

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO EM TERMOPLASTICIDADE DE MISTURAS DE CARVÕES CONTENDO CARVÃO NACIONAL*

Anderson Azevedo Agra¹
Bruno Deves Flores²
Matheus Frederico Rückert³
Guilherme L. R. da Silva⁴
Antônio C. F. Vilela⁵
Eduardo Osório⁵

Resumo

Esse trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de diferentes teores de coque verde de petróleo (5, 15 e 30%) nas propriedades termoplásticas de misturas de carvões contendo carvão nacional da camada barro branco. A caracterização termoplástica das misturas foi realizada a partir de testes de plastometria Gieseler e dilatométrica Audibert-Arnu. A caracterização dos carvões mostrou que o carvão nacional possui propriedades termoplásticas muito superiores aos demais carvões. Por consequência, verifica-se que a sua introdução nas misturas causa aumento das propriedades termoplásticas nos testes de plastometria e dilatométrica. O coque verde de petróleo, em contrapartida, é um aditivo inerte e atua como um depressor das propriedades termoplásticas. Constatou-se que a adição do coque verde de petróleo às misturas causa redução da fluidez, do intervalo plástico e dilatação nos testes realizados. A sinergia entre o carvão nacional de alta fluidez e o caráter inerte do coque de petróleo mostrou-se vantajoso.

Palavras-chave: Termoplaticidade; Carvão Nacional; Coque verde de petróleo; Plastometria Gieseler; Dilatométrica Audibert-Arnu.

EVALUATION OF PETROLEUM COKE ADDITION ON THE THERMOPLASTICITY OF COAL BLENDS WITH BRAZILIAN COAL

Abstract

This work aimed to evaluate the thermoplastic behavior of coal blends prepared with petroleum coke and a high fluidity Brazilian coal (Barro Branco). The thermoplastic characterization of the coal blends was carried out by Gieseler plastometry and Audibert-Arnu dilatometry tests. The Brazilian coal has an anomalous thermalplastic behavior, which is much superior to the imported coals used in this study. As a consequence of such behavior, the use of this coal cause a drastic increase in the thermoplastic properties of coal blends. On the other hand, petroleum coke acts as a depressor of thermoplastic properties, decreasing the maximum fluidity and plastic range. The synergy of high fluidity of the Brazilian coal and the inert character of petroleum could be advantageous on the point of view coke making.

Keywords: Thermoplasticity; Brazilian coal; Petroleum Coke, Gieseler plastometry; Audibert-Arnu.

¹ Engenheiro, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Mestre, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Graduando em engenharia, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁴ Doutor, Gerdau Ouro Branco, Ouro Branco, MG, Brasil.

⁵ Professor Dr., Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O coque metalúrgico tem papel fundamental no processo de fabricação do ferro-gusa em alto-forno, desempenhando funções como: combustível do processo, gerador e regenerador de gases redutores, função estrutural e carburante do banho [1]. Dentre as matérias-primas utilizadas no alto-forno para a produção do ferro-gusa a que mais impacta economicamente é o coque metalúrgico. Isso se deve a baixa disponibilidade de carvões que tem características adequadas para a fabricação de coque metalúrgico, chamados de carvões coqueificáveis. O Brasil atualmente é totalmente dependente de carvões importados, apesar de possuir carvão coqueificável em território nacional. 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. A utilização de materiais carbonoso em substituição a carvões coqueificáveis é uma tendência crescente da indústria siderúrgica para se produzir coque com menor custo. A principal vantagem está no custo desses materiais quando comparados aos carvões coqueificáveis, mas outras vantagens podem ser citadas, tais como fatores ambientais (biomassa e plástico) [2,3] e aumento de qualidade do coque (líquidos orgânicos). O uso de coque verde de petróleo (CVP) é uma prática conhecida no Brasil, embora muitas empresas nacionais não utilizem o material. Devido ao seu baixo teor de cinzas e baixo teor de matéria volátil, a adição de coque verde de petróleo em misturas para fabricação de coque está geralmente associada a vantagens como a redução do teor de cinzas do coque e aumento de rendimento mássico. No entanto, devido ao seu caráter inerte a introdução de coque verde de petróleo traz desafios à prática industrial.

A adição do CVP atua como um depressor das propriedades termoplásticas da mistura de carvões para coqueificação. Esses efeitos podem ser vistos na redução dos parâmetros de testes termoplásticos, como na diminuição da máxima fluidez e intervalo plástico na plastometria Gieseler [4-7]. A redução das propriedades termoplásticas deve-se a interação química entre os produtos de desvolatilização do carvão e do material inerte (CVP), e também a adsorção física dos produtos da pirólise responsáveis pela termoplasticidade dos carvões [6]. As propriedades termoplásticas dos carvões tem relação direta com a qualidade do coque metalúrgico. Estudos demonstraram que coques metalúrgicos de boa qualidade são produzidos a partir de carvões/misturas com máxima fluidez entre 200 e 1000 ddpm [8].

O efeito da adição do coque verde de petróleo na qualidade do coque metalúrgico é influenciado tanto pelas características do coque verde de petróleo, quanto da matriz de carvões ao qual ele é adicionado [9]. Logo, o conteúdo de inertes suportado por uma mistura de carvões é dependente da sua fluidez. Para misturas com baixa fluidez a adição de CVP torna-se limitada, de modo que a adição desse material poderá reduzir a máxima fluidez a valores demasiadamente baixos, levando a produção de um coque de baixa qualidade devido a falta de aglutinação das partículas. Por outro lado, em misturas com fluidez excessiva, a utilização do coque verde de petróleo poderá balancear o excesso de plasticidade, de modo a se obter uma estrutura porosa mais adequada.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de diferentes teores de CVP (5, 15 e 30%) nas propriedades termoplásticas de misturas com substituição parcial e total de um carvão alto volátil americano por um carvão nacional. A caracterização termoplástica das misturas foi realizada a partir de testes de plastometria Gieseler e dilatometria Audibert-Arnu.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Na Tabela 1 é apresentada a caracterização química (análise imediata), petrográfica (refletância da vitrinita e composição maceral) e propriedades termoplásticas (plastometria Gieseler e dilatométrica Audibert-Arnu) dos materiais utilizados neste trabalho. Foram selecionados quatro carvões importados de alta (A) e média (B, C e D) matéria volátil, um carvão nacional (CN) oriundo da camada Barro Branco (jazida Sul Catarinense) de alta matéria volátil e um coque verde de petróleo (CVP) nacional com matéria volátil e cinzas inferiores a dos carvões. O carvão nacional utilizado passou por processos de beneficiamento, partindo do carvão direto da mina (run of mine – ROM > 60% de cinzas) até obtenção de 17% de cinzas. Esse teor de cinzas, entretanto, ainda é elevado considerando os valores típicos de cinzas de carvões para coqueificação (<10%).

Tabela 1. Características dos materiais do estudo.

Carvões	Origem	MV		Cinzas		S		Rm %	Vit	Lip %vol. imm	Ine	TA	TMF °C	TR	MF ddpm	MC %	MD
		% bs (% bsic)	% bs	% bsic	% bsic												
CN	Brasil	31,5 (38,0)	17,0	1,68	0,84	80,0	4,0	16,0	345	436	491	>168308	11	325			
A	EUA	34,0 (36,4)	6,5	1,05	0,85	69,9	12,4	17,7	394	438	476	8308	23	89			
B	Colômbia	26,0 (28,6)	9,1	0,94	1,05	84,5	0,4	15,1	408	449	486	197	21	19			
C	Canadá	20,7 (23,0)	10,0	0,53	1,22	66,7	0,0	33,3	447	462	486	2	11	-			
D	EUA	19,8 (218)	9,0	0,92	1,29	87,3	0,0	12,7	424	468	501	112	17	46			
CVP	Brasil	11,2 (11,2)	0,2	0,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

MV=Matéria volátil, S= enxofre total, Rm=refletância randômica média, Vit= vitrinita, Lip= Liptinita, Ine= inertinita, TA= temperatura de amolecimento, TM= temperatura de máxima fluidez, TR= temperatura de ressolidificação, MF= máxima fluidez, MC= máxima contração, MD= máxima dilatação, bsic= base seca isenta de cinzas, bs= base seca, imm= isenta de matéria mineral, ddpm= dial division per minute.

2.2 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS

A partir dos carvões apresentados na Tabela 1 três misturas foram realizadas. A mistura base (M0) é constituída pelos carvões importados tipicamente utilizados na fabricação de coque metalúrgico. Essa mistura base apresenta características semelhantes a misturas industriais, sendo, portanto usada como referência no estudo. A partir dessa foram produzidas as misturas M50 e M100, onde o carvão alto volátil americano (A) foi substituído em 50 e 100% em massa, respectivamente, pelo carvão nacional. A estratégia de substituição do carvão A por CN se deve a algumas semelhanças entre os carvões, como alto conteúdo de matéria volátil e alta fluidez. Dessa forma a substituição, parcial e total, do carvão A por CN pode ser avaliada. O conteúdo do carvão alto volátil (A) na M0 inicialmente é de 20% em massa. A fim de avaliar o efeito da adição do CVP nas diferentes bases geradas foi adicionado teores de 5,15 e 30% de CVP. Na Tabela 2 é apresentada a composição das misturas estudadas.

Tabela 2. Composição das misturas de carvão.

(% em massa)	M0-0	M50-0	M100-0	M0-5	M50-5	M100-5	M0-15	M50-15	M100-15	M0-30	M50-30	M100-30
CN	0	10	20	0	9,5	19	0	8,5	17	0	7	14
A	20	10	0	19	9,5	0	17	8,5	0	14	7	0
B	40	40	40	38	38	38	34	34	34	28	28	28
C	20	20	20	19	19	19	17	17	17	14	14	14
D	20	20	20	19	19	19	17	17	17	14	14	14
CVP	0	0	0	5	5	5	15	15	15	30	30	30

2.3 ENSAIOS TERMOPLÁSTICOS

A caracterização termoplástica das misturas foi realizada a partir de plastometria Gieseler e dilatometria Audibert-Arnu. Os parâmetros retirados desses testes são os principais indicadores da qualidade dos carvões para a coqueificação.

Plastometria Gieseler

Este ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D2639. No qual 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. O 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 desse 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.

Dilatometria Audibert-Arnu

Este ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D5515. No qual 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 do ensaio são a temperatura de amolecimento (T1), temperatura de máxima contração (T2), temperatura de ressolidificação (T3), máxima contração (%C) e máxima dilatação (%D).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS MISTURAS

Na Tabela 3 são apresentadas as características químicas das misturas, as quais foram estimadas a partir das propriedades dos carvões individuais.

Tabela 3. Caracterização das misturas.

	M0-0	M0-5	M0-15	M0-30	M50-0	M50-5	M50-15	M50-30	M100-0	M100-5	M100-15	M100-30
MV (bsic)	27,7	26,8	25,2	22,7	27,8	27,0	25,3	22,8	28,0	27,1	25,5	22,9
MV (bs)	25,3	24,6	23,2	21,1	25,1	24,4	23,0	20,9	24,8	24,1	22,8	20,7
Cinzas (bs)	8,7	8,3	7,5	6,2	9,8	9,3	8,4	6,9	10,8	10,3	9,2	7,6
C Fixo (bs)	66,0	67,1	69,4	72,8	65,2	66,3	68,7	72,2	64,4	65,6	68,0	71,6
S (bsic %)	0,87	0,87	0,87	0,87	0,94	0,93	0,93	0,92	1,00	0,99	0,98	0,96

MV=Matéria volátil, S= enxofre total; bsic= base seca isenta de cinzas, bs= base seca.

Conforme pode ser observado na Tabela 3 a substituição do carvão americano alto volátil (A) pelo carvão nacional (CN) levou a um aumento do conteúdo de cinzas das misturas (série M50 e M100). A substituição de 100% do carvão A por CN (M100) elevou o conteúdo de cinzas de 8,7 para 10,8%. Devido o conteúdo de cinzas do carvão nacional (17%) ser maior que do carvão alto volátil (6,5%), conforme pode ser visto na Tabela 1. O aumento do conteúdo de cinzas é negativo sob o ponto de vista da coqueificação, uma vez que a matéria mineral se comporta como material inerte, diminuindo a aglutinação das misturas e consequentemente influenciando na qualidade do coque. Além disso, o fator mais prejudicial do aumento das cinzas se

dá dentro dos altos-fornos, uma vez que as cinzas serão transformadas em escória à custa de aumento de energia e consequente redução de produtividade. A matéria volátil (em bscic), no entanto, não teve variação significativa, pois o conteúdo de matéria volátil dos dois carvões é semelhante. Outra consequência negativa da substituição do carvão A pelo CN é o aumento do teor de enxofre (em bscic) das misturas. O conteúdo de enxofre aumenta de 0,87 para 1,00% com a substituição total do carvão A por CN. O coque é a principal matéria prima responsável pela incorporação de enxofre no ferro gusa, de forma que a indústria siderúrgica procura limitar o teor de enxofre dos carvões na produção de coque em até 1%.

A análise do efeito da adição do CVP nas misturas, conforme a Tabela 3 mostra a redução do conteúdo de cinzas das misturas. A adição de 30% de CVP causou a diminuição de 8,7 para 6,2% do teor de cinzas para série M0 e de 10,8 para 7,6% na série M100. Conforme pode ser visto na Tabela 1 o CVP contém apenas 0,2% de cinzas e, portanto a sua adição às misturas contribui para a redução do teor de cinzas das misturas. Dessa forma a adição do CVP as misturas que contém CN podem balancear, de certa forma, o aumento de cinzas causado pela introdução do carvão nacional. Devido a menor matéria volátil do CVP em relação a os carvões a sua adição também contribui para a diminuição desse parâmetro. Reduzindo a matéria volátil (bs) de 25,3 para 21,1% para série M0 e 24,8 para 20,7% para série M100 com a adição de 30% de CVP. O teor de enxofre das misturas teve pouco efeito com a adição do CVP por causa do seu conteúdo ser próximo ao enxofre da mistura base. No entanto para a série M100, que apresenta maior enxofre devido ao CN, à adição do CVP contribui para redução do teor do enxofre de 1,00% para 0,96% com adição de 30% de CVP.

3.2 PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS DAS MISTURAS

Plastometria Gieseler

Na Figura 1(a-c) são apresentadas as curvas de plastometria Gieseler para as misturas estudadas (Tabela 2). Nos gráficos a região entre 200 e 1000 ddpm foi realçada para identificar o intervalo de plasticidade considerado ideal para a produção de coque de acordo com o diagrama MOF [8].

Conforme pode ser observado na Figura 1(a-c) a substituição do carvão A por CN causa um aumento nas propriedades termoplásticas das misturas. Isto é, aumento da máxima fluidez, redução da temperatura de amolecimento, aumento da temperatura de ressolidificação e aumento do intervalo plástico. A mistura base (M0) apresenta máxima fluidez de 228,2 ddpm, estando, portanto próximo ao limite inferior do intervalo de plasticidade considerado ideal (200 – 1000 ddpm). A substituição de 50% do carvão A por CN (M50) causa aumento da fluidez para 547,7 ddpm. Já para a substituição completa (M100) a fluidez extrapola o intervalo, apresentando 1326,8 ddpm de máxima fluidez. Esse aumento de fluidez se deve as propriedades termoplásticas do carvão nacional estudado, conforme pode ser visto na Tabela 1. O carvão nacional apresentou propriedades termoplásticas extremamente desenvolvidas, apresentando máxima fluidez 168000 ddpm, valor próximo ao limite de detecção do instrumento utilizado na medição. A baixa temperatura de amolecimento (345°C) e elevada ressolidificação (491°C), resultando em intervalo plástico de 146°C para é superior a dos carvões de mesmo rank. Do ponto de vista da coqueificação, as propriedades termoplásticas são essenciais, uma vez que os fenômenos que ocorrem no estágio plástico são os responsáveis

pela aglutinação das partículas e geração da estrutura porosa do coque. Consequentemente, portanto, são os responsáveis pela qualidade do coque. A adição de carvões de alta fluidez é requerida em misturas, visto que ajudam a aumentar a aglutinação entre as partículas. Porém, excesso de fluidez pode levar a geração de estrutura com porosidade excessiva, podendo ser prejudiciais a qualidade do coque.

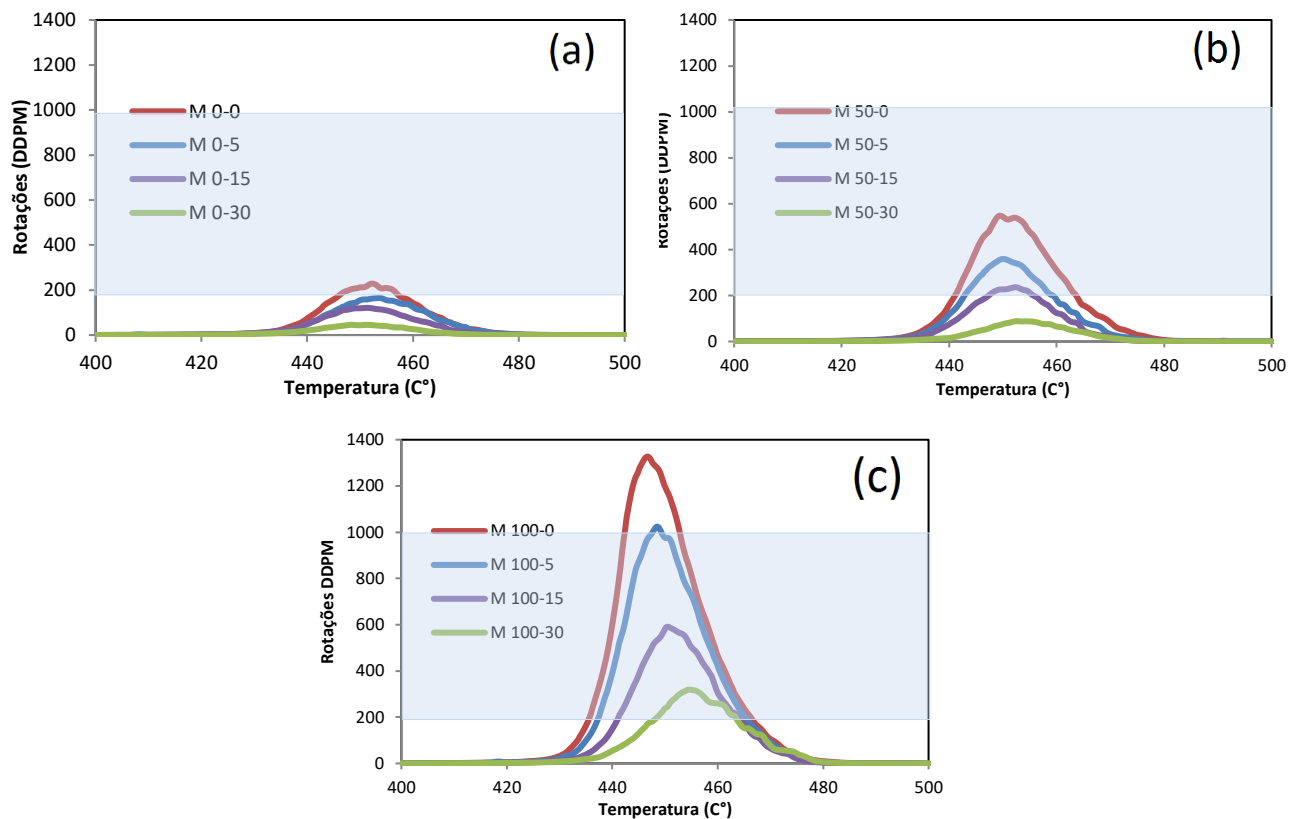


Figura 1 - Curvas de plastometria Gieseler para as misturas (a) M0, (b) M50 e (c) M100, para 5, 15 e 30% de adição de CVP.

O efeito da adição do coque verde de petróleo nas propriedades termoplásticas das misturas pode ser visto na Figura 1 (a-c). O coque verde de petróleo atua como um depressor das propriedades termoplásticas das misturas, levando a diminuição da fluidez e do intervalo plástico. Para a mistura M0-0, observa-se que mesmo a adição de pequenas quantidades de CVP é suficiente para reduzir a fluidez máxima da mistura a valores inferiores a faixa desejada (200 -1000 ddpm). A mistura M50-0 suporta a adição de coque verde de petróleo em teores de até 15%. Para 30% de adição de CVP (M50-30) máxima fluidez da mistura cai para 88 ddpm. Já a mistura M100-0 apresenta máxima fluidez de 1327 ddpm e adição de CVP reduz a fluidez da mistura ao intervalo de referência. A adição de 30% de CVP (M100-30) redução à máxima fluidez da mistura a 319 ddpm. Durante aquecimento em atmosfera inerte carvões coqueificáveis passam por uma série de transformações, que incluem amolecimento, desvolatilização, inchamento e ressolidificação. No entanto, ao ser aquecido durante o teste de plastometria as partículas de coque verde de petróleo desvolatilizam, mas não sofrem as demais transformações. Logo, a redução da fluidez das misturas devido à introdução de coque verde de petróleo ocorre majoritariamente devido ao seu caráter inerte a coqueificação, diminuindo a fração líquida do sistema. Além do simples fato de diluição da fração líquida, podem

ocorrer interações químicas entre os carvões e o coque verde de petróleo, as quais podem contribuir de forma positiva ou negativa para a fluidez do sistema [6].

A Figura 2 ilustra o efeito da adição do CVP para as três misturas, onde é apresentada a correlação existente entre o percentual mássico de adição de CVP e o logaritmo da máxima fluidez. Para todas as misturas, e para os valores de adição de CVP avaliados, foram observadas excelentes relações lineares ($R^2 > 0,98$) para valores do logaritmo de máxima fluidez. As equações 1, 2 e 3 apresentam as relações matemáticas entre o logaritmo da máxima fluidez e o teor de CVP nas misturas. O coeficiente angular nas equações 1, 2 e 3 indicam qual das misturas é mais susceptível a variações na quantidade de inertes adicionados. Observa-se, no entanto, que esses coeficientes são relativamente similares para as três misturas. Assim propõe-se que a previsão da máxima fluidez de misturas contendo coque verde de petróleo pode ser genericamente representada por uma única equação, com coeficiente angular médio:

$$\text{Log} (MF) = (MF_{\text{mistura individual}}) - 0,023 (\% \text{CVP}) \quad (1)$$

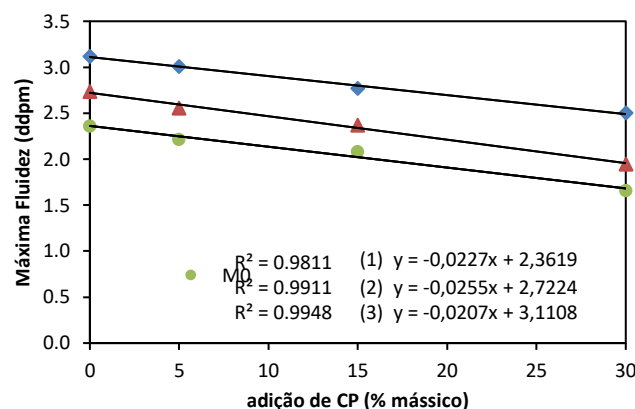


Figura 2 - Efeito da adição do CVP no logaritmo da máxima fluidez de misturas de carvões.

Em práticas industriais, a previsão da fluidez máxima de misturas é de grande importância para que se possa fazer cálculos de previsão da qualidade do coque. Geralmente, a máxima fluidez das misturas é estimada a partir da fluidez máxima dos carvões individuais. Para isso se faz o somatório do produto dos percentuais e do logaritmo da fluidez de cada carvão nas misturas. No entanto, a introdução de aditivos inertes nas misturas traz certa incerteza e esse cálculo. A equação proposta nesse trabalho pode auxiliar a reduzir essa incerteza. No entanto, é importante destacar que se trata de uma equação empírica, que portanto pode apresentar variações consideráveis se testadas em condições muito diferentes das propostas nesse trabalho.

Em relação à influência da adição de CVP nas temperaturas características do teste de plastometria, observa-se na Figura 1a-c que adição de coque verde de petróleo, indiferente do tipo de mistura, apresenta a tendência de aumentar a temperatura de amolecimento. A adição de 30% de CVP resultou em aumento de 10°C para as misturas M0 (Figura 1a) e M50 (Figura 1b) e 6°C para a mistura M100 (Figura 1c). O progressivo aumento da temperatura a que as misturas são submetidas durante o teste de plastometria aumenta a fluidez do sistema até atingir um máximo. De modo geral, a adição de coque verde de petróleo tende a fazer com que as misturas atinjam a temperatura de máxima fluidez em temperatura mais elevada. Esse aumento de temperatura foi ligeiramente mais importante para misturas de mais alta

fluidez. Já a temperatura que identifica a ressolidificação das misturas foi menor quanto maior o teor de coque verde de petróleo.

A Figura 3 apresenta o intervalo plástico das misturas em função do teor de adição de coque verde de petróleo. O intervalo plástico é caracterizado pelo intervalo de temperaturas desde o amolecimento do carvão até a sua ressolidificação. Nota-se que de modo geral a adição de CVP reduz o intervalo plástico das misturas. Essa redução foi de aproximadamente 15°C para as misturas M0 e M50 contendo 30% de CVP e de 5°C para a mistura M100, para esse mesmo teor de adição.

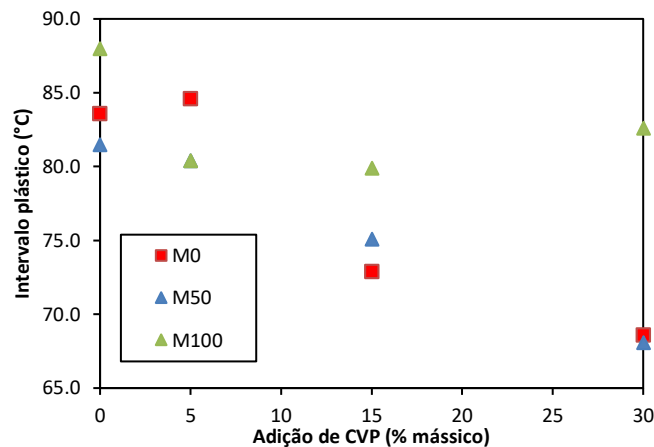


Figura 3 - Relação do Intervalo plástico com a adição de CVP nas misturas de carvão.

Dilatometria Audiber-Arnu

Na Figura 4 (a-c) são apresentadas as curvas de dilatometria Audibert-Arnu para as misturas (Tabela 2).

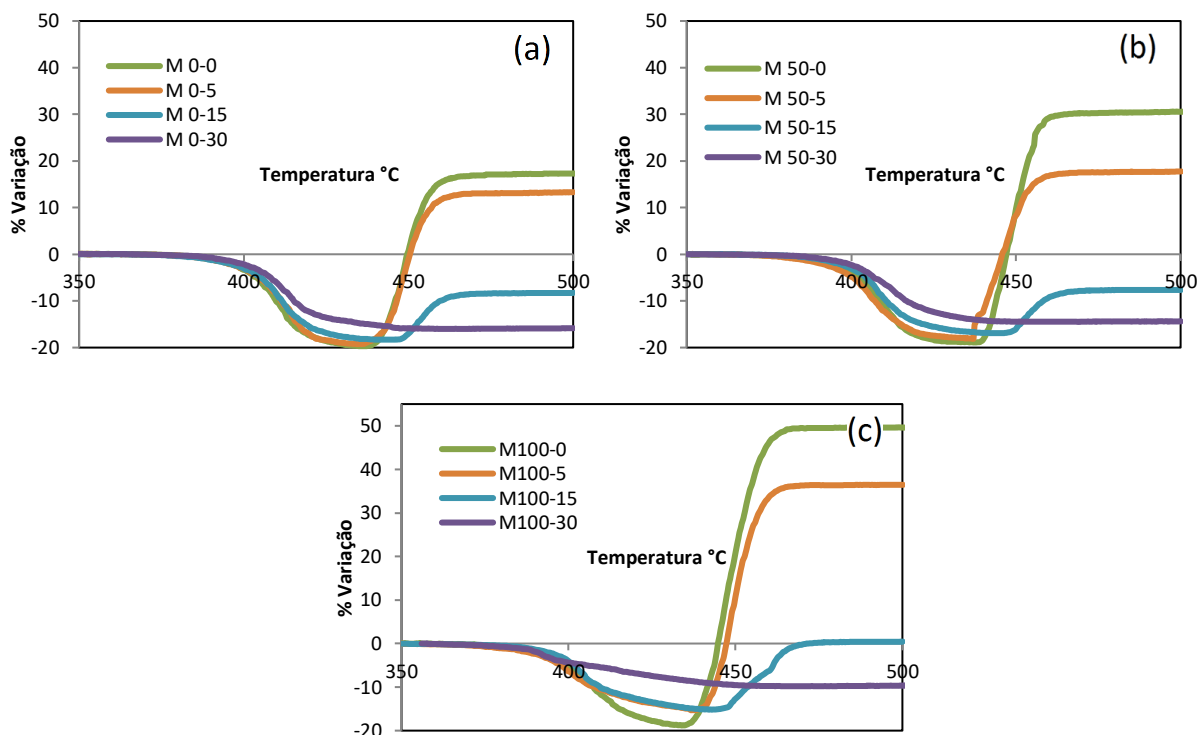


Figura 4 - Curvas de Dilatometria Audibert-Arnu para as misturas (a) M0, (b) M50 e (c) M100, para 5, 15 e 30% de adição de CVP.

Pode ser observada na Figura 4(a-c) que em temperaturas ligeiramente inferiores a 400°C a massa de carvão submetida ao teste de dilatométrica apresenta contração. Essa contração ocorre até temperaturas próximas a 435°C, quando a massa dos carvões inicia sua dilatação. A dilatação das amostras segue até temperaturas próximas a 465°C. A substituição do carvão A por CN causou aumento das propriedades termoplásticas das misturas, observadas no ensaio de dilatométrica. Conforme pode ser visto a máxima dilatação das misturas foi aumentada com a entrada do carvão nacional. De forma que a máxima dilatação apresentou-se de acordo com a seguinte ordem crescente: M0-0 (16%) > M50-0 (30%) > M100-0 (49%). Nota-se que essas temperaturas de início de contração, início de dilatação e máxima dilatação foram muito similares para as três misturas que não contêm coque verde de petróleo. A máxima dilatação no ensaio de dilatométrica Audibert-Arnu é geralmente relacionada com o poder coqueificante dos carvões. A relação entre dilatação e poder coqueificante normalmente é dada por: dilatação ≤ 0 (fraco), dilatação > 0 e $\leq 50\%$ (médio), dilatação $> 50\%$ e $\leq 140\%$ (forte) e dilatação $> 140\%$ (muito forte). Conforme foi apresentado na Tabela 1 o carvão nacional apresenta dilatação de 325%, portanto um carvão com muito forte poder coqueificante. De forma que a participação desse material na mistura aumenta o poder coqueificante da mesma. É importante ressaltar, entretanto, que a calibração do dilatômetro é realizada até 300%. Portanto existe uma incerteza associada a esse valor.

A adição de coque verde de petróleo teve resultado semelhante ao observado em plastometria. O CVP se mostrou um depressor das propriedades termoplásticas, reduzindo a máxima dilatação das misturas. Para pequenas quantidades de adição (5%), observa-se que houve pouca variação no comportamento de contração das amostras. No entanto, a máxima dilatação obtida foi impactada, especialmente para as misturas da série M50 e M100. As misturas contendo 15% de coque verde de petróleo possuem comportamento dilatométrico muito distinto em relação às amostras sem adições. Nota-se que para esse percentual de CVP, a máxima contração obtida foi ligeiramente inferior a das misturas originais, no entanto, a sua dilatação máxima teve valor negativo. A dilatação máxima negativa é obtida quando um carvão contrai e dilata, mas essa dilatação não é suficiente para atingir a altura inicial da amostra antes de ser aquecida. A adição de 30% de coque verde de petróleo, independente do tipo de mistura, resultou em um comportamento apenas de contração.

A Figura 5 auxilia a ilustrar o efeito da adição do CVP na máxima contração e dilatação das misturas. Acreditasse que a expressiva redução de dilatação observada com a introdução de coque verde de petróleo esteja atrelada ao aumento do volume de sólidos inertes. Esses sólidos além de não sofrerem contração e dilatação ao longo do aquecimento, diminuindo assim as variações volumétricas do leito, introduzem pontos que facilitam a liberação da material volátil durante o teste. A diminuição da pressão de gases no interior do leito de partículas, somado ao fato de uma menor quantidade de massa plástica, resulta na pouca ou ausente expansão da massa.

Implicações da adição de coque verde de petróleo no fenômeno termoplástico dos carvões

Foi apresentado nas Figuras 1a-c e Figura 4a-c que a adição de coque verde de petróleo reduz a máxima fluidez e dilatação das três misturas estudadas. A fluidez e dilatação de carvões medida em plastômetros e dilatômetros é resultado de um

sistema complexo, o qual é formado por uma fase pseudo líquida (metaplasto), sólidos e gases. A proporção desses três componentes é alterada durante o aquecimento dos carvões resultando nas variações observadas ao longo dos ensaios. Quando em uma mistura de carvões, substituímos um carvão coqueificável por coque verde de petróleo, estamos certamente alterando as frações relativas entre esses três componentes, no sentido de aumentar sólidos e diminuir “líquido” e gases.

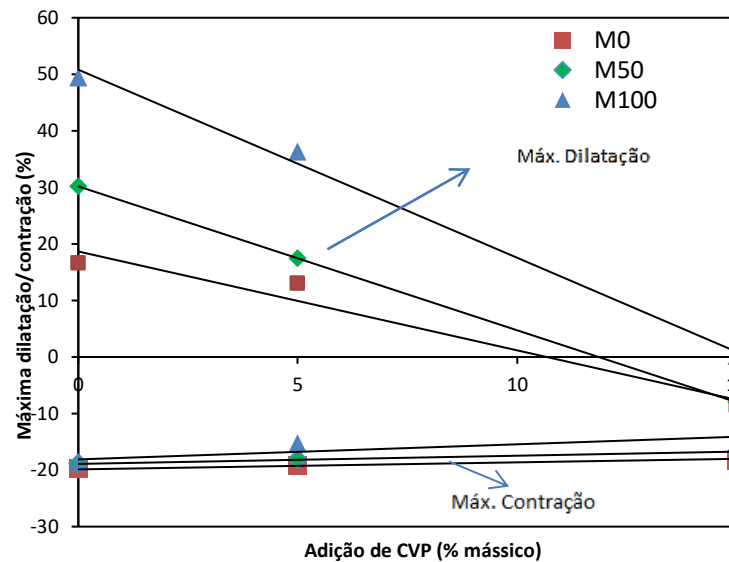


Figura 5 - Efeito da adição do CVP na máxima dilatação das misturas em dilatometria Audibert-Arnu.

No ensaio de fluidez (Figura 1a-c), para que possamos observar movimentos da hélice que é presa à amostra é necessário que tenhamos uma quantidade de “líquido” mínima. O aumento de coque verde de petróleo faz com que essa quantidade mínima de “líquido” seja maior e só seja atingida em temperaturas mais elevadas, explicando o fato de observamos elevação na temperatura de amolecimento do ensaio. A adição de coque verde de petróleo reduz ao longo de todo o ensaio a relação líquido/sólido, fato que explica a redução da máxima plasticidade das misturas. Além disso, maiores teores de coque verde de petróleo contribuem para uma menor formação de gases no interior do leito de partículas. A pressão que os gases exercem no leito de partículas é parcialmente responsável pela formação de bolhas na fração “líquida”, as quais resultam em aumento da fluidez do sistema. Logo, a redução de matéria volátil da mistura devido à adição de coque verde de petróleo reduz a formação de bolhas levando a uma menor fluidez.

Os mesmos mecanismos que atuam durante o teste de plastometria, estão também presentes no teste de dilatação (Figura 4a-c). A menor formação de “líquido” leva a menor capacidade de contração no início do teste. Já a dilatação que observamos em temperaturas acima de 430°C é resultado direto da formação de gases no interior da massa “líquida” e sólida. Uma menor quantidade de “líquido” associado a uma menor quantidade de gases reduz a dilatação da mistura. Soma-se a esse fato a maior quantidade de sólidos, que abrem caminhos preferencias para que o gás escape sem a necessidade de permear a massa “líquida”.

Os mecanismos discutidos acima para explicar as reduções do fenômeno termoplástico observado em plastômetros e dilatômetros quando adicionamos coque verde de petróleo, baseiam-se apenas nas quantidades relativas de “líquido”, sólido

e gás formados durante os testes. Isso implicaria em dizer que qualquer material carbonoso com mesmo percentual de voláteis que coque verde de petróleo iria reduzir o fenômeno termoplástico dos carvões de modo igual ao observado nesse estudo. No entanto, outros pontos importantes devem ser observados. Menéndez, et al., mostrou que o caráter totalmente inerte do coque verde de petróleo é discutível, uma vez que ele pode contribuir para aumentar a fração “líquida” do sistema devido a sua interação química com os carvões. A capacidade de adsorção de gases e líquidos de cada material também influem nas propriedades termoplásticas do sistema [6]. No entanto, não foi objetivo do nosso estudo propor um mecanismo completo para explicar a redução das propriedades termoplásticas das misturas devido à adição de coque verde de petróleo.

A plasticidade dos carvões tem efeito direto na qualidade do coque metalúrgico, visto que a estrutura porosa dos coques é governada pelas propriedades termoplásticas [11]. A porosidade de um coque aumenta com aumento da plasticidade dos carvões da mistura que lhe deram origem. O aumento da porosidade, por sua vez, pode causar redução da resistência mecânica devido ao aumento excessivo do volume de poros [12]. Além disso, a porosidade demasiada tem influência também na reatividade. PIS, et al. mostrou que a adição de coque verde de petróleo, em certas condições de granulometria e matéria volátil, pode diminuir a reatividade. Isso se deve ao fato de que adição do CVP diminui a plasticidade das misturas e conseqüentemente a porosidade. Sob esse ponto de vista a adição do coque verde de petróleo pode ser benéfica em certas misturas onde a sua introdução poderá atuar como um controlador da plasticidade e conseqüentemente do volume de poros.

4 CONCLUSÃO

Este estudo procurou avaliar o efeito da adição de coque verde de petróleo em misturas com substituição parcial e total de um carvão alto volátil americano por um carvão nacional. A análise química das misturas mostrou que a substituição do carvão americano pelo nacional acarreta em um aumento do teor de cinzas e enxofre das misturas. A contribuição da adição do coque verde de petróleo, em contrapartida, é da redução do teor de cinzas. A combinação desses materiais pode, nesse sentido, balancear o efeito negativo do aumento de cinzas causado pelo carvão nacional. Quanto os ensaios de termoplasticidade foram observados que a introdução do carvão nacional causa o aumento da fluidez e intervalo plástico em plastometria Gieseler e aumento de dilatação em dilatometria Audibert-Arnu. Isso se deve as propriedades termoplásticas extremamente desenvolvidas do carvão nacional, que mostrou-se muito superior a dos demais carvões estudados. Já o coque verde de petróleo adicionado às misturas atuou como um depressor das propriedades termoplásticas, causando a redução da fluidez e intervalo plástico em plastometria Gieseler e redução da dilatação em dilatometria Audibert-Arnu. Isso se deve a natureza inerte do coque verde de petróleo. Foi observada uma excelente correlação linear ($R^2 > 0,98$) entre a o percentual mássico de adição de coque verde de petróleo e o logaritmo da máxima fluidez das misturas. Obtendo-se uma formula empírica para a estimativa da máxima fluidez de misturas, a partir do percentual mássico de adição do CVP.

Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem a Gerdau Usina Ouro Branco pelo fornecimento dos carvões importados e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro.

REFERÊNCIAS

1. CHAIGNEAU, Renard; VANDER, Tim; WISE, Jennifer. Modern blast furnace ironmaking: an introduction. 2 ed. IJmuiden, 2009.
2. FLORES, B.D., FLORES, I.V., GUERRERO, A., et al. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. *Fuel Processing Technology* 155 (2017) 97-105.
3. GAYO, F.; GARCÍA, R.; DÍEZ, M.A. Modelling the Gieseler fluidity of coking coals modified by multicomponent plastic waster. *Fuel*. PP134-144. 2016.
4. 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.
5. CORTÉS, L.G.N.; Aprovechamiento de coque de petróleo como aditivo em la producción de coque siderúrgico. 2011. Tese – Universidad Nacional de Colombia, 2011.
6. FERNÁNDEZ, A. M.; BARRIOCANAL, C.; DÍEZ, M. A.; et al. Importance of the textural characteristics of inert additives in the reduction of coal thermoplastic properties, 2010.
7. MENÉNDEZ, J. A. El coque de petróleo como aditivo em la producción de coques metalúrgicos. 1994, Tese – Universidad de Oviedo. Departamento de Energía. Oviedo, 1994.
8. MIYAZU, T.; OKUYAMA, Y.; FUKUYANAMA, T.; et al. The evaluations and design of blends using many kinds of coal for cokemaking. *Internacional Iron and Steel Congress*, Dusseldorf, 1974.
9. MATSUBARA. K.; MOROTOMI. H.; MIYAZU. T. *ACS Symp. Ser.* 18. 251–268, 1986.
10. MENÉNDEZ, J.A; PIS, J. J.; ALVAREZ, R.; et al. Characterization of Petroleum Coke as na Additive in Metallurgical cokemaking. *Modification on Thermoplastic Properties Coal. Energy & Fuels*. PP 1262-1268, 1996.
11. 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.
12. PATRICK, J.W.; WALKER, A. Macroporosity in cokes: its significance, measurement, and control. *Carbon* Vol. 27. pp 117-123. 1989.
13. PIS, J.J.; MENÉNDEZ, J.B.; BARRA, J.B.; et al. Relation between texture and reactivity in metallurgical cokes obtained from coal using petroleum coke as additive. *FUEL PROCESSING TECHNOLOGY*. pp 199-205. 2002.