

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO EM MISTURAS DE CARVÕES
PARA COQUEIFICAÇÃO CONTENDO CARVÃO NACIONAL

Anderson Azevedo Agra

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre
2016

Dedico este trabalho à minha mãe e
minha avó.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Eduardo Osório por aceitar me orientar neste trabalho e pela confiança em mim depositada.

Ao Professor Antônio Vilela, por me permitir fazer parte do grupo de pesquisa do Laboratório de Siderurgia da UFRGS e por toda orientação durante minha graduação.

Ao grupo Gerdau, em especial a Usina Ouro Branco, por incentivar e financiar parte desse estudo, além do fornecimento das amostras dos carvões importados.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Siderurgia, Matheus Ruckert, Matheus Fraga e Luiz Guilherme pela colaboração nos ensaios para a realização do presente trabalho.

Ao Doutorando do Laboratório de Siderurgia Bruno Flores pela amizade, conselhos e ensinamentos durante todo o período de minha graduação.

Aos demais colegas e ex-colegas do Laboratório de Siderurgia que de alguma forma me auxiliaram no decorrer da graduação e execução desse trabalho. Em especial, Felipe Buboltz, Junior Silva e Cássio Carvalho.

Aos colegas do curso de Engenharia Metalúrgica que compartilharam comigo todos os momentos de dificuldades e felicidades no decorrer da graduação. Em especial, Juliano Walter, Rafael Maes, Felipe Cabral e Otávio Gomes.

À minha namorada, Vitória Lagranha, pelo apoio, amor e paciência que demonstrou ao longo da execução deste trabalho.

À minha avó, Nadir Maia, pelo amor e pelo zelo ao longo de todas as etapas da minha vida.

Por fim, gostaria de agradecer à minha mãe pelo amor, pela paciência e incentivo ao longo de todos esses anos, permitindo que concluísse mais essa fase.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 OBJETIVOS.....	3
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Utilização de Coque no Alto-forno.....	4
3.2 Carvão Nacional	6
3.2.1 Geologia dos Carvões.....	6
3.2.2 Reservas de Carvão no Brasil.....	7
3.2.3 Produção e Aplicação do Carvão Nacional	7
3.3 Coqueificação	8
3.3.1 Fundamentos de coqueificação.....	9
3.3.2 Coqueificação Industrial em Fornos Verticais	11
3.3.3 Função do coque no alto-forno e testes de qualidade.....	13
3.4 Coque de Petróleo.....	16
3.4.1 Coqueamento Retardado.....	16
3.4.2 Controle de Qualidade do Coque de Petróleo para Adição às Misturas de Carvões para Coqueificação	19
3.4.3 Aplicação em Misturas de Carvão para Coqueificação.....	19
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 Seleção e Amostragem dos Materiais de Estudo	24

4.2	Caracterização dos Carvões e Coque de Petróleo.....	24
4.2.1	Análises Químicas	25
4.2.2	Análises Petrográficas	25
4.2.3	Ensaio Termoplásticos	26
4.2.4	Análise Granulométrica.....	27
4.3	Composição das Misturas e Caracterizações	27
4.4	Ensaio de Coqueificação.....	28
4.5	Caracterização dos coques	29
4.5.1	Resistência mecânica a frio	30
4.5.2	Reatividade	31
4.5.3	Resistência à quente.....	31
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	Caracterização dos carvões e coque de petróleo.....	32
5.1.1	Análises químicas	32
5.1.2	Análises petrográficas.....	33
5.1.3	Ensaio termoplásticos	34
5.2	Caracterização das misturas.....	36
	Dilatometria Audibert-Arnu	36
5.3	Rendimento dos coques em função da adição de CP	42
5.4	Caracterização dos coques	43
5.4.1	Resistência a frio	43
5.4.2	Reatividade (CRI).....	48
5.4.3	Resistência a quente (CSR)	50
6.0	CONCLUSÕES	53
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
	NOMAS REFERENCIADAS	61
	Apêndice A.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de um alto-forno com entradas matérias-primas e saídas de produtos.....	5
Figura 2	Esquema de reações de craqueamento e condensação/aromatização.....	9
Figura 3	Forno de coqueificação esquemático com zonas de transformação de carvão em coque.....	13
Figura 4	Fluxograma do processo de Coqueamento retardado.	17
Figura 5	Esquema da formação de coque de petróleo em tambores de coque.	18
Figura 6	Fluxograma geral de caracterização dos materiais, misturas e caracterização dos coques produzidos.	23
Figura 7	Fluxograma geral de caracterização dos materiais, misturas e caracterização dos coques produzidos.	27
Figura 8	(A) Figura esquemática da retorta utilizada para a coqueificação; (B) Perfil térmico da coqueificação; (C) Equipamentos utilizados (1) forno (2) condensador de alcatrão e (3) queimador de gases.	29
Figura 9	Curvas dos ensaios de dilatométrica Audibert-Arnu realizados para as misturas de carvões da série (a) M0, (b) M50 e (c) M100.....	37
Figura 10	Efeito da adição do CP na máxima dilatação (a) e no intervalo plástico (b) das misturas no ensaio de dilatométrica Audibert-Arnu.....	38
Figura 11	Efeito da substituição do carvão A por CN na máxima dilatação (a) e intervalo plástico (b) das misturas no ensaio de dilatométrica Audibert-Arnu.	38
Figura 12	Curvas dos ensaios de plastometria Gieseler realizados para as misturas de carvões da série (a) M0, (b) M50 e (c) M100.....	40
Figura 13	Efeito da adição de CP na máxima fluidez (a) e no intervalo plástico (b) das misturas no ensaio de plastometria Gieseler.....	41
Figura 15	Análise granulométrica do coque (a) antes e (b) depois do teste de queda.....	44
Figura 16	Efeito da adição de CP no índice $I_{1000}^{9,5}$ para a (a) Série M0 (b) M50 e (C) M100.....	47
Figura 17	Variação do índice $I_{9,5}^{1000}$ em função da adição de CP para as misturas com diferentes teores de substituição de A por CN.	48

Figura 18	Efeito da adição de CP e substituição do carvão A por CN no índice CRI.	49
Figura 19	Efeito da adição de CP e substituição do carvão A por CN no índice CSR.	50
Figura 20	Relação entre o CSR ensaiado e calculado para os coques da (a) série M0 (b) M50 e (c) M100.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Testes convencionais para medida da qualidade do coque metalúrgico e seus índices.....	15
Tabela 2	Nomeclatura dos carvões utilizados e suas origens.	24
Tabela 3	Composição das misturas de estudo.....	28
Tabela 4	Análise imediata e elementar dos carvões e coque de petróleo.	32
Tabela 5	Composição das cinzas dos carvões via Fluorescência de raios X.	33
Tabela 6	Análise petrográfica dos carvões utilizados no estudo.....	34
Tabela 7	Plastometria dos carvões estudados.	34
Tabela 8	Plastometria dos carvões estudados.	36
Tabela 9	Rendimento em função da substituição do carvão A por CN e adição de CP.	43
Tabela 10	Tamanho médio dos coques antes (TMA) e depois (TMD) do teste de queda, teor de finos e aumento destes em função do teste.	45
Tabela 11	Índices de resistência a frio em tambor I das misturas estudadas.....	45

“Quando a furiosa tempestade ameaça naufragar o Estado, nada mais nobre nos resta fazer senão ancorarmos nossos estudos no chão firme da eternidade.” Jhoane Kepler, 1629.

RESUMO

O coque de petróleo é um produto sólido, infusível e com elevado teor de carbono que também é utilizado como um aditivo inerte nas indústrias na busca de um aumento do rendimento do coque e redução do teor de cinzas nas misturas de carvões para coqueificação. Por se tratar de um material inerte, a sua adição tem influência no estágio plástico durante a coqueificação e conseqüentemente na qualidade dos coques. O presente estudo buscou avaliar a adição do coque de petróleo em misturas contendo quatro carvões importados, em que um carvão alto volátil americano foi substituído pelo carvão nacional parcialmente e completamente. Buscando atingir esse objetivo, as avaliações foram feitas nas misturas de carvões e coque de petróleo propostas, e nos coques produzidos laboratorialmente a partir dessas das misturas. A avaliação das misturas foi realizada quanto a suas propriedades termoplásticas, via dilatométrica Audibert-Arnu e plastometria Gieseler. Para os coques produzidos laboratorialmente, realizou-se avaliação do rendimento em função da adição do coque de petróleo e da qualidade dos coques produzidos. A avaliação qualidade dos coques foi realizada por ensaios de resistência mecânica a frio (tambor I), reatividade (CRI) e resistência a quente (CSR). Os resultados obtidos mostraram que a adição do coque de petróleo causa a redução das propriedades termoplásticas das misturas. Já a substituição do carvão americano alto volátil pelo carvão nacional incrementa as propriedades termoplásticas das misturas. O rendimento dos coques aumentou com a adição do coque de petróleo nas misturas. A adição do coque de petróleo às misturas casou uma redução da qualidade do coque, reduzindo a resistência mecânica e aumentando o CRI para adições de 5%. Para valores maiores, de adição o CRI manteve-se aproximadamente como o inicial. A substituição do carvão americano alto volátil pelo carvão nacional nas misturas causou uma deterioração da qualidade dos coques, reduzindo a resistência a frio, aumento do CRI e redução do CSR. Entretanto, verificou-se que a substituição do carvão americano alto volátil por carvão nacional ocasiona em menor diminuição de resistência a frio pela adição do coque de petróleo. O CSR dos coques testados pôde ser compreendido como uma composição dos índices de CRI e tambor I.

ABSTRACT

Petroleum coke is an inert additive widely used by the steel industry aiming to increase coke yield and reduce ash content in coal blends. Due its inert character, petroleum coke addition influences the thermoplastic behavior of coal blends and consequently coke quality. The present study sought to evaluate the addition of petroleum coke in mixtures containing four imported coals in which a high volatile American coal was replaced by a Brazilian coal, partially and completely. In order to reach this objective, the evaluations were carried out on the proposed blends of coals and petroleum coke, and on the cokes produced from these blends. The assessment of the thermoplastic properties of such blends was performed using Audibert-Arnu dilatometry and Gieseler plastometry. For laboratory-produced cokes, an evaluation of the yield was made based on the addition of petroleum coke and the quality of the cokes produced. Coke quality were characterized by cold mechanical strength tests (drum test I), coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR). The results showed that the addition of petroleum coke causes the reduction of the thermoplastic properties of the mixtures. On the other hand, the substitution of high volatile American coal for Brazilian coal increases such properties. The yield of coke increased with the addition of petroleum coke. The addition of petroleum coke to the blends caused a reduction of coke quality, decreasing mechanical strength and increasing the CRI to 5% additions. For larger values of addition the CRI remained stable. The substitution of high volatile American coal for Brazilian coal in the blends caused a deterioration of coke quality, reducing cold resistance, increasing CRI and reducing CSR. However, it has been found that the substitution of high volatile American coal for Brazilian coal results in less reduction of cold resistance by the addition of petroleum coke. CSR of the tested cokes might be understood as a composition of the CRI and I indices.

1.0 INTRODUÇÃO

A produção do aço via usinas integradas com aciarias a oxigênio (BOF/LD) representa 85,5% do total de aços produzido no Brasil e 74,5% no mundo (IAB, 2016). Nessa rota, o ferro primário (ferro-gusa) é produzido a partir de minério de ferro em um reator chamado alto-forno. As matérias-primas desse reator, além da fonte de ferro (sínter, pelotas, minério bitolado), são os fundentes e os materiais redutores (coque metalúrgico e carvão). Nos chamados mini altos-fornos, o redutor utilizado é o carvão vegetal. Já nos altos-fornos tradicionais a fonte carbonosa carregada no forno é o coque metalúrgico. Além disso, ainda podem ser utilizados materiais carbonosos no PCI – Injeção de carvão pulverizado.

O coque metalúrgico é produzido a partir de carvões minerais em um processo chamado de coqueificação. Esse é o processo que mais acarreta custos no preço final do ferro-gusa, podendo representar até 50% do valor do produto final. Isso se deve a baixa disponibilidade de carvões que tem características adequadas para a fabricação de coque metalúrgico, chamados de carvões coqueificáveis. Dessa forma as empresas buscam contornar esta dificuldade através de modificações em processo e matérias-primas. Entre as modificações em matérias-primas a mistura de carvões é a mais praticada. Essa prática busca produzir coque a partir de misturas de carvões com diferentes propriedades de modo a obter um coque com qualidade satisfatória à aplicação e com um custo menor. O Brasil é completamente dependente de carvões importados, atualmente (DNPM, 2015). Isso dificulta ainda mais essa situação. No entanto, o Brasil possui em território nacional carvões coqueificáveis, que já foram utilizados pela indústria siderúrgica nacional. Contudo as dificuldades quanto a seu elevado teor de cinzas foram preponderantes para o interrompimento de seu emprego (BELOLLI et al., 2002).

O coque tem papel fundamental no processo de fabricação do ferro-gusa em alto-forno, desempenhando funções como: ser combustível do processo, é gerador e regenerador de gases redutores; fornece suporte da carga, além de servir como uma janela para passagem dos gases e é carburante do banho (CHAIGNEAU et al., 2009). Tendo isso em vista diversos ensaios foram desenvolvidos buscando submeter os coques as condições de aplicação e, portanto, avaliar a qualidade desses. A qualidade do coque metalúrgico, portanto, é definida a

partir de ensaios laboratoriais que visam estimar a capacidade do coque cumprir as funções requeridas no alto forno.

As transformações que o carvão mineral sofre até se transformar em coque no processo de coqueificação são muito complexas. Diversos fenômenos estão envolvidos e acontecem simultaneamente. Dentre os intervalos de transformação, o chamado intervalo plástico é, sem dúvida, a etapa em que mais influência na qualidade final do coque. O intervalo plástico corresponde ao intervalo de temperatura onde carvões coqueificáveis tornam-se plásticos. Este fenômeno ocorre em temperaturas entre 350 e 500°C, para carvões coqueificáveis, nas taxas típicas de coqueificação (3°C/min). Ensaios termoplásticos laboratoriais foram desenvolvidos buscando caracterizar carvões com melhores propriedades coqueificantes. Os principais são plastometria Gieseler e dilatométrica Audibert-Arnu. As propriedades termoplásticas dos carvões dependem de uma série de fatores, de modo que dependendo desses fatores eles podem ser reativos ao estágio plástico (apresentar um estágio plástico desenvolvido) ou serem inertes ao estágio plástico (não apresentar estágio plástico).

Materiais aditivos para coqueificação são aqueles materiais adicionados às misturas para benefício em algum aspecto. O coque de petróleo, por exemplo, é um aditivo que é adicionado às misturas na busca de um aumento de rendimento dos coques produzidos e redução do teor de cinzas da mistura. Entretanto, esse material é um inerte ao estágio plástico e, portanto sua adição às misturas leva a redução das propriedades termoplásticas. Como consequência terá influência também na qualidade dos coques metalúrgicos. Essas consequências dependem tanto das características do coque de petróleo, quanto da matriz de carvões ao qual ele é adicionado (MATSUBARA et al., 1986).

2.0 OBJETIVOS

Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho é avaliar o efeito da adição do coque de petróleo na qualidade dos coques produzidos a partir de misturas de carvões contendo carvão nacional, em laboratório.

Objetivos específicos

Além do objetivo principal do estudo, buscou-se através da metodologia proposta alcançar objetivos específicos, que podem ser listados como segue:

- Avaliar a influência da adição do coque de petróleo nas propriedades termoplásticas das misturas de carvões para coqueificação contendo carvão nacional.
- Verificar o efeito do coque de petróleo sob o rendimento das misturas de carvões propostas.
- Avaliar a influência da substituição de um carvão alto volátil americano pelo carvão nacional em propriedades termoplásticas de misturas de carvões para coqueificação.
- Tentar relacionar as propriedades termoplásticas das misturas com a qualidade dos coques produzidos.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Visando um melhor entendimento do presente estudo é apresentada nos próximos itens uma revisão da literatura nos temas pertinentes a utilização de coque de petróleo em misturas de carvões para fabricação de coque metalúrgico e utilização de carvão nacional na siderurgia.

3.1 Utilização de Coque no Alto-forno

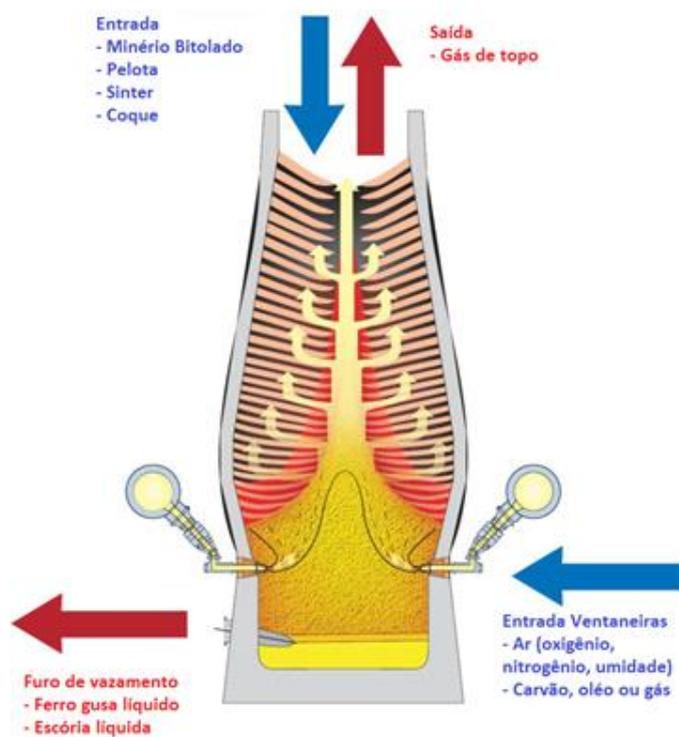
O aço é o material de engenharia mais utilizado em projetos no mundo devido a suas características versáteis. Atualmente existem duas rotas principais para a produção de aço: via usinas integradas e via aciarias elétricas. A produção de aço bruto no mundo em 2015 foi de 1.621Mt, enquanto no Brasil a produção para o mesmo período foi de 33,3Mt. A rota de produção de aço via usinas integradas com aciaria a oxigênio (LD) representou, em 2015, 85,5 % do total do aço bruto produzido no Brasil e 74,5% em nível mundial (IAB, 2016).

A produção de aço em usinas integradas tem início no minério de ferro e passa por diversos processos até a produção de um produto semiacabado de aço, podendo ser este um tarugo, bloco, placa, etc. A primeira etapa nesta rota é a produção do ferro primário, denominado ferro-gusa. A produção do ferro-gusa é realizada em um reator chamado alto-forno. Um alto-forno esquemático é apresentado na Figura 1 no qual a entrada de matérias-primas e saídas dos produtos estão indicadas. As principais matérias-primas são as fontes de ferro (minério de ferro bitolado, pelotas, sinter), materiais carbonosos (coque metalúrgico e/ou carvão vegetal) e agentes fluxantes (calcário e dolomita). Esses materiais são adicionados na parte superior do alto-forno em camadas (0,5 a 1 m). Na parte inferior do forno é injetado ar pré-aquecido (1200°C). Sendo característica do alto-forno, portanto, ser um reator que trabalha em contracorrente.

Ao longo da descida das matérias-primas no interior do alto-forno, o minério é reduzido pelos gases redutores gerados a partir do coque metalúrgico (ou carvão vegetal nos mini altos-fornos). Na parte inferior do reator é depositado ferro-gusa líquido e uma camada que o sobrenada de escória, formada por óxidos oriundos da ganga do minério, cinzas do carvão e coque e fluxantes. Os gases que deixam o forno são chamados de gases de topo e são

coletados para tratamento e reaproveitamento na própria usina. Hoje em dia é comum à injeção de combustíveis auxiliares nas ventaneiras, normalmente carvão pulverizado, essa tecnologia é denominada PCI (*Pulverized Coal Injection*).

Figura 1 Esquema de um alto-forno com entradas matérias-primas e saídas de produtos.



Fonte: Adaptado de CHAIGNEAU et al.(2009).

Dentre as matérias-primas utilizadas no alto-forno para a produção do ferro-gusa a que mais impacta economicamente é o coque metalúrgico. O custo dos carvões para a fabricação do coque metalúrgico pode representar até 50% do preço final do ferro-gusa. Isso se deve a baixa disponibilidade de carvões que tem características adequadas para a fabricação de coque metalúrgico, chamados de carvões coqueificáveis. O Brasil é, atualmente, totalmente dependente de carvões importados, apesar de possuir carvão coqueificável em território nacional, como será abordado em um item futuro.

Os altos custos dos carvões coqueificáveis trás a necessidade da busca de alternativas. Estas alternativas visam à manutenção da competitividade e podem ser realizadas tanto no processo de coqueificação, quanto nas matérias-primas. Dentre as alterações em processos podem ser citadas a tecnologia de apagamento a seco, pré-aquecimento dos carvões, estampagem, etc. Já quanto às matérias-primas, o alto custo dos carvões importados é

minimizado a partir de práticas de misturas de carvões. Essas misturas são majoritariamente compostas por carvões coqueificáveis, no entanto, outros materiais de menor custo podem ser adicionados, sejam eles reativos ou inertes à coqueificação. Dentre estes materiais inertes destaca-se o coque de petróleo. Ao longo desta revisão será feita uma breve descrição sobre o principal método de fabricação do coque de petróleo (coqueamento retardado) e os efeitos na utilização em misturas de carvões para coqueificação.

3.2 Carvão Nacional

Conforme citado anteriormente, o Brasil possui em território nacional carvão coqueificável, entretanto hoje este não é explorado para este fim. Será feita aqui uma breve revisão sobre questões geológicas em geral de carvões, reservas de carvão no Brasil e produção e aplicação.

3.2.1 Geologia dos Carvões

Carvão mineral é uma rocha sedimentar carbonosa essencialmente derivada de restos de plantas com matéria mineral associada, expressa como teor de cinzas que deve ser menor ou igual a 50% em massa (base seca) (ISO 11760, 2005).

As características dos carvões minerais diferem em relação ao local de formação, material vegetal que lhe deu origem, grau de carbonificação (rank), entre outros fatores. Sob este ponto de vista apenas uma pequena parcela dos carvões minerais são adequados para a fabricação do coque metalúrgico, sendo esses denominados carvões coqueificáveis. Esses materiais quando aquecidos na ausência de ar amolecem, dilatam, ressolidificam e contraem, formando o coque.

O grau de carbonificação, ou simplesmente rank, é uma medida indireta da maturidade geológica do carvão ao longo da sua transformação progressiva desde o linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito. O rank, como será visto, é medido através da refletância da vitrinita (um grupo maceral constituinte dos carvões). À medida que ocorre o processo de carbonificação as propriedades físico-químicas vão se alternando. O teor de carbono aumenta ao mesmo tempo em que elementos como H e O diminuem. Os carvões coqueificáveis, anteriormente definidos, são carvões que se situam dentro do grupo dos carvões betuminosos.

Os principais testes para a caracterização dos carvões para a coqueificação são: O índice de inchamento livre (*Free Swelling Index – FSI*), dilatométrica Audibert-Arnu, plastometria Gieseler e teste de contração/dilatação de soleira aquecida. Todos esses testes visam conhecer o comportamento dos carvões durante a coqueificação e assim compor misturas que garantam a qualidade requerida pelo coque (CURSO BÁSICO DE CARVÃO MINERAL PARA SIDERURGIA, 2016).

3.2.2 Reservas de Carvão no Brasil

Segundo a BP *statistical Review of World Energy* (2015), as reservas mundiais de carvão são de 894.302 Mt, sendo que desse total cinco países possuem mais de 70% desse total. São eles Estados Unidos (26,5%), Rússia (17,6%), China (12,8%), Austrália (8,5%) e Índia (6,8%). O Brasil aparece com 2771 Mt de reservas lavráveis de carvão mineral, representando 0,3% do total.

As reservas de carvão mineral em território nacional estão concentradas na região sul, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. A Bacia do Paraná é a sucessão sedimentar portadora de carvão mais importante do Brasil. Os carvões em questão tem rank que variam de sub-betuminoso (na jazida de Candiota-RS) até betuminoso alto volátil e antracito (na jazida de Santa Terezinha-RS e Jazida Sul Catarinense-SC) (Kalkreuth et al., 2010). Os carvões do sul de Santa Catarina são na sua maioria alto voláteis betuminosos. Em especial os carvões da camada Barro Branco possuem propriedades coqueificantes, entretanto atualmente esses não são utilizados para produção de coque metalúrgico.

3.2.3 Produção e Aplicação do Carvão Nacional

A produção de carvão mineral no ano de 2014 no Brasil foi de 7,57 Mt. Sendo a participação por estados na produção: Rio Grande do Sul (54,9%), Santa Catarina (43,7%) e Paraná (1,4%) (BP, 2015).

As aplicações tecnológicas dos carvões minerais no mundo são na utilização para geração de energia (combustão), produção de voláteis e resíduos sólidos (pirólise), produção de gases de síntese e gases redutores (gaseificação) e produção de combustíveis líquidos (liquefação). A utilização de carvão para a fabricação de aço representa 15% do consumo total de carvão em todo o mundo. Dentre os usos de carvão na siderurgia pode-se citar: uso em PCI, redução direta, redução fusão e coqueificação (CURSO BÁSICO DE CARVÃO

MINERAL PARA SIDERURGIA, 2016). Entretanto, no Brasil, apesar de possuir carvão coqueificável como mencionado, esses não são utilizados na siderurgia para fabricação de coque, atualmente. O consumo do carvão nacional se distribui nos seguintes setores: elétrico (80,3%), papel e celulose (4,8%), cerâmicos (4,5%), alimentos (3,6%), cimento e petroquímica (2,4%), siderurgia e metalurgia (1,7%) e outros (0,3%) (DNPM, 2015).

No entanto, esses mesmos carvões de Santa Catarina já foram utilizados no início da história da siderurgia nacional, quando o uso do carvão nacional foi incentivado pelo governo no projeto de construção da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em Volta Redonda (RJ). O uso foi incentivado depois de testes entusiasmantes realizados nos Estados Unidos, Alemanha, Bélgica e Inglaterra no início dos anos 20 (século XX), confirmando a obtenção de coque metalúrgico de boa qualidade. Entretanto, o fato do carvão nacional possuir um alto teor de cinzas tornava seu uso extremamente difícil (BELOLLI, et al, 2002). O carvão nacional, desta vez o do Rio Grande do Sul, também já foi utilizado na siderurgia na redução direta, em que o elevado teor de cinzas também limitava o processo e diversos trabalhos foram realizados visando contornar essa dificuldade (OSÓRIO, 1985).

Desta forma, as siderúrgicas nacionais utilizam apenas carvões de origem estrangeiras para a fabricação de coque metalúrgico. Os principais fornecedores de carvão para o Brasil são: Estados Unidos (35%), Colômbia (20%), Austrália (18%), Canadá (9%) e Rússia (6%) (DNPM, 2015).

3.3 Coqueificação

O processo de coqueificação envolve a transformação do carvão mineral (ou mistura de carvões) em um material sólido, poroso, rico em carbono e infusível chamado coque metalúrgico. A coqueificação se dá através do aquecimento até cerca de 1100°C, na ausência de ar, de carvões betuminosos (coqueificáveis). Diversas reações e fenômenos acontecem simultaneamente neste período. Um intervalo específico é caracterizado por determinar fundamentalmente a qualidade do coque produzido. Este é denominado intervalo plástico. Geralmente ocorrem entre 350 e 500°C em carvões coqueificáveis, e é o intervalo de temperatura desde o amolecimento (T_{amol}) da mistura até a sua ressolidificação (T_{ress}).

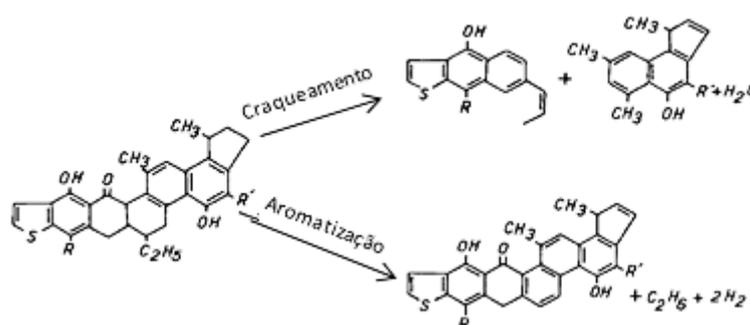
Visando o melhor entendimento dos assuntos futuramente abordados será feita uma breve revisão sobre fundamentos de coqueificação, coqueificação industrial e controle da qualidade do coque metalúrgico.

3.3.1 Fundamentos de coqueificação

O monitoramento da perda de massa de um carvão coqueificável ao longo de um teste de aquecimento até 1100°C na ausência de ar pode ser convenientemente dividido em três zonas para estudo. Até cerca de 350°C toda massa (gases) que deixam o sistema é proveniente da umidade e de gases oclusos na matriz dos carvões (majoritariamente metano e dióxido de carbono). Entre 350 e 500°C ocorre a maior perda de massa, proveniente ao desvolatilização dos carvões. Ao fim deste intervalo o semi-coque é obtido e acima de 500°C esse irá transformar-se em coque. Ocorrendo o aumento de densidade devido à perda de gases como metano e, sobretudo, hidrogênio a elevadas temperaturas.

Como mencionado o intervalo entre 350 e 500°C, onde ocorre o intervalo plástico dos carvões coqueifáveis, é fundamental para a qualidade do coque produzido. Neste intervalo duas reações fundamentais de efeito oposto ocorrem simultaneamente. O craqueamento e a condensação/aromatização (LOISON et al. 1989). A Figura 2 abaixo mostra esquematicamente estas reações.

Figura 2 Esquema de reações de craqueamento e condensação/aromatização.



Fonte: adaptado de Loison et al. (1989)

Craqueamento: consiste na ruptura de ligações covalentes de moléculas orgânicas mais complexas e quebra em moléculas mais simples. Os produtos dessa reação são componentes menos polimerizados que a cadeia carbônica original e grande parte tornam-se líquidas na temperatura em que a reação ocorre. A saturação dos dois radicais formados pela ruptura de ligação C-C necessita de hidrogênio que é fornecida pela reação de condensação/aromatização (LOISON et al. 1989).

Aromatização e condensação: consiste na formação de um grupo aromático maior que o de origem, pela desidrogenação de anéis saturados e recombinando em grupos

aromáticos pela formação de ligações carbono-carbono. Esta reação libera hidrogênio e forma um resíduo sólido carbonoso formado a partir do carvão inicial ou do líquido intermediário. (LOISON et al. 1989)

Van Krevelen em seu livro *Coal: Typology – Chemistry – Physics – Constitution* (1981) cita os trabalhos (FITZGERALD, 1956) e (CHERMIN e VAN KREVELEN 1957) como introdutores da teoria do metaplasto, em que a transformação do carvão em coque se dá através de três etapas fundamentais.

- I. Carvão coqueificável → Metaplasto
- II. Metaplasto → Semi-coque + Voláteis primários
- III. Semi-coque → Coque + Voláteis secundários

A formação do metaplasto a partir de carvão coqueificável e transformação desse em semi-coque e voláteis ocorre a partir das reações descritas anteriormente. O metaplasto é o responsável pelo comportamento plástico do carvão (ROUZAUD et al, 1988).

Loisonet et al., (1989) sugere quatro fenômenos elementares como possíveis causas do intervalo plástico:

1. **Amolecimento físico:** amolecimento que está relacionado apenas com a perda de resistência do material com o aumento da temperatura, análogo ao que ocorre com polímeros. É um fenômeno puramente físico e não está relacionado com nenhuma decomposição. Ocorrem em torno de 350°C.
2. **Formação de líquido como resultado de reações de craqueamento:** reações de pirólise produzem compostos de maior massa molecular por reações de condensação e de menor por craqueamento. Estes são líquidos a temperatura de formação e pouco estáveis. A fração que não evapora imediatamente é denominada metaplasto. A sua existência é transiente e por não ser termicamente estável parte é volatilizada e outra parte é transformada em semi-coque.
3. **Solvólise:** dissolução do carvão pela fração que já está parcialmente amolecido pelo fenômeno físico apresentado em 1. Acredita-se que esse é o fenômeno que majoritariamente ocasiona a fusão dos carvões.
4. **Volatilização:** a fração mais instável do metaplasto é volatilizada progressivamente, embora a pressão de vapor seja reduzida pelo fenômeno de inter-dissolução, e como maior parte dessa fração mais volátil não está na superfície das partículas, mas sim no interior, o verdadeiro ponto de ebulição deve ser alcançado para ela escapar.

O metaplasto é progressivamente transformado por pirólise em semi-coque e matéria volátil, isso leva ao fim do estágio plástico. Ou de outra maneira pode-se dizer que as reações de craqueamento diminuem com o aumento da temperatura, através de uma deficiência de hidrogênio e desaparecimento de ligações suscetíveis ao craqueamento, ao passo que as reações de condensação continuam. A massa molecular desta forma aumenta muito rapidamente desenvolvendo uma rede contínua de ligações químicas, principalmente aromáticas (LOISON et al. 1989).

Carvões tipicamente coqueificáveis em aproximadamente 450°C, em aquecimento de 3°C/min, passam por um máximo de plasticidade, isto é, máxima quantidade de metaplasto. Ao mesmo tempo, há a segregação de uma nova fase líquida insolúvel no metaplasto. Enquanto a primeira fase é completamente isotrópica, como os outros líquidos, esta nova fase é anisotrópica. Esta fase líquida apresenta ordenação cristalina e por isso é comum a denominação de cristais líquidos ao se referir a ela (MARSH E MENENDEZ, 1989). Os domínios dessas fases isotrópicas e anisotrópicas que determinam a microtextura do coque produzido.

Fortin e Rouzaud (1994) descreveram dois diferentes mecanismos para a formação de microtextura em coque. Para carvões de baixo rank e alta fluidez essa fase anisotrópica aparece em esferas que crescem, ao atingirem temperatura de máxima fluidez, e coalescem quando em contato umas com as outras. Finalmente a fase isotrópica inicial desaparece, quando todo o carbono passa para a nova fase. Para carvões de baixo rank ($R_r < 0,8\%$) há pouco tempo para o crescimento e coalescimento, assim os domínios formados são muito pequenos e permanecem abaixo do limite de detecção do microscópio, aparentando uma estrutura isotrópica. Com o aumento do rank é possível observar os domínios anisotrópicos quando estes excederem o limite de detecção do microscópio. O segundo mecanismo é para carvões de alto rank e baixa fluidez. Nestes os domínios anisotrópicos são formados no estado sólido pela melhora da pré-existente orientação planar das unidades poliaromáticas estruturais do carvão. Carvões de médio rank tem sua microtextura formada por um somatório dos mecanismos descritos.

3.3.2 Coqueificação Industrial em Fornos Verticais

A rápida demanda de coque para utilização em altos-fornos no século XIX fez com que ocorresse uma modificação histórica na forma com quem se produzia coque. A produção de coque em fornos em forma de colmeia (inventado na Inglaterra em 1759) passou para a

produção em fornos retangulares, capazes de serem descarregados utilizando máquinas. (MENÉNDEZ, 1994). O método convencional de coqueificação em fornos verticais continua com as mesmas características do seu antecessor e, desde 1882, o processo permite a recuperação de subprodutos. As características são:

1. Construído em baterias;
2. Tem câmaras retangulares separadas por paredes com canais de aquecimento onde os gases são queimados. Esta é a fonte de aquecimento do forno;
3. São carregados com auxílio da gravidade e desenformados pelas portas laterais;
4. O gás de saída do forno é levado à planta de subprodutos, retornando parte ao forno para aquecimento do mesmo.

As plantas modernas diferem destas basicamente em escala e sofisticação. As plantas modernas podem contar com baterias de até 70 fornos. Sendo que cada um destes tem dimensões típicas de 12 a 18 m de comprimento, 4 a 8 m de altura e 40 a 60 cm de largura (LOISON et al. 1989). As paredes dos fornos são mantidas aquecidas em temperatura entre 1000 e 1200°C, de forma que o processo começa imediatamente após introduzido o carvão no forno.

A granulometria normalmente utilizada para os carvões é 80% menor que 3 mm e o carregamento é por gravidade, resultando numa densidade de carga de 750 a 800 kg/m³. O aquecimento se dá pelas paredes, em duas frentes, em uma taxa média de aproximadamente 3°C/min. A Figura 3 mostra um esquema de um forno de coqueificação com as diversas zonas formadas ao longo do processo de transformação do carvão até o coque metalúrgico. Conforme o carvão é aquecido inicia-se a perda de umidade. Esta umidade então deixa o carvão em direção ao centro (onde há menor temperatura). Ao atingir a temperatura de amolecimento há o surgimento de duas zonas plásticas de aproximadamente 10 mm de espessura. O processo então continua progressivamente, com a frente plástica avançando em direção ao centro. Ao mesmo tempo em que ocorre a formação de semi-coque. Esse progride, analogamente, em direção ao centro. Quando as duas frentes de semi-coque se encontram surgem diversas tensões contra os fornos devido à pressão na câmara da coqueificação. Posteriormente, porém, ocorre a contração na transformação do semi-coque a coque, devido a liberação de gases. Esta contração induz uma série de trincas no coque, levando a fissuras. Ao fim do processo a temperatura em toda a carga é homogênea.

Figura 3 Forno de coqueificação esquemático com zonas de transformação de carvão em coque.



Fonte: Adaptado de Menéndez 1994

Após atingir a temperatura final (cerca de 1100°C), o coque é mantido por mais 1 ou 2 horas. Este tempo é chamado de supercoqueificação e é responsável por fornecer ao coque uma melhora nas propriedades mecânicas. Em baterias de coque tradicionais o tempo de coqueificação varia de 16 a 20 horas. Após o desenformamento esse pode ser apagado a úmido, pelo uso de sprays d'água, ou a seco. O apagamento a seco apresenta vantagens em relação ao rendimento térmico e resistência mecânica do coque obtido.

Os principais parâmetros de coqueificação são temperatura de coqueificação, taxa de aquecimento, densidade de carga e tempo de supercoqueificação. O comportamento plástico é afetado pela taxa de aquecimento e densidade de carga, e, portanto afetando diretamente na qualidade do coque. A resistência mecânica, por outro lado, também é afetada pela temperatura de coqueificação e tempo de supercoqueificação.

3.3.3 Função do coque no alto-forno e testes de qualidade

Além do fator econômico o coque metalúrgico desempenha um papel chave no processo de fabricação do ferro-gusa em altos-fornos desempenhando funções fundamentais no processo. (CHAIGNEAU. et al, 2009) São elas:

1. É fonte geradora e regeneradora de gases redutores responsáveis pela redução do minério de ferro.
2. Fonte combustível de calor e energia para o processo.

3. Suporte para a massa de minério e promove permeabilidade para a passagem dos gases que deixam o alto-forno.
4. Atua como carburante do banho de ferro-gusa líquido.

Para a utilização em alto-forno o coque metalúrgico deve: (CHAIGNEAU, et al. 2009):

- Ser constituído de partículas grandes, estabilizadas e com estreita variação de tamanho;
- Possuir elevada resistência contra fragmentação;
- Possuir elevada resistência contra abrasão;
- Possuir elevada resistência contra ataques de químicos (CO₂, álcalis);
- Possuir elevada resistência após ataques químicos e
- Possuir propriedades carburantes suficientes (dissolução de carbono em ferro-gusa).

Visando atender essas características requeridas para o coque metalúrgico, diversos testes têm sido convencionalmente utilizados nas indústrias de forma a se obter parâmetros que indicam a qualidade do coque gerado.

Apesar de ser conhecido o fato de que a degradação do coque ocorre mais rapidamente em elevadas temperaturas, devido a ação de gases no interior dos altos-fornos, não é utilizado na prática testes nessas condições. Pois, além de serem testes complexos e caros, há uma relação entre a resistência a quente e a frio. Uma vez que o coque que possui pouca resistência a frio terá também baixa resistência a quente. Portanto a maioria dos testes na prática é realizada à temperatura ambiente. (CHAIGNEAU, et al. 2009)

A resistência mecânica do coque é tradicionalmente medida por testes em tambor. Dois mecanismos de degradação ocorrem simultaneamente nestes tipos de teste: a degradação do coque em partículas menores ao longo de fissuras e rachaduras (fragmentação), e abrasão na superfície do coque resultando em partículas menores (<10 mm). Desta forma é comum medir o índice de resistência e relatar pelo volume fragmentado, por exemplo, I40, M40; ou por um índice de abrasão, por exemplo, I₁₀, M₁₀, D₁₅₀¹⁵. Esses são índices empíricos que não são diretamente relacionados com as propriedades do coque. (CHAIGNEAU, et al. 2009)

A Tabela 1 mostra diversos testes aplicados convencionalmente nas indústrias para caracterização da qualidade de coques metalúrgicos.

Tabela 1 Testes convencionais para medida da qualidade do coque metalúrgico e seus índices.

	O que é medido?	Resultado	Faixa aceita	Excelente	Referência
Granulometria	Distribuição de tamanhos de partículas	MAS mm	40-60		
		HMS mm	35-50		
		% < 40 mm	<25		
		% < 10 mm	<2%		
Resistência a frio	Distribuição de tamanhos após o teste de tambor	I ₄₀ % > 40 mm	>45	60	Irsid Test
		I ₁₀ % < 10 mm	<20	16	
		M ₄₀ % > 400 mm	>80	87	Micum Test
		M ₁₀ % < 10 mm	<7	5,5	
		Micum Slope	0,55-0,7	0,55	Ext. Micum
		Tamanho livre de fissura	35-55		
		DI ¹⁵⁰ ₁₅	84-85	85	JIS Test
Resistência após a reação	Stability at Wharf	% > 1''	> 58		ASTM Test
	Stab. atStockh.	% > 1''	> 60		
	Dureza	% > ¼''	> 70		
Reatividade	CSR	% > 9,52 mm	> 58	70	Nippon Steel Test
	CRI	% Massa perdida	< 29	22	Nippon Steel Test

Fonte: Adaptado de CHAIGNEAU, et al. (2009)

3.4 Coque de Petróleo

O coque de petróleo (*Petroleum Coke – petcoke*) é um produto sólido poroso, infusível, insolúvel, de coloração preta e com elevado conteúdo de carbono. É um produto resultante da pirolise das frações pesadas obtidas em refinarias de petróleo, que é transformado a partir de um líquido cristalino (mesofase) durante o processo de carbonização. É composto de muitos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com pequeno conteúdo de hidrogênio, bem como outros produtos orgânicos (IMRG, 2010).

A composição típica do coque de petróleo (CP) tem carbono, variando de 91 a 99,5%, hidrogênio entre 0,035 e 4%, enxofre de 0,5 à 8% e nitrogênio + oxigênio entre 1,3 e 3,8%. A composição e as características físico-químicas apresentam algumas diferenças dependendo do processo de fabricação do coque de petróleo.

A utilização do CP em misturas de carvões para coqueificação visa um aumento de rendimento e devido a seu conteúdo de cinzas ser extremamente baixo, comparado com os carvões. O consumo siderúrgico de coque de petróleo está em constante crescimento e no mercado nacional o uso desse material aumentou de 319 mil t em 2010 para 1.109 mil t em 2015 (IAB, 2016).

Visando esclarecer esses aspectos nos próximos parágrafos será apresentada uma breve revisão sobre o principal processo de fabricação de coque de petróleo, controle de qualidade do coque de petróleo para aplicação em misturas de carvão para coqueificação, influência nas propriedades termoplásticas e qualidade do coque metalúrgico.

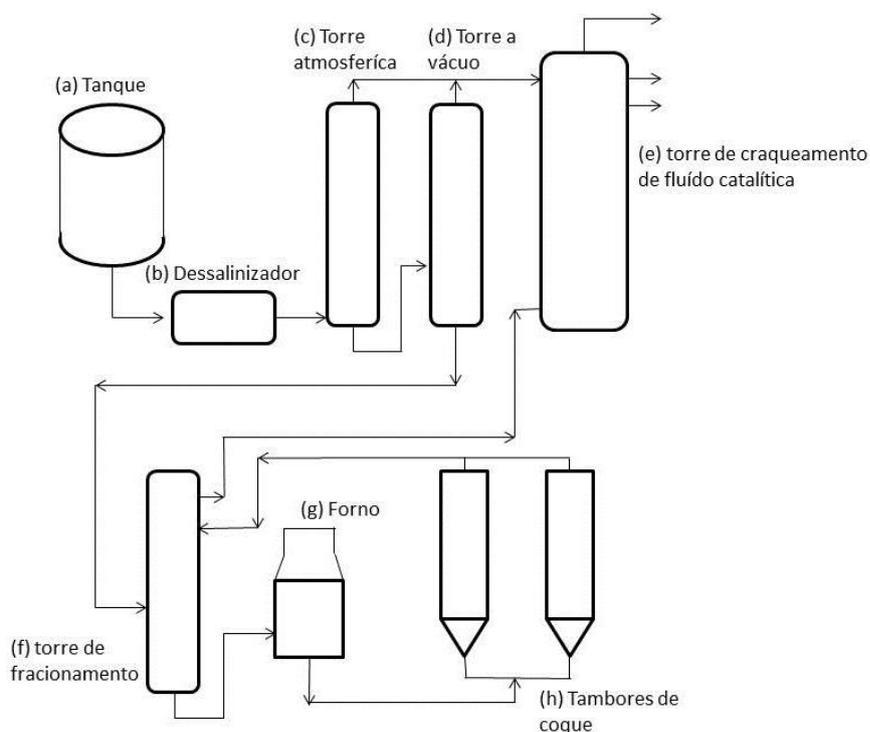
3.4.1 Coqueamento Retardado

Os principais processos de fabricação de coque de petróleo são: coqueamento retardado, *fluidcoking*, *flexi-coking*. O coqueamento retardado é o único processo no qual produz coque de petróleo para comercialização. Os demais produzem coque de petróleo para queima em reatores e fornos de pré-aquecimento (GARY, et al. 2001).

Basicamente pode ser produzir três tipos de coque de petróleo no processo de coqueamento retardado: *shotcoke*, coque esponja e coque agulha. Sendo o último utilizado na produção de eletrodos de grafita e por isso apresenta elevado custo (BERKOWITZ, 1997). O coque verde de petróleo (CVP) esponja corresponde a 90% da produção mundial e é aquele produzido pelas unidades da Petrobras (Site Petrobras).

Um fluxograma do processo de coqueamento retardado é apresentado na Figura 4. O processo inicia-se no tanque de armazenamento de óleos pesados, que são resíduos do refino de petróleo. Este passa então por um dessalinizador que remove a matéria inorgânica. Em seguida passa pela torre atmosférica, com pressão ligeiramente superior a pressão atmosférica. Nesta torre são removidos líquidos e gases leves. A próxima etapa é a torre a vácuo, onde o líquido remanescente é recebido e mais uma parcela de líquido e gases são removidos deste. Estes líquidos e gases leves removidos são destinados para a torre de craqueamento de fluido catalítico. Nesta etapa é produzido gasolina, nafta, etc. O líquido mais pesado, remanescente dos processos anteriores, é destinado à torre de fracionamento. Neste ocorre uma separação por densidade, onde se consegue recuperar na parte superior gases e líquidos que são destinados a torre de craqueamento de fluido catalítica anteriormente mencionada (RUIZ, 2001). A parte mais densa da torre de fracionamento é aquecida em forno a aproximadamente 500°C. Após são destinados a tambores de coque. Nestes tambores a matéria-prima líquida é convertida para mesofase (uma fase líquida com ordenação cristalina) e depois para coque de petróleo. A Figura 5 mostra o processo em quatro etapas. O processo de pirólise, o crescimento de mesofase, a coalescência de mesofase com o desenvolvimento de estruturas anisotrópicas, e, finalmente, a formação de coque que ocorre progressivamente dentro do tambor, ao mesmo tempo em que o tambor está a sendo preenchido (REINOSO ET al, 1997).

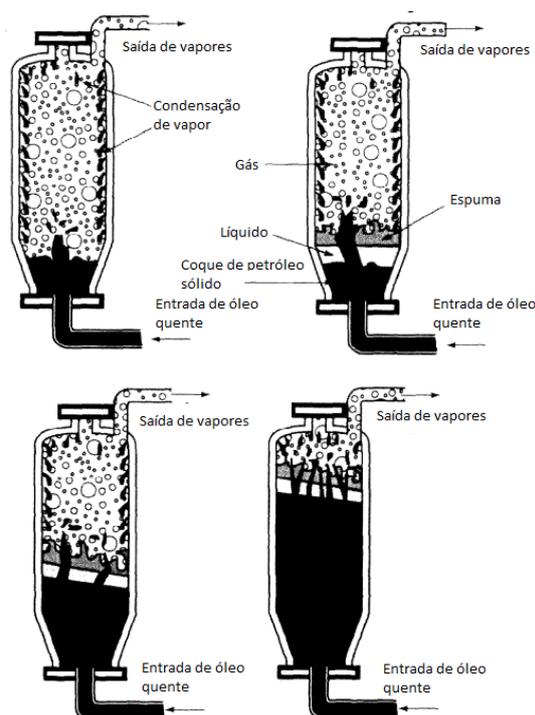
Figura 4 Fluxograma do processo de Coqueamento retardado.



Fonte: adaptado de RUIZ, 2001.

O material que sai deste processo é chamado de coque verde de petróleo (CVP). Para algumas aplicações deseja-se a calcinação deste coque verde de petróleo. Este normalmente é realizado então em fornos de soleira. Obtém-se nesse processo coques calcinados que podem ser matérias-primas para a produção de ânodos para produção de alumínio, eletrodos para fornos elétricos a arco, etc. O coque de petróleo mais barato e mais produzido é o CVP, sendo este o coque de petróleo de interesse para a utilização em misturas de carvões para a coqueificação.

Figura 5 Esquema da formação de coque de petróleo em tambores de coque.



Fonte: adaptado de REINOSO, 1997.

O coque de petróleo é classificado conforme seu teor de enxofre, cinzas e granulometria (IMRG, 2010).

Enxofre: baixo < 1%; Médio < 1-2% e Alto >2%.

Cinzas: baixa < 0,5%; Média 0,5-0,8% e Alta >0,8%.

Granulometria: grande: > 25 mm; Média: 6-25 mm e Finos: < 6mm

O CVP distribuído no Brasil é classificado como um coque de petróleo de alta qualidade devido a seu baixo teor de enxofre (tipicamente de 0,7 a 1,0 %) e baixo teor de cinzas.

3.4.2 Controle de Qualidade do Coque de Petróleo para Adição às Misturas de Carvões para Coqueificação

O controle de qualidade do coque de petróleo para a utilização em misturas de carvão para coqueificação inclui o teor de umidade, matéria volátil, enxofre, além da granulometria (RUIZ, 2001).

- **Umidade:** pode gerar problemas ambientais se for demasiadamente baixo, diminui a densidade de carga ou problemas de manuseamento se for muito elevada.
- **Granulometria:** partículas finas são normalmente melhores aglutinadas que partículas grossas. Partículas grossas tendem a formar fissuras durante a contração na massa de coque.
- **Matéria Volátil:** os gases que deixam o sistema durante o aquecimento não apresentam capacidade de aglutinação. Entretanto um olhar mais cuidadoso pode mostrar que o conteúdo de hidrogênio tem um papel decisivo em plasticidade (DIEZ, et al, 1999).
- **Enxofre:** impossibilitam o uso ou dificultam o emprego. Devido ao aumento do custo da dessulfuração.

3.4.3 Aplicação em Misturas de Carvão para Coqueificação

A utilização do coque de petróleo como um aditivo a coqueificação é uma prática antiga, iniciou-se na década de quarenta e seu uso foi regido conforme os preços do CP e dos carvões coqueificáveis no local e época (LIN, 1985. Apud MENÉNDEZ, 1994). A prática visa reduzir os custos da mistura de carvões, mas ao mesmo tempo visando uma melhora ou ao menos a manutenção da qualidade.

Diversos trabalhos foram realizados mostrando os efeitos da aplicação do coque de petróleo nas misturas de carvões para a coqueificação. Em algumas aplicações elevados teores de adição foram obtidos, chegando até 40% (MADÍAS et al, 1988). Entretanto para isto as variáveis fundamentais de controle para a adição de CP nas misturas devem ser conhecidas. Sobretudo para CP de elevados teores de enxofre, onde um controle da sua utilização deve ser feito a fim de não prejudicar os processos posteriores.

Efeito do CP em propriedades termoplásticas

A utilização do coque de petróleo nas misturas de carvões para produção de coque metalúrgico tem papel depressor nas propriedades termoplásticas. Os efeitos se mostram em

redução dos parâmetros dos testes termoplásticos, como diminuição da máxima fluidez e intervalo plástico no teste em plastometria Gieseler. (MARANHA, 2011; CORTÉS, 2011; FERNÁNDEZ, et al,2010; MENÉNDEZ, 1994).

Esse efeito se deve a dois fatores: a interação química entre o produto desvolatilizado do carvão (mistura de carvões) e o produto da desvolatilização do material inerte (CP neste caso) durante o aquecimento e a adsorção física dos produtos de pirólise responsáveis pela termoplasticidade do carvão pelo material inerte (FERNÁNDEZ et al, 2010). Menéndez, et al. 1996, mostraram que coques de petróleo com diferentes características, principalmente matéria volátil, influenciam de forma diferente o coque metalúrgico produzido. A habilidade de doar hidrogênio foi vista como a propriedade mais importante do coque de petróleo. Conforme mencionado anteriormente, o balanço entre as reações que ocorrem durante o estágio plástico (reações de craqueamento e reações de aromatização e condensação) depende do fornecimento de hidrogênio ao sistema (LOISON. et al, 1989). Desta forma coques de petróleo com esta capacidade doadora de hidrogênio não podem ser considerados totalmente inertes durante o estágio plástico, como um coque de petróleo calcinado (MENÉNDEZ, et al. 1996).

Efeito do Coque de petróleo na qualidade do Coque Metalúrgico

O efeito da adição do CP na qualidade do coque metalúrgico depende tanto do tipo de coque de petróleo adicionado, da granulometria do coque de petróleo e da matriz de carvões utilizados (MATSUBARA. et al, 1986). De acordo com um estudo realizado na BCRA, foi demonstrado que a adição de CP em carvões *prime* para coqueificação teve um efeito negativo sob o ponto de vista da reatividade, aumentando-a (BRCA, 1974). Resultado semelhante foi obtido por CORTÉS (2011), trabalhando com misturas de fluidez variadas (820, 632 e 163 ddpm) verificou que a adição de CP em teores de 10, 20 e 30% aumenta a reatividade dos coques. Segundo o autor, isso pode estar vinculado ao efeito catalítico dos metais presentes no coque de petróleo, como ferro, cálcio, sódio e potássio.

No entanto, alguns trabalhos mostram o efeito da granulometria do CP na qualidade do coque e que a utilização de CP em granulometria fina pode ser benéfico para a qualidade do coque. Barriocanal, et al. (1994) trabalhando com carvões de diferentes plasticidade (1118 ddpm e 158 ddpm) mostraram que a adição de 10% de coque de petróleo em frações finas (partículas entre 0-0,21mm) causa uma redução no índice de friabilidade em testes de micro-resistência. Contudo, o aumento do tamanho das partículas (0,41-0,6mm e 1-2 mm) do CP causou um aumento na friabilidade, devido à redução no índice de qualidade de interface.

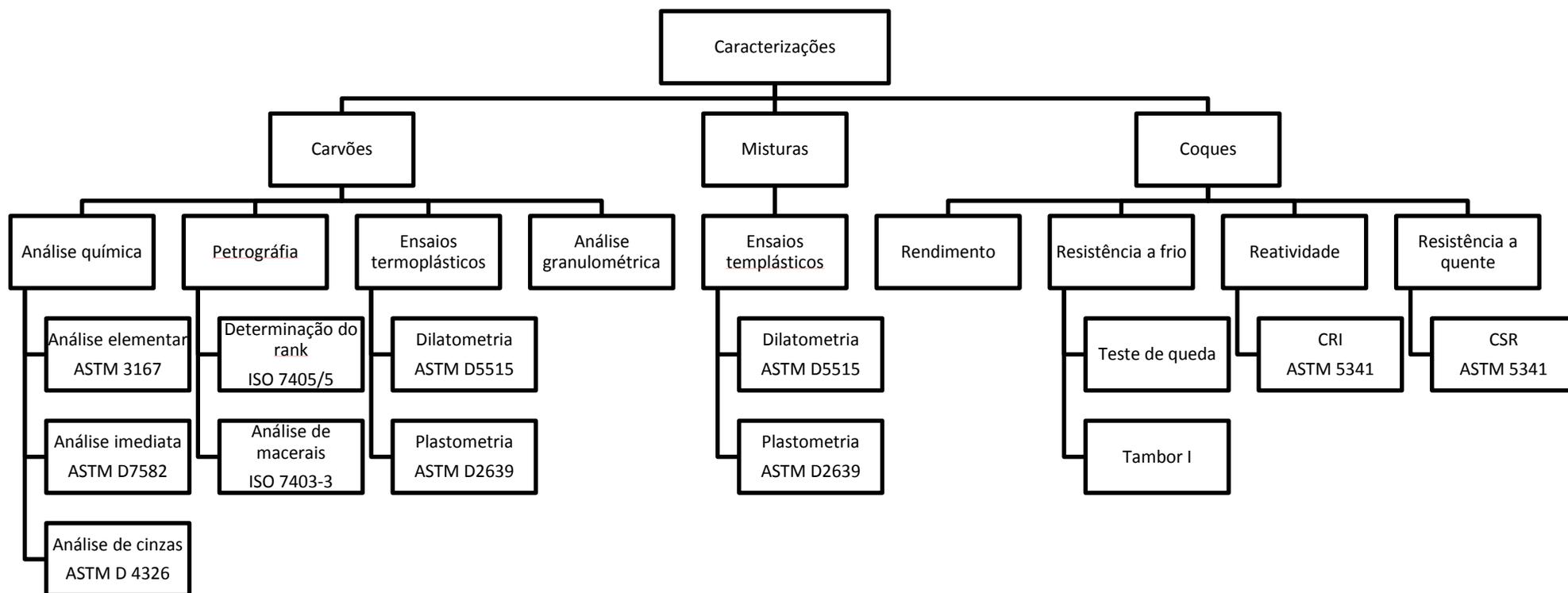
Esse índice de interface relaciona a porcentagem de área das regiões observadas por microscopia. Essas regiões são de transição entre fases (sem fissura), fundidas, fissuradas, e interfaces não fundidas, na qual as duas primeiras incrementam o índice de qualidade de interface e os dois últimos reduzem o índice. Resultados semelhantes foram verificados por Alvarez et al., (1997) e Menéndez (1994). Esses autores trabalharam com uma mistura industrial de fluidez de 721 ddpm e com CP em proporções de 3 e 6% em diferentes granulometrias do CP. Verificou-se que a adição de 3% de CP causa um benefício na qualidade do coque (I_{10} , I_{20} , CRI e CSR) independente da granulometria utilizada. No entanto, para os coques com adição de 6% de CP os benefícios à qualidade só se mantiveram para o CP em granulometria fina. Para as demais foi verificado piora na qualidade do coque, em comparação com o coque sem adição de CP. Esses autores mostraram que a adição do CP causa a redução do volume de poros do coque, em particular de microporos, que pode ser benéfico à resistência e reatividade do coque. Porém, a adição do CP em misturas leva ao aumento de fissuras e imperfeições na interface coque/matriz. O tipo de interface e a quantidade dependem das propriedades do CP (habilidade de doar hidrogênio) e da interação com a matriz. Estas fissuras além de causar redução na resistência mecânica do coque são pontos de maior reatividade, e são maiores quanto maior a granulometria do coque de petróleo devido maior zona de interface que dá lugar a maior proporção de defeitos facilmente atacados por CO_2 (MENÉNDEZ, 1994).

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 6 apresenta um fluxograma geral das caracterizações dos materiais, misturas, ensaio de coqueificação e caracterização do coque. Inicialmente foi realizada a caracterização dos carvões e do coque de petróleo. Em seguida, a partir destes carvões, foram compostas misturas onde teores diversos de coque de petróleo e carvão nacional foram adicionados. Coques metalúrgicos foram produzidos em laboratório a partir destas misturas. Por fim realizou-se a caracterização destes coques. A seguir será apresentado um detalhamento dos materiais e métodos utilizados no estudo.

No Apêndice A são apresentadas mais informações sobre todos os testes com referência de equipamentos utilizados e local de realização dos mesmos.

Figura 6 Fluxograma geral de caracterização dos materiais, misturas e caracterização dos coques produzidos.



4.1 Seleção e Amostragem dos Materiais de Estudo

Quatro carvões importados foram cedidos por uma empresa siderúrgica para a composição da mistura base de carvões onde teores de coque de petróleo e carvão nacional foram variados. A nomenclatura empregada para estes carvões é apresentada na Tabela 2 e tem como referência o teor de matéria volátil destes (A – alto volátil, M – médio volátil, B – baixo volátil). A escolha por esses carvões teve o intuito de representar uma mistura com características semelhantes às utilizadas em uma indústria siderúrgica. Portanto tanto a escolha quanto os teores destes nas misturas foram utilizados visando este objetivo.

Tabela 2 Nomeclatura dos carvões utilizados e suas origens.

Nomeclatura	Origem
A	Estados Unidos
M1	Colombia
M2	Canadá
B	Estados Unidos

Além desses carvões, que compõem a matriz base das misturas, foram utilizados no estudo:

- CP - coque de petróleo nacional de baixo teor de enxofre e baixo teor de cinzas.
- CN - carvão nacional de Criciúma-SC da camada Barro Branco.

A amostragem de todos os materiais foi realizada em pilha. Ela foi realizada em 20 pontos de coleta, por amostra. Os 20 pontos de coleta foram igualmente espaçados em aproximadamente 15 m lateralmente ao redor da pilha e a 1,5 m do chão, evitando assim locais de partículas grosseiras resultantes da segregação natural do carvão em pilhas. Buscou-se em cada ponto de coleta retirar a parte oxidada superficial (0,5 m), evitando assim amostragem de carvão segregado e com maior grau de oxidação. Os 20 pontos de coleta totalizaram aproximadamente 200 kg de carvão por amostra.

4.2 Caracterização dos Carvões e Coque de Petróleo

Os carvões e o coque de petróleo foram caracterizados por análises químicas (análise elementar, imediata e a composição química das cinzas), petrográficas (análise de macerais e refletância da vitrinita) e propriedades termoplásticas (dilatometria e plastometria). Essas análises indicam a capacidade de aplicação desses carvões em misturas para a produção de

coques metalúrgicos, visto que estas tem influência na posterior qualidade do coque. A seguir é feita uma breve descrição das técnicas empregadas para a caracterização destes materiais.

4.2.1 Análises Químicas

Análise elementar

A análise elementar foi realizada conforme a norma ASTM 3167. Teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre são retirados desta análise.

Análise imediata

A análise imediata foi realizada conforme a norma ASTM D7582. Teores de umidade (U), matéria volátil (MV), carbono fixo (C_{FIX}) e cinzas (Cz) são obtidos a partir desta análise.

Composição química das cinzas

A análise de cinzas foi realizada por Fluorescência de raios X conforme a norma ASTM D 4326. A partir desta análise é possível obter a composição química das cinzas do carvão.

4.2.2 Análises Petrográficas

As análises petrográficas empregadas foram a análise da refletância da vitrinita e determinação da composição dos macerais dos carvões. A partir da análise da refletância da vitrinita é possível se determinar o rank do carvão, que é uma medida da maturidade geológica do carvão, ou grau de carbonificação. Já a composição maceral informa os grupos macerais e suas proporções na composição do carvão.

Refletância da vitrinita

O grau de carbonificação ou “rank” foi determinado segundo a norma ISO 7405/5. Este é determinado através do índice de refletância da vitrinita, por meio de 100 medidas por carvão.

Análise de macerais

A composição maceral dos carvões foi realizada a partir da contagem de 500 pontos de acordo com a classificação estabelecida pelo ICCP, e seguindo os procedimentos da ISO 7403-3.

4.2.3 Ensaio Termoplásticos

Os ensaios termoplásticos realizados foram a dilatométrica Audibert-Arnu e plastometria Gieseler. Os parâmetros retirados destes testes são os principais indicadores da qualidade dos carvões para a coqueificação.

Dilatometria Audibert-Arnu

Este ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D5515. Neste ensaio uma amostra de carvão pulverizado (60 mesh) é compactada sob a forma cilíndrica e colocado em uma retorta, também cilíndrica, em um sistema onde a expansão e compressão são registradas em função da temperatura no intervalo de 350 à 500°C.

Os parâmetros retirados deste ensaio são a temperatura de amolecimento (T1), temperatura de máxima contração (T2), temperatura de ressolidificação (T3), máxima contração (%C) e máxima dilatação (%D).

Plastometria Gieseler

Este ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D2639. Neste ensaio uma amostra de carvão pulverizado (40 mesh) é compactada e adicionada em uma retorta em que um ponteiro associado a uma hélice aplica um torque constante. Este equipamento mede a fluidez do carvão no intervalo de 350 à 500°C (onde a rotação da hélice é possível graças ao estágio plástico do carvão), a rotação da hélice é medida em dial (1 dial = 3,6°) divisões por minuto (ddpm).

Os parâmetros retirados deste teste são a temperatura de amolecimento (T_{amol}), temperatura de máxima fluidez (T_{max}), temperatura de ressolidificação (T_{ress}) e máxima fluidez (F_{max}). Além disso, a diferença entre temperatura de ressolidificação e temperatura de amolecimento fornece o intervalo plástico.

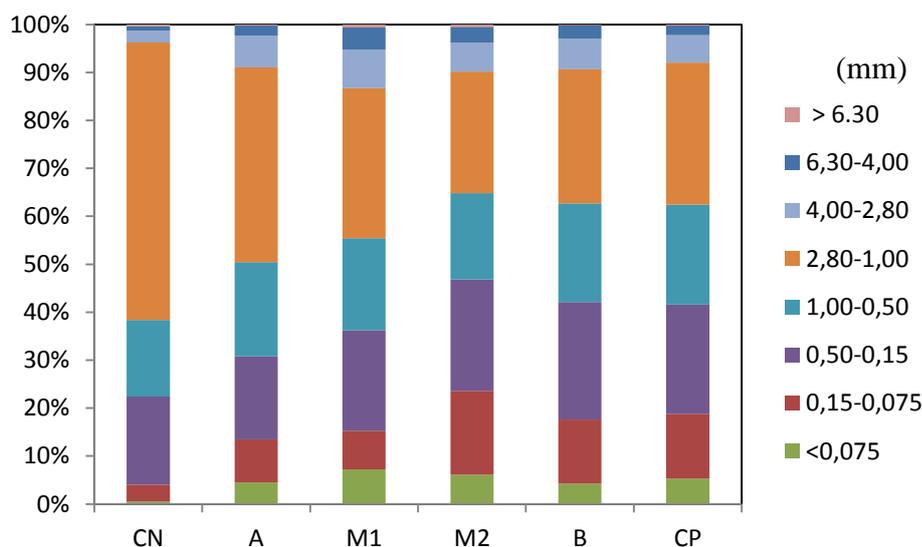
Tratamento de dados

A curva gerada pelo software vinculado ao equipamento do ensaio de plastometria tem certo nível de ruído. Estes dados foram corrigidos por métodos matemáticos de suavização e posteriormente interpolados usando splines cúbicas em intervalos de 0,1°C de 350 a 500°C. Esses ajustes se fazem necessários para calcular a curva resultante (média) das duplicatas em que é necessário comparar a rotação (ddpm) para cada temperatura.

4.2.4 Análise Granulométrica

Os carvões amostrados foram moídos em moinho de rolos no intuito de fazer um ajuste granulométrico para posterior coqueificação. A granulometria obtida após a passagem dos carvões no moinho foi realizada por ensaios granulométricos com amostras de 500 g de carvão e utilizando peneiras de abertura de 0,075, 0,15, 0,5, 1,0, 2,8, 4,0 e 6,3 mm. A análise foi realizada a seco com auxílio de um vibrador de peneiras (30 minutos). A Figura 7 apresenta o resultado da análise granulométrica dos carvões e do coque de petróleo. Observa-se que para todos os carvões a fração menor que 2,8 mm é superior à 80%. Essa granulometria é similar à utilizada pela indústria para coqueificação.

Figura 7 Fluxograma geral de caracterização dos materiais, misturas e caracterização dos coques produzidos.



4.3 Composição das Misturas e Caracterizações

As misturas de carvões para avaliação da influência do coque de petróleo foram realizadas a partir de uma mistura base com os quatro carvões apresentados (Tabela 2). A mistura base (M0-0) é composta por 20% do carvão A, 40% M1, 20% M2 e 20% B. Como dito anteriormente, esta mistura visa representar as características de misturas utilizadas industrialmente. A estratégia da composição das misturas para o estudo foi a de substituir o carvão importado alto volátil (A) pelo carvão nacional (CN) em proporções de 0, 50 e 100%. Assim a mistura M0-50, por exemplo, será composta por 10% de CN, 10% A, 40% M1, 20% M2 e 20% B. O teor de carvão A, da mistura M0-0, foi substituído em 50% na mistura M50-

0. Como será visto o carvão A é um carvão alto volátil com elevadas propriedades aglutinantes, característica semelhantes ao CN. Desta forma objetiva-se a substituição do carvão importado pelo nacional. Nestas bases geradas (0, 50 e 100% de substituição de A por CN) foi realizada a adição de coque de petróleo (CP) em proporções de 5, 15 e 30%.

Os teores de substituição do carvão alto volátil pelo carvão nacional são indicados nos primeiros algarismos após a letra M na nomenclatura de misturas. Os últimos algarismos indicam o teor de coque de petróleo adicionado.

Tabela 3 Composição das misturas de estudo.

Mistura	%CN	%A	%M1	%M2	%B	%CP
M0-0	0	20	40	20	20	0
M0-5	0	19	38	19	19	5
M0-15	0	17	34	17	17	15
M0-30	0	14	28	14	14	30
Mistura	%CN	%A	%M1	%M2	%B	%CP
M50-0	10	10	40	20	20	0
M50-5	9,5	9,5	38	19	19	5
M50-15	8,5	8,5	34	17	17	15
M50-30	7	7	28	14	14	30
Mistura	%CN	%A	%M1	%M2	%B	%CP
M100-0	20	0	40	20	20	0
M100-5	19	0	38	19	19	5
M100-15	17	0	34	17	17	15
M100-30	14	0	28	14	14	30

Caracterização das Misturas

A caracterização das misturas foi realizada via ensaios termoplásticos de dilatométrica Audibert-Arnu e plastometria Gieseler. Estes testes foram descritos em 4.2.3.

4.4 Ensaio de Coqueificação

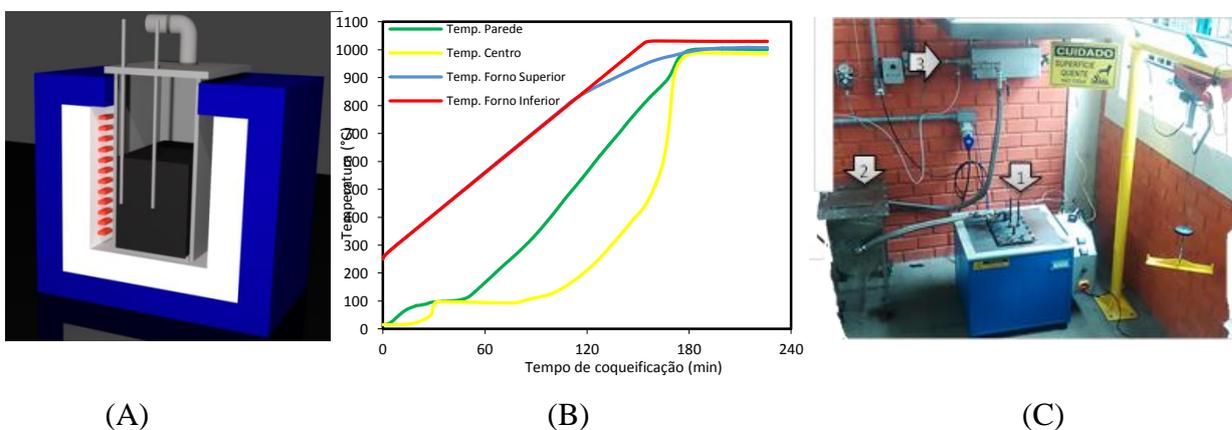
Foram produzidos coques metalúrgicos laboratorialmente a partir das misturas apresentadas na Tabela 3. Para a confecção das misturas todos os carvões foram previamente secos à 35°C por 12h. Posteriormente realizou-se a pesagem individual e as misturados. A estas misturas foram adicionados 5% de umidade (em massa). A mistura foi realizada em betoneira. A mistura foi adicionada em camadas na retorta de forma a obter densidade de

carga de $780 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ (aproximadamente a densidade de carga em coqueificação industrial). Termopares foram inseridos no centro da carga e próximo a parede da retorta, como pode ser visto na ilustração da Figura 8a.

O forno, com capacidade de 7 kg, foi inicialmente pré-aquecido em 250°C e então a retorta foi inserida no forno com a mistura de carvões. O aquecimento resistivo do forno pelas paredes foi realizado em uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. O controle das temperaturas foi realizado por intermédio dos termopares. O perfil térmico do ensaio pode ser observado na Figura 8b. Pelo gráfico pode ser visto que a temperatura final é da ordem de $1020 \pm 10^\circ\text{C}$. Após o centro da carga alcançar a temperatura final realizou-se um tempo de supercoqueificação de 1h.

Os gases oriundos do processo de coqueificação que deixam a retorta são destinados a um condensador de alcatrão, onde a parte mais pesada destes gases fica retida. A outra parte é queimada e deixa o sistema na forma de CO_2 e H_2O por meio de uma coifa. O sistema completo utilizado pode ser visto na Figura 8c.

Figura 8 (A) Figura esquemática da retorta utilizada para a coqueificação; (B) Perfil térmico da coqueificação; (C) Equipamentos utilizados (1) forno (2) condensador de alcatrão e (3) queimador de gases.



4.5 Caracterização dos coques

Os coques produzidos foram caracterizados quanto a sua resistência mecânica a frio (teste de queda e tambor I), reatividade (CRI) e resistência mecânica a quente (CSR). Os índices retirados destes testes são os parâmetros que definem a qualidade dos coques produzidos. Abaixo será descrito os ensaios realizados para a caracterização dos coques.

4.5.1 Resistência mecânica a frio

Inicialmente os coques foram retirados da retorta e estabilizados por meio de três quedas consecutivas de 1,8 m de altura em uma superfície plana e rígida de aço com 13 mm de espessura. Isto visa homogeneizar os coques colocando-os todos em uma mesma condição. Após a estabilização estes passaram por uma classificação granulométrica. As aberturas das peneiras utilizadas foram 63, 50,8, 45, 37,5, 31,5, 19,1, 9,5 e 1 mm. Os percentuais mássicos de coque em cada faixa e o tamanho médio antes do teste de queda (TMA) foram calculados a partir da equação 1.

$$TM = (B(a-c) + C(b-d) + \dots + J(h-k) + 100j) / 200 \quad (1)$$

Teste de queda

Este teste tem como objetivo a simulação das diversas solicitações que o coque metalúrgico sofre desde seu desenformamento até a sua utilização no alto-forno. Desta forma este ensaio tem como propósito avaliar a resistência a fragmentação do coque por meio de impactos.

O teste foi realizado com a amostra de coque após a estabilização (aproximadamente 5kg - dependendo do rendimento da mistura na coqueificação). O ensaio ocorreu através de cinco quedas consecutivas de uma altura de 1,8 m em uma superfície plana e rígida de aço com 13 mm de espessura. Após as quedas o coque é classificado granulometricamente em peneiras com aberturas de 63, 50,8, 45, 37,5, 31,5, 19,1, 9,5 e 1 mm. Os percentuais de coque, em massa, retidos em cada peneira e o tamanho médio depois do teste de queda (TMD), calculado através da equação 1, são comparados com os obtidos anteriormente ao teste, na estabilização.

Tambor I

Amostras de coque de tamanho entre 19 e 22,5 mm foram preparadas a partir do coque que foi ensaiado no teste de queda. Esta adequação granulométrica foi realizada através de britador mandíbulas. O ensaio foi realizado a partir da introdução de 200 g (42 ± 2 partículas) em tambor tipo I com comprimento de 700 mm e diâmetro interno de 130 mm. A avaliação da

degradação por ensaio em tambor I foi realizada pela porcentagem retida em peneira de 9,5mm após 600 ($I_{600}^{9,5}$) e 1000 ($I_{1000}^{9,5}$) revoluções em testes realizados a 20 R.P.M..

4.5.2 Reatividade

A reatividade dos coques produzidos foi analisada através de ensaio CRI (*coke reactivity index*). Este ensaio é o mais utilizado para a avaliação dessa propriedade. Valores típicos e desejados para CRI de coques indústrias podem ser encontrados na Tabela 1, p. 15.

Esse teste foi realizado conforme a norma ASTM 5341. O ensaio é realizado com amostra de 200g com granulometria de 19-21mm e introduzido a uma retorta inserida a um forno. O conjunto é aquecido até 1100°C em atmosfera inerte de nitrogênio (5 L/min). Ao atingir 1100°C o gás é trocado para CO₂(5 L/min) ao longo de 2 horas de testes. Após a retorta é retirada do forno e resfriada com um fluxo de nitrogênio. O material é peneirado, após resfriado, com peneira de 9,5mm. O índice CRI é calculado conforme a equação 2.

$$\text{CRI} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (2)$$

A = massa inicial do teste CRI

B = massa após o teste CRI (>9,5mm)

4.5.3 Resistência à quente

A resistência a quente dos coques foi analisada via CSR (*coke strength after reaction*). Esse ensaio visa avaliar a perda de resistência do coque devido a gaseificação do coque. Essa análise foi realizada conforme a ASTM 5341 (mesma norma do CRI). A amostra para realização do teste é a fração maior que 9,5mm após o teste de CRI. Com essa fração é realizado teste em tambor I com 600 revoluções e 20 R.P.M.. Após o teste de tambor o material é peneirado com peneira de 9,5 mm. O parâmetro CSR é calculado conforme a equação 3.

$$\text{CSR} = \frac{C}{B} \times 100 \quad (3)$$

B = massa após o teste CRI (>9,5mm)

C = massa após o teste CSR (>9,5mm)

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão das caracterizações dos carvões e coque de petróleo, das misturas de carvões para coqueificação e dos coques metalúrgicos produzidos laboratorialmente, conforme descrito no capítulo anterior.

5.1 Caracterização dos carvões e coque de petróleo

5.1.1 Análises químicas

Na Tabela 4, são apresentados os resultados dos ensaios de análise imediata e elementar para os carvões e o coque de petróleo. Podem ser visto os percentuais de matéria volátil (MV) em base seca isenta de cinza (bsic) e em base seca (bs), teor de cinzas (Cz), carbono fixo (C_{FIX}) e os teores de carbono, enxofre, hidrogênio e oxigênio em base seca isenta de cinzas.

Tabela 4 Análise imediata e elementar dos carvões e coque de petróleo.

Material	Imediata (%)				Elementar (bsic %)				
	MV _(bsic)	MV _(bs)	Cz _(bs)	$C_{FIX(bs)}$	N	C	S	H	O
CN	38,0	31,5	17,0	51,5	1,95	87,28	1,68	6,00	3,09
A	36,4	34,0	6,5	59,5	1,78	86,53	1,05	5,67	4,97
M1	28,6	26,0	9,1	64,9	2,00	88,84	0,94	5,43	2,79
M2	23,0	20,7	10,0	69,3	1,43	89,22	0,53	4,86	3,96
B	21,8	19,8	9,0	71,2	1,93	89,68	0,92	4,90	2,58
CP	11,2	11,2	0,2	88,6	2,54	91,98	0,87	4,16	0,44

bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinzas

Conforme pode ser visto na Tabela 4, para os carvões, os teores de matéria volátil variam de 38,0% para o CN até 21,8% para o B (base seca isenta de cinzas). De acordo com a ASTM D388 os carvões CN e A são classificados como betuminosos alto volátil, M1 e M2 betuminosos médio volátil e B como betuminoso baixo volátil.

Os teores de cinzas, em base seca, dos carvões variaram de 17,0% para o CN até 6,5% para o A. A faixa típica de cinzas em misturas de carvões para coqueificação fica entre 7-9% (b.s) (CURSO BÁSICO DE CARVÃO MINERAL PARA SIDERURGIA, 2016). Logo, pode

ser observado o elevado teor de cinzas contido no carvão nacional. Já o coque de petróleo aparece com apenas 0,2% de cinzas. A possibilidade de um balanço desses percentuais de cinzas, dos materiais adicionados, é um dos objetivos buscado na adição CP às misturas contendo o CN. Além disto, observa-se um elevado teor de enxofre no carvão nacional. Estas desvantagens devem ser levadas em conta na hora da introdução do carvão nacional nas misturas de carvões para coqueificação.

Na Tabela 5, são apresentadas as composições das cinzas dos carvões estudados, obtidos via fluorescência de raios X. Além disso, é apresentado o índice de alcalinidade.

Tabela 5 Composição das cinzas dos carvões via Fluorescência de raios X.

	CN	A	M1	M2	B
SiO ₂	52,1	50,1	59,6	53,55	47,3
Al ₂ O ₃	26,4	28,8	24,16	28,36	29,1
Fe ₂ O ₃	6,15	7,33	4,81	4,1	8,33
TiO ₂	4,1	1,93	1,56	1,81	1,73
MnO	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03
MgO	0,82	0,86	0,42	0,45	0,99
CaO	0,93	2,30	1,93	3,59	2,84
Na ₂ O	-	-	0,04	-	-
K ₂ O	3,46	2,27	0,95	0,47	2,00
P ₂ O ₅	0,17	0,10	0,98	1,54	0,68
SO ₃	1,64	2,99	2,47	2,24	2,78
Índice de alcalinidade	0,14	0,16	0,1	0,11	0,19

Foi observado que a cinzas de todos os carvões é majoritariamente composta de SiO₂ e Al₂O₃. A presença de óxidos básicos (Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O e K₂O) que estão relacionado a produção de um coque mais reativo (Díez et al., 2002) é maior para o carvão B, seguido por A e CN. Não foi realizada análise da composição das cinzas do CP devido a seu baixo teor (0,2%)_{bs}.

5.1.2 Análises petrográficas

A Tabela 6 apresenta o resultado das análises petrográficas realizadas para os carvões estudados. A composição maceral dos carvões, a relação entre macerais reativos e inertes e a refletância da vitrinita são indicados.

Tabela 6 Análise petrográfica dos carvões utilizados no estudo.

Carvão	Análise Petrográfica						Reativos/Inertes
	Rm (Refletância)	Vit	Lip	Sf	Ine*	MM (Vol. %)	
CN	0,84	80,0	4,0	5,1	16,1	14,2	6,0
A	0,85	69,9	12,4	9,7	17,7	3,0	5,9
M1	1,05	84,5	0,4	-	15,1	8,4	5,6
M2	1,22	66,7	0,0	19,5	33,3	7,6	2,7
B	1,29	87,3	0,0	6,5	12,7	7,0	8,5

Rm = refletância da vitrinita; Vit = vitrinita; Lip = liptinita; Sf = semifusinita; Ine = inertinita; MM = matéria mineral. Ine = Sf + restante dos macerais do grupo inertinita.

Verifica-se que para todos os carvões a composição maceral é majoritariamente composta pelo grupo da vitrinita, que variou de 66,7% para o carvão M2 até 87,3% para o carvão B. A composição maceral do carvão A apresentou-se como rica no grupo liptinita (12,4%). Carvões ricos neste desse grupo maceral são tipicamente carvões com propriedades plásticas bem desenvolvidas. Já a composição maceral do carvão M2 apresentou elevado teor do grupo inertinita (33,3%), em que 19,5% são referentes ao maceral semifusinita. Um elevado teor do grupo maceral inertinita pode resultar em coques com baixa resistência mecânica devido a falta de aglutinação de partículas na coqueificação.

A relação entre os macerais reativos e inertes levou em consideração, como macerais reativos, a soma dos grupos macerais vitrinita, liptinita, e 1/3 do maceral semifusinita (Schapiroet al., 1961). O carvão B apresentou maior teor de macerais reativos (89,5%) devido a seu elevado teor do grupo vitrinitae o carvão M2 a menor teor de macerais reativos (73,2%) devido a seu elevado teor do grupo inertinita presente na sua composição maceral.

5.1.3 Ensaio termoplásticos

A Tabela 7 apresenta os parâmetros dos ensaios de dilatométrica dos carvões estudados. Nessa tabela as temperaturas de amolecimento (T1), máxima contração (T2), máxima dilatação (T3) e os percentuais de máxima contração (%C) e dilatação (%D) são apresentados.

Tabela 7 Plastometria dos carvões estudados.

Propriedades	CN	A	M1	M2	B
T1 (°C)	343	357	377	422	413
T2 (°C)	384	408	434	-	441
T3 (°C)	475	445	464	-	484
C (%)	12	23	21	12	18
D (%)	325	89	19	-	46
Intervalo plástico (°C)	133	89	87	-	71

Para todos os carvões as temperaturas de amolecimento ocorreram em torno de 350°C, exceto para o carvão B que apresenta valor superior (413°C). A temperatura de máxima contração variou de 384°C para o CN até 441°C para o carvão B. Já a temperatura de máxima dilatação variou de 445°C para o carvão A até 484°C para o carvão B. O carvão M2 não apresentou dilatação e, portanto não existe uma temperatura de máxima dilatação para o mesmo e, portanto, não há, também, uma definição de intervalo plástico nesse caso. O carvão nacional apresentou propriedades plásticas mais desenvolvidas que todos os demais carvões, tendo a maior dilatação (325%), mais de três vezes a dilatação do carvão A (segundo maior dilatação com 89 %). O CN apresentou também o maior intervalo plástico (133 °C). O menor intervalo plástico foi observado para o carvão B.

Na Tabela 8 são apresentados os índices retirados do ensaio de plastometria dos carvões estudados. Temperaturas de amolecimento (T_{amol}), máxima fluidez (T_{max}), ressolidificação (T_{ress}) e a máxima fluidez (F_{max}) em ddpm e o $\text{Log } F_{\text{max}}$ são apresentados.

Foi observado no ensaio de plastometria, assim como na dilatométrica, que CN tem o maior estágio plástico entre os carvões estudados (146 °C) com amolecimento em 345°C e ressolidificação em 491°C. Um carvão com um intervalo plástico grande pode ser desejado, visto que esses tem maior capacidade de interagir com os demais carvões da mistura, que tem intervalos plásticos em diferentes faixas de temperaturas. Os intervalos plásticos dos carvões estudados variaram de 40 °C para o M2 até 146 °C para o CN.

Em concordância com os dados do ensaio de dilatométrica (Tabela 7) os dados do ensaio de plastometria (Tabela 8) mostram que o carvão M2 possui fracas propriedades plásticas. Sua máxima fluidez foi a menor entre os carvões avaliados (1,8 ddpm). Essas fracas propriedades plásticas se devem ao elevado conteúdo de inertes presentes na sua composição maceral (Tabela 6) e que é comumente visto para carvões de origem canadense (PEARSON, 1980). O carvão A apresentou propriedades plásticas bem desenvolvidas, com máxima fluidez de 8308,1 ddpm e intervalo plástico de 82°C. O elevado teor do grupo maceral liptinita pode ser a explicação para a alta plasticidade desse carvão. Valores típicos de fluidez desejados para misturas de carvões para coqueificação se situam entre 200 e 1000 ddpm (MIYAZU, et al. 1974).

O carvão nacional (CN) apresentou em ambos os ensaios termoplásticos (dilatométrica e plastometria) propriedades plásticas extremamente elevadas. No ensaio de plastometria o carvão no seu estágio plástico apresentou uma fluidez tão elevada que o equipamento chegou ao seu limite de detecção (168307,8 ddpm). Tudo indica que o carvão neste ponto, de alguma forma, se prendeu a hélice, de forma que esta girou livremente. Uma fluidez elevada de uma

mistura para coqueificação (maior que 1000 dppm) pode produzir coques com porosidade excessiva e conseqüentemente de baixa resistência mecânica e elevada reatividade. Desta forma o controle da fluidez da mistura deve ser realizado. A adição de um material inerte, como o coque de petróleo, pode ser utilizado para tal efeito (Barriocanal, et al. 1994).

Tabela 8 Plastometria dos carvões estudados.

Propriedades	CN	A	M1	M2	B
T _{amol} (°C)	345	394	408	447	424
T _{max} (°C)	436	438	448	462	468
T _{ress} (°C)	491	476	486	487	501
F _{max} (DDPM)	168307,8*	8308,1	197,4	1,8	112,1
LOG F _{max}	5,2	3,9	2,3	0,2	2,0
Intervalo plástico (°C)	146	82	78	40	77,5

*Limite do equipamento

5.2 Caracterização das misturas

Dilatometria Audibert-Arnu

Na Figura 9, são apresentas as curvas do ensaio de dilatometria Audibert-Arnu realizado para caracterização das propriedades termoplásticas das misturas de carvões e coque de petróleo, conforme proposto na Tabela 3.

Pode ser observado na Figura 9 que a adição 5% de CP nas misturas diminui a máxima dilatação todas as misturas. A adição de 15% de CP resulta em curva do tipo dilatação negativa. E por fim, a adição de 30% de CP resulta para todas as misturas, curvas sem expansão. Para as misturas sem substituição de A por CN (série M0) a máxima dilatação de 16,6% (M0-0) para 12,9% (M0-5) pela adição de 5% de CP. Para as misturas com substituição completa de A por CN (série M100) a máxima dilatação cai de 49,4% (M100-0) para 0,2% (M100-15) pela adição de 15% de CP. A Figura 10a mostra o efeito da adição do coque de petróleo na máxima dilatação das misturas. Verificou-se uma linearidade elevada entre a adição do CP nas misturas e a diminuição da máxima dilatação.

A adição do CP mostrou-se, também, redutor do intervalo plástico das misturas da série M50 e M100. Para a mistura da série M0 a adição do CP não teve grande efeito no intervalo plástico, causando até um leve aumento no intervalo plástico, entretanto esse aumento é da ordem do erro da medida do equipamento e não deve ser considerado como um efeito da adição do CP (Figura 10b).

Figura 9 Curvas dos ensaios de dilatometria Audibert-Arnu realizados para as misturas de carvões da série (a) M0, (b) M50 e (c) M100.

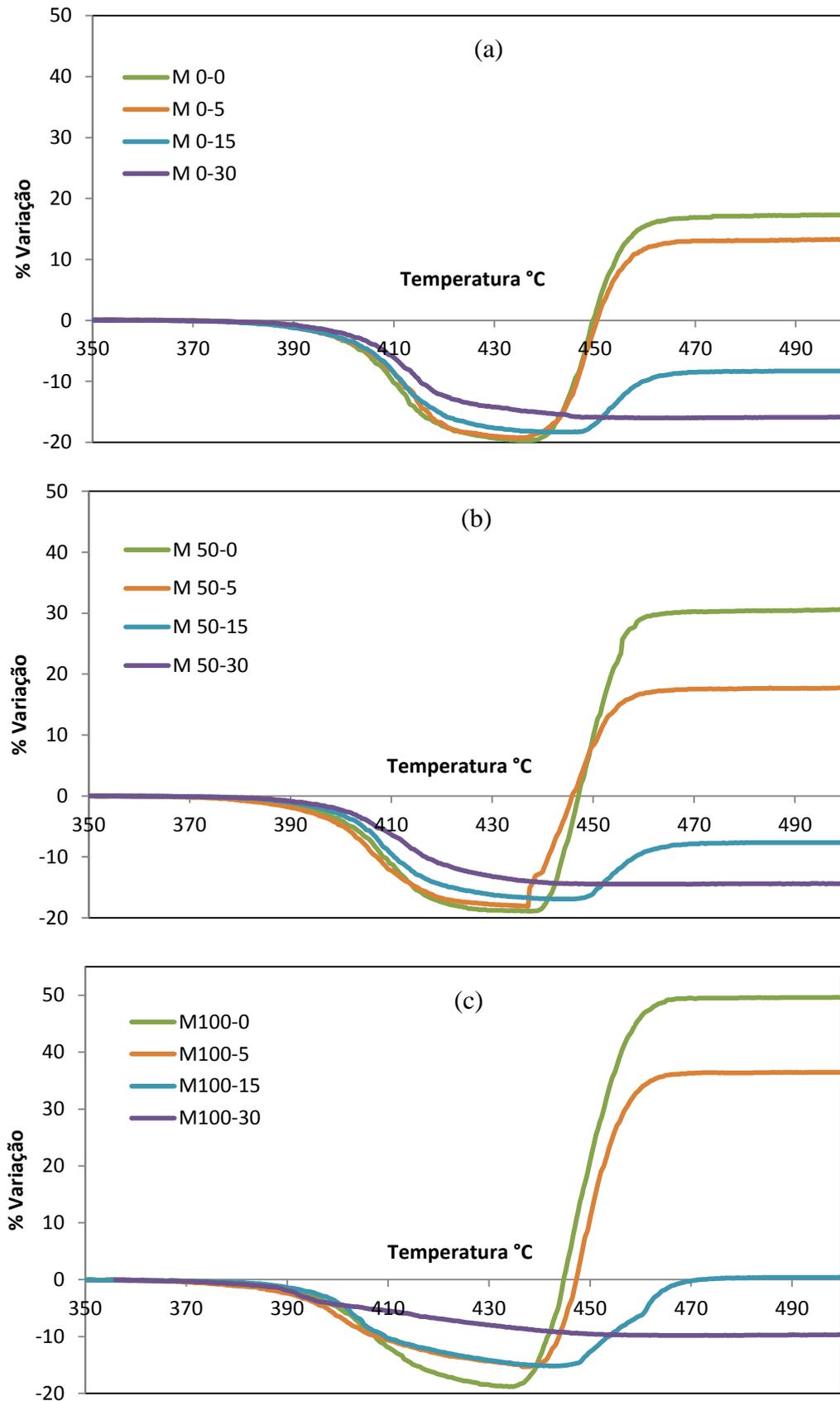
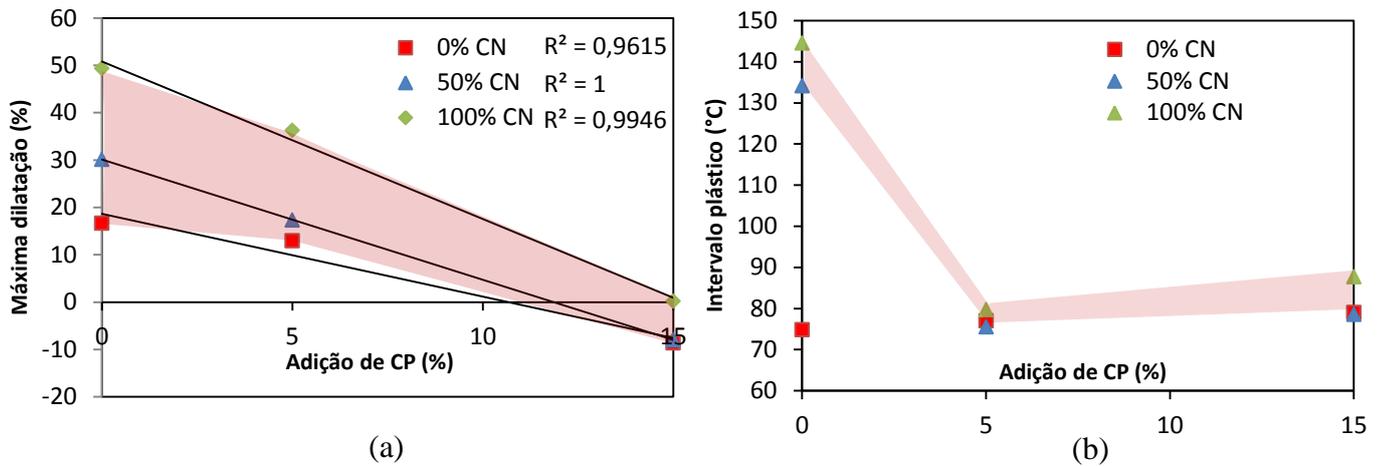
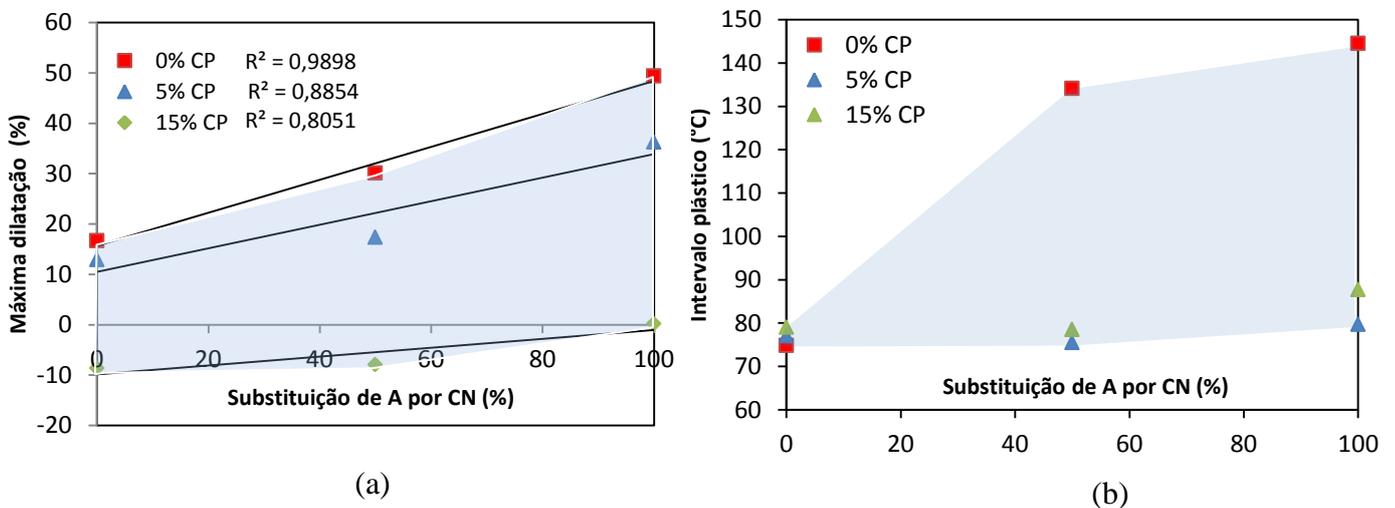


Figura 10 Efeito da adição do CP na máxima dilatação (a) e no intervalo plástico (b) das misturas no ensaio de dilatometria Audibert-Arnu.



Pode ser observado na Figura 9 que para todas as misturas a substituição do carvão alto volátil A pelo carvão nacional incremento das propriedades termoplásticas das misturas, isto é, máxima dilatação e intervalo plástico. A substituição de 100% do carvão A por CN causou um aumento na máxima dilatação de 16,6%, da mistura M0-0, para 49,4 % na mistura M 100-0, representando um aumento de quase três vezes nesse parâmetro. Isso é esperado devido às propriedades plásticas observadas para este carvão (Tabelas 7 e 8). A Figura 11a mostra uma boa correlação entre o percentual de substituição do carvão A por CN e máxima dilatação (R^2 de 0,9898) para as misturas sem coque de petróleo na mistura. Esta relação entre os percentuais de substituição e máxima dilatação, entretanto, afasta-se cada vez mais da linearidade à medida que é aumentado o percentual de CP nas misturas.

Figura 11 Efeito da substituição do carvão A por CN na máxima dilatação (a) e intervalo plástico (b) das misturas no ensaio de dilatometria Audibert-Arnu.



A Figura 11b mostra ainda o efeito da substituição do carvão A pelo carvão nacional no intervalo plástico das misturas durante o ensaio de dilatométrica. Verifica-se o aumento do intervalo plástico com o aumento da porcentagem de substituição do carvão A pelo CN. Verificou-se que a substituição completa de A por CN aumenta o intervalo plástico das misturas no teste de dilatométrica de 75°C para 144°C. Esse aumento torna-se menos significativo para misturas contendo maiores teores de adição de coque de petróleo.

Plastometria Gieseler

Na Figura 12 são apresentadas as curvas do ensaio de plastometria Gieseler das misturas avaliadas. Verificou-se que a adição do CP as misturas agiu como um depressor das propriedades termoplásticas, concordando com o ensaio de dilatométrica. A máxima fluidez das misturas da série M0 passou de 228,2 para 45,5 ddpm com adição de 30% de CP. Isto é, $\text{Log}(F_{\text{máx}})$ de 2,4 para 1,7. Já para as misturas da série M0 a fluidez de 1326,8 foi reduzida a 319,0 ddpm com a adição de 30% de CP. $\text{Log}(F_{\text{máx}})$ de 3,1 para 2,5. A adição de CP para essas misturas consegue, portanto, controlar a fluidez máxima de forma que esta se situe no intervalo considerado ideal para fluidez máxima de mistura. A Figura 13a mostra a excelente relação existente entre o teor de adição de CP na máxima fluidez e $\text{Log}(F_{\text{máx}})$.

O intervalo plástico das misturas também foi reduzido pela adição do coque de petróleo. O intervalo plástico das misturas da série M0 passou de 84 para 69°C pela adição de 30% de CP. Já as misturas da série M100 tiveram o intervalo plástico reduzido de 88 para 83°C pela adição de 30% de CP. Observa-se, portanto, uma redução significativamente menor no efeito redutor do intervalo plástico para as misturas com substituição completa do carvão A por CN. A Figura 13b mostra o efeito da adição do CP no intervalo plástico.

Figura 12 Curvas dos ensaios de plastometria Gieseler realizados para as misturas de carvões da série (a) M0, (b) M50 e (c) M100.

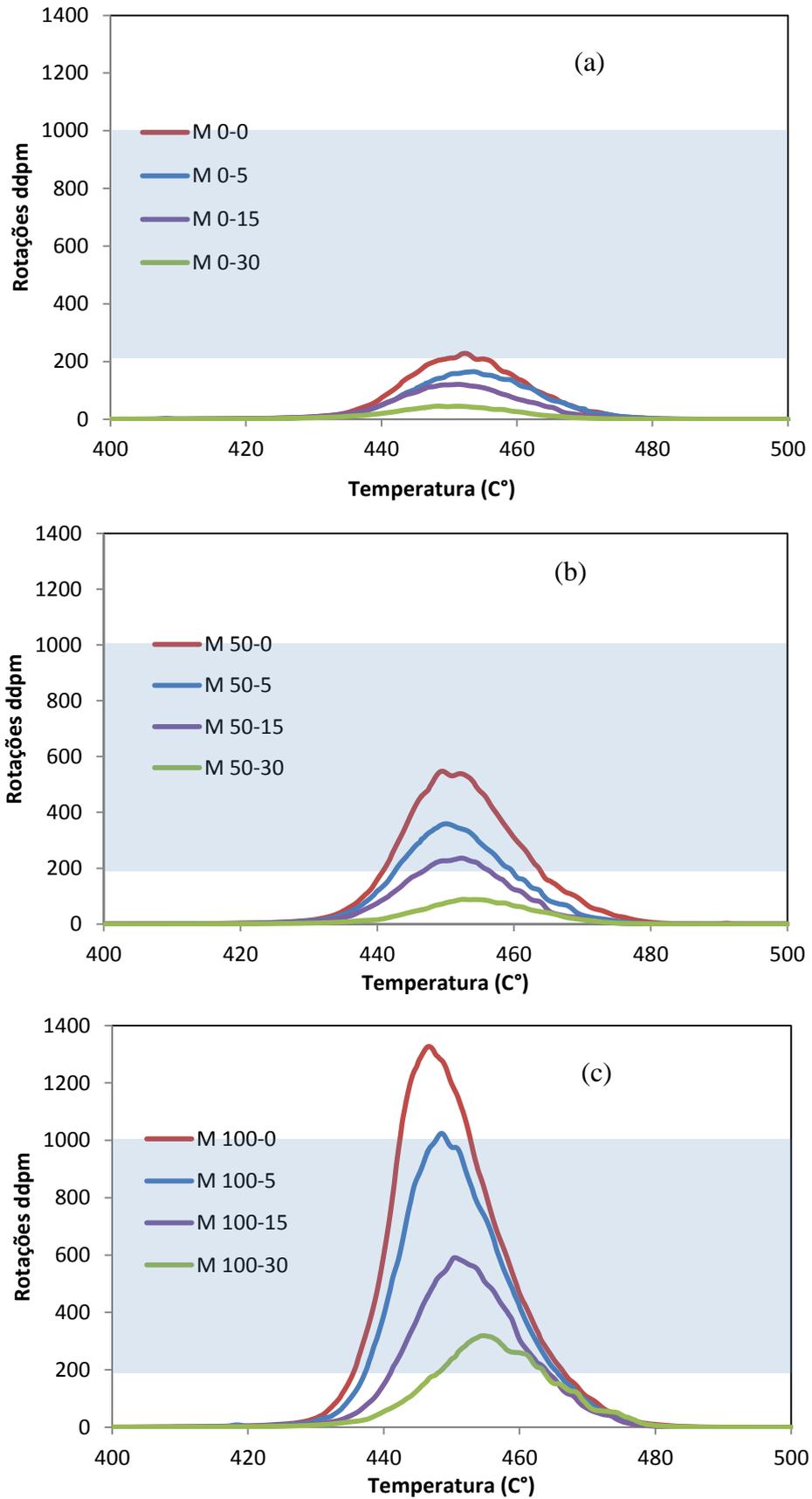
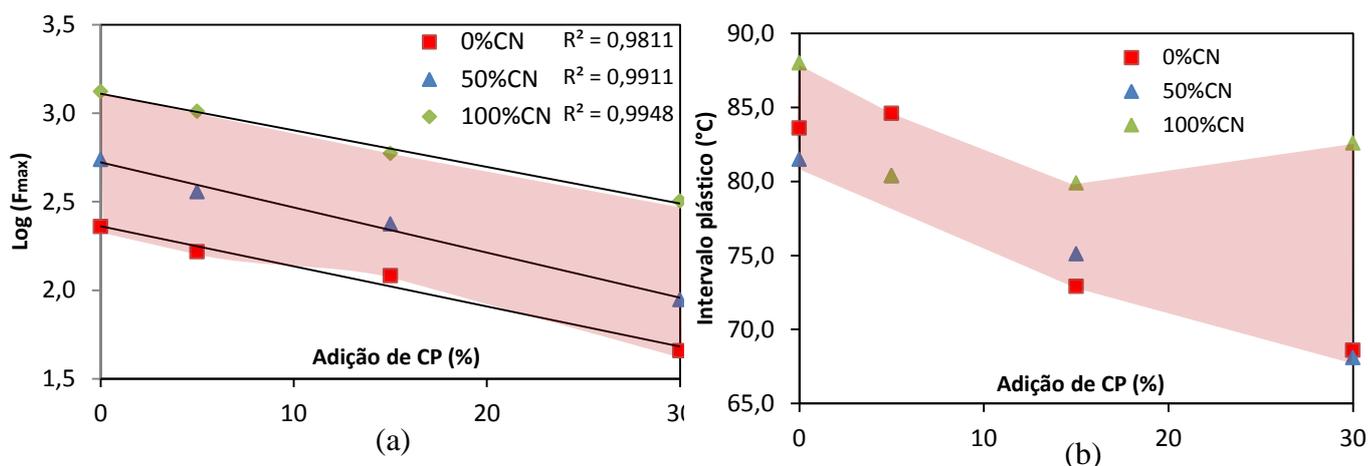
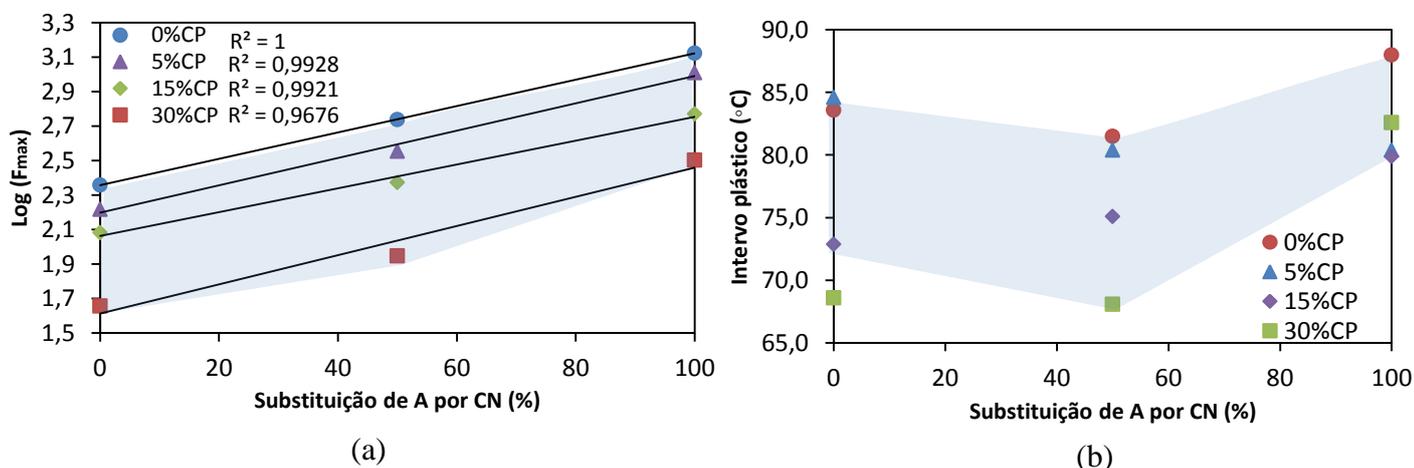


Figura 133 Efeito da adição de CP na máxima fluidez (a) e no intervalo plástico (b) das misturas no ensaio de plastometria Gieseler.



O efeito observado da substituição do carvão A por CN na Figura 12 é que há um ganho de fluidez. A substituição completa do carvão A pelo CN elevou o fluidez máxima das misturas sem adição de CP de 228,2 para 1326,8 ddpm. Isto é, Log (F_{max}) de 2,4 para 3,1. Já para a mistura contendo 30% de CP o aumento da fluidez máxima foi de 45,5 (M0-30) para e 319,0 ddpm (M100-30). Isto é, Log (F_{max}) de 1,7 para 2,5. Como mencionado anteriormente, é desejado que a fluidez máxima de uma mistura esteja no intervalo entre 200 e 1000 ddpm, pois essa é a faixa de máxima fluidez que um carvão deve ter para produzir um coque de boa qualidade. Verifica-se, portanto, que a substituição completa do carvão A pelo CN extrapola essa faixa. De forma que um coque extremamente poroso pode ser produzido, podendo ser esse de baixa de resistência mecânica e alta reatividade. Na Figura 14a é apresenta a excelente correlação entre a porcentagem de substituição de carvão A por CN e logaritmo da fluidez máxima.

Figura 14 Efeito da substituição do carvão A por CN no Log (F_{max}) (a) e no intervalo plástico (b) das misturas no ensaio de plastometria Gieseler.



A substituição do carvão A por CN também aumentou, em geral, o intervalo plástico das misturas ensaiadas em plastometria Gieseler. A mistura sem adição de coque de petróleo teve seu intervalo plástico aumentado de 84°C para 88°C com a substituição completa do carvão A por CN. Já para a mistura com 30% de CP o intervalo plástico passou de 69°C para 83°C (aumento de 14°C). Para a mistura contendo 5% de CP não foi observado um efeito tão expressivo, sendo que o intervalo plástico de todas as misturas manteve-se entre 85 e 80°C. Esse efeito pode ser melhor observado na Figura 14b.

De uma maneira geral foi visto que a adição do CP diminui a plasticidade das misturas. Isso pode ter efeitos diferentes dependendo a mistura ao qual ele é adicionado. Por exemplo, para série M0, no qual a plasticidade inicial (sem CP) é 228,2 ddpm, a adição do CP conduz a plasticidade a valores tão baixos que dificuldades por falta de aglomeração e aglutinação das partículas de carvão das misturas podem ocorrer. No entanto para as misturas com excessiva plasticidade, como por exemplo, a série M100, no qual a plasticidade inicial (sem CP) foi de 1326,8 ddpm, a adição pode ser um controlador da fluidez, e a adição conduzir a plasticidade para valores mais adequados.

SATO, et al. (1998) demonstraram que a estrutura porosa dos coques é governada pelas propriedades termoplásticas. Para carvões coqueificáveis a estrutura porosa aumenta com o aumento de máxima fluidez do carvão utilizado. O aumento da porosidade, por sua vez, tem relação com a resistência mecânica do coque. Foi demonstrado que o aumento do volume de poros causa uma redução na resistência à tração (PATRICK, et al. 1989). A porosidade do coque, sobretudo a microporosidade, tem influência também na reatividade. PIS, et al. (2002) mostrou que a adição de coque de petróleo, em certas condições de granulometria e matéria volátil, pode diminuir a reatividade. Isso se deve ao fato que adição do CP diminui as propriedades termoplásticas das misturas e conseqüentemente a porosidade. Sob esse ponto de vista a adição do coque de petróleo pode ser benéfica, como um controlador da plasticidade e conseqüentemente do volume de poros. No entanto, as características do CP, sobretudo granulometria e matéria volátil, podem trazer outras conseqüências.

5.3 Rendimento dos coques em função da adição de CP

O rendimento de uma mistura na coqueificação é definido como a massa do coque dividido pela massa da mistura de carvões adicionada no forno de coqueificação. Esse rendimento é tanto menor quanto maior o teor de voláteis nos carvões, visto que esses deixam

o sistema no processo. Desta forma a adição de coque de petróleo geralmente aumenta o rendimento do coque visto que contém um teor menor de material volátil que os carvões utilizados na mistura (Tabela 4).

Tabela 9 Rendimento em função da substituição do carvão A por CN e adição de CP.

0% de Substituição de A por CN				
Adição de CP (%)	0	5	15	30
Rendimento (%)	73,1	73,6	76	76,7
50% de Substituição de A por CN				
Adição de CP (%)	0	5	15	30
Rendimento (%)	73,8	74,5	75,8	77
100% de Substituição de A por CN				
Adição de CP (%)	0	5	15	30
Rendimento (%)	73,6	74,3	75,9	76,8

Observa-se que a adição de coque de petróleo as misturas aumenta de todos os coques. A adição de 30% de coque de petróleo na série M0 aumenta o rendimento de 73,1 para 76,7%. Aumento de 3,6%. Já para a série M100 este aumento é de 3,2%, passando de 73,6 para 76,8%. Não foi observado um efeito significativo no rendimento das misturas com a substituição do carvão alto volátil americano pelo carvão nacional, uma vez que seus conteúdos de matéria volátil são próximos (Tabela 4).

5.4 Caracterização dos coques

5.4.1 Resistência a frio

Teste de queda

A análise granulométrica dos coques antes e após o teste de queda é apresentada na Figura 16. Antes do teste de queda (Figura 16a) os coques são majoritariamente maiores que 31,5mm. Após o teste estes são fragmentados e aumenta o percentual mássico de partículas nas faixas menores e há um aumento de finos (< 9,5 mm).

A Tabela 10 mostra o tamanho médio calculado para os coques antes (TMA) e depois (TMD) do teste de queda, o percentual mássico de partículas finas (<9,5 mm) e o aumento desse percentual após o teste de queda. Foi possível observar que o conteúdo de finos dos coques aumenta com a adição de coque de petróleo, antes e após o teste de queda. Pode ser observado que após o teste de queda o coque da série M0 passou de 3,67% de finos para

6,75% pela adição de 30% de CP. Enquanto o coque da série M100 passou de 4,09% de finos para 5,46%.

Figura 14 Análise granulométrica do coque (a) antes e (b) depois do teste de queda.

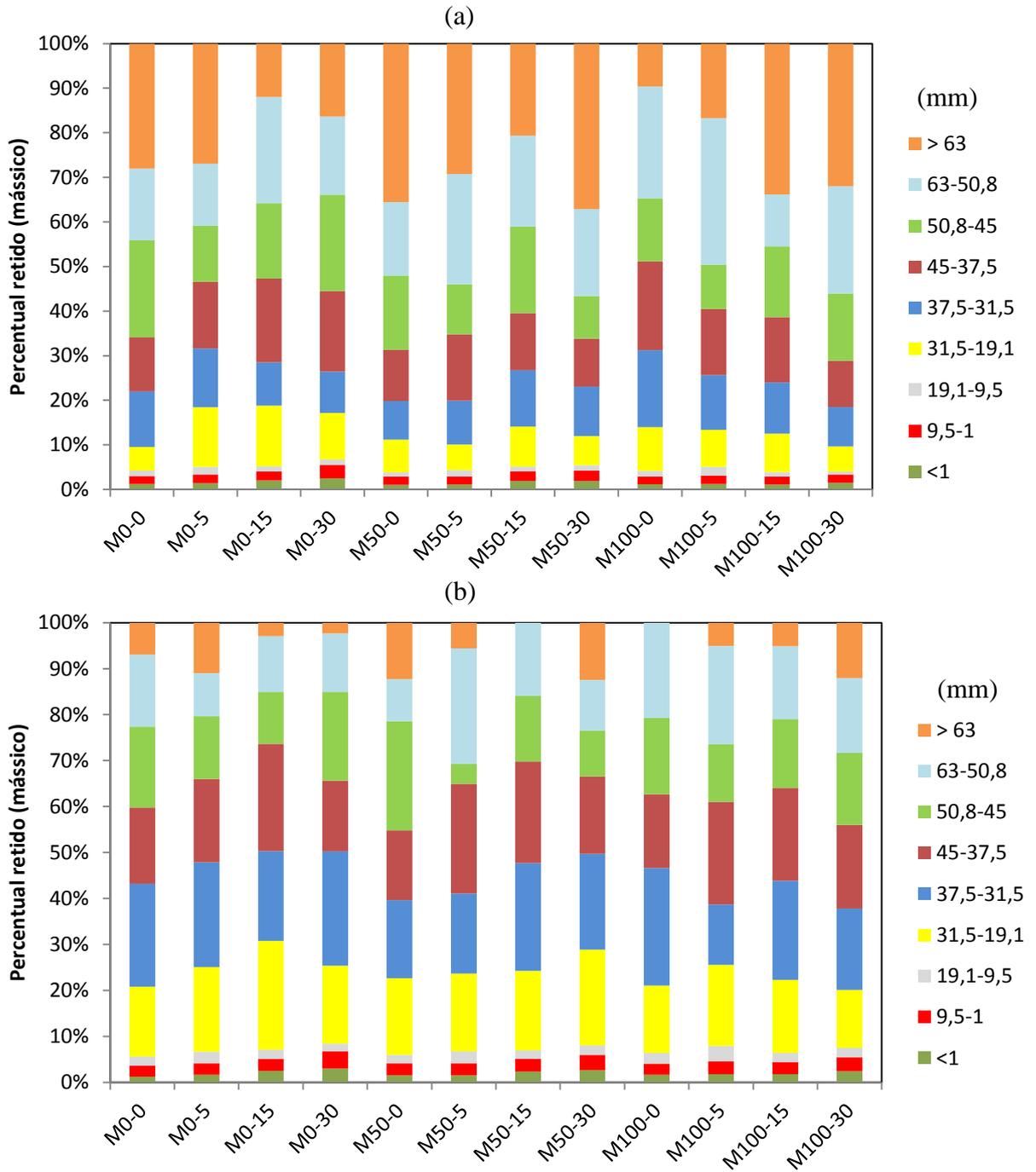


Tabela 10 Tamanho médio dos coques antes (TMA) e depois (TMD) do teste de queda, teor de finos e aumento destes em função do teste.

Substituição de A por CN (%)	CP (%)	TMA (mm)	TMD (mm)	Finos (%)		Aumento de finos (%)
				AT	DP	
0	0	53,35	41,82	3,01	3,67	0,67
	5	50,35	41,30	3,37	4,19	0,82
	15	46,24	37,48	4,05	5,09	1,04
	30	47,31	38,05	5,48	6,75	1,27
50	0	56,14	43,33	2,87	4,19	1,32
	5	54,57	41,58	2,92	4,15	1,23
	15	49,91	37,89	4,12	5,18	1,06
	30	56,16	41,08	4,22	6,02	1,8
100	0	45,82	39,35	2,87	4,09	1,22
	5	49,93	38,59	3,11	4,66	1,55
	15	54,23	38,02	2,9	4,45	1,55
	30	55,95	37,83	3,34	5,46	2,12

TMA = tamanho médio antes teste de queda; TMD = tamanho médio depois do teste de queda; AT = antes do teste de queda; DP = depois do teste de queda.

Tambor I

Na Tabela 11, são apresentados os resultados dos ensaios de tambor tipo I. Os valores dos índices dos ensaios em 600 ($I_{600}^{9,5}$) e 1000 ($I_{1000}^{9,5}$) revoluções são apresentados com as suas duplicatas e o valor da média. O efeito do coque de petróleo foi verificado como prejudicial à resistência mecânica a frio dos coques, de forma que a adição de 30% de CP nos coques da série M0 causou uma queda do $I_{1000}^{9,5}$ de 79,1 para 72,5%. Já para os coques da série M100 essa redução foi de 76,0 para 73,1%.

Tabela 11 Índices de resistência a frio em tambor I das misturas estudadas.

	$I_{600}^{9,5}$ (%)			$I_{1000}^{9,5}$ (%)		
	Rep1	Rep2	Média	Rep1	Rep2	Média
M0-0	86,2	84,7	85,4	79,8	78,4	79,1
M0-5	83,4	83,3	83,3	76,8	76,1	76,4
M0-15	83,7	83,0	83,3	77,0	76,3	76,7
M0-30	81,5	80,2	80,8	72,3	72,6	72,4
M50-0	83,7	83,4	83,5	76,9	76,9	76,9
M50-5	81,9	81,8	81,9	75,2	75,0	75,1
M50-15	81,5	82,6	82,1	74,5	75,5	75,0
M50-30	81,4	81,9	81,7	74,2	74,6	74,4
M100-0	83,7	82,9	83,3	76,7	75,3	76,0
M100-5	82,0	82,7	82,4	74,8	75,5	75,1
M100-15	82,3	81,0	81,7	74,6	73,2	73,9
M100-30	80,2	81,1	80,7	72,8	73,5	73,1

A Figura 16 mostra o efeito da adição do CP no índice $I_{1000}^{9,5}$ dos coques ensaiados em tambor tipo I e a fluidez máxima das misturas que foram utilizadas para fabricação desses. É possível observar que para todos os coques a adição do CP reduziu a máxima fluidez das misturas, como já discutido, e também a resistência a frio dos coques. A perda de resistência dos coques da série M0 pela adição do CP pode ser explicada pela redução excessiva da plasticidade da mistura (Figura 16a). A plasticidade excessivamente baixa pode ter levado a uma falta de capacidade de aglutinação das partículas na mistura durante a coqueificação. Formando um coque, desta forma, frágil. Essa, entretanto, não pode ser a razão para a redução de resistência das demais misturas, séries M50 (Figura 16b) e M100 (Figura 16c), visto que essas estão no intervalo considerado ideal para a máxima fluidez. Acredita-se que para esses coques o causador da redução da resistência tenha sido as fissuras e imperfeições da interface coque de petróleo e matriz de carvões, causado pela adição do CP de granulometrias grosseiras. Isso leva a redução no índice de interface (Barriocanal, et al. 1994).

A substituição do carvão alto volátil A pelo carvão nacional causa a redução da resistência a frio dos coques devido ao aumento excessivo de plasticidade e consequente aumento de estrutura porosa. A adição de CP nestas misturas tem o efeito, entretanto, de controlar esta plasticidade e, portanto, a porosidade. De forma que as misturas com excessiva plasticidade (maior que 1000 ddpm) deveriam, por este motivo, ter um aumento na sua resistência a frio com a adição de CP. Isso, entretanto, não foi observado. Acredita-se que ambos os mecanismos de efeito concorrentes devem atuar simultaneamente, isto é, diminuição da porosidade (benéfico para a resistência mecânica) e queda de resistência devido à redução do índice de interface (fissuras e imperfeições na interface CP/matriz). Como o efeito observado da adição do CP é a diminuição da resistência, supõe-se que o efeito negativo de redução do índice de interface se sobressai ao benefício da diminuição da excessiva porosidade das misturas de alta fluidez.

A redução da resistência mecânica pela adição do coque de petróleo depende, além das características do coque de petróleo, também da matriz de carvões ao qual ele é adicionado. Assim, a adição do CP nas diferentes bases, com diferentes teores de substituição de A por CN, tem efeitos diferentes. Isto é mostrado na Figura 17. Na qual é exibida a diminuição da resistência, definido pela Equação 4.

$$\text{variação } I_{1000}^{9,5}(X\%CP) = \frac{I_{1000}^{9,5}(0\%CP) - I_{1000}^{9,5}(x\%CP)}{I_{1000}^{9,5}(0\%CP)} \quad (4)$$

Figura 15 Efeito da adição de CP no índice $I_{1000}^{9,5}$ para a (a) Série M0 (b) M50 e (c) M100.

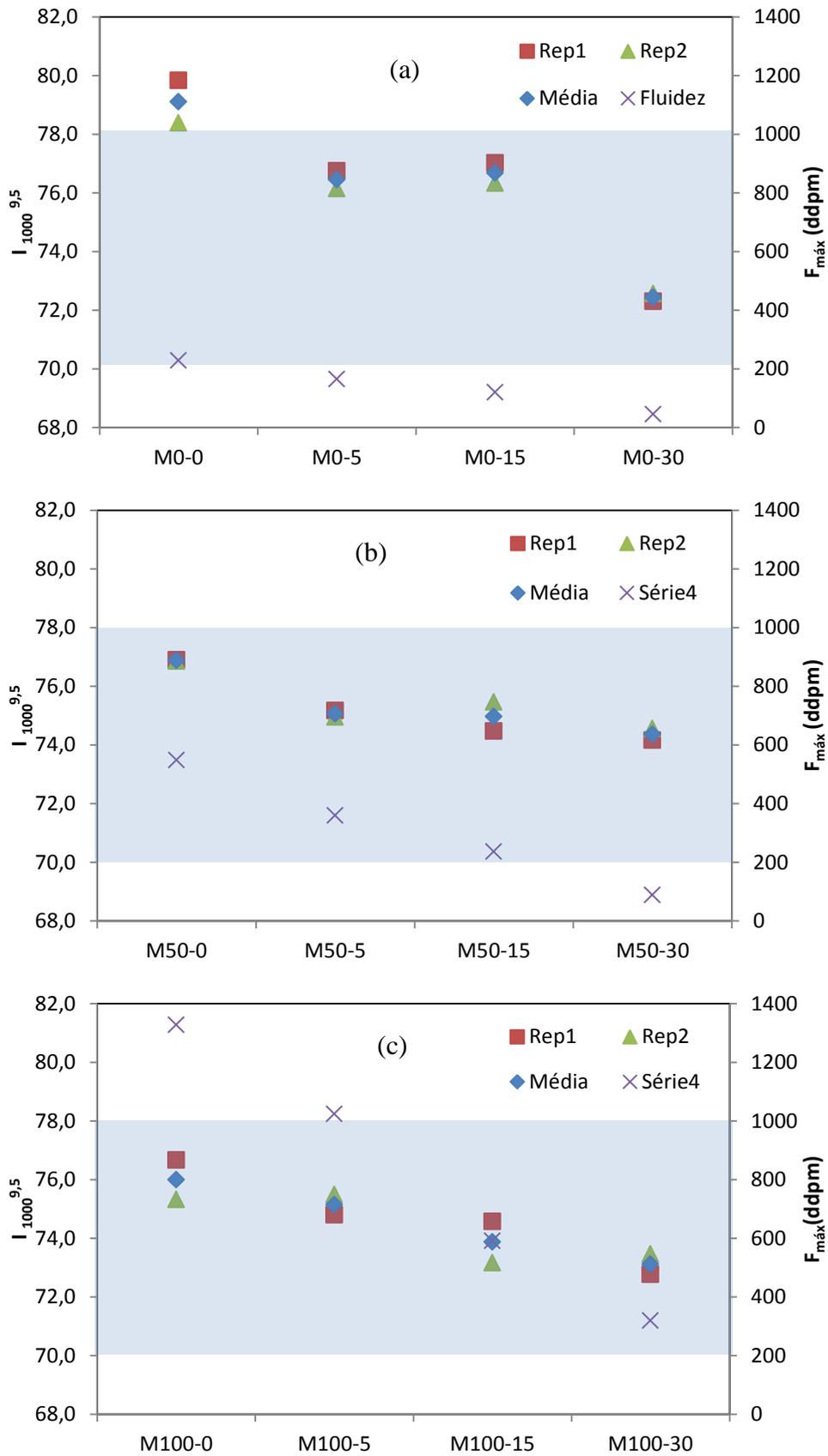
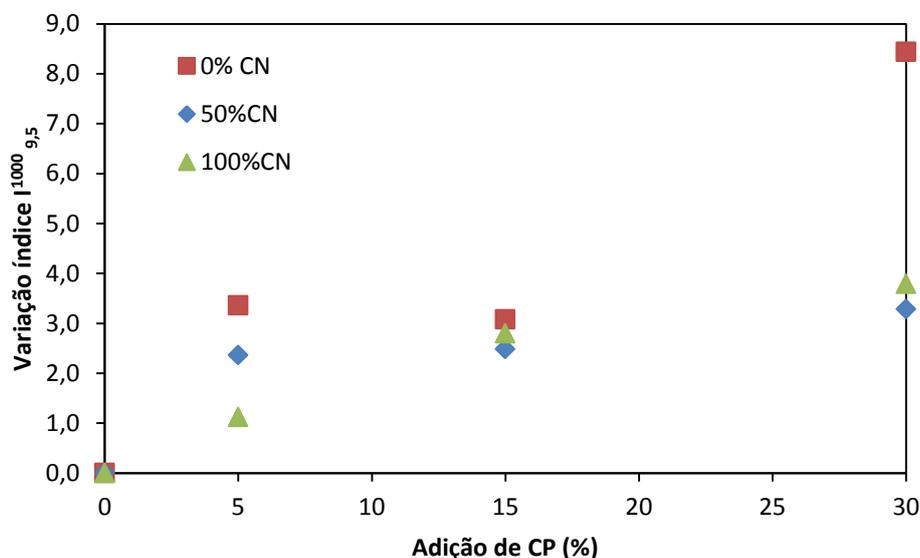


Figura 16 Variação do índice $I_{1000}^{9,5}$ em função da adição de CP para as misturas com diferentes teores de substituição de A por CN.



Conforme pode ser observado na Figura 17 o efeito deletério às propriedades mecânicas dos coques é mais impactante para os coques que não contém carvão nacional na mistura. Isto se deve, supostamente, a essas misturas terem menor fluidez e com a adição do CP a falta de aglutinação e plasticidade da mistura ser a causadora da fragilidade do coque. Já para as misturas que contém CN e, portanto uma fluidez máxima na faixa considerada ideal, os mecanismos que predominam a queda na resistência mecânica é a redução no índice da qualidade de interface.

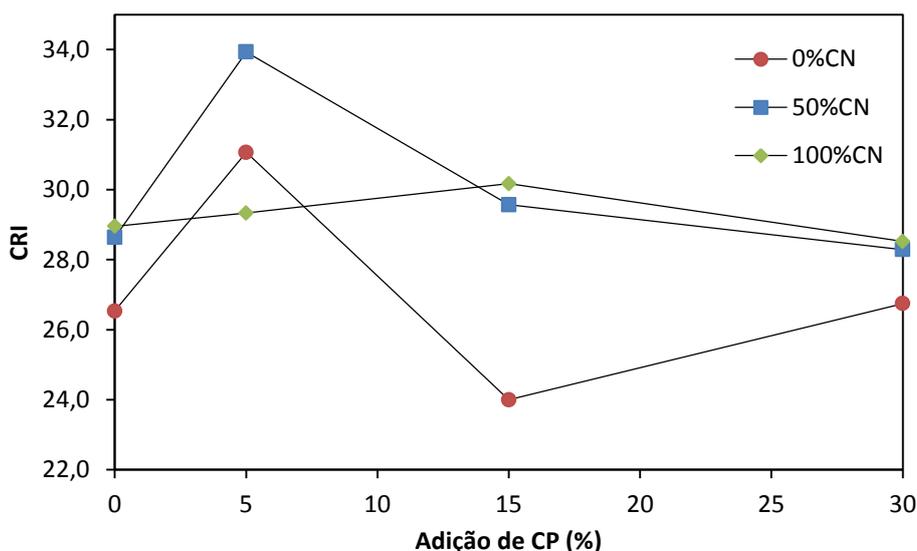
5.4.2 Reatividade (CRI)

O CRI dos coques avaliados é apresentado na Figura 18, na qual podem ser vistos o efeito do teor de CP adicionado e de substituição de A por CN. A substituição do carvão A pelo CN promoveu um aumento no CRI, de forma geral. Exceção para M100-5, que teve CRI menor que as demais.

Pode ser observado que introdução de 5% de CP causou um aumento no CRI dos coques. Este aumento de reatividade foi mais significativo para as amostras da série M0 e M50. Para ambas o aumento foi de aproximadamente 17%, enquanto para as amostras da série M100 o aumento foi de apenas 1%. A adição de 15% de CP ocasionou redução no CRI para os coques M0-15 e M50-15, em comparação com M0-5 e M50-5. Para M0-15 encontrou-se o menor CRI entre todas as amostras testadas (24,0%). Para o coque M50-15 verificou-se

uma redução de 12,8% em comparação com M50-5. Para M100-15 foi verificado um pequeno aumento (2,8%) em comparação com M100-5. Para os coques com 30% de CP foi verificado um aumento do índice CRI para os coques sem adição de CP (11,4%) e uma redução para os demais, sendo que ambos tiveram redução de aproximadamente 5%.

Figura 17 Efeito da adição de CP e substituição do carvão A por CN no índice CRI.



Considerando o erro aceitável do teste de CRI de até 2,8 (ASTM D 5341), para um CRI na faixa de 30,0% tem-se aproximadamente 10%. Portanto, variações abaixo deste valor devem ser analisadas com cuidado. Logo a adição de CP nas amostras com da série M100 não podem ser fielmente vinculadas ao efeito do CP. Para as demais amostras o comportamento geral observado foi de aumento do CRI, com adição de 5% de CP. Para 15% de CP os coques mostram-se menos reativos que os anteriores (com 5% de CP). E a adição de 30% levou a um aumento para a amostra sem adição de CN e manteve-se constante para o coque com 50% de substituição de A por CN. Observa-se que o CRI dos coques foi aproximadamente igual aos iniciais, independente da quantidade de substituição do carvão A por CN.

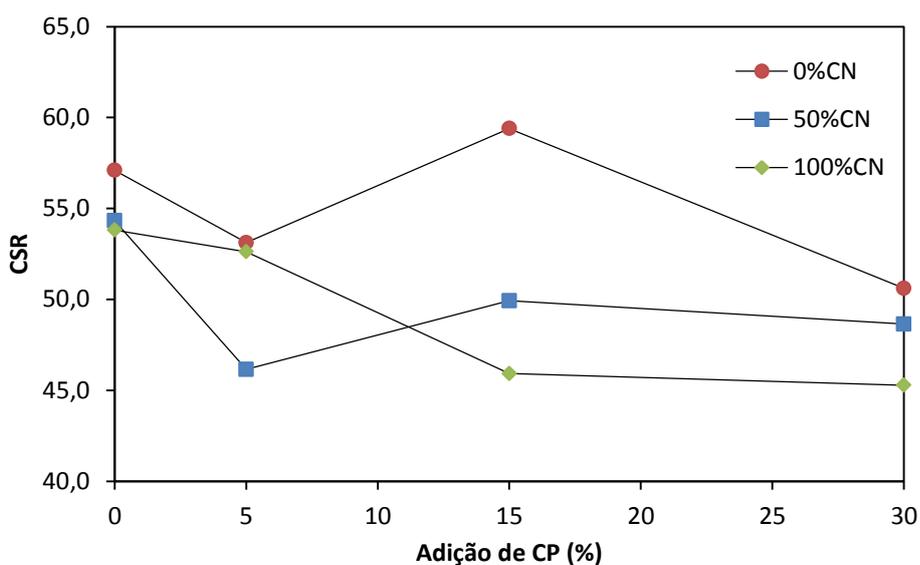
Acredita-se que a adição de 5% de CP ocasionou um aumento da reatividade devido ao aumento de fissuras e imperfeições na interface coque/matriz (Alvarez et. al 1997), que foi superior ao efeito favorável de redução do volume de poros (PIS, et al. 2002). Para maiores teores de adição, entretanto, a observação de uma redução no CRI foi observado, levando a crer que o efeito benéfico de redução de volume de poros pode ser um controlador da reatividade, até mesmo para os coques altamente plásticos (série M100). Outro fator que

pode levar ao aumento da reatividade do coque foi proposto por Cortés (2011). Nesse trabalho o autor levantou a possibilidade do aumento da reatividade do coque estar vinculado ao efeito catalítico dos metais presentes no coque de petróleo, como ferro, cálcio, sódio e potássio. Fato que não pode ser verificado nesse trabalho, uma vez que a análise química das cinzas do material não foi realizada.

5.4.3 Resistência a quente (CSR)

A Figura 19 apresenta os índices de CSR dos coques avaliados, na qual pode ser visto o efeito do teor de CP adicionado e de substituição de A por CN. O efeito da substituição do carvão A por CN foi prejudicial à resistência a quente, em que diminui o índice de CSR para todos os coques, exceto para M100-5, na qual um CSR maior que os demais foi verificado.

Figura 18 Efeito da adição de CP e substituição do carvão A por CN no índice CSR.



Podem ser observados que a adição de 5% de CP causou uma redução no CSR dos coques avaliados. Esta redução no CSR foi mais significativa para a amostra M50-5, que teve uma redução de 15,0% em comparação com M50-0. Os demais coques tiveram variações de 7,0% para M0-5 e 2,2% para M100-5. Para a adição de 15% de CP foi verificado um aumento do CSR dos coques M0-15 e M50-15 de respectivamente 11,8% e 8,2% em comparação com M0-5 e M50-5. Para o coque M0-15 foi observado o maior CSR entre os coques avaliados (59,4%). O coque M100-15 teve uma redução na resistência a quente, na qual o CSR diminuiu

em 12,7% em comparação a M100-5. Por fim, o CSR para os coques com 30% de adição de CP e 50 e 100% de substituição de A por CN mantiveram-se aproximadamente os mesmos do que com adição de 15%. Para a amostra M0-30 uma redução de 14,8% foi observada em comparação com M0-15.

Assim como foi feito para o CRI, para o CSR também deve ser levar em conta o erro aceitável do teste, por norma até 5,4 (ASTM D 5341). Representando cerca de 10% para CSR na faixa de 50,0%, como os obtidos pelos coques avaliados. Portanto variações abaixo deste valor devem ser analisadas com cuidado.

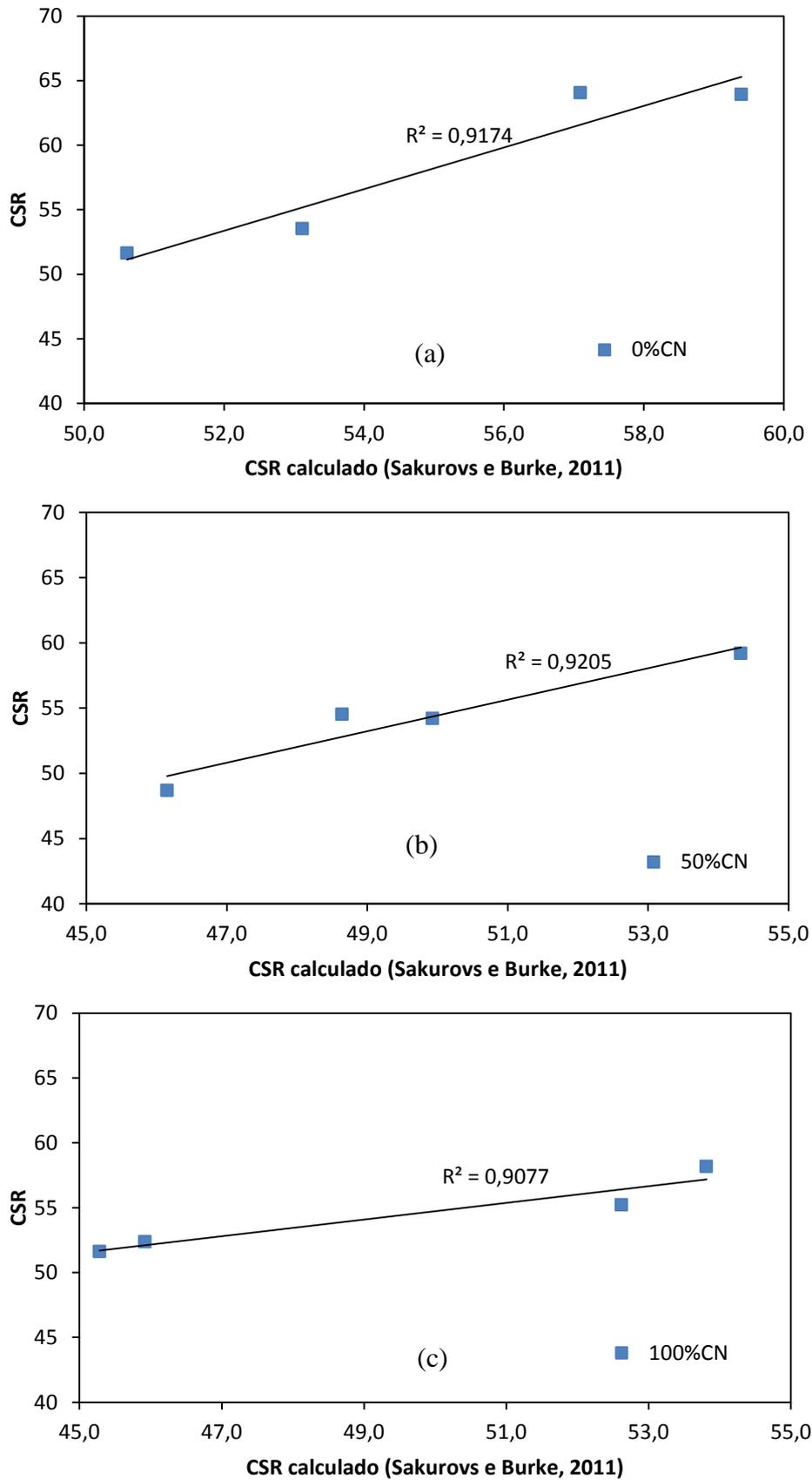
Já foi demonstrado por diversos autores a boa relação entre CRI e CSR (Menéndez et al 1999; Wang et al., 2016). Desta forma espera-se que os resultados da resistência a quente obtidos tivessem relação direta com aqueles verificados para reatividade (Figura 18). Por isso acredita-se que o comportamento do CSR para os coques da série M0 e M50 se devem à influência da CRI. O comportamento análogo de piora para os coques com 5% de CP e posterior melhora para 15% e manutenção de qualidade para M50 e redução para M0 corroboram isso. Entrando para a série M100 não se encaixa nessa hipótese, pois foi observada uma redução no CSR com aumento do teor de adição do CP, mesmo que os coques se mantiveram com CRI aproximadamente iguais.

Sakurovs e Burke (2011) mostraram a que o CSR pode ser entendido como uma composição dos índices de CRI e teste I para 600 rotações (mesmo número de rotações do CSR). Esses autores propuseram que a relação do CSR com CRI pode ser melhorada pela introdução do índice I_{10}^{600} como uma segunda variável independente. A Equação 5 apresenta a equação proposta pelos autores para o $CSR_{\text{Formulado}}$.

$$CSR_{\text{FORMULADO}} = 2,7 \times I_{10}^{600} - 1,08 \times CRI - 133,7 \quad (5)$$

A Figura 20 mostra a aplicação da Equação 5 aos dados adquiridos. Pode ser observado que boas relações lineares foram obtidas ($R^2 > 0,90$) concordando com a hipótese que o CSR pode ser compreendido como uma composição do CRI e I_{10}^{600} .

Figura 190 Relação entre o CSR ensaiado e calculado para os coques da (a) série M0 (b) M50 e (c) M100.



6.0 CONCLUSÕES

O presente trabalho objetivou a avaliação da adição de coque de petróleo em misturas de carvões para coqueificação contendo carvão nacional. A partir de ensaios de caracterizações dos carvões e do coque de petróleo, das misturas geradas e qualidade dos coques produzidos, foi possível chegar as seguintes conclusões:

- Os carvões utilizados nos estudo são de alta (A e CN), média (M1 e M2) e baixa (B) matéria volátil.
- Os teores de cinzas em base seca dos carvões variaram de 6,5% para o carvão A até 17,0% para o carvão CN.
- O coque de petróleo utilizado no estudo apresenta baixo teor de enxofre (0,87%)_{bsic} e baixo teor de cinzas (0,2%)_{bs}. O baixo teor de cinzas do CP é um dos motivadores da introdução às misturas de carvões contendo carvão nacional de alto teor de cinzas.
- Todos os carvões mostraram composição maceral majoritariamente composta pelo grupo vitrinita. O carvão M2 apresentou elevado teor de inertinita (33,3%).
- Os carvões utilizados no estudo apresentam propriedades plásticas bastante variadas. O carvão M2 apresentou-se como o menos reativo ao estágio plástico, com fluidez de apenas 1,8 ddpm. Enquanto o CN apresentou propriedades desenvolvidas chegando a extrapolar o limite de detecção do equipamento de plastometria Gieseler.
- A adição do coque de petróleo as misturas se mostrou como um depressor das propriedades termoplásticas das misturas, reduzindo a máxima dilatação, máxima fluidez e intervalo plástico das misturas propostas. Além disso, foi observada uma relação linear entre o teor de adição de CP e redução do Log (F_{max}).
- A substituição do carvão alto volátil americano (A) pelo carvão nacional (CN) da camada Barro Branco aumentou as propriedades termoplásticas, máxima dilatação, máxima fluidez e intervalo plástico das misturas propostas.
- A adição do coque de petróleo nas misturas aumentou o rendimento dos coques produzidos. A adição de 30% de CP as misturas da série M0 aumentou o rendimento em 3,6%. O aumento de rendimento pela adição de 30% de CP as misturas da série M100 foi de 3,2%.

- A adição do coque de petróleo aos coques causou a redução da resistência mecânica, provavelmente devido ao aumento das fissuras e imperfeições na interface CP/matriz em consequência da granulometria do coque de petróleo utilizada. Esses efeitos tornam-se mais prejudiciais a misturas que tem insuficiente plasticidade para aglomerar as partículas grosseiras de coque de petróleo.
- A substituição do carvão alto volátil (A) pelo carvão nacional (CN) ocasionou a redução na qualidade do coque, como redução da resistência mecânica ($I_{1000}^{9,5}$), aumento da reatividade (CRI) e redução da resistência a quente (CSR). Entretanto pode ser observado que a substituição do carvão A por CN implica em uma menor deterioração de resistência a frio causado pelo aumento do teor de CP adicionado.
- O CRI teve um aumento com a adição de 5% de CP e posterior redução e manutenção, para a série M0 e M50. Para a série M100 ele apresentou pouca variação.
- O CSR dos coques mostrou-se como uma composição dos índices CRI e I_{10}^{600} .

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da experiência adquirida nesse estudo e dos resultados obtidos os seguintes trabalhos futuros são propostos:

- Avaliar a utilização de granulometria mais finas de coque de petróleo na propriedade dos coques produzidas a partir das misturas de carvões propostas;
- Avaliar o efeito da adição do coque de petróleo em diferentes granulometrias sobre a estrutura porosa por intermédio de microscopia;
- Avaliar a qualidade de interface obtida da interação do CP com carvões de diferentes plasticidades, sobretudo com o carvão nacional;
- Desenvolver uma metodologia para verificação da hipótese dos mecanismos de deterioração da resistência pela adição do CP para as diferentes matrizes de carvões.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, R.; DIEZ, M.A.; MENÉNDEZ, J.A.; BARRIOCANAL, C.; PIS, J.J.; SIRGADO, M. Blast furnace coke quality in relation to petroleum coke addition. 54TH IRONMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS. Volume 54. 1995.

ALVAREZ, R.; PIS, J.J.; DIEZ, M.A.; BARRIOCANAL, C.; CANGA, C.S.; MENÉNDEZ, J.A. A semi-industrial scale study of petroleum coke as an additive in cokemaking. FUEL PROCESSING TECHNOLOGY. PP 129-141, 1997.

BARRIOCANAL, C; HANSON, S; PATRICK, J; WALKER A. The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke. Fuel Processing Technology. pp 1-10. 1994

BCRA – BRITISH CARBONIZATION RESEARCH ASSOCIATION., Chesterfield, Carbonization Research Report, 1974.

BELLOLI, Mário; QUADROS, Joise; GUIDI, Ayser. A história do carvão de Santa Catarina. Volume I. Criciúma, 2002.

BERKOWITZ, N. Fossil Hydrocarbons, Chemistry and Technology. Academic Press: San Diego, 1997, Chapter 6.

BP – BRITISH PETROLEUM. Statistical review of world energy. 2012. Disponível em: www.bp.com.

CHAIGNEAU, Renard; VANDER, Tim; WISE, Jennifer. **Modern blast furnace ironmaking**: an introduction. 2 ed. IJmuiden, 2009.

CHERMIN, H.A.G; VAN KREVELEN, D.W. Fuel, 36 (1957) 85.

CORTÉS, Luiz Guillermo. Aprovechamiento de coque de petróleo como aditivo em laproducción de coque siderúrgico, 2011. Tesis – Universidad Nacional Del Colombia. Departamento de Ingenieria Química y Ambiental. Bogotá, 2011.

D'ABREU, J. C. Estudo Setorial da Siderurgia. “Indicadores da siderurgia brasileira contextualização internacional”. ABM/PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1ª Edição, p. 49, 2009.

DÍEZ M.A.; ALVAREZ R.; BARRIOCANAL C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requeriments for cokemaking. Internacional Journal of Coal Geology, V. 50P. 389 – 412, 2002.

DIEZ, M. A; , et al; "Hydrogen donor and acceptor abilities of pitches from coal and petroleum evaluated by gas chromatography", Jurnal of Chromatography A, Vol. 830, 1999, pp.155-164.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral, 2015.

FERNÁNDEZ, A. M.; BARRIOCANAL, C.; DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R. Importance of the textural characteristics of inert additives in the reduction of coal thermoplastic properties, 2010.

FITZGERALD, D. Trans. Faraday Soc., 52 (1956) 362.

FLORES, B. D.; POHLMANN, J. G.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Curso básico de carvão mineral para siderurgia. Porto Alegre, 2016.

FORTIN, F.; ROUZAUD, J. N. Different mechanism of coke microtexture formation during coking coal carbonization. Fuel, v. 73, n. 6, p. 795-809, 1994.

Gary, J. H.; Handwerk, G. E. Petroleum Refining. Technology and Economics. Marcel Dekker, Inc: New York, 2001; Chapter 5.

IAB – INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário Estatístico, 2016.

IMRG – InfoMine research group. Association of Independent Consultants and Experts in Field of Mineral Resources, Metallurgy and Chemical Industry. Petroleum Coke Market Research in the CIS. Moscow, 2010.

International Organization for Standardization. ISO 11760: classification of coals. Geneva, 2005.

Kalkreuth, W., Holz, M., Mexias, A., Balbinot, M., Levandowski, J., Willet, J., Finkelman, R. & Burger, H. 2010. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. International Journal of Coal Geology. 84: 213-236.

LIN. C; GARCELLA. J., Ironmaking Conference Proceedings, 44 (1985) pp. 93-101.

LOISON, Roger; FOCH, Pierre; BOYER, André. Coke: Quality and Production. 2nd Ed. Butterworths. Paris, 1989.

MADÍAS, J.; COLOMBO, I; RUIZ, O., Rev. Metal. Madrid. 24(1) (1988) 8-15.

MARANHA, Silvio Pereira Diniz. Efeito da utilização de material inerte nas misturas de carvão a coqueificar. 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, 2011.

MARSH, H.; MENÉNDEZ, R. Mechanisms of formation of isotropic and anisotropic carbons, em : MARH, H. Introduction to carbon Science, Butterworths, p. 37-73, 1989.

MATSUBARA. K.; MOROTOMI. H.; MIYAZU. T. ACS Symp. Ser. 18. 251–268, 1986.

MENÉNDEZ, J.A.; PIS, J. J.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C.; CANGA, C.S.; DÍEZ, M.A. Characterization of Petroleum Coke as an Additive in Metallurgical Cokemaking.

MENÉNDEZ, J.A.; PIS, J. J.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C.; FUENTE, E.; DÍEZ, M.A. Characterization of Petroleum Coke as an Additive in Metallurgical Cokemaking. Modification of Thermoplastic Properties of Coal. *Energy & Fuels*. PP 1262-1268, 1996.

MENÉNDEZ, J.A.; PIS, J.J.; DÍEZ, M.A.; BARRIOCANAL, M.D.; CASAL, M.D.; PARRA J.B.; ALVAREZ, R. Adición de coque de petróleo a mezclas coquizables. Modificación de la calidad del coque metalúrgico. *Rev. Metal. Madrid*, 31. 1995.

MENÉNDEZ, José Angel. El coque de petróleo como aditivo en la producción de coques metalúrgicos. 1994, Tese – Universidad de Oviedo. Departamento de Energía. Oviedo, 1994.

MIYAZU, T.; OKUYAMA, Y.; FUKUYANAMA, T.; SUKUZU, N. The evaluations and design of blends using many kinds of coal for coke making. *International Iron and Steel Congress*, Dusseldorf, 1974.

Modification of Thermoplastic Properties of Coal. *Energy & Fuels*. PP 379-384, 1996.

PATRICK, J.W.; WALKER, A. Macroporosity in cokes: its significance, measurement, and control. *Carbon* Vol. 27. pp 117-123. 1989.

PEARSON, D. E. Quality of western Canadian Coking Coal. *CIMM Bull*, v. 73, p. 70-84, 1980.

PIS, J.J.; MENÉNDEZ, J.B.; BARRA, J.B.; ALVAREZ, R. Relation between texture and reactivity in metallurgical cokes obtained from coal using petroleum coke as additive. *FUEL PROCESSING TECHNOLOGY*. pp 199-205. 2002.

ROUZAUD, J. N.; VOGT, D.; OBERLIN, A. Coke properties and their microtexture; Part I: Microtextural analysis a guide for cokemaking. *Fuel Processing Technology*, v. 20, o. 143-154, 1988.

RUIZ, O.; PALAZON, E. R.; DIEZ, M.A.; MARSH, H. *Fuel* 69 _ 1990.456–458.

SAKUROVS, R.; BURKE, L. Influence of gas composition on the reactivity of cokes. *Fuel Processing Technology*. Pp 1220-1224. 2011

SATO, R.; PATRICK, J.W.; WALKER, A. Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke. FUEL. PP 1203-1208. 1998.

SCHAPIRO, N.; GRAY, R. J.; EUNSER, G. R. Recent developments in coal petrography. Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Proceedings, New York, V. 20, p. 89 – 112, 1961.

VALIA, H.S. 51st Ironmaking Conference Proceedings, ISS-AIME, 51 _1992.435–447.

VAN KREVELEN, D.W. Coal: Series. Amsterdam: Elsevier, 1981.

NOMAS REFERÊNCIADAS

ASTM 2639, 1998, Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer.

ASTM 5341, 199, Standard Test Method Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR).

ASTM D 4326, 2001, Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence.

ASTM D 5515, 1997, Standard Test Method for Determination of the Swelling Properties of Bituminous Coal Using a Dilatometer.

ASTM D3176, 1989, Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke.

ASTM D5142, Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal by Instrumental Procedures.

ISO 7403-3, 1994, Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite, Part 3: Method of Determining Maceral Group Composition.

ISO 7405/5, 2009, Methods for the petrographic analysis of coals – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.

Apêndice A

	Caracterizações			
	Ensaio	Equipamento	Local	Norma
Carvões	Análise elementar	Vario MACRO	Laprom	ASTM D3176
	Análise imediata	LECO TGA701	LaSid	ASTM D5142
	Composição química das cinzas		Laprom	ASTM D 4326
	Composição dos macerais	LEICA DM600	IG	ISO 7403-3
	Refletância da vitrinita	LEICA DM600	IG	ISO 7405/5
Carvões e Misturas	Dilatometria Audibert-Arnu	Preiser 6300	LaSid	ASTM D5515
	Plastometria Gieseler	Preiser 6300	LaSid	ASTM D2639
Coques	Teste de queda	Fabricação LaSid	LaSid	-
	Tambor I	Fabricação LaSid	LaSid	-
	Reatividade - CRI	Fabricação LaSid	LaSid	ASTM 5541
	Resistência à quente - CSR	Fabricação LaSid	LaSid	ASTM 5341

LaSid = Laboratório de Siderurgia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul; IG = Instituto de Geociências, Laboratório de análise de carvão e rocha geradoras de petróleo – Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Laprom = Laboratório de Processamento Mineral – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.