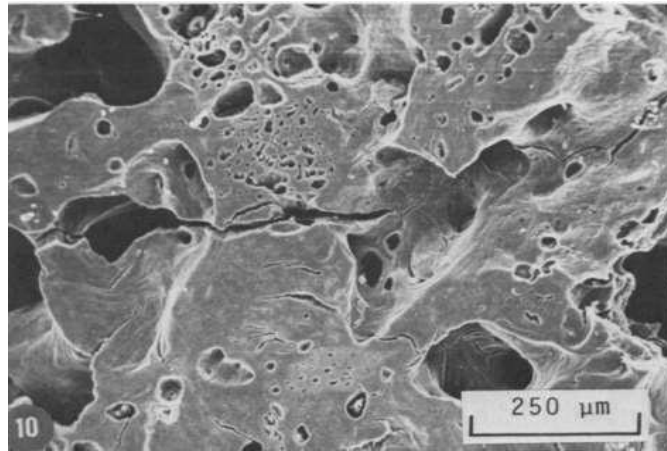


Figura 6 – Micrografia estereoscópica da superfície do coque metalúrgico

Fonte: KARR JUNIOR (2013)

2.3. Coqueificação

A coqueificação é o fenômeno que ocorre quando uma mistura de carvões com características adequadas a destilação é submetida a temperaturas elevadas em câmaras com entrada de oxigênio controlada. Durante este processo, o carvão é decomposto pela divisão de moléculas orgânicas complexas produzindo gases (matéria volátil) e produtos orgânicos sólidos e líquidos de baixo peso molecular (ex.: gás de coqueria, alcatrão e óleos leves). O resíduo sólido, carbonoso, macro poroso, de alta resistência mecânica e infusível é denominado coque.

As principais etapas da coqueificação são:

1ª Etapa: Durante o aquecimento da massa até 350°C pela temperatura da parede de aquecimento, que não é constante no período de coqueificação, ocorre a perda de umidade (entre 100 e 120°C) e o início da desvolatilização do carvão;

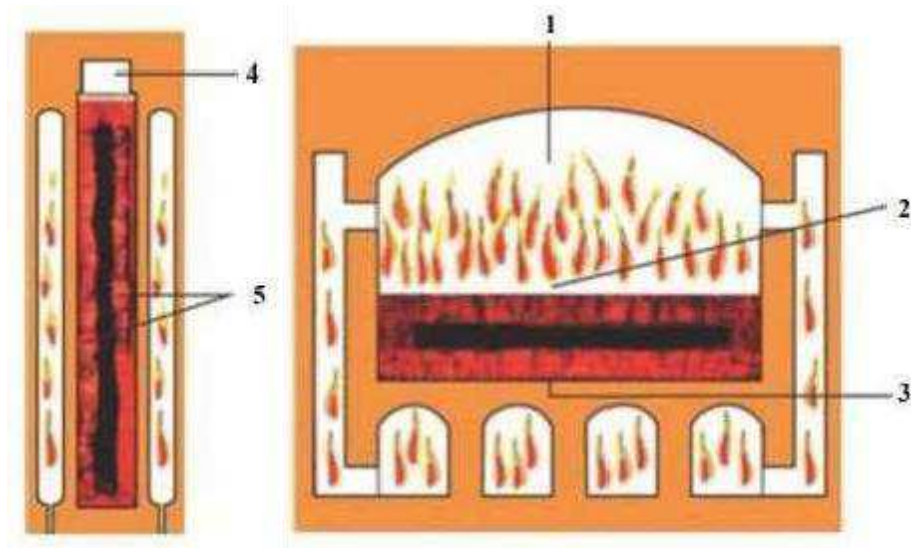
2ª Etapa: Conhecida como fase plástica, ocorre entre 350 a 500°C, a desvolatilização continua junto com decomposição do carvão em alcatrão e gases formando uma pasta que envolve as partes sólidas diluídas pelo líquido formado. Nesta etapa ocorre a primeira contração da massa. A estrutura do carvão oferece resistência à

liberação dos gases durante a desvolatilização, provocando a expansão da massa;

3ª Etapa: Durante a última etapa do processo, que ocorre a partir de 500°C, como aumento da temperatura há perda de mais matéria volátil (gases ricos em hidrogênio e pobres em metano) e inicia-se a resolidificação, contração (ocasionada pela perda de peso e aumento da densidade) e trincamento da pasta, formando semicoque e por fim, o coque. Este bloco de coque é mantido dentro do forno por algumas horas para que a temperatura da massa seja uniformemente homogeneizada, equalizando suas propriedades físicas e químicas.

2.4. Produção Industrial de Coque

A fabricação de coque ocorre em plantas chamadas de Coqueria, que se localizam principalmente em indústrias siderúrgicas integradas. Atualmente podem ser classificadas em tipo convencional, onde possui fornos verticais com a recuperação de subproduto e os gases produzidos da combustão são direcionados para planta carboquímica, ocorrendo a limpeza de gases e estes retornam ao processo; e Heat Recovery ou chamado também de fornos de recuperação de calor, cujo equipamento faz parte deste trabalho. A Figura 7 apresenta o comparativo entre o forno convencional e o forno de recuperação.



a) Forno Convencional

b) Forno de recuperação

Figura 7 – Sistema de transferência de calor

1) Sucção pela pressão negativa; 2) aquecimento direto transferido do topo, calor por convecção; 3) aquecimento indireto a través do leito de carga, calor por convecção/condução; 4) pressão positiva, 5) aquecimento indireto transferido através dos lados, calor por convecção/condução

Fonte :MORAES JUNIOR (2010)

Também pode ser observado na Figura 7 que os fornos de recuperação são de grandes dimensões, quando comparados aos fornos convencionais, isto se deve à necessidade de que existasobra de espaço dentro do forno após o carregamento, porque os gases destilados durante a coqueificação do carvão são queimados no próprio forno. Este espaço configura uma câmara de combustão para queima destes gases, que circulam no forno, pelas paredes, a soleira (abaixo do leito da carga) possibilitando a transferência de calor para o processo (CEPEMAR, 2003).

Os fornos de recuperação de calor ou “Heat Recovery” são horizontais. e possui uma caldeira de gás residual da combustão e uma turbina para produção de energia através do calor deste gás. Este processo de coqueificação caracteriza-se pela utilização dos gases e carboquímicos (hidrocarbonetos voláteis) gerados na combustão completa para gerar calor ao processo, sob pressão negativa e realizado na ausência de ar, explanado na Figura 8. (COSTA et al., 2015)

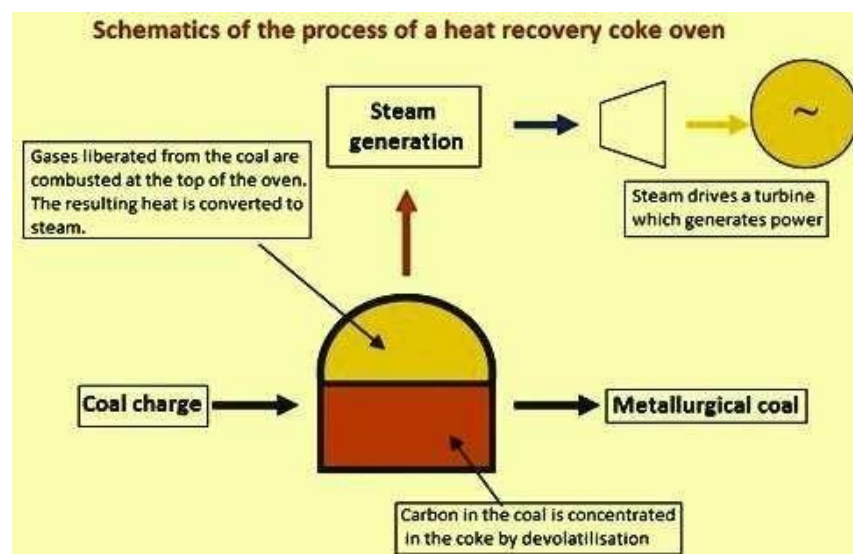


Figura 8 – Esquema do processo de fornos de recuperação

Fonte: SARNA, (2019)

Uma unidade industrial comumente possui 10 fornos de coqueificação formando a chamada *bateria de coque*, exemplificado na Figura 9. O fluxo do processo de uma bateria de coque se dá principalmente pelas etapas de enforamento do carvão, aquecimento, desenforamento do coque e apagamento. Este estudo tratará as etapas de enforamento e desenforamento. (RIZZO,2009)

É importante destacar que há dificuldades em comparar estudos térmicos entre baterias de usinas diferentes (particularmente quando se trata de estudo dos sistemas de Desenforamento/Enforamento por ser em séries intercaladas) porque a mínima alteração em qualquer parâmetro operacional ou estrutural pode mudar totalmente os resultados finais, deste modo, usa-se como parâmetro o consumo de calor por tonelada de carvão seco enforado (Mcal/ton.), esquematizado na Figura 9 (RIZZO,2009)

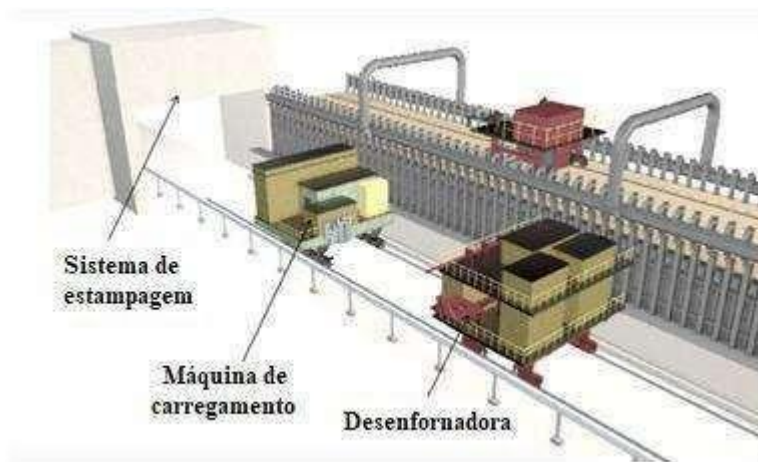


Figura 9- Bateria de fornos de uma planta de Coqueria Convencional

Fonte: SUN,*et al.* (2015)

2.5. Processo de Coqueria Heat Recovery

A fabricação do coque passa por um processo físico-químico complexo que está sujeita a parâmetros operacionais, características da mistura do carvão e taxa da energia térmica do forno para a obtenção da qualidade do coque da eficiência energética e operacional. O início do processo é pelo calor existente do último ciclo de coqueificação com temperatura em média de 1000 °C. A carbonização do carvão acontece pelo aquecimento direto do topo do forno (up takes) e indiretamente do calor das paredes refratárias. Devido à exposição do calor, a matéria volátil do carvão é queimada a partir da combustão com o fluxo de ar através da admissão de ar. Este processo é operado por pressão negativa e leva cerca de 48 horas e em algumas Usinas podem chegar a 68 horas. O gás liberado pelo forno é quase todo queimado no topo do forno com a admissão de ar ambiente e os gases passam por dutos internos (down comers) das paredes até chegar à base dos fornos (sole flue), onde ocorre a combustão completa deste gás bruto a uma temperatura aproximada de 1400 °C. Finalmente o gás de processo limpo migram por tubulações para recuperadores de calor, como consta na Figura 10. Este calor é utilizado para geração de energia elétrica através de turbinas a vapor. (HENRIQUE *et al*, 2017)

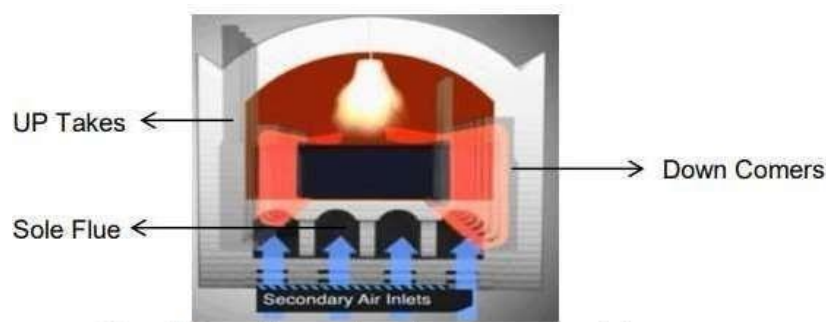


Figura 10 – Esquema das fases de carbonização de fornos de recuperação

Fonte: HENRIQUE *et al*, (2017)

A difusão de calor para a massa do carvão em um forno é afetada pela mistura do carvão, umidade da massa de carvão, sua densidade e temperatura do topo. A uniformidade da temperatura ideal do forno no processo de carbonização afeta a resistência mecânica, as fissuras das paredes do coque e a tensão térmica no decorrer da fase plástica do processo. (TIWARI et. al.,2012) A temperatura máxima do coque é em parte determinada pelo calor provisionado entre a mistura na massa de carvão no forno e o desenformamento do coque.

Ao finalizar o processo pirolítico do carvão, ocorre a necessidade de a massa de coque estar no forno por um período para a manutenção térmica do refratário do forno tanto do coque. Após este período a massa incandescente é empurrada para fora do forno no carro de apagamento. Este equipamento é direcionado para a torre de extinção, onde é apagado com água ou a seco. Pode haver indícios de carbonização incompleta por chamas mais intensas pontuais na massa incandescente caracterizando que há carvão no bolo de coque, podendo ocorrer pequenas explosões em contato da matéria volátil com o ar.

Após o apagamento, a cor normal da fumaça é branca, entretanto pode ser azul, mostrando a presença de CO/CO₂ ou a amarela, enxofre e matéria volátil. O coque apagado é expedido em local apropriado e conduzido para ser peneirado. Os fragmentos maiores que 90 mm são britados e os reduzidos passam por um segundo peneiramento de 63 mm. Por fim as partículas ideais são encaminhadas para o alto forno ou para o estoque em das correias transportadoras (PIRES, 2016)

2.5.1. Qualidade do coque

As principais propriedades do coque são uniformidade do tamanho, composição química, resistência mecânica e equilíbrio térmico. As especificações típicas para a qualidade do coque metalúrgico para uma bem sucedida operação do alto forno são a forma moderadamente grande do coque e possuir uma boa resistência mecânica para o suporte das reações de oxirredução, abrasão e colisão térmica no alto forno. A realização de testes de resistência mecânica é utilizada para medir esta resistência à deterioração da forma em testes de ruptura ou testes de tambor padronizados pela ASTM D3038 e ASTM 3402, respectivamente. E os testes que podem ser utilizados para mensurar o percentual de quebra de abrasão por atrito são MICUM (método para determinação de resistência a frio do coque) e IRSID (Índice de resistência do coque) . (Diez,2001).

Um dos procedimentos padrões mais adotados para testes de qualidade do coque é o método NSC, implantado pela Nippon Steel Corporation, em que identifica a perda de massa de coque exposto ao dióxido de carbono a 1.100 °C no alto forno chamado de Índice de Reatividade ao Coque – CRI simultaneamente com o Índice de Resistência do Coque – CSR. Este índice indica a resistência a quente do coque após a reação do dióxido de carbono, ou seja, mensurar a “força” após a reação com este gás. (Diez, 2001).

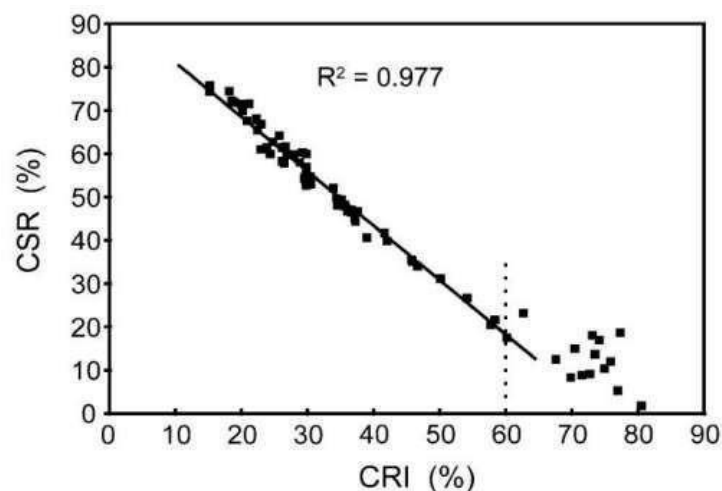


Figura 11 – Relação entre os índices CRI e CSR

Fonte: DIEZ, (2001)

A Figura 11 descreve a correlação entre os índices CRI e CSR que demonstra o alto valor do CSR (58 a 65), cujo índice é de relevância para a permeabilidade do gás no alto forno. E o índice CRI (25 a 28) deve ser menor para equilibrar a temperatura de carburação durante a produção de gusa. (Diez,2019)

2.6. Fatores que influenciam na coqueificação em fornos Heat Recovery

A temperatura dentro do forno de coqueificação precisa estar em uma faixa idônea de operação de forma a otimizar o processo. A queima da matéria volátil, considerado o principal combustível do forno, está sobre a influência de diversos parâmetros, majoritariamente externos que incidem sobre a temperatura de operação dentro do forno. Alguns destes parâmetros tem relação com a configuração do forno e outros com a própria matéria prima.

Dentre os parâmetros relacionados com a configuração do forno de recuperação estão: a estrutura da soleira, o sistema de isolamento, a existência ou não de vedação das portas, a quantidade e formato das entradas do ar, a qualidade dos materiais de fabricação, principalmente o refratário, entre outros. Os principais parâmetros operacionais que tem relação com a matéria prima do processo, que geralmente são misturas de carvão, são: a quantidade de matéria prima volátil contida, a umidade, o teor de cinzas e a temperatura inicial. Esses parâmetros afetam a geração de gases dentro do forno e conseqüentemente a combustão que mantém o forno aquecido pode perder eficiência. (HENRIQUE, *et. al.*).

Tabela. 3. Parâmetros que influenciam no perfil térmico de um forno de coqueificação

INFLUÊNCIAS NO PROCESSO COM RECUPERAÇÃO DE CALOR		
Matéria Prima	Estrutura dos Fornos	Controle de Processo
*Matéria Volátil *Umidade da mistura de carvão *Cinza	*Projeto da soleira dos fornos *Sistema de isolamento dos fornos *Vedação das portas *Quantidade e projeto das entradas de ar *Qualidade do refratário	*Temperatura no início do enformamento *Altura da carga enformada *Densidade da massa enformada *Perda de calor *Volume da câmara de combustão *Cinza *Pressão de sucção dos gases *Volume de ar para combustão *Tempo de residência *Entrada de ar falso *Habilidade dos operadores *Disponibilidade da máquina

Fonte: HENRIQUE, *et. al.*, (2017)

De todos os parâmetros mostrados na Tabela 3 foram avaliados neste estudo os relacionados com a matéria prima e o controle de processo, mantendo constante os parâmetros relacionados à estrutura do forno.

2.6.1. Importância da matéria volátil do carvão na coqueificação

Como foi citado anteriormente, o carvão possui 3 tipos de matéria volátil: Baixo, Médio e Alto, de acordo com o seu percentual de carbono fixo. Ou seja, quanto mais baixo o seu percentual, maior será a quantidade de carbono fixo.

A transformação do carvão em coque é cometida pelo calor direto por cima da massa de carvão, ocorrendo a combustão parcial da matéria volátil, e de baixo por calor oriundo da combustão total dos gases na soleira do forno. A admissão controlada de ar garante a combustão excelente dos hidrocarbonetos da matéria volátil. Os hidrocarbonetos não queimados são conduzidos para a soleira pela câmara nas paredes do forno, onde se faz necessário a injeção de ar secundário para provocar a combustão completa. A combustão da matéria volátil na soleira aumenta a temperatura da massa, bem como aumenta a eficiência do forno de coque.

A matéria volátil é composta pelas espécies como CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , CO , H_2O , H_2 , H_2S , NH_3 e outros compostos (TIWARI et. al., 2012). A mistura de carvões é analisada pela sua volatilidade e pelo seu custo, de acordo a necessidade de obtenção de energia e volume de gás nos fornos., além da produção de coque (DIEZ, 2019).

O desenvolvimento da camada plástica de carvão durante a fabricação do coque adquire-se através da pressão de um gás oriundo da evaporação do material volátil após a fundição e inchaço do carvão no forno. É uma fase relevante pois fundamenta a pressão da coqueificação, que é a força que separa a fase viscosa do surgimento de poros, cuja fase influencia na resistência do coque.

2.6.1. Importância da umidade do carvão na coqueificação

O percentual de umidade ideal do carvão metalúrgico em fornos de recuperação desempenha um papel importante na compactação da mistura de carvões pois agita as minúsculas partículas nos interstícios dos carvões agindo como lubrificante. (DIEZ, 2019). A interferência da taxa de aquecimento pode ser prejudicada pela probabilidade de condensar a umidade no forno em forma de vapor (TIWARI et. al.,2017). Além disso a umidade influencia na qualidade do coque para o alto forno na dependência do tamanho, pois interfere na quantidade de carbono disponível, pois suporta a permeabilidade da carga na redução do ferrão alto forno.

2.6.2. Importância da temperatura na coqueificação

Temperatura é um estado térmico de um corpo no nível molecular em agitação. O desafio da fabricação do coque é a consolidação da temperatura ideal, com os percentuais relevantes de material volátil e umidade, para ocorrer a eficiência energética do processo.

A dependência da temperatura neste processo é uma variável primordial pois é através dela que o equipamento (forno) permanece ativo, devido ao sistema de coqueificação ser por batelada. E foi dito também que a temperatura inadequada, altera a gaseificação dos voláteis e a desumidificação do carvão na sua combustão (Tiwari,2017).

A concepção da temperatura é um processo complexo, onde envolve as Leis da Termodinâmica na relação entre calor e trabalho na aquisição de energia térmica.

Calor é conceituado como um tipo de energia transferida entre dois sistemas e que há diferença de temperatura entre eles. Na estabilização do equilíbrio térmico, cessa o calor. Trabalho é a cessão de energia conectada a uma força que age no sistema (BREISSANI,2017). A dinâmica da compressão gasosa é a transferência da energia no processo da combustão da matéria volátil e a evaporação da umidade.

Do início do processo de carbonização, até em média 45 horas, ocorre de forma simultânea de acordo com a admissão de ar (fluxo de massa). À medida que a temperatura aumenta, ocorre a impressão do carvão e inicia a fase de plastificação pelas camadas externas

do carvão. A pressão do coque às paredes do forno e uma quantidade de evaporação de gases origina o gás hidrogênio. O semicoque comprime-se e na sequência há a formação de coque. Constata-se que quanto mais aproximada da temperatura ideal, a reserva térmica permanece eficiente. Explicita-se que a umidade na questão da obtenção da temperatura é de suma importância para a eficiência térmica do forno. (Meng, 2015)

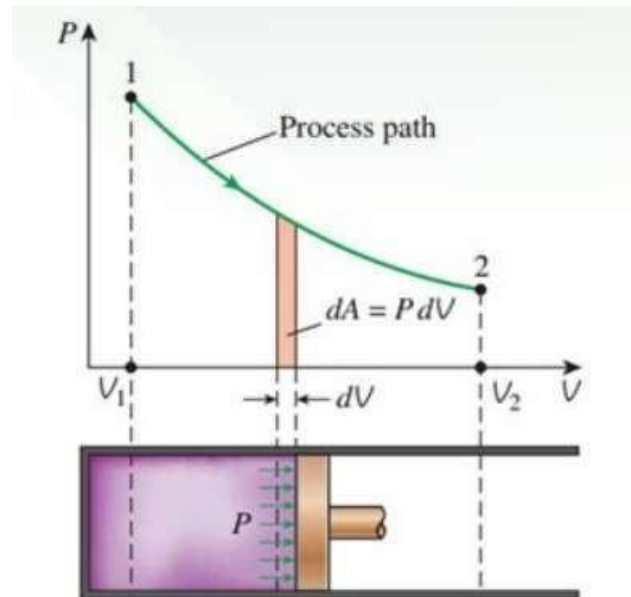


Figura 12 – Representação do trabalho da fronteira móvel do sistema

Fonte: ÇENGEL, (2015)

A figura 12 faz analogia à pressão negativa do gás do presente processo de coqueificação em fornos de recuperação com o trabalho mecânico ligado à expansão ou compressão de gases em modelos de equipamentos mecânicos em que o gás se movimenta no início da combustão com o deslocamento do pistão. O trabalho de compressão ou expansão pode ser assimilado como a área sob a curva em um diagrama pressão-volume. Em um processo de quase estabilidade a Equação 1 representa a equação do trabalho da fronteira móvel: (BRESSANI,2017).

$$Wf = \int_1^2 P dV \quad Eq. 1$$

Onde:

Wf = trabalho da fronteira móvel em Pa

P = pressão absoluta do gás em Kg/m²/s

dV = diferencial do sistema em m²/s

2.7. Curva típica de coqueificação

Os gases liberados pela volatização do carvão metalúrgico, durante a coqueificação, são em parte queimados no topo do forno pela admissão de ar controlada no forno de recuperação. No decorrer do processo de coqueificação, a taxa de aquecimento é diversificada na massa de carvão. A mensuração do perfil da temperatura é uma etapa complexa devido às mudanças de fase, alteração nas propriedades termofísicas, evolução de matéria volátil e gaseificação da umidade. Esta mensuração é realizada pela atuação de um conjunto de instrumentos chamados de termopares. Geralmente estes instrumentos são colocados diretamente na carga de carvão próxima à porta inferior do forno. As temperaturas do topo e da soleira também são mensuradas por termopares no teto do forno e na soleira, respectivamente. (TIWARI, *et al.* 2017).

A estimativa do perfil da temperatura durante a carbonização obedece às leis de transferência de calor na carga que é a condução, convecção e radiação, bem como o calor produzido pelas reações e mudanças de etapas na fabricação de coque. A temperatura do topo e da soleira são as mais relevantes pois influenciam a taxa de aquecimento no processo de coqueificação. (TIWARI, *et al.* 2017).

As temperaturas do topo e da soleira, respectivamente, do processo de coqueificação podem ser observadas na Figura 13. A temperatura da soleira está em média 70°C mais alta em comparação com a temperatura do topo devido a penetração de calor nesta zona passa pelos tijolos refratários de sílica, que são absorvedores de calor.



Gráfico 1 – Curva típica do topo (coroa) e da soleira ao longo da coqueificação

Fonte: TIWARI, *et al.* 2017

2.8. Conceito de Modelagem Estatística

A modelagem estatística é uma metodologia criada para decidir que parâmetros devem ser coletados durante um determinado experimento, considerando quantidade e forma de coleta, procurando maior precisão estatística possível no resultado (Resposta), no menor tempo possível e utilizando o mínimo de recursos.

A aplicabilidade desta metodologia se estende a escala industrial, principalmente por seu uso representar a redução de custos, objetivo meta de todas as empresas. Esta é uma ferramenta de engenharia muito utilizada na inserção de um novo produto no mercado, ou na definição do tipo de tecnologia a ser implantada, na melhoria e otimização de um processo ou um serviço, permitindo que sejam obtidos resultados comprovados com desempenho superior se comparados a projeto sem base estatística.

SCIAZKO, 2020 utilizou uma abordagem macro cinética para determinar uma correlação entre o teor de matéria volátil sobre a fluidez máxima do carvão e eficiência de conversão a coque. O estudo foi realizado em um forno non recovery e demonstrou que os carvões com maior teor de matéria volátil estão relacionados à maior fluidez e eficiência.

TIWARI, 2014 propôs uma metodologia numérica para prever o perfil no forno de coque non recovery. O modelo foi validado com um perfil de temperatura real de cinco fornos industriais.

Está explanado abaixo uma sequência de etapas a serem utilizadas em um planejamento de experimentos (CALADO, 2003):

1. Informações do problema.
2. Verificação dos fatores e dos níveis. Os fatores são os dados de processo como variáveis independentes. O nível de um fator é a alteração dada a um dado experimental.
3. Seleção da variável de resposta. A variável de resposta é a variável dependente cujo aspecto do produto que pode ser medida e que permite quantificar as características de qualidade. No estudo pode ser analisada mais de uma variável de resposta, a definição do número e tipo de variável a selecionar depende do interesse e a disponibilidade do equipamento para as medições das respostas.

4. Escolha do Planejamento experimental. Nesta etapa é analisado o tamanho da amostra, número de réplicas, se será utilizada a blocagem ou se existem restrições aleatorizadas, também são importantes considerar os recursos disponíveis para que a escolha do método adequado seja realizada.

5. Realização do experimento. Nesta etapa devem ser calculados os erros do procedimento experimental que devem ser utilizados no final para a validação dos modelos e da análise em geral.

6. Análise dos dados e resultados. Nesta etapa devem ser utilizados softwares de processamento de dados estatísticos.

Em todas as etapas é importante considerar a experiência técnica dos envolvidos, além do estatístico, porque definirá os elementos que serão considerados ou desconsiderados para atingir um resultado otimizado e economicamente aceitável. A experiência técnica pode vir de operadores, engenheiros, manutenção, vendas e outras áreas que de alguma forma estejam relacionadas ao problema.

Durante a análise dos dados e resultados (etapa 6) várias são as saídas que comumente os softwares apresentam, a mais importante é a Estatística de Regressão. Esta revela em um modelo de regressão linear ou polinomial geralmente de segunda ou terceira ordem, mostrando a relação matemática entre a variável resposta e os fatores. Outra saída dos softwares é o coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajust) que representa a medida de quanto as variáveis independentes explicam a variação da variável dependente, sem considerar os erros de multicolinearidade. Um bom ajuste do modelo pode ser considerado entre 0,7 e 1, sendo o ideal o valor 1 pois significa que os dados experimentais se correlacionam perfeitamente com os do modelo.

A Análise de Variância (ANOVA) também representa um resultado importante, sendo o termo “Estatística F” usada para definir se ao menos um dos fatores analisados influencia significativamente na variável de resposta. Considerando um nível de significância igual a 0,05; se significância $F \leq 0,05$, a regressão é significativa, mas se for $> 0,05$, a regressão não é significativa.

Outra saída do software é o termo valor-P, muito utilizado para definir a

significância de cada um dos fatores analisados. Para julgamento deste termo compara-se valor- P com o erro tolerado que julgar mais adequado (α); se valor $-P \leq \alpha$, então, rejeitar a hipótese nula (H_0), tradicionalmente utiliza-se $\alpha = 0,05$.

Entretanto, a utilização das ferramentas Solver e Histograma mostraram-se insatisfatórias principalmente na terceira ordem cujos dados utilizados foram mais assertivos. A suposição deste fator não interagir com estas ferramentas pode ser o resultado de baixa qualidade do coque quando se utiliza material volátil de forma uniforme.

Por último, e com o intuito de validar toda a análise é realizada a análise dos resíduos para validar o modelo de regressão obtido (MONTGOMERY, 2005). Nesta análise se demonstra que os erros E_1, E_2, \dots, E_n satisfazem os pressupostos de seguir uma distribuição normal; ter média zero; ter variância σ^2 constante (homoscedasticidade) e serem independentes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado com dados de uma unidade típica de coqueificação com recuperação de calor. A seguir será descrita a metodologia utilizada referente às medições do perfil de temperatura e a análise estatística.

3.1. Medição do perfil de temperatura

Como dito anteriormente, os gases liberados durante a carbonização são parcialmente queimados no forno pela introdução de uma quantidade controlada de ar e pelo aproveitamento da energia do material volátil gerado. Pode ser uma tarefa difícil a medição da temperatura dentro do forno devido à que a taxa de aquecimento não é constante (BARKDOLL, 2012; TIWARI, 2014).

As medições das temperaturas do topo e da soleira dentro do forno durante o tempo da reação, iniciando com o enforamento até o desenforamento, possibilitam a obtenção da curva de coqueificação. A curva de coqueificação reflete o perfil de temperatura dentro do forno a qual é realizada mediante dois sistemas. Um sistema é composto por termopares alocados na câmara em cada parede aquecida, especificamente na ligação superior. Um segundo sistema é através de pirômetros infravermelhos. Desta forma os resultados das medições que compõem o perfil de temperatura acontecem de forma homogênea a longo da parede (COSTA, 2008).

As curvas de coqueificação de cada forno foram realizadas com dados de medições de temperatura durante cinco bateladas de coqueificação em uma coqueria com recuperação de calor. Os gráficos de temperatura do topo (T_{tp}) e Temperatura da soleira (T_s) versus tempo de coqueificação foram obtidos gerando uma base de dados que foi utilizada para a modelagem estatística.

3.2. Modelagem Estatística

Dados operacionais de 3 fornos com localizações não definidas dentro da bateria, foram utilizados para aplicar a metodologia proposta no estudo.

Em cada forno foram realizadas 5 bateladas, totalizando 15 experimentos, partindo de diferentes amostras de carvão até obter o coque metalúrgico. A Tabela 4 mostra a umidade e o teor de material volátil de cada carvão processado em cada experimento.

A mensuração do teor de umidade das amostras de carvão foi realizada de acordo com a norma ASTM D3302, em um analisador on-line que gera um valor de umidade para cada tempo determinado de operação. A obtenção dos valores da matéria volátil foi através da análise química imediata segundo a norma ASTM D-3.172 e D-3.175.

No decorrer de cada experimento foram realizadas as medições das temperaturas do topo e da soleira dos fornos, partindo de tempo igual zero (enformamento) até 66h (desenformamento). Desta forma foram obtidas 15 curvas de coqueificação, uma para cada experimento.

Tabela 4. Composição do carvão processado nos experimentos

Experimento	Forno	Batelada	Umidade	Material volátil
1	A	1	U1	MV1
2		2	U2	MV2
3		3	U3	MV3
4		4	U4	MV4
5		5	U5	MV5
6	B	1	U6	MV6
7		2	U7	MV7
8		3	U8	MV8
9		4	U9	MV9
10		5	U10	MV10
11	C	1	U11	MV11
12		2	U12	MV12
13		3	U13	MV13
14		4	U14	MV14
15		5	U15	MV15

Fonte: Própria, 2022

Como explicado anteriormente, a análise estatística foi realizada partindo das curvas de coqueificação obtidas e dos dados da composição do carvão na entrada de cada forno. O processamento estatístico das informações da base de dados e resultados foi realizado medianteo Software Microsoft Excel'2019.

3.2.1. Matriz de Experimentos

A matriz de experimentos neste estudo foi composta por 3 variáveis independentes e 2 variáveis dependentes.

Como variáveis independentes são: o tempo de coqueificação (t), a umidade (UM) e o material volátil do carvão (MV). Todas as variáveis consideradas no estudo são quantitativas e, portanto, podem ser denominadas de *fatores*. UM e MV são parâmetros de qualidade medidos no carvão antes de entrar no forno, e o t é registrado no decorrer do processo de coqueificação, tomando como $t=0$ o início do enforamento.

– As variáveis dependentes que formam a matriz de experimentos são denominadas de *variáveis de resposta*. Para estudar a eficiência energética do funcionamento dos fornos avaliados foram consideradas como variáveis de resposta aquelas obtidas a partir dos perfis de temperatura, são:

Ts: Temperatura da soleira em °C,

Ttp: Temperatura do topo em °C

No estudo foi definido um ciclo de coqueificação que abrange desde a entrada do carvão até a saída do coque, com tempos de duração total de até 66h. Considerando que a cada hora de cada um dos 15 experimentos obtemos resultados das variáveis de respostas Ts e Ttp o resultante será uma matriz de 963 linhas (Anexo 1).

Para a análise estatística dos resultados foram propostos modelos de regressão de diferentes ordens, aplicada a metodologia ANOVA e superfície de resposta para determinar a influência dos fatores sobre o perfil de temperatura dentro do forno, o que possibilitará definir os impactos da umidade e o teor de material volátil do carvão, assim como o tempo de coqueificação sobre a eficiência energética dos fornos avaliados.

Os modelos de regressão analisados foram:

Ordem 1

$$Ttp = \beta_1 * t + \beta_2 * Um + \beta_3 * MV \pm \epsilon \quad Ts = \beta_1 * t + \beta_2 * Um + \beta_3 * MV \pm \epsilon$$

Ordem 2

$$Ttp = \beta_1 * t + \beta_2 * Um + \beta_3 * MV + \beta_4 * t * Um + \beta_5 * t * MV + \beta_6 * Um * MV \pm \epsilon \quad Ts = \beta_1 * t + \beta_2 * Um + \beta_3 * MV + \beta_4 * t * Um + \beta_5 * t * MV + \beta_6 * Um * MV \pm \epsilon$$

Ordem 3

$$Ttp = \beta_1 * t + \beta_2 * Um + \beta_3 * MV + \beta_4 * t * Um + \beta_5 * t * MV + \beta_6 * Um * MV + \beta_7 * t * Um * MV \pm \epsilon \quad Ts = \beta_1 * t + \beta_2 * Um + \beta_3 * MV + \beta_4 * t * Um + \beta_5 * t * MV + \beta_6 * Um * MV + \beta_7 * t * Um * MV \pm \epsilon$$

Em todas as análises foram consideradas o coeficiente β_0 igual zero, isso significa que todos os preditores e as variáveis de resposta devem ser iguais a zero nesse ponto. Cenário plausível considerando que na coqueificação com recuperação de calor as temperaturas dependem da composição do carvão, principalmente do teor de material volátil.

Uma análise de resíduos validará os modelos de regressão para as variáveis de resposta e a análise de superfície de resposta apontará combinações entre os parâmetros da solução otimizada. Outros resultados estatísticos serão obtidos tais como diagrama de pareto e análise de multicolinearidade entre as variáveis propostas no estudo.

4. RESULTADOS E DISCURSÃO

4.1 Curvas de coqueificação

As curvas de coqueificação do perfil de temperatura da reação de carbonização dentro dos fornos A, B, e C mostram variações de T_s e T_{tp} do enforamento do carvão até o desenforamento do coque em diferentes intervalos de tempo. A geração e a transformação de calor no decorrer da coqueificação, são conduzidas pela combustão controlada da matéria volátil e a perda da umidade da mistura de carvão metalúrgico. (TIWARI, *et al.* 2017).

Os Gráficos de 2 a 4 ilustram as curvas obtidas para as 5 bateladas dos três fornos em estudo.

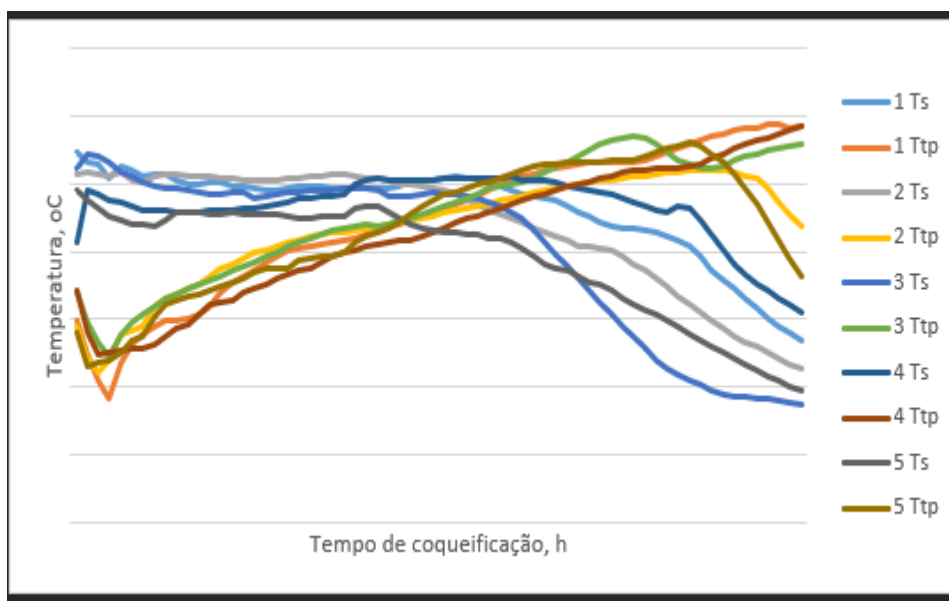


Gráfico 2 - Curvas de coqueificação das 5 bateladas do forno A
(T_s - perfil de temperatura na soleira e T_{tp} - perfil de temperatura no topo do forno)

Fonte: Própria, 2022

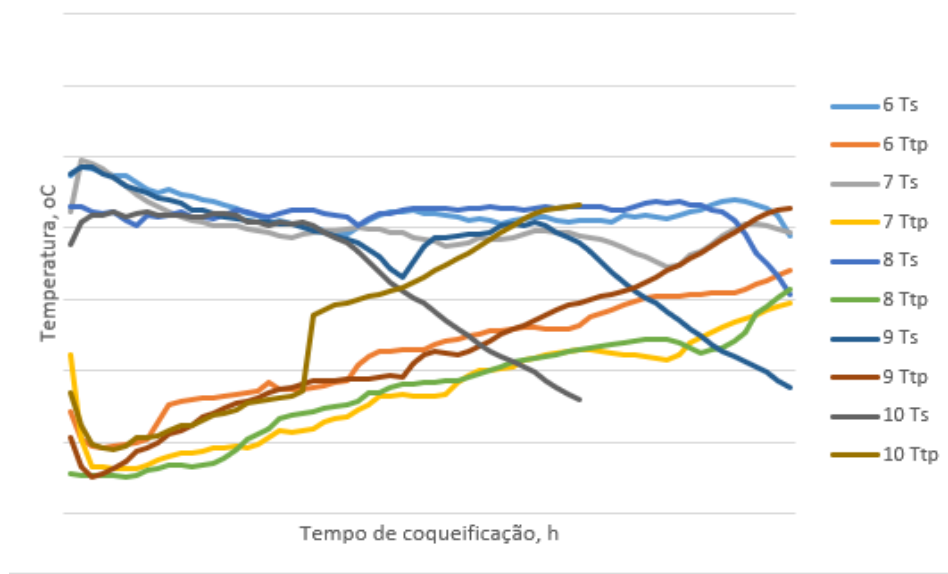


Gráfico 3 - Curvas de coqueificação das 5 bateladas do forno B
(*Ts*- perfil de temperatura na soleira e *Ttp*- perfil de temperatura no topo do forno)

Fonte: Própria, 2022

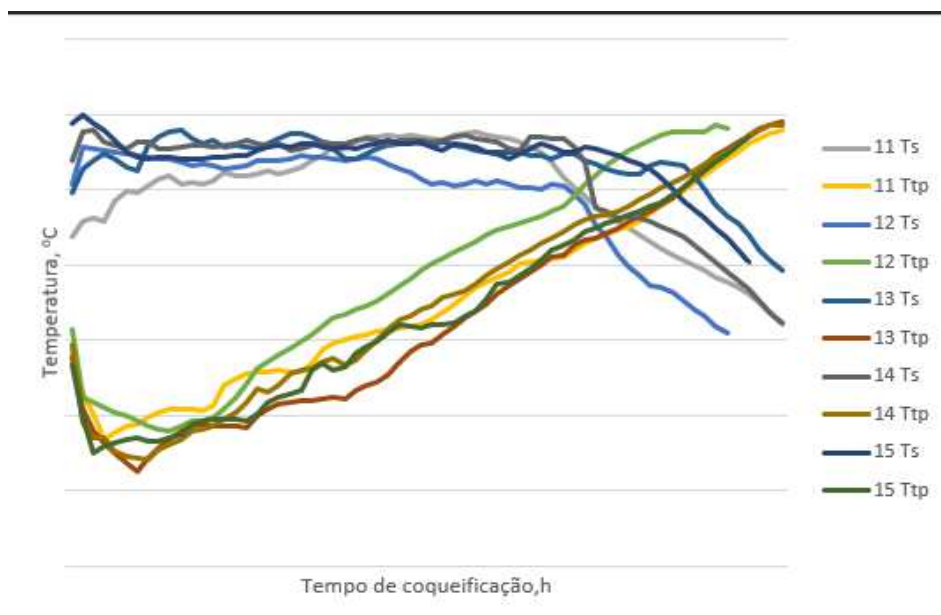


Gráfico 4 - Curvas de coqueificação das 5 bateladas do forno C
(*Ts*- perfil de temperatura na soleira e *Ttp*- perfil de temperatura no topo do forno)

Fonte: Própria, 2022

O forno A, representado na Gráfico 2, explana o gráfico de 5 bateladas cujas temperaturas (T_s e T_{tp}) apresentam certa uniformidade do enforamento do carvão e para o desenforamentodo coque. No período da descarbonização do carvão metalúrgico no forno ocorre a taxa de aquecimento pela troca de calor entre os fornos vizinhos. Neste interim, o calor está sendo distribuído igualmente tanto no topo quanto na soleira, a perda de umidade e, por fim, a desvolatização do carvão. Após esta fase, forma-se vapor d'água através da desumificação da massa de carvão e a formação de gases pela queima do material volátil. Estas etapas padronizadas são possíveis de acontecer devido ao controle operacional eficaz.

Em comparação com o gráfico exposto na Gráfico 2, pode-se observar que nos gráficos dos fornos B e C, representados nos Gráficos 3 e 4, respectivamente, houve intercorrências que supostamente foram causados por percentuais de umidade e teores de material volátil inadequados e/ou controle operacional ineficiente da admissão de ar para conclusão da combustão no forno de recuperação.

4.2. Análise de Regressão

A partir dos resultados obtidos durante as reações de coqueificação das 5 bateladas foi realizada uma análise de regressão, os resultados são mostrados a seguir.

4.2.1. Estatística de Regressão e ANOVA para a variável de resposta Temperatura do topo do forno (T_{tp})

As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam os resultados para a variável de resposta da Temperatura do topo do forno (T_{tp}). Foram testados modelos de 1ª, 2ª e 3ª ordem e os melhores resultados foram obtidos no modelo de terceira ordem sem intercepto. Observa-se que o modelo de regressão obtido possui um R^2 ajustado de 0,9918 e a significância F de 0,0 (valor $\ll 0,05$).

Tabela 5. Estatística de regressão para variável de resposta Ttp

R múltiplo	0,9964
R-Quadrado	0,9929
R-quadrado ajustado	0,9918
Erro padrão	96,47
Observações	963

Fonte: Própria, 2022

Tabela 6. ANOVA para variável de resposta Ttp

	<i>Gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Significância F</i>
Regressão	7	1,25E+09	1,78 E+08	19124,4033	0
Resíduo	956	8896266	9305,717		
Total	963	1,25E+09			

Fonte: Própria, 2022

Tabela 7. Efeitos e coeficientes do modelo de regressão para variável de resposta Ttp

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
t	427,26	52,27	8,17	$9,42 \times 10^{-16}$	324,67	529,84	324,68	529,84
Um	182,17	15,44	11,80	$4,49 \times 10^{-30}$	151,86	212,48	151,86	212,48
MV	62,13	3,73	16,64	$8,87 \times 10^{-55}$	54,80	69,46	54,80	69,46
tUm	-47,13	5,76	-8,18	$9,01 \times 10^{-16}$	-58,43	-35,82	-58,43	-35,82
tMV	-20,16	2,49	-8,08	$1,88 \times 10^{-15}$	-25,05	-15,27	-25,05	-15,27
UmMV	-10,56	0,87	-12,10	$1,83 \times 10^{-31}$	-12,28	-8,85	-12,28	-8,85
tUmMV	2,25	0,27	8,19	$8,31 \times 10^{-16}$	1,71	2,79	1,71	2,79

Fonte: Própria, 2022

Analisando o valor-P da Tabela 7, pode se observar que os três fatores tempo de coqueificação (t), umidade (Um) e teor de material volátil (MV) são estatisticamente significativos, pois possuem um valor-P menor que 0,05. De igual forma, as interações de segunda e terceira ordem refletem significância estatística, obtendo-se um modelo para a variável de resposta Temperatura do topo do forno como se mostra a Equação 2.

$$Ttp = 427,26*t + 182,17*Um + 62,13*MV - 47,13*t*Um - 20,16*t*MV - 10,56*Um*MV + 2,25*t*Um*MV \pm 96,47 \quad Eq. 2$$

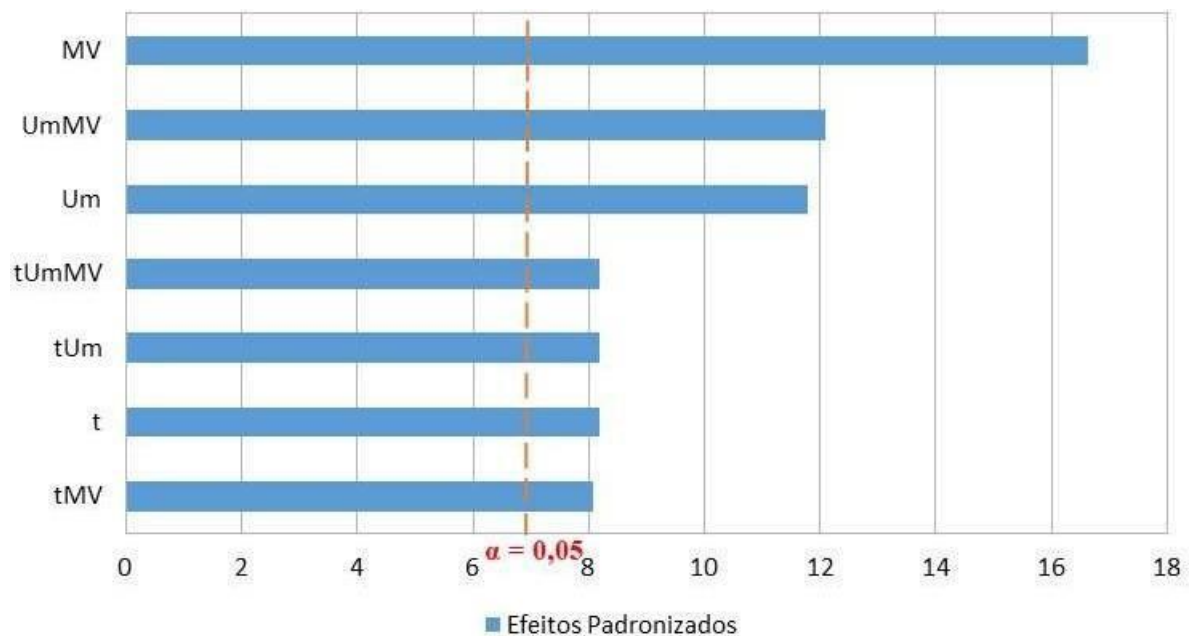


Gráfico 5 - Diagrama de Pareto para o modelo de regressão da variável de resposta Ttp

Fonte: Própria, 2022

O Gráfico 5 mostra o Diagrama de Pareto para o modelo de regressão de terceira ordem da variável de resposta Ttp. Este é um gráfico que permite analisar a significância que cada uma das variáveis e suas interações em relação ao processo, possibilitando saber qual delas possui maior ou menor influência. No gráfico os valores absolutos da estatística t calculada pela planilha eletrônica Excel®

(denominados também como Efeitos *padronizados*) se localizam no eixo x e fornecem os comprimentos das barras que por sua vez são dispostas de modo decrescente.

No eixo y são colocados os fatores e as interações. No diagrama observa-se que o fator de maior influência sobre a T_{tp} é o *teor de material volátil*, seguidos pela interação *Umidade x Material Volátil* e pelo fator *Umidade*. Este resultado demonstra que a composição do carvão é a base da eficiência térmica da coqueificação, explicitado no modelo proposto.

O teor de material volátil é o fator de maior importância estatística, resultado lógico, considerando que o calor necessário para a decomposição térmica e carbonização é gerado pela combustão da matéria volátil liberada da massa de carvão.

Resultados equivalentes que demonstram a elevada significância do teor de material volátil foram obtidos experimentalmente por diversos autores em fornos de coqueificação.

A mudança na qualidade da mistura não foi considerada como uma variável neste modelo. No entanto os autores verificaram que a mudança na mistura mantendo o *material volátil* quase constante afeta a qualidade do coque, mas não afeta a taxa de aquecimento ou a entrada total de calor.

Embora na literatura não há estudos de modelagem em fornos com recuperação de calor, similar ao desenvolvidos neste trabalho, os modelos de SCIAZKO, 2020 e TIWARI, 2014 confirmam que existe uma relação significativa entre o *teor de material volátil* e a eficiência energética.

4.2.2. Estatística de Regressão e ANOVA para a variável de resposta Temperatura da soleira (Ts)

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam os resultados para a variável de resposta da Temperatura da soleira (Ts). Foram testados modelos de 1^a, 2^a e 3^a ordem e os melhores resultados foram obtidos no modelo de terceira ordem sem intercepto. Observa-se que o modelo de regressão obtido possui um R^2 *ajustado* de 0,998 e a *significância F* de 0,0 (valor $\ll 005$).

Tabela 8. Estatística de regressão para variável de resposta Ts

R múltiplo	0,9984
R-Quadrado	0,9969
R-quadrado ajustado	0,9958
Erro padrão	70,2991
Observações	963

Fonte: Própria, 2022

Tabela 9. ANOVA para variável de resposta Ts

	<i>Gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Significância F</i>
Regressão	7	1,5 x 10 ⁹	2,15 x 10 ⁸	43463,29	0
Resíduo	956	4724520	4941,97		
Total	963	1,51 x 10 ⁹			

Fonte: Própria, 2022

Tabela 10. Efeitos e coeficientes do modelo de regressão para variável de resposta Ts

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
t	87,63	38,09	2,30	0,0216	12,88	162,39	12,88	162,39
Um	113,74	11,26	10,11	7 x 10 ⁻²³	91,65	135,83	91,65	135,83
MV	80,04	2,72	29,41	6,4 x 10 ⁻¹³⁶	74,70	85,38	74,70	85,38
tUm	-10,75	4,20	-2,56	0,0106	-18,98	-2,51	-18,98	-2,51
tMV	-4,41	1,82	-2,43	0,0154	-7,98	-0,84	-7,98	-0,84
UmMV	-7,35	0,64	-11,56	5,09 x 10 ⁻²⁹	-8,60	-6,11	-8,60	-6,11
tUmMV	0,53	0,20	2,62	0,0088	0,13	0,92	0,13	0,92

Fonte: Própria, 2022

Analisando o valor-P da Tabela 10, pode se observar que os três fatores tempo de coqueificação (t), umidade (Um) e teor de material volátil (MV) são estatisticamente significativos, pois possuem um valor-P menor que 0,05. De igual forma, as interações de segunda e terceira ordem refletem significância estatística, obtendo-se um modelo para a variável de resposta Temperatura da soleira do forno conforme a Equação 3.

$$T_s = 87,63*t + 113,74*Um + 80,04*MV - 10,75*t*Um - 4,41*t*MV - 7,35*Um*MV + 0,53*t*Um*MV \pm 70,3$$

Eq. 3

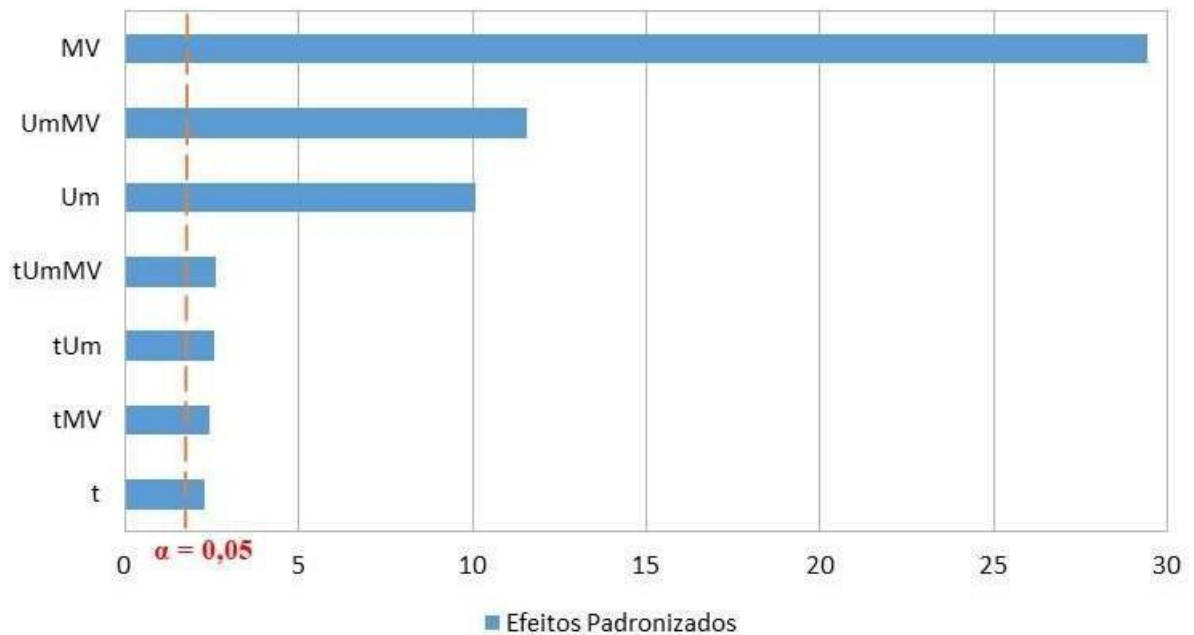


Gráfico 6 - Diagrama de Pareto para o modelo de regressão da variável de resposta Ts

Fonte: Própria, 2022

No Gráfico 6 é possível observar que também se cumpre que a interação Um x MV é o segundo termo de maior significância estatística para a variável de resposta Ts, sendo assim podemos dizer que este é um parâmetro importante na eficiência energética do forno de coqueificação.

4.2.3. Análise de Resíduos

O modelo de regressão obtido para as variáveis Ttp e Ts (Eqs .2 e 3) devem ser validados através de uma análise dos resíduos.

Os resíduos na análise estatística representam um erro que significa a diferença entre o valor experimental e o previsto pelo modelo. Na análise de regressão realizada, os erros devem satisfazer três pressupostos: possuir uma distribuição normal; ter variância σ^2 constante (homoscedasticidade) e ser independentes. Estes pressupostos são determinados mediante 3 etapas: i) Diagnóstico de Normalidade dos resíduos padronizados, ii) diagnóstico de Homoscedasticidade e o iii) diagnóstico de Independência. A seguir serão explicadas e aplicadas cada etapa.

- **Diagnóstico de Normalidade dos resíduos padronizados**

Os resultados da plotagem de probabilidades normal dos modelos de regressão obtidos, Equações 2 e 3, são apresentados no Gráfico 7.

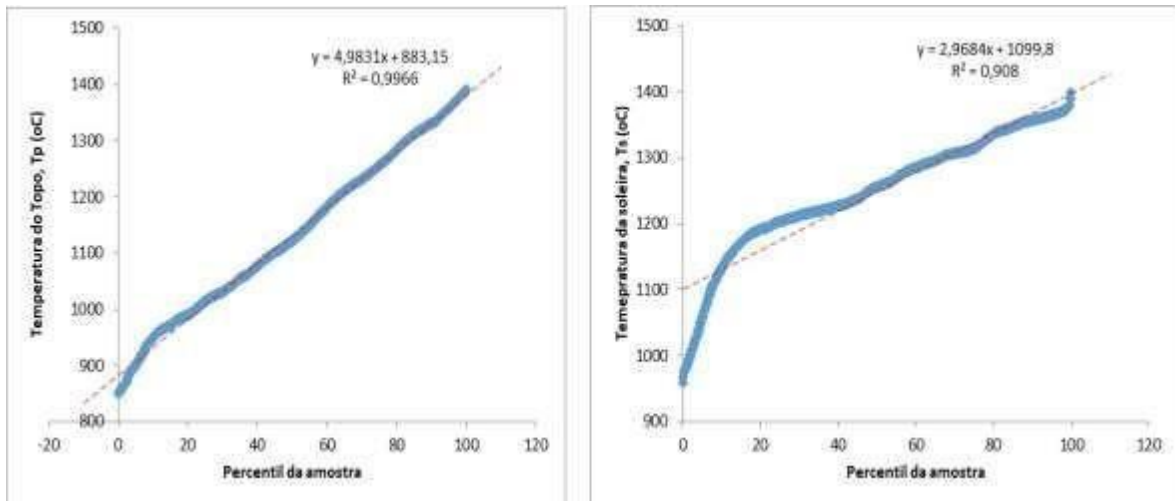


Gráfico 7 - Plotagem de probabilidade normal P x P plot para os modelos de regressão da Ttp e Ts

Fonte: Própria, 2022

A normalidade da distribuição dos termos de erro é detectável pela verificação visual da distribuição de resíduos padronizados comparada à curva de distribuição normal. Através do gráfico de probabilidade normal, P x P plot, representado no Gráfico 7 para os modelos das duas variáveis de respostas pode ser observado que a distribuição perfeitamente normal recai sobre uma diagonal, que representa a curva normal. Para o modelo de regressão de Ttp pode ser observado que a linha de tendência representa uma equação linear com R2 muito próximo de 1. Comportamento similar é observado para o modelo da variável de resposta Ts. Podemos concluir que os resíduos padronizados seguem uma distribuição normal, cumprindo-se o primeiro pressuposto.

- Diagnóstico de homoscedasticidade

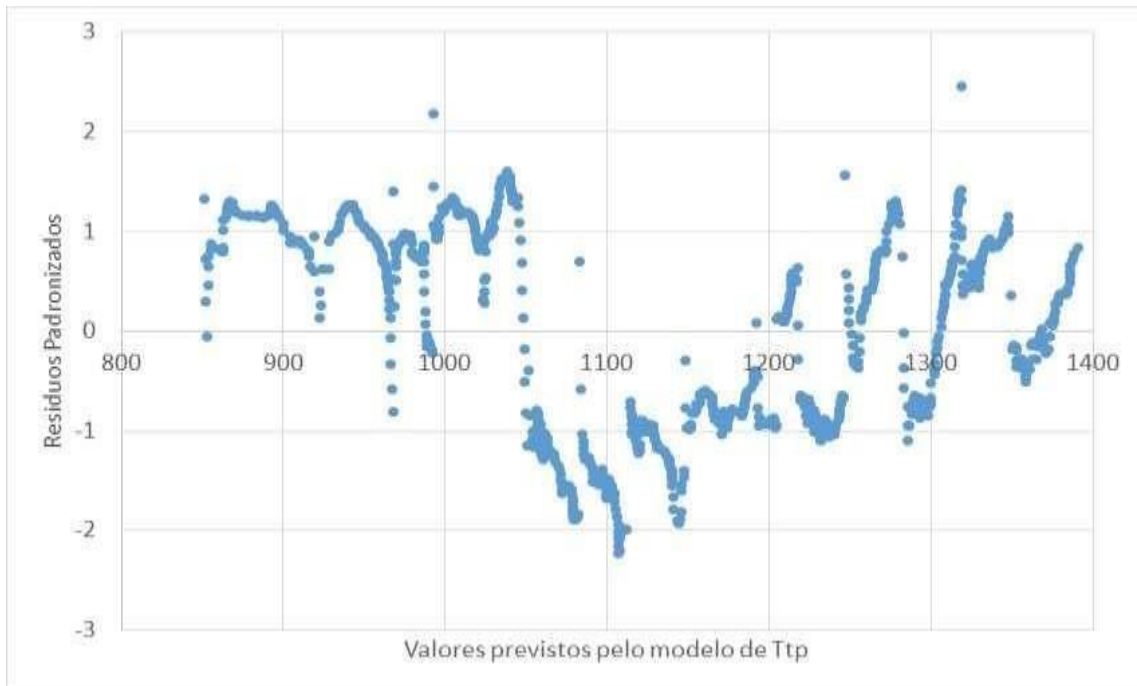


Gráfico 8 - Gráfico dos resíduos padronizados x os valores previstos pelo modelo de regressão de Ttp

Fonte: Própria, 2022

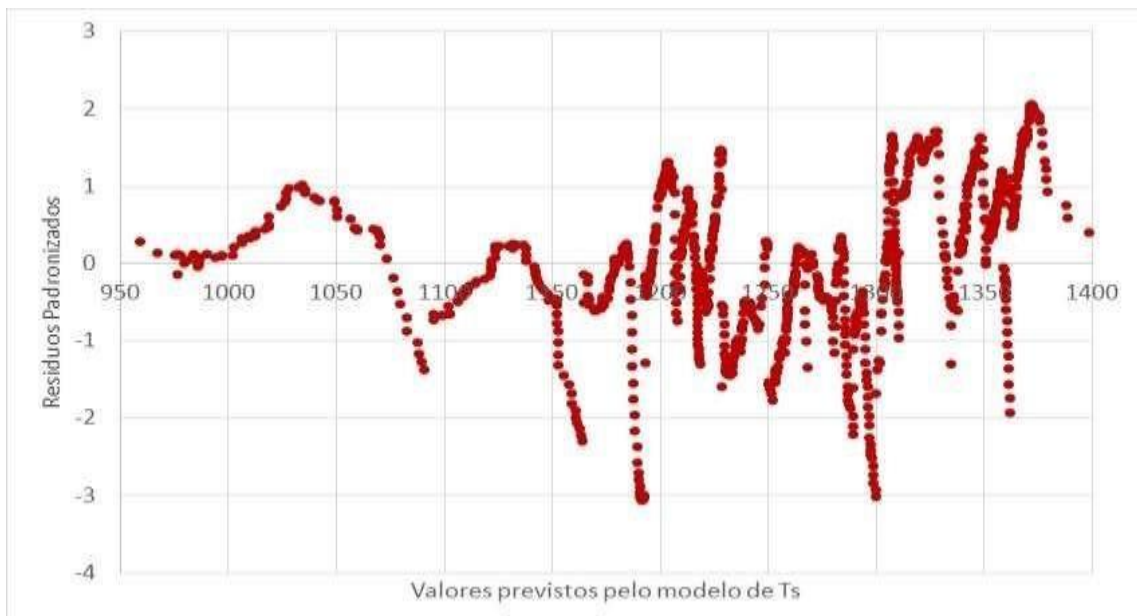


Gráfico 9 - Gráfico dos resíduos padronizados x os valores previstos pelo modelo de regressão de Ts

Fonte: Própria, 2022

Para avaliar a significância dos coeficientes β_1 até β_n de um modelo de regressão é necessário comprovar a homoscedasticidade da variância dos erros, ou seja, a ausência de autocorrelação dos resíduos padronizados. Existem vários métodos, mas comumente utiliza-se o gráfico dos resíduos padronizados.

Os Gráficos 8 e 9 representam a relação que existe entre os resíduos padronizados e os valores previstos pelos modelos de regressão para Ttp e Ts respectivamente. Observa-se em ambos os gráficos que os pontos estão aleatoriamente distribuídos em torno do 0, sem nenhum comportamento ou tendência, então temos indícios de que a variância dos resíduos é homoscedástica. Também não existem erros maiores que 3 ou -3 o que reflete todos experimentos satisfazem as exigências do modelo.

- **Diagnóstico de Independência**

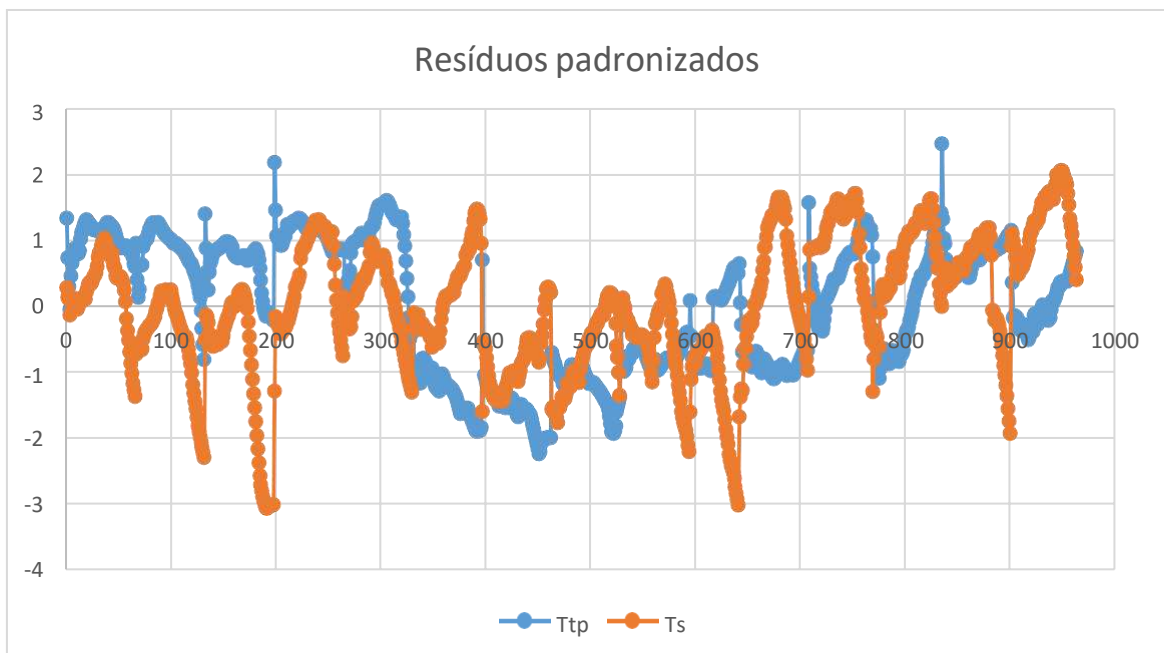


Gráfico 10 - Gráfico resíduos padronizados x ordem das observações para os modelos de regressão de Ttp e Ts

Fonte: Própria, 2022

Os diagnósticos de independência dos resíduos mostrados no Gráfico 10 para ambos modelos de regressão refletem comportamentos sem tendências. O gráfico que representa os resíduos padronizados X ordem das observações coleta para ambas as variáveis de resposta T_{tp} e T_s , não seguem um comportamento repetitivo, mostrando o cumprimento do terceiro pressuposto: *Os resíduos padronizados são independentes*. Resumindo, podemos dizer que os modelos de regressão, Eqs. 2 e 3, foram validados ao se demonstrarem o cumprimento dos três pressupostos relacionados com a análise dos resíduos.

4.2.4. Análise de superfície de resposta das variáveis Ttp e Ts

A análise de superfície de resposta foi realizada para os modelos de regressão das variáveis Ttp e Ts, aos quais mostraram-se adequados estatisticamente. Considerando que os resultados mostraram que existe significância estatística dos três fatores t (tempo), Um (Umidade) e MV (Material Volátil), foram obtidas 3 superfícies de resposta para cada variável. Com o objetivo de uma melhor visualização os gráficos foram representados em 3D (representam as superfícies de resposta) e em 2D (representam gráficos de contorno).

Os Gráficos 11, 12 e 13 representam os gráficos que relacionam a variável Ttp com os fatores t, Um e MV, estes são: $txUm \times Ttp$, $txMV \times Ttp$ e $Um \times MV \times Ttp$. Os Gráficos 14, 15 e 16 representam os gráficos que relacionam a variável Ts com os fatores t, Um e MV, estes são: $txUm \times Ts$, $txMV \times Ts$ e $Um \times MV \times Ts$.

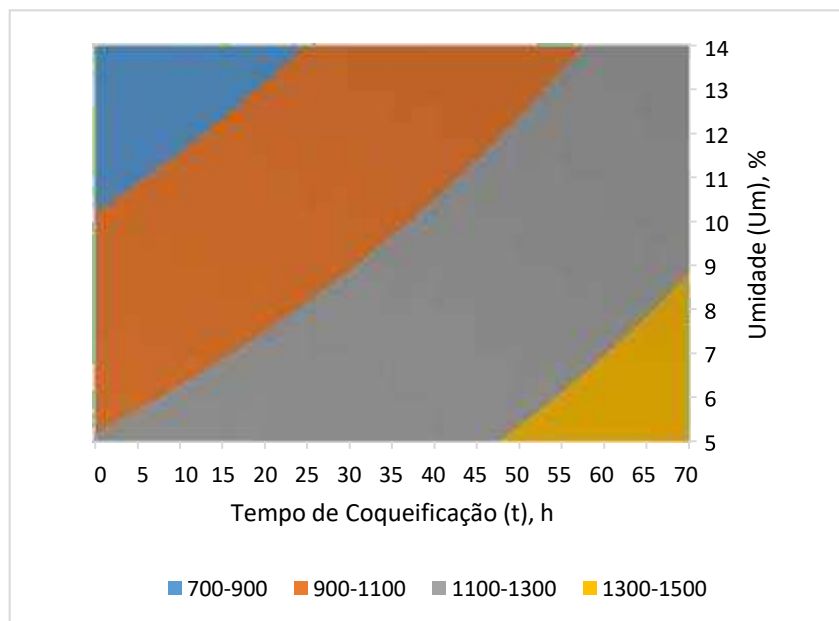


Gráfico 11 - Gráfico de contorno do modelo de regressão da variável Ttp

(Gráfico t x Um x Ttp)

Fonte: Própria, 2022

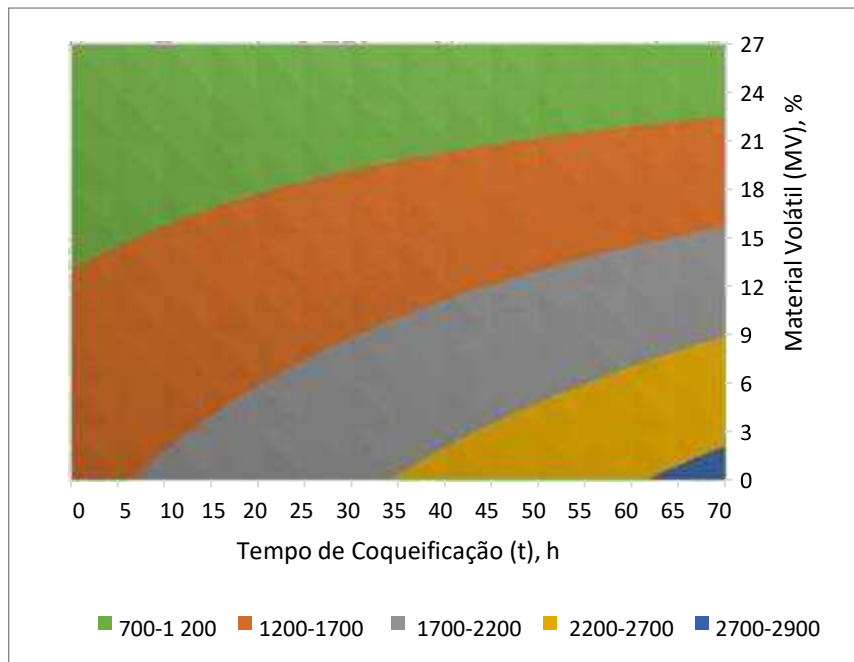


Gráfico 12 - Gráfico de contorno do modelo de regressão da Ttp (Gráfico t x MV x Ttp)

Fonte: Própria, 2022

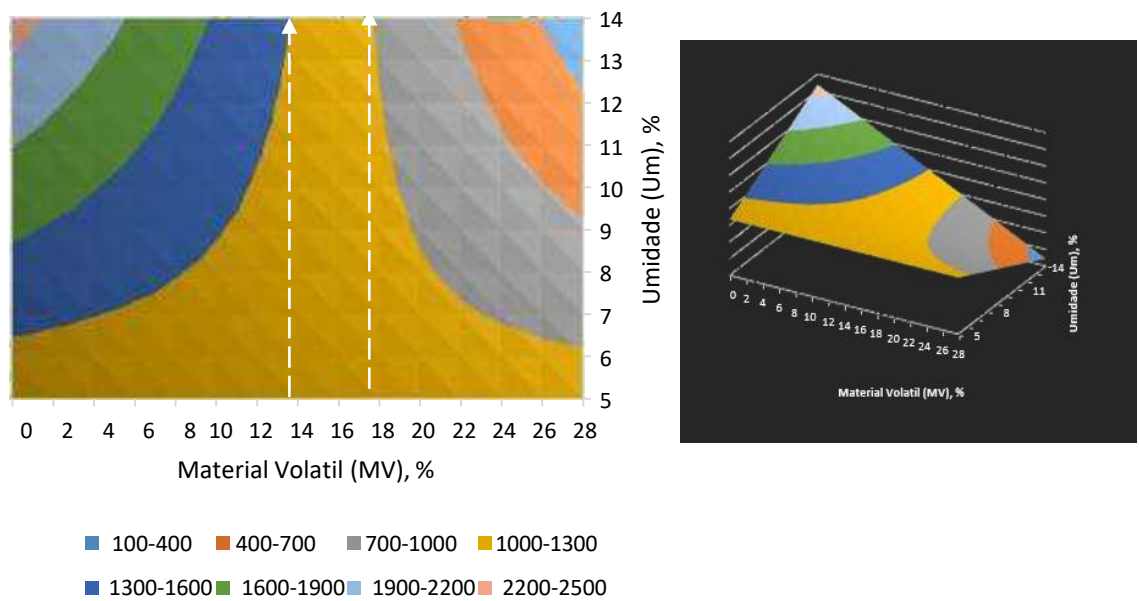


Gráfico 13 - Gráfico de Contorno e Superfície de resposta do modelo de regressão da Ttp (Gráfico MV x Um x Ttp)

Fonte: Própria, 2022

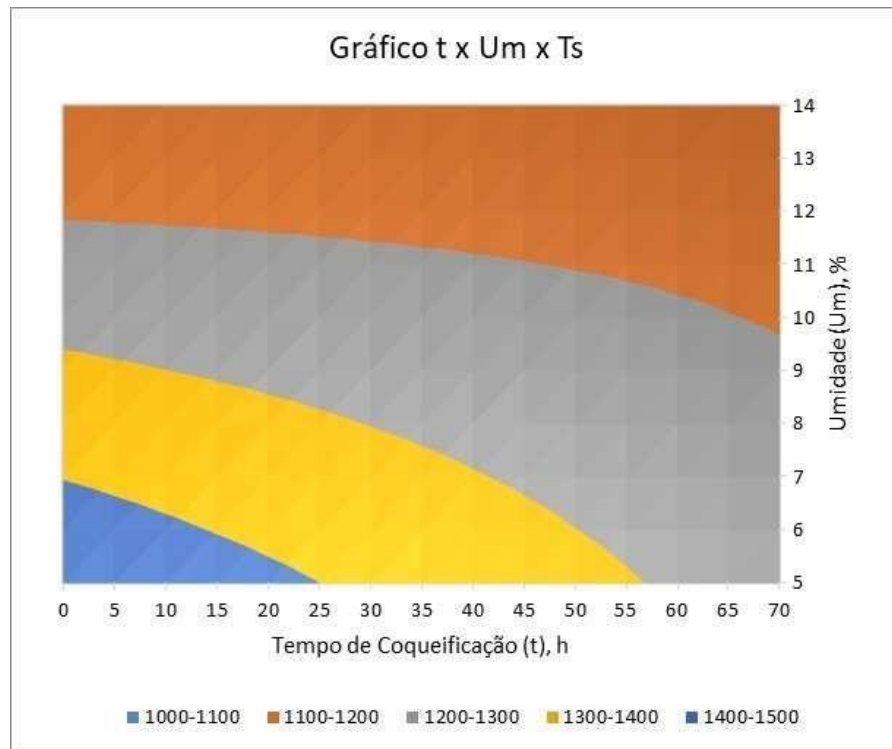


Gráfico 14 - Gráfico de contorno do modelo de regressão da Ts (Gráfico t x Um x Ts)

Fonte: Própria, 2022

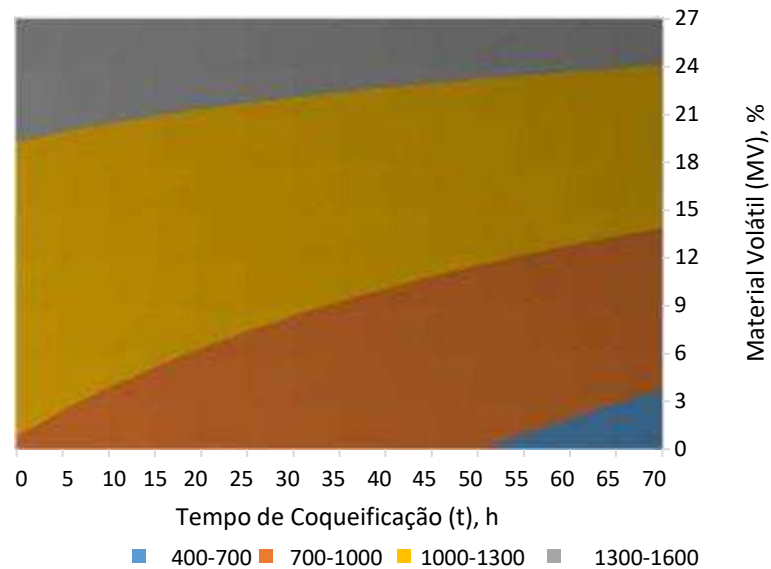


Gráfico 15 - Gráfico de contorno do modelo de regressão da Ts (Gráfico t x MV x Ts)

Fonte: Própria, 2022

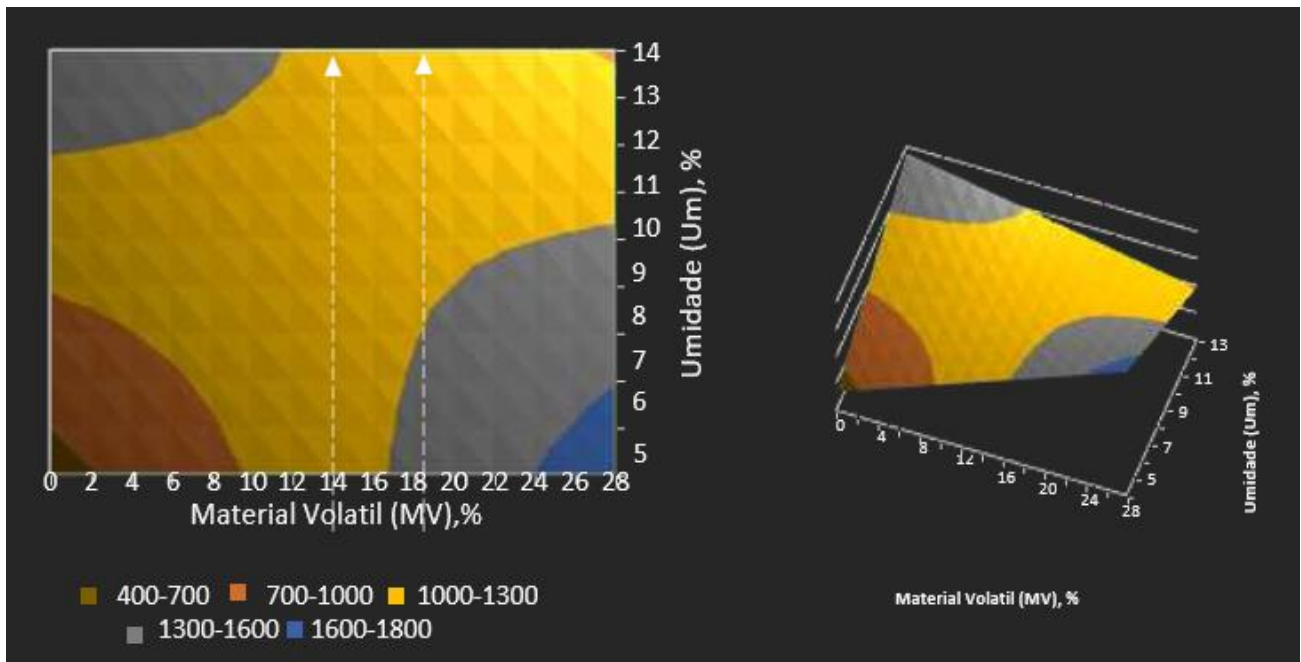


Gráfico 16 - Gráfico de contorno e Superfície de resposta do modelo de regressão da Ts (Gráfico MV x Um x Ts)

Fonte: Própria, 2022

Os gráficos de contorno corroboram que os três fatores influenciam nas variáveis de resposta T_{tp} e T_s comprovando um comportamento não linear observado pelos autores Sciasko, 2020 e Tiwari, 2014.

Os Gráficos 11, 13, 14 e 16 reforçam que o baixo teor de umidade é importante para favorecer a temperatura dentro dos fornos de coqueificação. No entanto esta análise não deve ser tão simplificada, considerando a forte significância da interação Um x MV observada através dos Diagramas de Pareto nos Gráficos 5 e 6.

Considera-se que nas Figuras 26 e 27, como já foi dito, que a T_s é, em média, 70 °C maior que T_{tp} . Na Figura 26 retrata a umidade no perfil térmico entre 1300 °C à 1400 °C com umidade de abaixo de 8% no período mediano entre 25 h a 50h. A redução da umidade configura o poder calorífico do vapor d'água na soleira que é a zona mais quente do forno, devido a ocorrência de combustão dos gases.

No Gráfico 15, diz respeito à análise da matéria volátil, relacionada à temperatura ideal.

No período da coqueificação evidencia a uniformidade, entre 1300 °C à 1400°C, do percentual do material volátil entre 13 a 24% da mistura de carvão para gás volátil, fonte de calor do forno.

Se analisamos que a faixa de temperatura no forno que possibilita a transformação completa do carvão em coque está entre 1000 °C e 1300 °C, podemos definir através das superfícies de resposta obtidas nos Gráficos 13 e 16, os valores de Um e MV, que são idôneos, para manter a eficiência energética dentro do forno. Observa-se que nas figuras supracitadas, a faixa roxa delimita as combinações que matematicamente possibilitam atingir temperaturas entre 1000 e 1300 °C, como na prática o material volátil nas coquearias com recuperação de calor não pode ser inferior a 10%, a escolha da combinação Um-MV deve ser à direita na linha pontilhada branca assinalada no gráfico.

Também é possível verificar nos Gráficos 12 e 15 que carvões com teor de material volátil entre aproximadamente 18 e 22% podem ter um perfil de temperatura adequado, atingindo temperaturas entre 1000°C e 1300°C. Tais Figuras confirmam a importância do percentual do material volátil na geração de temperaturas tanto em T_p quanto T_s .

CONCLUSÕES

Na presente dissertação foi realizada uma análise do perfil de temperaturas da produção do coque metalúrgico através da modelagem estatística, considerando principalmente variáveis relacionadas com a composição da mistura de carvões coqueificáveis comumente utilizados numa coqueria de recuperação. Com os resultados obtidos neste estudo podemos concluir que:

- A análise de regressão realizada utilizando os módulos de análise de dados do Microsoft Excel'19 permitiu a obtenção de dois modelos de regressão não-lineares que explicam adequadamente a variação da temperatura dentro do forno.
- A metodologia de planejamento fatorial em blocos resultou apropriada para a análise estatística utilizando como fatores o tempo de coqueificação (t), a umidade (Um) e o teor de material volátil (MV) do carvão e como variáveis de resposta a temperatura do topo do forno (Ttp) e a temperatura da soleira (Ts).
- Os três fatores avaliados e suas interações de primeira e de segunda ordem resultaram em dados significativos, revelando-se o fator MV e a interação Um x MV como os termos de maior influência sobre as temperaturas.
- O diagrama de Pareto confirmou a significância de todos os termos do modelo.
- Através da análise de resíduos foram confirmadas a veracidade dos modelos.
- A análise de sensibilidade realizada através da análise de superfície de resposta corroborou os resultados da regressão e demonstrou a faixa de trabalho da umidade e o teor de material volátil do carvão de forma de obter a temperatura do forno, 1000-1300°C, que possibilita a transformação total do carvão a coque.
- Observa-se que o fator predominante, o material volátil (MV), influenciou de forma incisiva na maioria das interações de forma eficiente, seja de segunda ou terceira ordem.

No computo do presente estudo verifica-se a possibilidade da utilização do referente Modelo Estatístico como aperfeiçoamento do suporte no planejamento de produção de coque, buscando a eficiência térmica e energética do processo de coqueificação. As tecnologias para a elaboração de metodologias estatísticas como MATLAB, Statistics, e Libre Office Calc são acessíveis para o aprimoramento do estudo em questão. Sugere-se o avanço deste estudo para pesquisas voltadas para a utilização de novos programas, tais como Java e Python que são linguagens de programação. Assim poderá ocorrer aquisição de novas integrações de conhecimentos, habilidades, valores e atitudes.

REFERÊNCIAS

ALEXEEV, D. Anatoly. In: _____. **Physics of coal and minning processes**. 1 ed. New York: CRC Press, 2016. p. 01-07.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2005), **Classificação padrão de carvões, D 388**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **Standard test method for totalmoisture in coal, D3302/D3302M, 2015**

BARKDOLL MP, WESTBROOK RW (2001) Consistent coke quality from Sun CokeCompany's heat recovery coke making technology. Coke Summit 1–2012.

BRESSANI, M. **Termodinâmica**. Valinhos;2017.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Thermodynamics: An Engineering approach**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2015

CEPEMAR. RT 100/03 – **Caracterização do Empreendimento Setembro/03**. EIA – Estudo de Impacto Ambiental. Companhia Siderúrgica Tubarão.

CALADO, V. et al. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. ε-papers. 2003.260 p.

COSTA, Luiz Cláudio. **Parâmetros de controle do processo de coqueificação das baterias de fornos de coque da COSIPA**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2008. Disponível em https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-02062008161728/publico/texto_dissertacao_2802_a.pdf

COSTA, L.C et al. **Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto-Forno**. ABM 2015. Material de treinamento

DIEZ, M.A., ALVAREZ, R., BARRIOCANAL, C. **Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking**, Spain, 31 de outubro de 2001. International Journal of Coal Geology, 2002:389-412. Elsevier

DIEZ, M.A.; RUIZ, I. S.; RUBIERA, F.; **New Trends in coal conversion**. 1 ed. Oviedo, Spain: Elsevier, 2019, 511p.

EDWARDS, I. S.; MARSH, H.; MENENDEZ, R. **Introduction to Carbon Science**. 1 ed. London: Butterworths, 2013. 348p.

FARIAS NETO, G.W.DE **Modelagem e Simulação do Processo de Coque Metalúrgico**. 2019.63f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de CampinaGrande, Paraíba.

FERNANDES, D.C. **Adição de óleo para aumento da densidade de carga de carvões na Coqueria**. 2019.76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais.

HENRIQUE,N.I.,JUNQUEIRA,Y.S.F.,COELHO,R.J.,ARAUJO,G.deS.de,ANDRADE ,L.A.de,WERNESBACH,C.H.E.,*et al.* **Análise de O₂ em excesso nos gases combustão de um forno de coqueria do tipo Heat Recovery**. 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, Anais dos Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração, Volume 47,2017.

ISPATGURU Disponível em [https://www.ispatguru.com/properties-and-structure-of-metallurgicalcoke/#:~:text=Metallurgical%20coke%20is%20a%20porous,produce%20hot%20metal%20\(HM\)](https://www.ispatguru.com/properties-and-structure-of-metallurgicalcoke/#:~:text=Metallurgical%20coke%20is%20a%20porous,produce%20hot%20metal%20(HM)). Acesso em: 20 de julho de 2022

KHAN, S.; **Statistics in Planning and Development**. (Artigo) Pakistan Journal of Statistics, University of Southern Queensland, Australia,2013.

KARR JUNIOR, C.; **Analytical Methods for coal and coal products** Volume II. 1 ed. Academic Press, EUA: 2013, 1185p

MENG, F. **Effect of coal chemistry on carbonization behaviour and association with coke characteristics**. 2015.206f. Dissertação (Doutorado em Filosofia) – University of New South Wales. Austrália.

MONTGOMERY, D.C. 2005. **Design and Analysis of Experiments**. 6th Edition, John Wiley& Sons, New York.

MORAES JÚNIOR, W.F.de, **Eficiência e precaução na siderurgia a base de coque - a implementação de uma coqueria em Ipatinga/MG**. 2010. 183 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

PIRES, 2016. **Caracterização Física de coques visando previsão da degradação durante manuseio**. <https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/projeto-de-graduacao/2016-1/119--110/file>

QUEIROZ, F.C.B.P.; ARAÚJO JUNIOR, L.Q. de. **Planejamento de experimentos no processo de desenvolvimento de produtos**. 2016.101f.1ed. Simplíssimo Livros Ltda. Porto Alegre, Brasil.

RIZZO, E. M. S. **Processo de Fabricação de Ferro-Gusa em Alto-Forno**. 1^a. ed. São Paulo: Abm,2009.

SARNA, S.K. Carbonização do carvão na bateria do forno de coque de recuperação de calor. Disponível em: <https://www.ispatguru.com/carbonization-of-coal-in-heat-recovery-coke-oven-battery/> Acesso em: 20 de julho de 2022.

SCIAZKO, M., MERTAS, B. & STEPIEN, L. **Kinetic modelling of coking coal fluidity development**. J Therm Anal Calorim 142, 977–990 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09487-0>

SUN, K., TSENG, C.T., WONG, D.S.H., SHIEH, S.S., JANG, S.S., KANG, J.L. *et al.* **Model predictive control for improving waste heat recovery in coke dry quenching processes**, Energy, Volume 80, 1 February 2015, Elsevier.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de dados experimentais V.II – Planejamento de experimentos**. Série Escola Piloto em Engenharia Química – COPPE/UFRJ, E-papers,2011.

TIWARI, H.P.; SAXENA, V.K.; BANERJEE, P.K.; HALDAR, S.K.; SHARMA, R. **Study on Heating Behaviour of Coal during Carbonization in Non-Recovery Oven**, Índia, 06 de Janeiro de 2012. International Journal of Metallurgical Engineering 2012, 1(6): 135-142.

TIWARI HP, BANERJEE PK, SAXENA VK, SHARMA R, HALDAR SK, PAUL S (2014) **Effect of heating rate on coke quality and productivity in non-recovery coke making**. Int J Coal Prep Util 34:306–320

TIWARI, H.P.; SAXENA, V.K.; HALDAR, S.K.; SRIRAMOJU, S.K. **Assessment of thermal efficiency of heat recovery coke making**, Berlim, 20 de fevereiro de 2017. Heat Mass Transfer - Springer 2017