

UTILIZAÇÃO DE COQUE VERDE DE PETRÓLEO EM MISTURAS DE CARVÃO MINERAL PARA A PRODUÇÃO DE COQUE METALÚRGICO DE BAIXA CINZA

Paulo Henrique Grossi DORNELAS¹; Guilherme Liziero Ruggio DA SILVA²; Carlos Eduardo Reis de CARVALHO³; Alfredo Carlos Bitarães QUINTAS⁴; Mauro Euclides Samuel DA SILVA⁵; Tamires Miranda Milagres PORTILHO⁶;

¹Instituto Federal de Minas Gerais - Ouro Branco, paulohgrossi@hotmail.com; ²Instituto Federal de Minas Gerais - Ouro Branco, guilherme.silva@gerdau.com.br; ³Instituto Federal de Minas Gerais - Ouro Branco, carlos.carvalho@ifmg.edu.br; ⁴Instituto Federal de Minas Gerais - Ouro Branco, alfredo.quintas@gerdau.com.br; ⁵Instituto Federal de Minas Gerais - Ouro Branco, mauro.samuel@vallourec.com; ⁶Instituto Federal de Minas Gerais Ouro Branco, tamires.milagres@hotmail.com

RESUMO

Uma tendência no setor siderúrgico é a busca de aditivos, que reduzam o custo de produção do coque, conservando/aprimorando sua qualidade. Neste contexto, o coque verde de petróleo (CVP) apresenta disponibilidade, viabilidade técnica. A quantidade e a granulometria das adições de CVP nas misturas de carvão mineral, apresentam grande influência em diversos parâmetros relevantes na qualidade do coque metalúrgico produzido. Foi possível concluir a partir deste estudo que o CVP, embora reduzindo a fluidez da mistura em escala exponencial, é um excelente aditivo quando utilizado em uma granulometria mais fina ($100\% < 2,83\text{mm}$). Este trabalho provou que adições de até 20% de CVP ($100\% < 2,83\text{mm}$) além de atuar como redutor de cinza, mantém a qualidade do coque resultante igual ou superior em relação à mistura apenas de carvões

Palavras-chave: Coque Verde de Petróleo; Misturas de carvão; Coque Metalúrgico.

ABSTRACT

Is a tendency in the steel industry the search for new additives that lower the cost of production of coke, maintaining/improving their quality. In this context, the green petroleum coke (CVP) has availability, economic viability in the search for cost reduction and such characteristics that directly influence the quality of coke. The amount and particle size of the additions the mixture of CVP of coal, have great influence on various material parameters on the quality of coke produced. It was concluded from this study that the CVP, while reducing the fluidity of the mixture in exponential scale, it is an excellent additive when used in a finer grain size ($100\% < 2,83\text{mm}$). This study has proved that additions of 0 to 20% CVP ($100\% < 2,83\text{mm}$) maintains the quality of the resulting coke equal to or greater in relation to the mixture of coal only. The CVP proved to be an excellent gray reducer.

Key-Words: Green Petroleum Coke; Coal Mix; Metallurgical Coke.

1 INTRODUÇÃO

Para manter a competitividade no mercado, o setor siderúrgico busca alternativas para reduzir os custos referentes às matérias-primas, essencial para a sobrevivência das organizações.

Segundo Silva (2008), o carvão mineral onera em 30 a 40% o custo do aço, e desenvolver matérias primas alternativas torna-se primordial para garantia da perpetuidade do setor siderúrgico.

O desafio da produção de coque está em projetar misturas de carvões que produzam coque a custo baixo e com elevada qualidade. Neste contexto, um possível aditivo é o Coque Verde de Petróleo (CVP), um subproduto do petróleo, que possui características bem próximas ao carvão mineral coqueificável. Em 1990 já era discutida a entrada do CVP como aditivo nas misturas de carvões para coqueificação. Segundo Ruiz (1990), a redução das reservas de bons carvões coqueificáveis já eram foco de atenção, além disso, devido a necessidade de reduzir o custo das misturas, materiais alternativos eram estudados para produção de um coque metalúrgico.

Nos experimentos Ruiz (1990), utilizou análises de textura ótica da interface carvão/CVP como um dos parâmetros de qualidade do coque produzido, e concluiu que quanto maior o valor do Índice de Textura Ótica (OTI), melhor é a qualidade do coque metalúrgico e que o aumento na proporção de finos na mistura causava um efeito depressor na Resistência Mecânica (DI).

Apesar do longo período de utilização do coque de petróleo, ele ainda é motivo de vários estudos, pois a sua adição à mistura de carvões não traz efeitos lineares nas propriedades do coque metalúrgico, de modo que a adição do coque de petróleo pode ser favorável somente até certas frações, como mostra estudos relacionados ao Coque Verde de Petróleo realizados pelo INCAR (Instituto Nacional Del Carbón), Ruiz (1990), Menéndez (1997), PIS (2002).

Todos os enfiamentos foram realizados sob condições muito próximas, evitando qualquer forma de dispersão dos resultados. Neste estudo como as partículas de CVP foram cominuídas até uma granulometria $<0,425\text{mm}$, a influência da diferença de tamanho entre as partículas do coque de petróleo não pode ser percebidas e observou-se que o CVP tem um efeito depressor na fluidez do carvão. Com relação aos testes de DI (drum index) e CSR (coke strength after reaction), o resultado foi satisfatório até 6% de CVP de granulometria mais fina na mistura.

É notória a importância das pesquisas na área, tendo em vista o fato de que a tendência da produção de petróleo no Brasil é de crescimento. Gerando um aumento na disponibilidade do CVP, que poderá ser utilizado na siderurgia, reduzindo o custo de

produção do coque metalúrgico e minimizando o impacto ambiental causado pela falta de aplicação desse subproduto.

Dessa forma o presente trabalho desenvolveu misturas alternativas utilizando CVP, variando granulometria e a dosagem do aditivo para estudar as alterações nas características do coque metalúrgico (resistência mecânica, reatividade ao CO_2) através dos testes DI e CSR, a fim de obter dados que mostrem a viabilidade técnica do Coque Verde de Petróleo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram feitos com 250 kg de mistura base de carvão mineral e coque verde de petróleo em variadas proporções. Foram analisadas as propriedades físicas e químicas. Segue abaixo relação dessas características, Tabela 1 e Tabela 2.

Tabela 1. Caracterização das misturas enfiadas

	MV (%)	Cinza (%)	S (%)	Fluidez log (ddpm)	Reflectância	Vitrinita
Mistura base	23,46	6,97	0,81	2,6	1,12	62,2
CVP	11,9	0,35	0,78	-	-	0

Tabela 2. Química da Cinza em (%).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MgO
Mistura base	52,38	33,21	8,13	2,69	1,29	0,32	0,53	1,45
CVP	50,21	25,32	6,19	2,62	0,85	0,69	1,13	0,63

Foram realizados 07 (sete) enfiamentos compostos pela mistura padrão (MP) e diferentes porcentagens de coque de petróleo (CVP) em variadas faixas granulométricas. As composições estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3. Caracterização das misturas

Mistura	MP (kg)	CVP (kg)	CVP < 2,83mm (%)
1	250,0	0,0	-
2	237,0	12,5	100,0
3	225,0	25,0	100,0
4	200,0	50,0	100,0
5	237,0	12,5	80,0
6	225,0	25,0	80,0
7	200,0	50,0	80,0

Os ensaios realizados seguiram as normas usuais vigentes, conforme detalhado na Tabela 4.

Tabela 4. Normas das análises para carvões e misturas

Análises e ensaios	Conteúdo	Método
Preparação de amostras	Representabilidade do lote	JIS M 8811
Análise imediata	Cinza	ASTM - D - 3174
	Matéria volátil	ASTM - D - 3175
	Enxofre	ASTM - D - 2492
	Umidade	ASTM - D - 3173
Composição química da cinza	Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MnO ₄ , CaO, MgO, P ₂ O ₅ , ZnO, Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂	Absorção atômica
Sole heat oven	Contração/expansão (pressão Coq. - psi)	ASTM - D - 2014
Plastometria gieseler	Fluidez em Log(DDPM)	ASTM - D - 2639
Microscopia ótica	Composição maceral; poder refletor	Adaptação das normas ASTM - D - 2798 e ASTM - 2799
Bulk density	Densidade de carga	ASTM - D - 291

Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 1200° C e o tempo de coqueificação foi de 20h para cada experimento. Após o período de coqueificação, o coque foi resfriado com água e em seguida foram coletados 80kg de coque para a composição de cada amostra. Os materiais coletados foram enviados ao laboratório onde foram realizadas as análises do coque metalúrgico. A Figura 1 traz o fluxograma do experimento.

3 RESULTADOS

3.1 FLUIDEZ

Para as análises de fluidez, foram analisadas quatro amostras. A primeira era composta apenas pela mistura base pura, enquanto que a segunda, a terceira e a quarta amostras eram compostas pela mistura base com adição de 5%,10% e 20% de coque de petróleo, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.

Figura 2. Variação da máxima fluidez com a adição do CVP

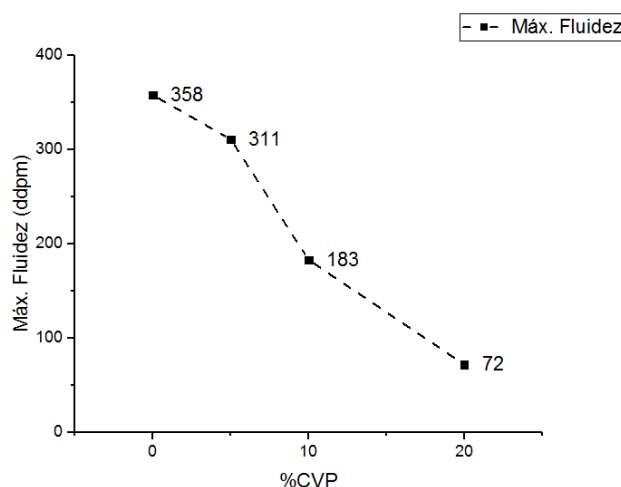
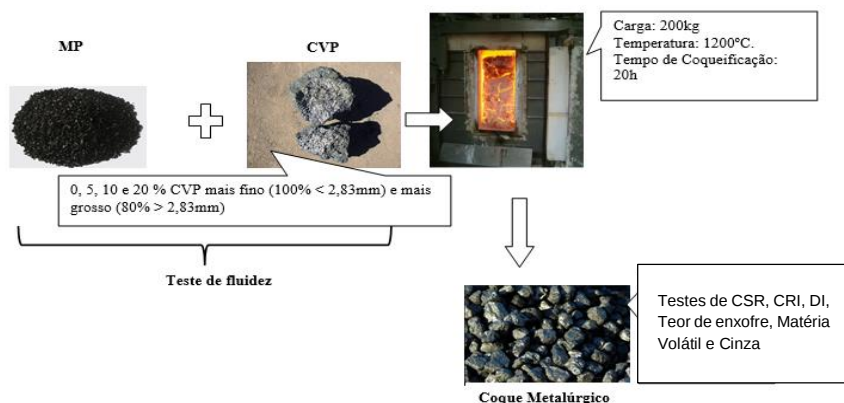


Figura 1. Fluxograma do experimento

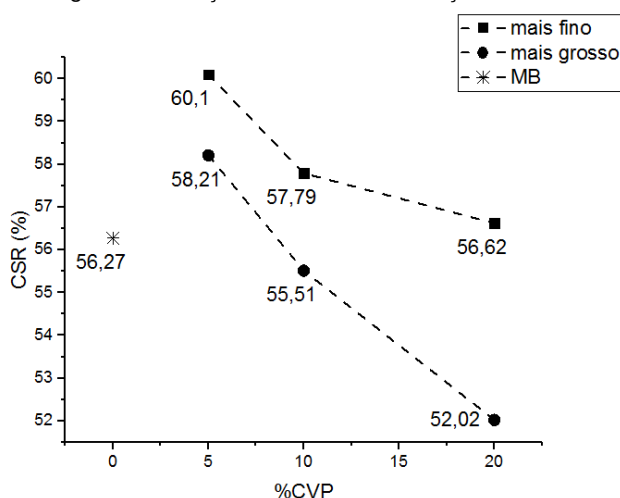


Pelo fato de o coque de petróleo ser um material inerte, já era esperada a queda da fluidez. Apesar de a perda de fluidez ser um ponto negativo, outros fatores foram analisados para se perceber o quão prejudicial ela realmente pode ser.

3.2 CSR (COKE STRENGTH AFTER REACTION)

A variação do CSR com a adição do coque de petróleo pode ser observada na Figura 3.

Figura 3. Variação do CSR com a adição do CVP

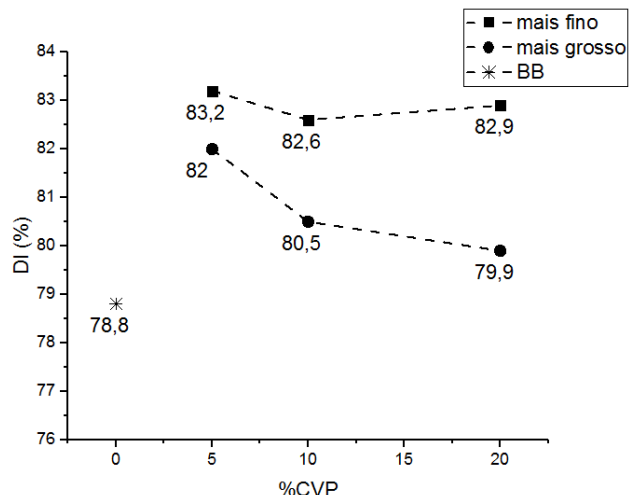


Analisando os resultados, nota-se que em relação à mistura base, o melhor resultado obtido foi com a adição de 5% de CVP em ambas as faixas granulométricas. A partir dos 5% de CVP podemos notar um decréscimo no valor do CSR, mas é importante ressaltar que, a mistura com CVP Fino ($100\% < 2,83\text{mm}$) obteve um resultado satisfatório até mesmo com os 20%, uma vez que seu valor foi maior do que o da mistura base. Os resultados obtidos comprovam que a granulometria influencia, uma vez que todos os valores obtidos com adição de CVP Fino ($100\% < 2,83\text{mm}$) estão sempre acima dos resultados obtidos com adição do CVP Grosso ($80\% < 2,83\text{mm}$). É de se notar também que o delta entre os valores obtidos nas diferentes faixas granulométricas aumenta gradativamente com a adição de CVP na mistura.

3.3 DI (DRUM INDEX) E TEOR DE CINZA

Os resultados obtidos para o teste de DI são apresentados na Figura 4.

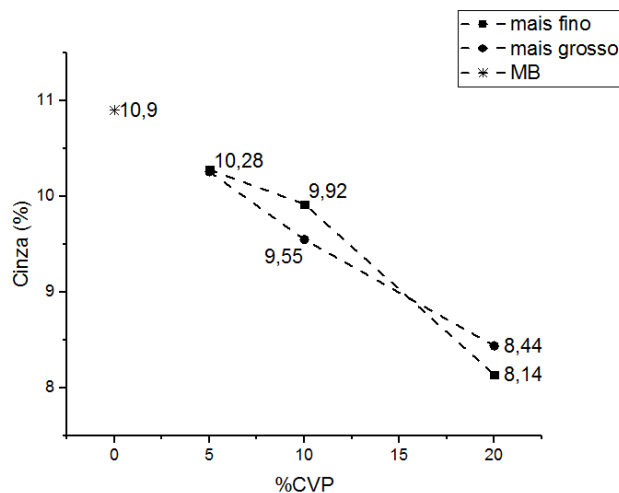
Figura 4. Variação de DI com a variação da adição de CVP



Nota-se que em ambas granulometrias, em todas as faixas de adição de CVP, houve uma melhora no DI, tendo a adição de 5% como melhor resultado, após 5% de CVP, ocorreu uma redução. Este acontecimento pode ter ocorrido porque a mistura apresentava um déficit de inertes, que foi preenchido quando se adicionou 5% de CVP. Porém, quando se adicionou mais CVP, extrapolou-se o a quantidade de inertes que a mistura poderia absorver, reduzindo o valor de DI.

No caso do teor de cinza, todos os resultados obtidos das análises de cinza foram positivos. Nota-se na Figura 5 que a distribuição granulométrica não interferiu nos resultados, houve uma boa correlação entre as diferentes faixas granulométricas.

Figura 5. A redução do teor de cinza quando é adicionado o CVP



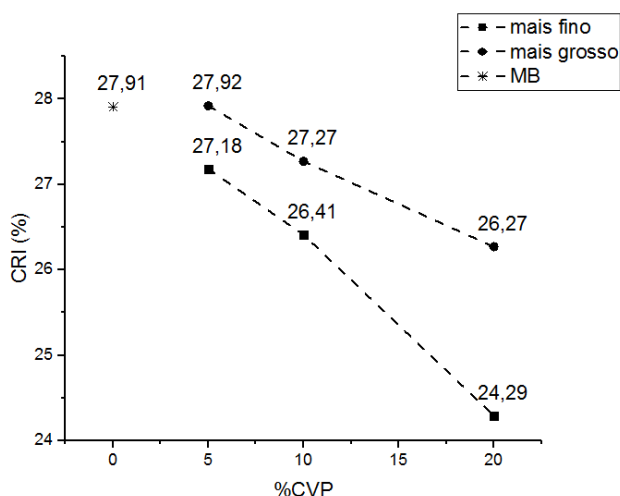
O teor de cinza diminuiu proporcionalmente à fração de CVP adicionado na mistura. Esse decréscimo já era esperado devido ao CVP possui menor teor de cinza em relação aos carvões minerais da mistura (o teor de cinza do CVP é cerca de 94,12% menor que a média dos carvões). Assim, com essa redução no teor de cinza, é possível utilizar carvões com teores mais elevados da mesma na mistura, o que representa uma redução de custo, já que um carvão com cinza mais elevada possui um preço menor do que o de um carvão mineral com cinza mais baixa.

3.4 CRI (COKE REACTIVITY INDEX)

No caso do CRI, pode-se dizer que houve uma melhora do mesmo em todas as situações, porém essa melhora foi ainda maior na situação em que se utilizou o CVP fino, visto que, com as ligações mais intensas entre o material fino e o carvão mineral, tem-se um coque metalúrgico com menor porosidade, o que reduz os valores de CRI, já que a superfície de contato entre o coque metalúrgico e o CO₂ é menor.

Além disso, é bom destacar que nos dois casos, CVP fino e CVP grosso, quanto maior a porcentagem do coque de petróleo, melhores são os valores para o CRI, chegando-se a obter uma redução de 13% no valor do CRI para a mistura com 20% CVP mais fino.

Figura 6. Reatividade do coque metalúrgico com a adição de CVP na mistura

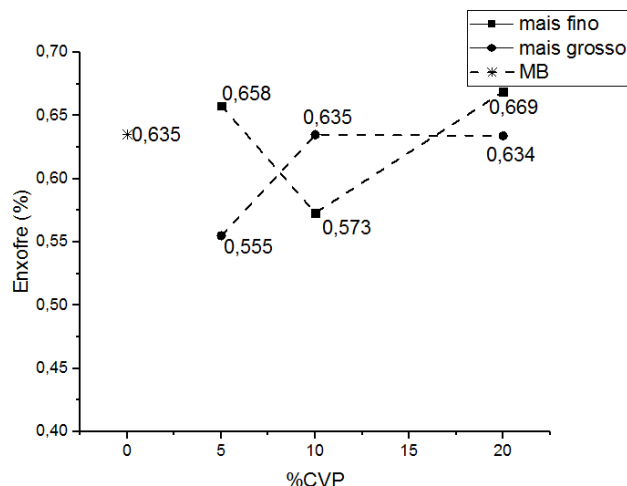


3.5 ENXOFRE

Notou-se que não houve uma variação significativa no teor de enxofre em todas as amostras

analisadas, todos os resultados se aproximaram do teor de enxofre da mistura base.

Figura 7. Comportamento do teor de enxofre com a adição de CVP na mistura



Este comportamento chamou a atenção, considerando que o teor de enxofre do CVP é maior do que a mistura de carvões, teria que existir um processo de dessulfuração paralelo ao processo de coqueificação, para que assim obtenhamos um coque resultante com enxofre aproximado ao da mistura de carvões.

Para comprovar essa teoria enforaram-se 20kg de CVP (100%<2,83mm) puro, sob as mesmas condições dos enforamentos anteriores. Este experimento complementar gerou duas grandes quebras de paradigma. A primeira foi que, ao contrário do que se imaginava, foi possível obter um coque metalúrgico a partir do coque de petróleo, o que era realmente inesperado já que todas as literaturas consideram que o coque de petróleo apresenta fluidez nula, ou seja, sem poder de aglomeração. O coque metalúrgico obtido a partir do CVP não apresentava uma resistência elevada, porém o mais importante foi que ele se comportou como um material coqueificável, mesmo que fracamente. Para se observar a dessulfuração do coque de petróleo, tanto o CVP puro quanto o coque metalúrgico gerado por ele, foram analisados com relação ao teor de enxofre e matéria volátil. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5. Teste de dessulfuração

	MV (%)	Rendimento (%)	S CVP (%)	S Esperado (%)	S Coque (%)	Taxa de Dessulfuração (%)
CVP mais fino	12,63	89,52	0,719	0,803	0,654	16,95
CVP mais grosso	2,15	89,52	0,719	0,803	0,654	16,95

De acordo com a Tabela 5 percebe-se que a matéria volátil do CVP era de 12,63% e que a do coque era de 2,15%. Assim, conclui-se que houve um rendimento de 89,52% durante esse processo de coqueificação. Como o teor de enxofre do CVP puro era de 0,719% e o rendimento foi de 89,52%, caso não houvesse dessulfuração do CVP, esperava-se encontrar 0,803% de enxofre no coque metalúrgico obtido. Porém, isso não ocorreu e o teor de enxofre encontrado no coque metalúrgico foi de 0,654%, o que comprova uma taxa de dessulfuração de 16,95%.

Essa descoberta da taxa de dessulfuração do coque de petróleo foi uma segunda quebra de paradigma, já que se pensava que o mesmo não sofria dessulfuração durante o processo de coqueificação. Assim, essa descoberta gera modificações nos modelos de previsão de enxofre no coque metalúrgico, além de abrir um espaço para a utilização de carvões com teores mais elevados de enxofre.

4 CONCLUSÃO

A adição de CVP às misturas provocou uma redução da fluidez em escala exponencial, mas essa redução não afetou significativamente as propriedades do coque resultante. Os resultados apresentados pelas misturas composta pelo CVP (100% < 2,83mm) sempre foram melhores quando comparados com o CVP Grosso (80% < 2,83mm), com exceção do DI.

Em relação à CSR, CRI e DI a adição de CVP fino obteve-se uma evolução nos parâmetros quando comparados à mistura base.

Com relação ao teor de cinza foi possível perceber que a granulometria do coque de petróleo não interferiu nos resultados e que quanto maior a proporção do coque de petróleo, menor é o teor de cinza final.

Observou-se que o teor de enxofre permaneceu praticamente constante em todas as situações, o que levou a perceber que o coque de petróleo apresenta uma taxa de dessulfuração de aproximadamente 17%.

Assim, a partir dessas conclusões, é possível afirmar que o coque de petróleo, mesmo reduzindo a fluidez da mistura de carvões, é um ótimo aditivo, já que, quando utilizado em granulometria mais fina, consegue manter a qualidade do coque metalúrgico igual ou superior a do coque metalúrgico sem adição do coque de petróleo, mesmo nas proporções de 20%. Além disso, ele contribui para reduzir o teor de cinza e o custo da mistura, o que pode contribuir para o aumento da competitividade da empresa.

5 Agradecimentos

OS AUTORES AGRADECEM AO INSTITUTO FEDERAL DE MINAS GERAIS - IFMG CAMPUS OURO BRANCO PELA OPORTUNIDADE DE DESENVOLVER ESSA PESQUISA EM SUAS DEPENDÊNCIAS E À SIDERÚRGICA GERDAU - OURO BRANCO PELA PARCERIA E APOIO TÉCNICO NA ANÁLISE DOS PRODUTOS GERADOS NAS PESQUISAS.

6 Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2639 – 08**: STANDARD TEST METHOD FOR PLASTIC PROPERTIES OF COAL BY THE CONSTANT TORQUE GIESELER PLASTOMETER, WEST CONSHOHOCKEN, USA, 2008

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5341-99(2010)E1**: STANDARD TEST METHOD FOR MEASURING COKE REACTIVITY INDEX (CRI) AND COKE STRENGTH AFTER REACTION (CSR), WEST CONSHOHOCKEN, USA, 2010

MENÉNDEZ, J.A.; DÍEZ, M.A.; PUENTE, G.; FUENTE, E. ALVAREZ, R.; PIS, J.J. **THERMAL BEHAVIOUR AND REACTIVITY OF GREEN PETROLEUM COKES USED AS ADDITIVES IN METALLURGICAL COKEMAKING**. 1997. DISPONÍVEL EM: <[HTTP://WWW.ELSEVIER.COM/WPS/FIND/HOMEPAGE.CWS_HOME](http://www.elsevier.com/wps/find/homepage.cws_home)>. ACESSO EM: 27 AGO. 2012.

PIS, J.J.; MENÉNDEZ, J.A.; PARRA, J.B.; ÁLVAREZ, R. **RELATION BETWEEN TEXTURE AND REACTIVITY IN**

METALLURGICAL COKES OBTAINED FROM COAL USING PETROLEUM COKE AS ADDITIVE. 2002. DISPONÍVEL EM: <[HTTP://WWW.ELSEVIER.COM/WPS/FIND/HOMEPAGE.CWS_HOME](http://www.elsevier.com/wps/find/homepage.cws_home)>. ACESSO EM: 27 AGO. 2012.

RUIZ, O.; ROMERO-PALAZÓN, E.; DÍEZ, M.A.; MARSH, H. **CO-CARBONIZATION OF GREEN PETROLEUM COKES WITH CORTONWOOD COAL: INFLUENCE ON STRUCTURE, REACTIVITY AND MICROSTRENGTH OF RESULTANT COKES.** 1990. DISPONÍVEL EM: <[HTTP://WWW.ELSEVIER.COM/WPS/FIND/HOMEPAGE.CWS_HOME](http://www.elsevier.com/wps/find/homepage.cws_home)>. ACESSO EM: 22 NOV. 2012.

SILVA, O. J. **CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE CARVÕES PARA COQUERIA** [DISSERTAÇÃO DE MESTRADO]. UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO. ESCOLA DE MINAS. REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS. ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROCESSOS DE FABRICAÇÃO. 2008.