

USO DE COQUE DE PETRÓLEO COMO ADITIVO EM MISTURA DE CARVÕES COQUEIFICÁVEIS: AVALIAÇÃO DA FLUIDEZ E DILATAÇÃO DAS MISTURAS

Anderson A. AGRA¹; Bruno D. FLORES²; Matheus F. RÜCKERT³; Guilherme L. R. da Silva⁴; Antônio C.F. VILELA⁵; Eduardo OSÓRIO⁶

^{1-3,5,6} Laboratório de Siderurgia (LaSid) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ⁴ Gerdau Usina Ouro Branco

¹ anderson.agra@ufrgs.br ² bruno.flores@ufrgs.br, ³ matheus.ruckert@ufrgs.br, ⁴ guilherme.silva@gerdau.com.br, ⁵ vilela@ufrgs.br, ⁶ eosorio@ufrgs.br

RESUMO

O coque verde de petróleo (CVP) é utilizado como aditivo em misturas de carvões para a produção de coque metalúrgico. O interesse da indústria, geralmente está no menor preço que esse aditivo apresenta em relação a carvões coqueificáveis. Outras vantagens no uso de coque de petróleo residem no seu baixo teor de cinzas e alto rendimento em coque. No entanto, o coque de petróleo é considerado um material inerte durante a coqueificação, fato que pode afetar as propriedades termoplásticas das misturas e consequentemente a qualidade do coque metalúrgico. Assim, esse trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de diferentes teores de CVP (5, 15 e 30%) nas propriedades termoplásticas de três misturas de carvões (M1, M2 e M3) com propriedades distintas. A caracterização termoplástica das misturas foi realizada a partir de testes de plastometria Gieseler e dilatométrica Audibert-Arnu. Os resultados mostraram que a adição de coque de petróleo levou a redução da máxima fluidez das misturas e diminuição do intervalo plástico. Baseado no diagrama MOF, considera-se que as misturas de média (M2) e alta fluidez (M3) suportam adições de até 15 e 30% de CVP, respectivamente. No entanto, para misturas de baixa fluidez (M1) a adição de CVP não é indicada. Foi proposta uma equação para a previsão da fluidez máxima de misturas em função do teor de CVP. A adição de CVP reduz fortemente a dilatação de misturas. Observou-se que indiferente da mistura avaliada, adições de CVP acima de 5% produzem misturas com pouca ou nenhuma dilatação.

Palavras-chave: Termoplasticidade, Coque de Petróleo, Plastometria Gieseler, Dilatométrica Audibert-Arnu, Inertes.

ABSTRACT

Green petroleum coke (PET) is used as an additive in coal blends for the production of metallurgical coke. The industrial interest on PET generally lies on its lower price in relation to coking coals. Other advantages of petroleum are the low ash content and high yield in coke. However, petroleum coke is considered an inert material during coking, which can affect the thermoplastic properties of the coal blends and consequently the metallurgical coke quality. Thus, the objective of this work was to evaluate the effect of the addition of different PET contents (5, 15 and 30%) on the thermoplastic properties of three coal blends (M1, M2 and M3) with different properties. The thermoplastic characterization of the blends was performed using Gieseler plastometry and Audibert-Arnu dilatometry tests. The results showed that the addition of petroleum on coal blends reduced the maximum fluidity and decrease the plastic range. Based on MOF diagram, medium (M2) and high fluidity (M3) coal blends are considered to accept additions of up to 15 and 30% PET, respectively. However, the addition of PET in the low fluidity coal blend (M1) is not recommended. An equation was proposed for the prediction of maximum fluidity of coal blends as a function of PET content. The addition of PET greatly reduces the dilation of coal blends. It has been found that regardless of the coal blend tested, additions of more than 5% PET produces coal blends with little or no dilatation.

Key-Words: Thermoplasticity, Petroleum Coke, Gieseler plastometry, Audibert-Arnu dilatometry, Inerts.

1 INTRODUÇÃO

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 plásticos) (FLORES *et al*

2017; GAYO *et al.* 2016) 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 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 (MARANHA, 2011; CORTÉS, 2011; FERNÁNDEZ, *et al.*, 2010; MENÉNDEZ, 1994). 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 termoplaticidade dos carvões (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010). 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 (MIYAZU, *et al.* 1974).

O efeito da adição do coque verde de petróleo na qualidade do coque metalúrgico é influenciado tanto pelas características do coque de petróleo, quanto da matriz de carvões ao qual ele é adicionado (MATSUBARA *et al.*, 1986). 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 atuar como um controlador 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 três misturas de carvões (M1, M2 E M3) com propriedades distintas. A caracterização termoplástica das misturas foi realizada a partir de testes de plastometria Gieseler e dilatométrica Audibert-Arnu.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

Para este estudo foram produzidas três misturas, a partir de carvões tipicamente utilizados na fabricação de coque metalúrgico. Na Tabela 1 são apresentadas as características químicas e petrográficas das misturas, as quais foram estimadas a partir das propriedades dos carvões individuais. A Tabela 1 mostra também as propriedades do CVP utilizado.

Tabela 1 - Caracterização das misturas.

	MISTURA 1	MISTURA 2	MISTURA 3	CVP
MV (bsic)	27,7	27,8	28,0	11,2
MV (bs)	25,3	25,1	24,8	11,2
Cinzas (bs)	8,7	9,8	10,8	0,2
C Fixo (bs)	66	65,2	64,4	88,6
S (bsic %)	0,87	0,94	1,00	0,87
Rm (refletância)	1,09	1,09	1,09	-
Vit (vol. % imm)	78,61	79,59	80,56	-
Lip (vol. % imm)	2,58	1,77	0,97	-
Sf (vol. % imm)	7,16	6,71	6,27	-
Ine* (vol. % imm)	18,81	18,64	18,47	-

bsic – base seca isenta de cinzas; bs – base seca; Rm – refletância da vitrinita; Vit – vitrinita; Lip – lipitinita; Sf – semifusinita; Ine – inertinita; *Ine = Sf + restante dos macerais do grupo inertinita.

As propriedades termoplásticas das misturas M1, M2 e M3 são expostas na Tabela 2. Podem ser observados dados do ensaio de plastometria Gieseler (temperatura de amolecimento, de máxima fluidez e de ressolidificação, além da máxima fluidez e do intervalo plástico) e dilatométrica Audibert-Arnu (T1, T2, T3 e máxima dilatação e contração).

As misturas foram confeccionadas visando a obtenção de valores de máxima fluidez distintos, para apreciar o efeito da adição do coque de petróleo em matrizes de diferentes fluidez. De forma que a M1 apresenta fluidez próximo ao limite inferior do intervalo considerado ideal (200 – 1000 ddpm),

M2 apresenta fluidez média e M3 um excesso de fluidez. No entanto, buscou-se manter variáveis como matéria volátil e teor de inertes das misturas fixos (Tabela 1).

2.2 ENSAIOS TERMOPLÁSTICOS

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

2.2.1 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.

2.2.2 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 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO NA PLASTOMETRIA DE MISTURAS DE CARVÕES

Na Figura 1(a-c) são apresentadas as variações da plasticidade das misturas M1, M2 e M3 contendo 5, 15 e 30% de coque de petróleo em função da temperatura. 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 (MIYAZU, *et al.* 1974).

Tabela 2 - Propriedades termoplásticas das misturas.

Ensaio	Mistura	M1	M2	M3
Plastometria Gieseler	T amol (C°):	404,2	406,3	405,1
	T Max (C°):	445,5	446,7	446,7
	T Ress (C°):	487,8	487,8	493,1
	Máx Flu (DDPM):	228,2	547,7	1326,8
	LOG Máx Flu	2,4	2,7	3,1
Dilatometria Audibert Arnu	Interv. plást. (C°):	83,6	81,5	88,0
	T1 (°C)	390,4	333,3	322,7
	T2 (°C)	434,9	435,8	433,8
	T3 (°C)	465,2	467,4	467,2
	C (%)	-19,7	-18,9	-18,8
	D (%)	16,65	30,15	49,4

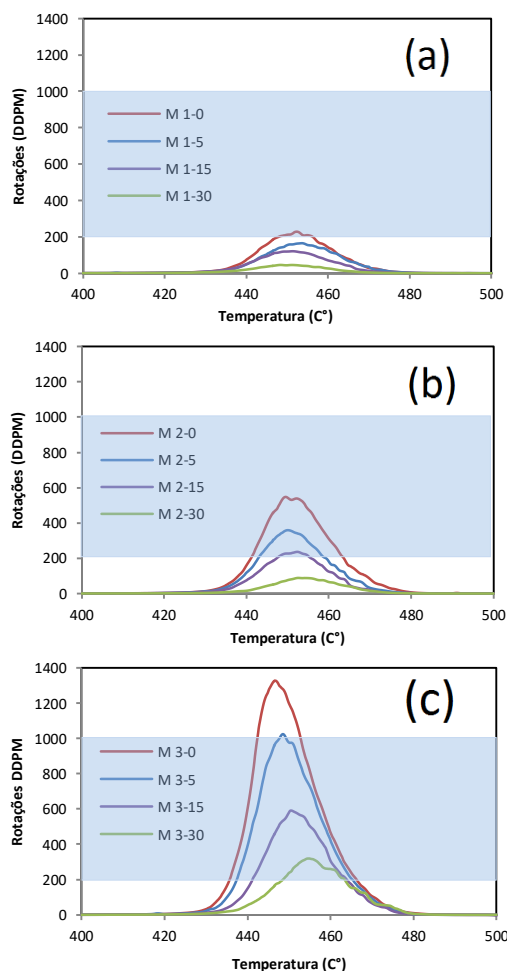
T1 – Temperatura de amolecimento, T2 – Temperatura de máxima contração, T3 – Temperatura de máxima dilatação, %C – Máxima contração e %D – Máxima dilatação.

Na Tabela 2 foram apresentados os dados plastométricos das misturas M1 a M3 sem a adição de coque de petróleo. Essas misturas são utilizadas como referência no estudo e seu comportamento ao longo de todo o ensaio de plastometria pode ser observado na Figura 1a-c (linha vermelha). Observa-se que as temperaturas de amolecimento (temperatura em que o equipamento registra pela primeira vez 1 ddpm), máxima fluidez e ressolidificação (temperatura em que o equipamento não registra mais movimento de rotação – 0 ddpm) das 3 misturas avaliadas sem a adição de coque de petróleo é muito próxima, com variações inferiores a 5°C. No entanto, essas misturas apresentam diferença importante de fluidez máxima, variando de 228 (M1) a 1327 (M3). Assim os efeitos da introdução de coque de petróleo podem ser observados em misturas de baixa (M1), média (M2) e alta fluidez (M3).

A introdução de coque verde de petróleo nas misturas tende a reduzir a plasticidade das misturas conforme é possível se avaliar na Figura 1a-c. Para a mistura M1, 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 (1000-200 ddpm). A mistura M2, suporta a adição de coque de petróleo

em teores de até 15%. Já a mistura M3 possui inicialmente fluidez máxima de 1327 ddp_m, ou seja, valor superior ao desejado e adição de coque de petróleo entre 5 e 30% reduz a máxima fluidez ao intervalo desejado. 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 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 de petróleo, as quais podem contribuir de forma positiva ou negativa para a fluidez do sistema (FERNÁNDEZ *et al*, 2010).

Figura 1 - Curvas de plastometria Gieseler para as misturas (a) M1, (b) M2 e (M3), para 5, 15 e 30% de adição de CVP.

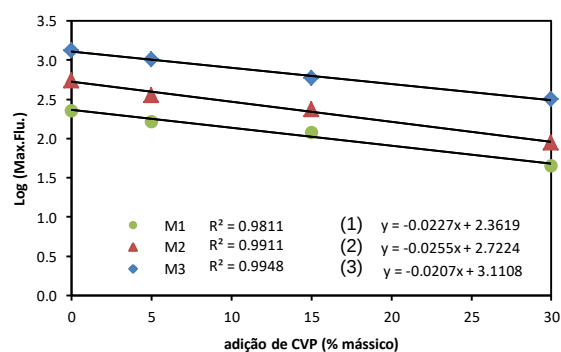


A Figura 2 ilustra o efeito da adição do CVP para as três misturas, onde é apresentada a correlação existente entre o percentual mássico de adição de CVP e o logaritmo da máxima fluidez. Para todas as misturas, e para os valores de adição de CVP avaliados, foram observadas excelentes relações lineares ($R^2 > 0,98$) 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 de petróleo pode ser genericamente representada por uma única equação, com coeficiente angular médio:

$$\text{Log (MF)} = (\text{MF}_{\text{mistura individual}}) - 0,023 (\% \text{CVP}) \text{ [Eq. 01]}$$

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.

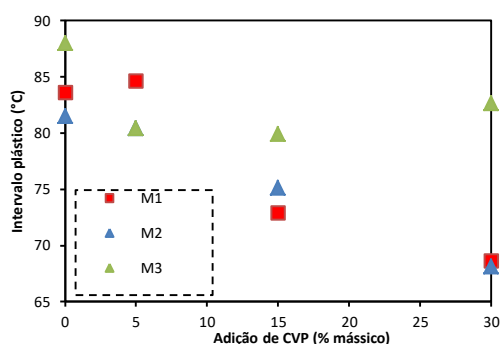
Figura 2 - Efeito da adição do CVP no logaritmo da máxima fluidez de misturas de carvões.



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 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 M1 (Figura 1a) e M2 (Figura 1b) e 6°C para a mistura M3 (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 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 de petróleo.

A Figura 3 apresenta o intervalo plástico das misturas em função do teor de adição de coque 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 M1 e M2 contendo 30% de CVP e de 5°C para a mistura de mais alta fluidez, para esse mesmo teor de adição.

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

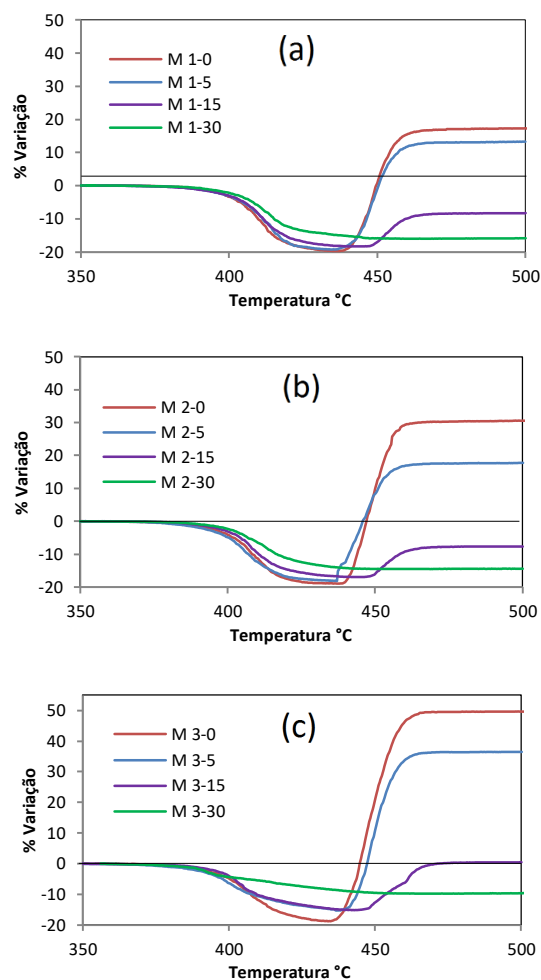


3.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO NA DILATOMETRIA DE MISTURAS DE CARVÕES

Na Figura 4 são apresentados os gráficos resultantes do ensaio de dilatometria Audibert-Arnu para as misturas M1, M2 e M3 (Tabela 1) onde foram adicionados 5, 15 e 30% de CVP em massa.

O ensaio descreve a variação percentual de altura da amostra de carvão em função da temperatura, ou seja, mostra o comportamento de contração (variação negativa) e dilatação (variação positiva) dos carvões no intervalo de 350 a 500°C.

Figura 4 - Curvas de Dilatometria Audibert-Arnu para as misturas (a) M1, (b) M2 e (c) M3, para 5, 15 e 30% de adição de CVP.



As linhas vermelhas na Figura 4a-c representam o comportamento das misturas M1, M2 e M3 sem a adição de coque de petróleo ao longo do ensaio. Observa-se que em temperaturas ligeiramente inferiores a 400°C a massa de carvão 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. Nota-se que essas temperaturas de início de contração, início de dilatação e máxima dilatação foram muito similares para as três misturas que não

contem coque de petróleo. A diferença entre as três misturas se dá no percentual de máxima dilatação, de acordo com a seguinte ordem crescente: M1 (16%) > M2 (30%) > M3 (49%).

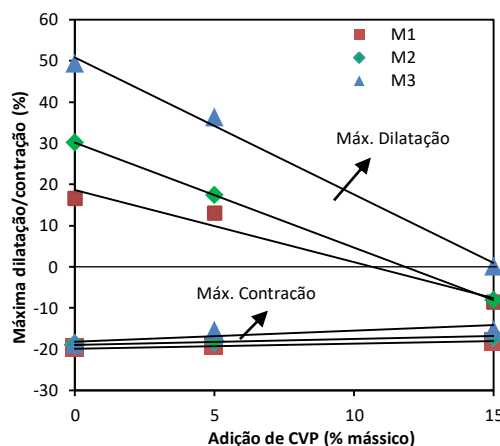
A adição de coque de petróleo nas três misturas teve resultado semelhante. Para pequenas quantidades de adição (5%), observa-se que houve pouca variação no comportamento de contração das amostras. No entanto, a máxima dilatação obtida foi impactada, especialmente para as misturas M2 e M3. As misturas contendo 15% de coque 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 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 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.

3.3 IMPLICAÇÕES DA ADIÇÃO DE COQUE NA NO FENÔMENO TERMOPLÁSTICO DOS CARVÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que ao se substituir carvões coqueificáveis por coque de petróleo ocorre uma redução das propriedades termoplásticas das misturas, as quais foram caracterizadas pelos testes de plastometria e dilatometria. É pertinente, no entanto, se discutir como esses resultados podem ser interpretados e quais as implicações da redução do fenômeno termoplástico na qualidade do coque.

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



Foi apresentado nas Figuras 1a-c e Figura 4a-c que a adição de coque 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 de petróleo, estamos certamente alterando as frações relativas entre esses três componentes, no sentido de aumentar sólidos e diminuir "líquido" e gases.

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 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 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 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 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 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 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.* (1996), mostrou que o caráter totalmente inerte do coque 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 (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010). 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 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 (SATO *et al.*, 1998). 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 (PATRICK, *et al.* 1989). Além disso, a porosidade demasiada 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 de que adição do CVP diminui a plasticidade das misturas e consequentemente 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 consequentemente do volume de poros.

4 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios termoplásticos de plastometria Gieseler e dilatometria Audibert-Arnu, foi possível concluir que a introdução de coque verde de petróleo nas misturas de carvões com fluidez distintas causou:

- Redução nas propriedades termoplásticas em ambos os ensaios para as três misturas estudadas.
- A adição de CVP à mistura 1 causa redução das propriedades termoplásticas a valores demasiadamente baixos (máxima fluidez menor que 200 ddpm), podendo levar a produção de um coque metalúrgico de baixa qualidade.
- Para a mistura 2 a introdução de coque verde de petróleo manteve-se com valores de máxima fluidez no intervalo considerado ideal até 15% de adição em massa. Para 30% de adição a fluidez torna-se demasiadamente baixa.
- Para a mistura 3, que apresenta inicialmente uma plasticidade excessiva (máxima fluidez maior que 1000 ddpm), a adição do CVP atuou como um controlador de fluidez. De forma que a adição de até 30% de CVP levou a máxima fluidez da mistura ao intervalo considerado ideal.
- Foi observada uma excelente correlação linear ($R^2 > 0,98$) entre a o percentual mássico de adição de CVP 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.

5 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.

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.

6 REFERÊNCIAS

ALVAREZ, R.; PIS, J.J.; DIEZ, M.A.; et al. **A semi-industrial scale study of petroleum coke as an additive in cokemaking.** FUEL PROCESSING TECHNOLOGY. PP 129-141, 1997.

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

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

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.

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.

GAYO, F.; GARCÍA, R.; DÍEZ, M.A. **Modelling the Gieseler fluidity of coking coals modified by multicomponent plastic waster.** Fuel. PP134-144. 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.

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.

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

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.

MENÉNDEZ, J. A. **El coque de petroleo como aditivo em la produccion de coques metalúrgicos.** 1994, Tese – Universidad de Oviedo. Departamento de Energia. Oviedo, 1994.

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.

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

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.