

AValiação MICROESTRUTURAL DA ADIÇÃO DE INERTES À MISTURA DE COQUEIFICAÇÃO *

Bruno Santos Malaquias¹
Henriquison Magela Bottrel Reis²
Gerson Evaristo de Paula Júnior³

Resumo

O desafio no processo de coqueificação está relacionado à elaboração de misturas de carvões que produzam coque com a qualidade para utilização nos altos-fornos. Foi avaliada, em escala piloto, a influência de materiais inertes (coque verde de petróleo [CVP], antracito e carvão com alto teor de inerte [CATI]) às misturas de coqueificação sobre a formação de microtexturas e a qualidade do coque. Os resultados indicaram que, para a mistura avaliada, a adição do CVP até 30% produziu coque com qualidade (DI₁₅₋₁₅₀) adequada para os altos-fornos da Usiminas. As principais microtexturas foram do tipo mosaico, fragmentária, fusita, inerte anisotrópico e o próprio CVP. O antracito provocou redução significativa de DI₁₅₋₁₅₀ e CSR. A análise de microscopia óptica revelou partículas livres na matriz de coque, contribuindo para a queda de qualidade. A adição de CATI às misturas de coqueificação resultou em forte queda na qualidade do coque e a microtextura do tipo mosaico foi predominante. De forma geral, o carvão com alto teor de inertes foi o que apresentou menos benefícios, diferentemente do CVP, que apresentou melhor resultado para ser utilizado nas misturas de coqueificação da Usiminas.

Palavras-chave: Inertes; Microtextura óptica; Qualidade do coque.

MICROTEXTURAL EVALUATION OF INERTS ADDITION IN COKEMAKING MIXTURE

Abstract

The challenge in coke production is related to the preparation of coal blends that will produce the coke with the required quality for the use in blast furnaces. The influence of inert materials such as (petcoke [CVP], anthracite and high inert carbon [CATI]) in the coal blends on texture and quality of coke was evaluated in a pilot scale. The results indicated that, for the blend evaluated, the addition of CVP up to 30% produced quality coke (DI₁₅₋₁₅₀) suitable for the use in Usiminas blast furnaces. The main texture types presented were mosaic, fragmentary, fusite, anisotropic inert and remaining CVP. On the other hand, the addition of anthracite caused a significant decrease of DI₁₅₋₁₅₀ and CSR. Optical microscopy analyses revealed free particles in the coke matrix, contributing to the drop in quality. Additions of CATI to the coking blends resulted in a significant drop in coke quality, and predominance of mosaic type texture. In general, CVP was the only inert material tested that produced proper quality coke for blast furnace application. The high inert coal presented the worst result.

Keywords: Inerts; Optical texture; Coke quality.

¹ Engenheiro Químico, M.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil

² Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, Pesquisador, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A adição de materiais inertes, também conhecidos como “não carvão” ou aditivos, juntamente às misturas de carvões de coqueificação é uma prática utilizada há diversos anos, em diferentes siderúrgicas visando adequar à qualidade das misturas e, conseqüentemente, aumentar a produtividade. No entanto, as propriedades necessárias para a obtenção do coque com qualidade que atenda as exigências do alto-forno devem ser mantidas (fluidez, teor de cinza, refletância das vitrinitas, teor de inertes e reativos).

Os aditivos possuem diferenças na composição química e na estrutura e, por conseguinte, diferem largamente na sua capacidade de modificar a coqueificação do carvão e a microtextura óptica dos coques. Estudo realizado há alguns anos abordando o desenvolvimento de componentes anisotrópicos contribuiu para a compreensão do processo de coqueificação. Além disso, auxiliou na avaliação da eficácia destes materiais, que podem ser classificados como reativos ou inertes, dependendo da extensão da interação com o carvão durante a produção de coque [1].

Neste contexto, foi avaliada a influência da adição de materiais inertes [coque verde de petróleo, antracito e carvão com alto teor de inertes (CATI)] sobre a formação da microtextura do coque. Buscou-se avaliar, também, a influência da microtextura sobre a qualidade metalúrgica do coque, o que permitiu definir os níveis de adição a serem empregados na mistura de coqueificação baseando-se no *mix* da Usiminas. Para tanto, foram realizadas alterações nos percentuais de participação dos carvões da mistura, utilizando-se de adições de coque verde de petróleo (CVP), até o nível de 40%, de antracito até o nível de 20% e de carvão com alto teor de inerte até o nível de 25%.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Avaliação da Influência do CVP na Fluidez de Carvão

A avaliação da influência do CVP com relação à fluidez de um carvão foi medida com a formulação de misturas binárias, compostas pelo CVP e por um carvão médio volátil americano. A constituição das misturas é apresentada na tabela 1.

Tabela 1. Planejamento de testes para avaliação da influência do CVP em relação à fluidez do carvão médio volátil

Identificação da amostra	% CVP	% carvão	Amostra para ensaio de fluidez	
			CVP (g)	Carvão (g)
MV_95% + CVP_5%	5,0	95,0	0,25	4,75
MV_90% + CVP_10%	10,0	90,0	0,50	4,50
MV_80% + CVP_20%	20,0	80,0	1,00	4,00
MV_70% + CVP_30%	30,0	70,0	1,50	3,50
MV_60% + CVO_40%	40,0	60,0	2,00	3,00

Foram elaborados cinco níveis de variação para o CVP (5,0%, 10,0%, 20,0%; 30,0% e 40,0%) que adicionado ao carvão médio volátil formaram as misturas avaliadas por meio do ensaio de Plastometria Gieseler. Os resultados foram comparados com os previstos pelo método aditivo e, posteriormente, tratados com o uso de técnicas estatísticas.

2.2. Elaboração das Misturas de Coqueificação

O nível de britagem aos quais os carvões e os materiais inertes foram submetidos para formulação das misturas de coqueificação, foi determinado baseando-se na metodologia [2,3] que relaciona as propriedades intrínsecas do carvão (habilidade aglutinante e teor de inertes), conforme figura 1 e tabela 2.

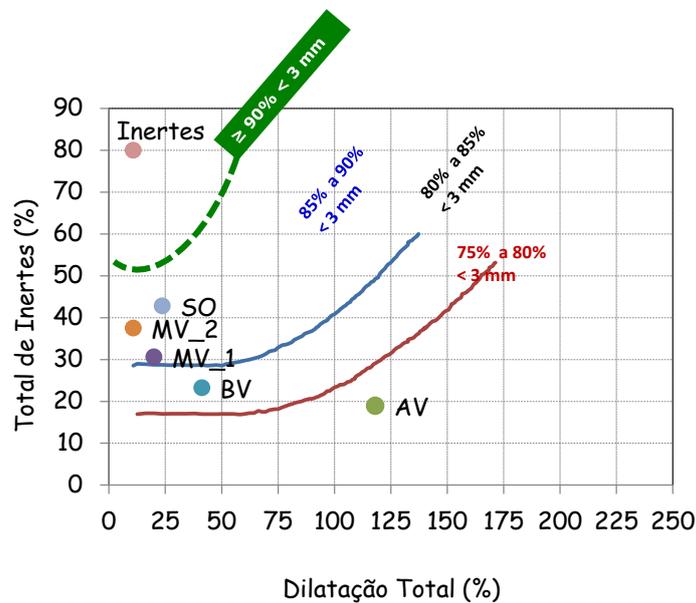


Figura 1. Faixa granulométrica em função da habilidade aglutinante e do teor de inertes para os carvões utilizados no trabalho.

Tabela 2. Níveis de britagem dos carvões empregados na mistura de coqueificação

Tipo de carvão	Nível de britagem
Alto volátil (AV)	75% a 80% < 2,83 mm
Médio volátil (MV_1 e MV_2)	85% a 90% < 2,83 mm
Baixo volátil (BV)	80% a 85% < 2,83 mm
Soft (S)	85% a 90% < 2,83 mm
Inertes	90% a 95% < 2,83 mm

Uma vez obtidas as amostras nos níveis de britagem definidos, o passo seguinte foi elaborar a composição das misturas de carvões para o enformamento piloto (tabela 3). Os testes de coqueificação foram realizados usando um forno piloto de aquecimento resistivo e capacidade de 34 kg. As misturas foram introduzidas no forno, que se encontrava pré-aquecido a 1000°C. O tempo de coqueificação foi de aproximadamente 9 horas, com a temperatura no centro da carga chegando a 960°C. A extinção foi realizada com uso de água. Foi usada a estufa para secagem do coque produzido, a uma temperatura de 120°C, por um período de 9 horas. Posteriormente o coque foi estabilizado, com o uso da máquina de *shatter test*, que promoveu a queda do material representando uma altura de 6 m (figura 2).

Tabela 3. Planejamento das misturas experimentais para obtenção do coque piloto

	AV	MV_1	MV_2	SO	BV	CVP	AT	CATI
CVP_5%	40	20	18	7	10	5	–	–
CVP_10%	35	20	18	7	10	10	–	–
CVP_20%	30	18	15	7	10	20	–	–
CVP_30%	25	16	12	7	10	30	–	–
CVP_40%	20	13	10	7	10	40	–	–
AT_2%	40	28	18	2	10	–	2	–
AT_5%	40	25	18	2	10	–	5	–
AT_10%	40	25	18	2	5	–	10	–
AT_15%	40	25	14	2	4	–	15	–
AT_20%	40	25	13	2	0	–	20	–
CATI_4%	40	28	18	4	10	–	–	4
CATI_8%	40	25	18	8	9	–	–	8

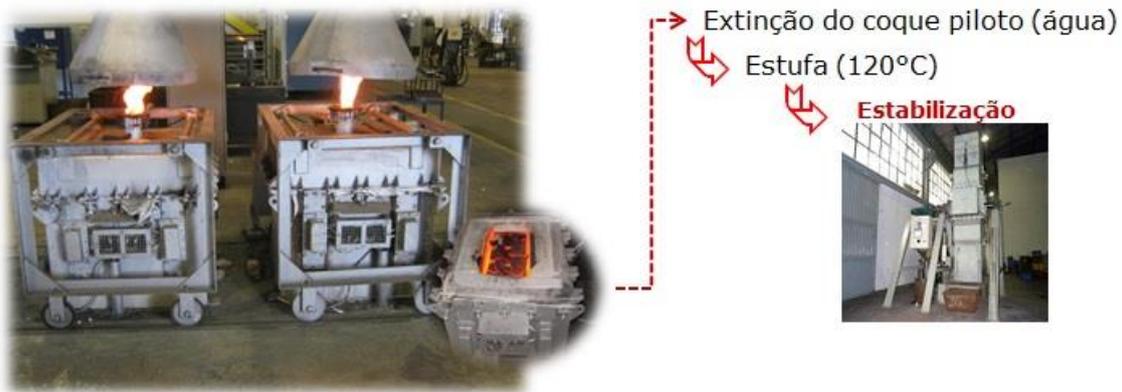


Figura 2. Apresentação do processo de coqueificação, com detalhe pra a etapa de extinção e estabilização na máquina de *shatter test*.

2.3. Avaliação da Qualidade Metalúrgica do Coque

O coque piloto foi avaliado quanto à reatividade ao CO₂, (CRI) [4], a resistência mecânica após reação com o CO₂, (CSR) [4] e a resistência mecânica a frio, (DI₁₅₋₁₅₀) [5], sendo as etapas representadas na figura 3. Além disso, avaliou-se a microtextura dos coques via microscopia óptica, que foi a ferramenta básica para verificar o comportamento das partículas inertes.

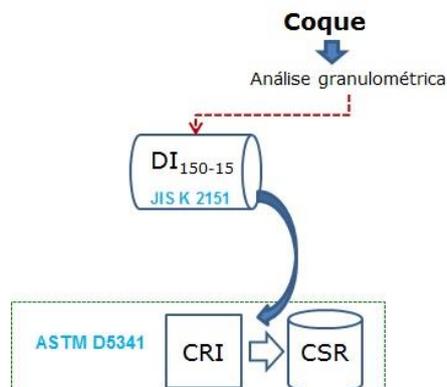


Figura 3. Representação esquemática da análise de qualidade metalúrgica do coque.

2.3. Análise da Microtextura do Coque

Para compreender os aspectos fundamentais que regem a utilização do CVP, do antracito e do carvão com alto teor de inertes como aditivos para a coqueificação, o coque foi avaliado por meio da microtextura óptica. Para isso utilizou-se uma amostra com superfície polida e o microscópio óptico de luz polarizada com uma objetiva de capacidade de aumento de 50X com emprego de óleo. Os resultados se basearam na contagem de 500 pontos observados sobre a amostra e classificados nas seguintes categorias: mosaico, fibrosa, banda, fragmentária, fusita, isotrópica, inerte anisotrópico, material mineral, antracítica e coque verde de petróleo. Não foi utilizada a classificação descrita na norma ASTM D5061 [6] por ser pouco empregada no Brasil, em termos de siderurgia.

2.4. Avaliação da Porosidade do Coque

Para a análise por porosimetria de mercúrio, foram utilizadas as amostras provenientes dos testes de DI₁₅₋₁₅₀ (granulometria de 19 mm a 21 mm, a mesma utilizada no ensaio de CRI), mantidas em estufa a uma temperatura de 40°C, para impedir a absorção de umidade. A avaliação foi realizada empregando o porosímetro Micrometrics AutoPore IV 9500.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação da Influência do CVP na Fluidez de Carvão

Geralmente, as propriedades metalúrgicas do coque dependem de vários fatores, que se dividem em duas categorias: a natureza/qualidade dos materiais precursores (ou seja, propriedades dos carvões e das misturas de carvões) e os parâmetros do processo de coqueificação. Uma vez que os coques foram produzidos usando as mesmas condições experimentais, as diferenças na qualidade podem ser majoritariamente atribuídas às variações nas misturas de carvões. Na figura 4 é apresentada a queda da fluidez, como esperado, usando o modelo aditivo para uma mistura baseando-se na fluidez máxima dos carvões (log ddpm). Percebe-se uma queda acentuada e contínua da fluidez máxima, de valores de 2,4 log ddpm para 1,34 log ddpm. Na figura 5 é mostrada a correlação entre a fluidez real medida e a prevista pelo modelo aditivo.

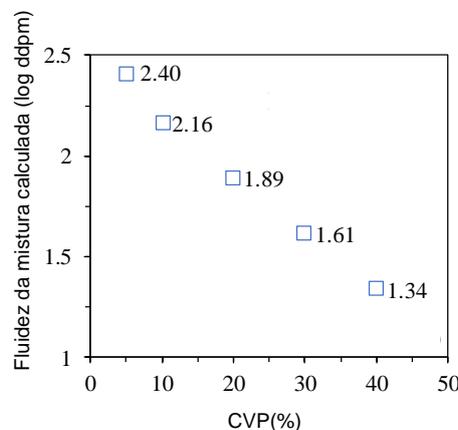


Figura 4. Diminuição da fluidez da mistura de carvões com adição de CVP usando modelo aditivo.

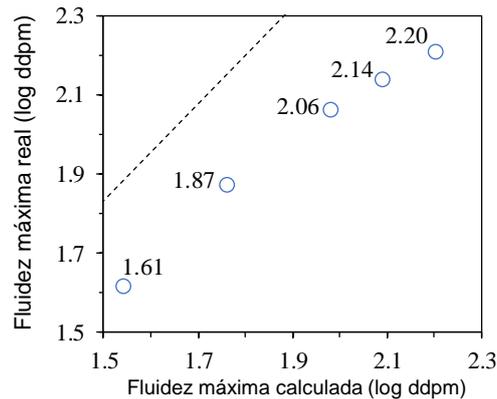


Figura 5. Correlação entre a fluidez real medida e a fluidez calculada usando o modelo aditivo.

Nesta figura, a linha pontilhada corresponde aos valores previstos pelo modelo aditivo. Os círculos indicam os valores medidos experimentalmente sobre a mistura binária.

A avaliação das misturas formadas pelo carvão médio volátil americano e o CVP demonstraram a diminuição da fluidez, como foi previsto no modelo aditivo. Isso pode ser explicado pelo fato de o CVP ser um depressor das propriedades termoplásticas das misturas de carvões. Ressalta-se que essa redução termoplástica está associada à interação química entre o CVP e os produtos da desvolatilização dos carvões, além da adsorção física dos produtos provenientes da pirólise [7]. Esse comportamento pode ser extrapolado para o antracito e o CATI pelo fato de, assim como o CVP, não possuírem fluidez quando avaliados individualmente.

3.2. Avaliação da Qualidade Metalúrgica do Coque

A qualidade do coque industrial na Usiminas é baseada, na caracterização química, física, na resistência mecânica a frio, DI_{15-150} ($> 84,5\%$) e na resistência estrutural, CSR ($> 64,0\%$). Cabe ressaltar que se avalia, também, a reatividade ao CO_2 , CRI, apesar de não possuir um valor padrão de controle. Neste trabalho, o coque foi produzido em forno piloto e sua avaliação permitiu verificar que a adição de materiais inertes na mistura de coqueificação apresentou aspectos distintos em função do tipo de inerte. A adição de CVP até o nível de 30% apresentou pouca variação em termos de DI_{15-150} ($> 80,0\%$), CSR ($> 62,0\%$) e CRI ($< 24,0\%$), conforme mostrado na figura 6(a). O antracito, figura 6(b), a partir da adição de 5,0% levou a obtenção de $DI_{15-150} < 77,0\%$, CSR $< 55,0$ e CRI $> 30,0\%$. De forma similar, o carvão com alto teor de inertes, figura 6(c), promoveu, a partir da adição de 4,0%, redução elevada no CSR ($< 57,0\%$), DI_{15-150} ($< 82,0\%$) e aumento do CRI ($> 34,0\%$).

A diminuição da qualidade do coque, em termos de DI_{15-150} , ao se elevar a participação do CVP e do antracito, está associada à diminuição da microtextura do tipo mosaico (responsável pela resistência do coque, já que tendem a resistir à propagação de fissuras) que são substituídas pelas microtexturas formadas pelo próprio inerte.

A adição de carvão com alto teor de inertes (CATI) provocou redução da qualidade, provavelmente em função da baixa fluidez apresentada pela mistura, o que levou a

formação de partículas de carvão sem coqueificar ao término do processo. Ressalta-se ainda que o coque obtido, com adição de CATI, apresentou fissuras significativas durante o manuseio.

Essa característica também apresentou influências sobre o CSR, sendo que as partículas que não foram incorporadas à matriz de coque apresentaram maior reatividade ao CO₂, fragilizando o material.

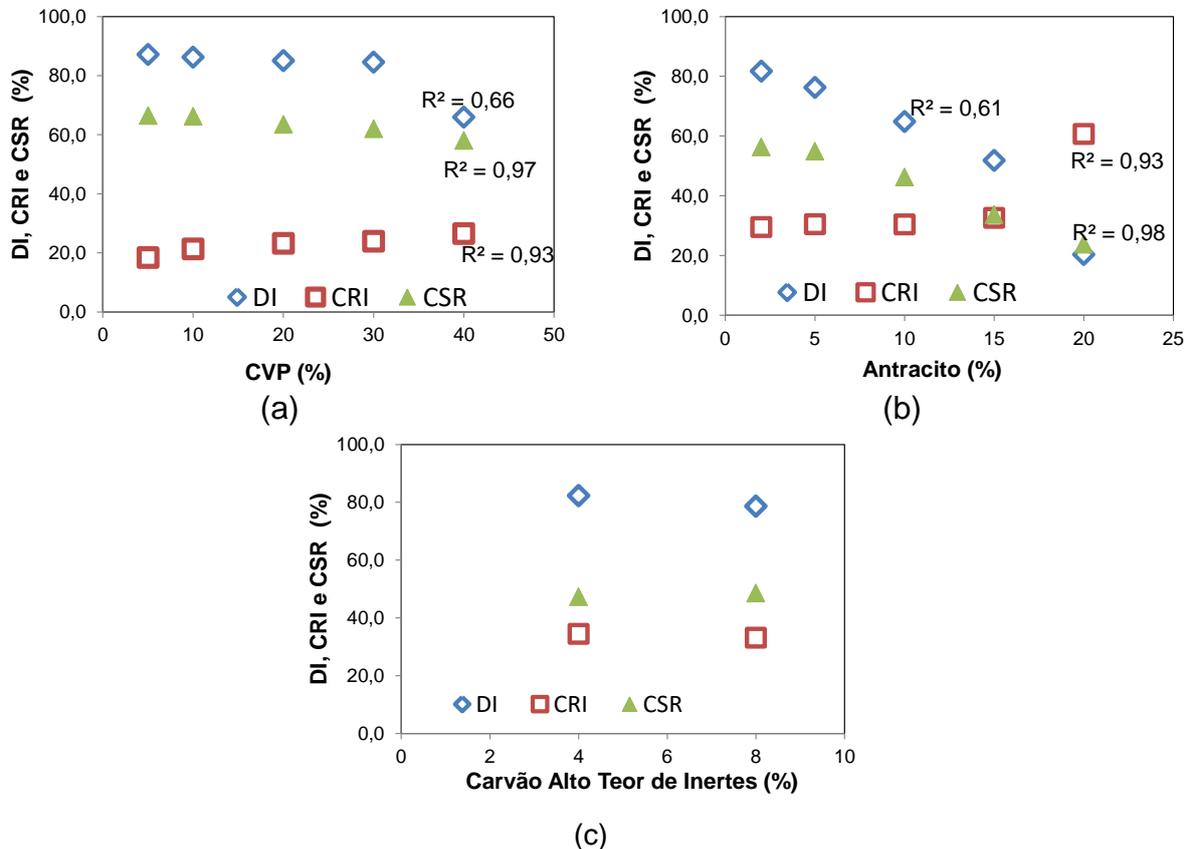


Figura 6. Influência dos materiais inertes sobre a qualidade do coque piloto: (a) com adição de CVP; (b) com adição de antracito; (c) com adição de CATI.

3.3. Avaliação da Microtextura do Coque

A avaliação da microtextura do coque produzido com adição de materiais inertes foi dividida em duas etapas: antes e após a reação com o CO₂. Essa divisão permitiu verificar as microtexturas que são consumidas preferencialmente durante a reação com o CO₂ e explicar as diferenças em termos de qualidade metalúrgica observadas com a elevação da adição dos inertes nas misturas de coqueificação. Os resultados são apresentados na figura 7.

A adição de materiais inertes, como o CVP e o antracito, promoveu a diminuição significativa da estrutura mosaica no coque, com aumento das microtexturas formadas pelos próprios inertes. Este comportamento pode ser entendido pelo fato da microtextura mosaica ser proveniente das vitrinitas, maceral constituinte dos carvões, e que não é encontrada nestes dois inertes. É de se esperar a diminuição da resistência mecânica nos coques produzidos a partir destas adições, já que a microtextura mosaica tem influência direta sobre este parâmetro.

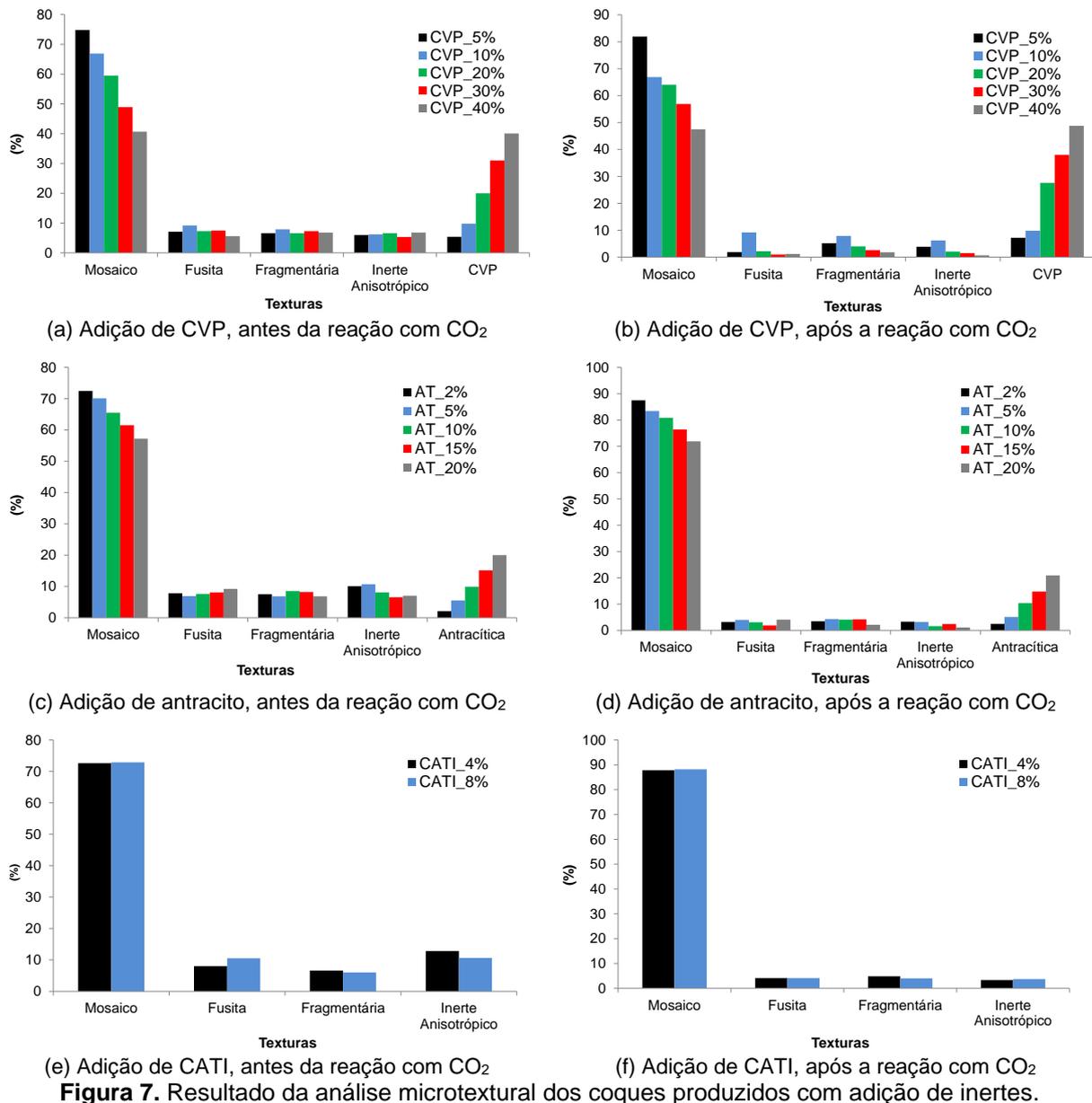
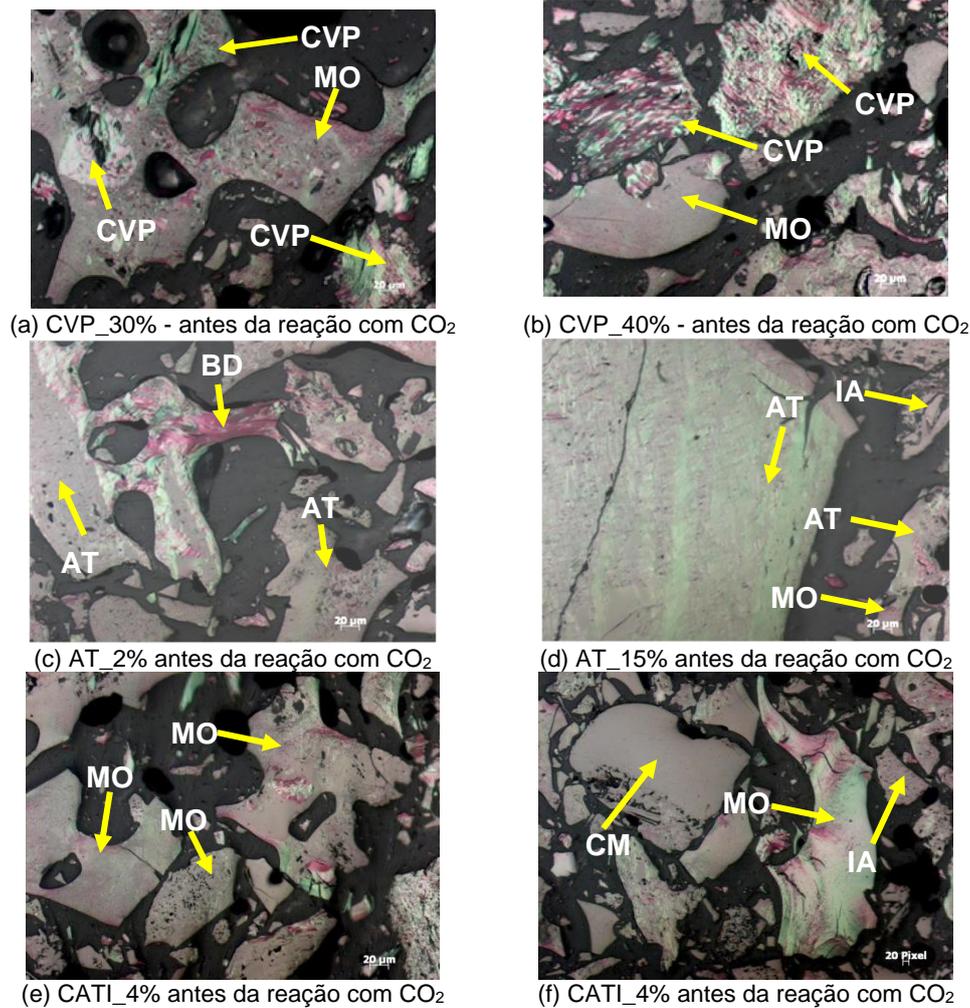


Figura 7. Resultado da análise microtextural dos coques produzidos com adição de inertes.

Em relação à adição do carvão com alto teor de inertes não é percebida a redução da microtextura mosaica, porém, um dos fatores que apresentam destaque no coque produzido com esta adição é que apresentam fragmentos de carvão livres na matriz de coque, demonstrando sua ineficiência em absorver as partículas de carvão (figura 8).

Na figura 8 são mostradas algumas fotomicrografias dos coques produzidos com as adições de inertes, permitindo verificar a sua distribuição na matriz de coque.

É observado que parte dos inertes adicionados é suportada pela matriz de coque, passando a fazer parte da estrutura, como uma única espécie. Isso aconteceu de forma significativa com o CVP até o nível de 30%, no qual foi bem incorporado pela matriz de coque. Porém, para o nível de 40%, foi observada uma parcela significativa de partículas de CVP livres, o que aparentemente pode ser explicado em relação à mistura de coqueificação, que ao atingir um ponto de mínimo na fluidez impediu a incorporação destas partículas.



Legenda

MO: mosaico; CVP: coque de petróleo; BD: banda; AT: antracito; IA: inerte anisotrópico; CM: carvão mineral

Figura 8. Fotomicrografias das microtexturas constituintes do coque com adição de materiais inertes antes da reação com CO₂.

A mesma situação é observada para o antracito, em que uma pequena parte, no menor nível de adição, apresentou incorporação à matriz de coque. Todavia, esse fenômeno não ocorreu de forma expressiva, o que resultou na baixa qualidade metalúrgica do coque. Com relação ao CATI foram observadas partículas intactas de carvão como constituinte microtextural, mostrando que as condições necessárias, especialmente a fluidez e as propriedades aglutinantes/coqueificantes, não foram suficientes para que se conseguisse produzir coque de boa qualidade.

3.4. Avaliação da Porosidade do Coque

Na figura 9 são apresentadas as evoluções da porosidade do coque com relação às adições de CVP e do antracito. Não foi avaliado neste teste o produto da coqueificação com carvão inerte, já que este foi bastante friável, não sendo possível obter amostras com as características necessárias para a realização do ensaio. Na figura 10 são mostradas as correlações obtidas entre a porosidade e os parâmetros de qualidade do coque (DI, CRI e CSR).

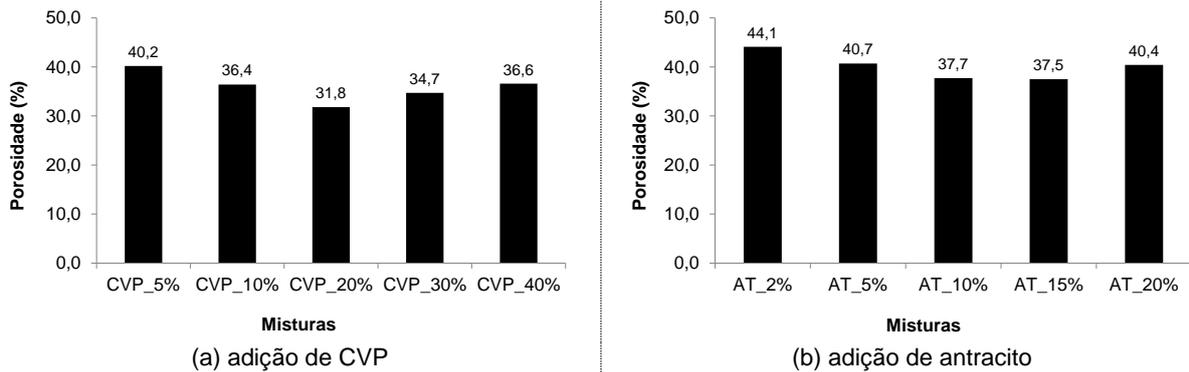


Figura 9. Evolução da porosidade do coque produzido com adições de materiais inertes.

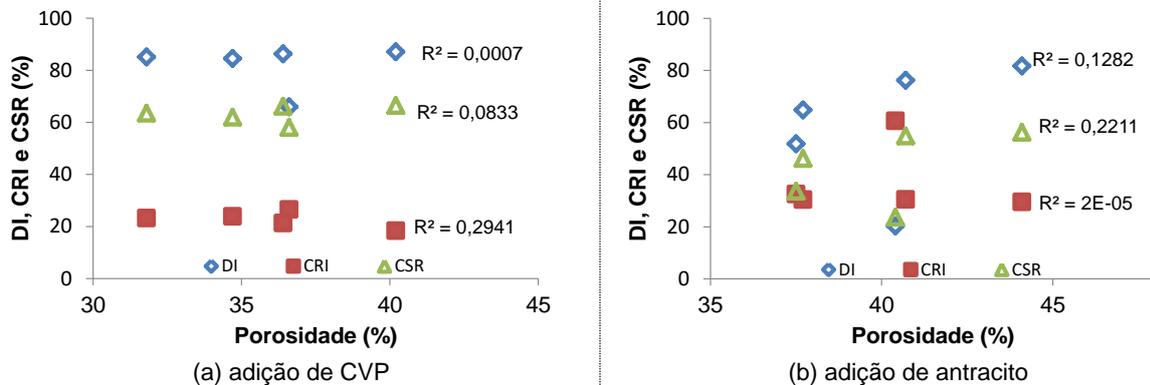


Figura 10. Correlações entre a porosidade e os parâmetros de qualidade do coque piloto.

Como esperado, o coque com adições de 5% de CVP e com 2% de antracito apresentaram maiores porosidades entre os níveis devido a maior participação de carvão alto volátil, que geralmente produzem coque de elevada porosidade e que afetam a resistência mecânica [8,9]. Além disso, uma redução da porosidade pode ser observada até a adição de 20% de CVP e de 15% de antracito, no entanto, para níveis mais elevados, ocorre um aumento subsequente da porosidade. Resultados semelhantes foram mostrados por Pis et al [10].

A diminuição inicial da porosidade pode estar relacionada à quantidade de matéria volátil liberada durante a fase plástica, responsável pela formação da maioria dos poros [11,12]. De acordo com Pis et al [10], para misturas de CVP/carvão, sendo que o mesmo raciocínio é válido para as misturas antracito/carvão, a quantidade de matéria volátil liberada durante a coqueificação é menor do que as condições onde não há a participação dos inertes. Com isso a taxa de liberação de matéria volátil é mais lenta e ela pode ser incorporada na matriz plástica de maneira mais fácil, contribuindo para a formação de coques com maior densificação. Caso contrário, o efeito responsável pelo aumento da porosidade com maiores adições de inertes pode estar relacionado à coesão do coque. À medida que a quantidade de inertes na mistura é aumentada, dois efeitos ocorrem ao mesmo tempo: (I) a diminuição da fluidez máxima da mistura; (II) aumento da área superficial do inerte. Se não for obtida a dilatação suficiente, a estrutura formada terá pouca coesão, produzindo um coque frágil e friável devido ao contato ineficiente entre as partículas reativas e as inertes. Isso também pode aumentar a porosidade do coque devido à falta de material da fase ligante, o que explicaria a redução na qualidade obtida para as adições de 40% de CVP e a partir de 5% de antracito. Além disso, a porosidade do

coque mostrou correlação bastante fraca (figura 10) com a qualidade (DI, CRI e CSR), indicando que outros parâmetros podem ser mais significativos em situações com elevadas adições de inertes.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliada a influência da adição de inertes na qualidade dos coques produzidos em escala piloto e foram investigados os aspectos fundamentais envolvidos na evolução das propriedades do coque.

O limite de utilização do CVP, para o *mix* avaliado, foi igual a 30% em massa, tendo essa mistura capacidade de incorporar o CVP em sua estrutura. O antracito e o carvão com alto teor de inerte, mesmo em menores níveis de adição, afetaram negativamente a qualidade do coque, provavelmente devido à falta de fluidez suficiente para incorporar as proporções sugeridas de material inerte.

Os materiais inertes adicionados à mistura de coqueificação impactaram porosidade e a coesão do coque, embora a porosidade não tenha apresentado correlações significativas com as propriedades metalúrgicas do coque para o *mix* avaliado.

As mudanças gerais na qualidade do coque foram avaliadas em função da microtextura, que mostrou influência significativa na resistência mecânica a frio e após a reação com o CO₂. O CVP, o antracito e o carvão com alto teor de inertes apresentaram influência altamente prejudicial à fluidez dos carvões. Todavia, algumas interações são possíveis de ocorrer entre o CVP e os carvões devido à liberação de material volátil presente nas mesofases, o que pode suavizar seu efeito negativo às misturas de carvões.

Nenhuma influência significativa do CVP, do antracito e do carvão com alto teor de inertes foram observadas na microtextura do coque. Basicamente, toda a matriz de coque (fase ligante) foi formada por componentes microtexturais reativos, cuja proporção diminui com o aumento dos inertes. Destaca-se ainda que os macerais considerados inertes revelaram-se mais reativos ao CO₂.

De forma geral, o carvão com alto teor de inertes foi o que apresentou menos benefícios, diferentemente do CVP, que foi o que apresentou melhor resultado para ser utilizado nas misturas de coqueificação da Usiminas.

REFERÊNCIAS

- 1 GRINT, A.; MARSH, H. Carbonization of coal blends: mesophase formation and coke properties. *Fuel*, 1981, vol. 60, 1115 - 11120.
- 2 ULHÔA, M. B. Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno. *Coal & Coke e-Mentoring LTDA. Material de treinamento. Ipatinga, 2011.*
- 3 MARANHA, S. P. D. Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno. *Curso, ABM, 2015.*
- 4 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D5341. Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR) Deposits.
- 5 JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K2151. Coke - Testing methods. Tokyo: Japanese Standards Association, 2004. 28p.
- 6 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D5061. Test Method for Microscopical Determination of the Microtextural Components of Metallurgical Coke. Philadelphia, 2007. 2p

- 7 AGRA, A. A.; FLORES, B. D.; RUCKERT, M. F.; SILVA, G. L. R.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E.: Uso de coque de petróleo como aditivo em mistura de carvões coqueificáveis: avaliação da fluidez e dilatação das misturas. V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. Criciúma, Santa Catarina. 2017
- 8 Y. HAYASHI. Evaluation of coal thermoplastic and dilatation behavior with coke pore structure analysis. Tetsu-to-Hagane, 100 (2014) 118-126.
- 9 Y. KUBOTA. Quantitative evaluation of relationship between coke strength and pore structure. ISIJ International 51 (2011) 1800-1808.
- 10 J.J. PIS, J.A. MENÉNDEZ, J.B. PARRA, R. ÁLVAREZ. Relation between texture and reactivity in metallurgical cokes obtained from coal using petroleum coke as additive. Fuel Processing Technology 77-78 (2002) 199-205.
- 11 H. PATRICK, J.W. WALKER. Pore structure development during carbonization behavior of single coals. Fuel 55 (1976) 297-302.
- 12 H. HAYASHIZAKI et al. Observation of the coal thermoplastic layer using u-focus X-ray CT and sole-heated oven. ISIJ International 54 (2014) 2477-2483.