



Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Campus Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA METALÚRGICA

ANÁLISE DA ADIÇÃO DE PICHE SÓLIDO EM UMA MISTURA DE
CARVÕES PARA PRODUÇÃO DE COQUE METALÚRGICO

Lucas Vinícius da Cruz

Ouro Preto, Março de 2023

Lucas Vinícius da Cruz

Análise da adição de piche sólido em uma mistura de carvões para produção de coque metalúrgico

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis

Coorientador: Dr. Alex Milton Albergaria Campos

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva

Coorientador: Eng. João Paulo Elias Barbosa

Ouro Preto, Março de 2023.

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

C957a Cruz, Lucas Vinicius da.
Análise da adição de piche sólido em uma mistura de carvões para produção de coque metalúrgico. [manuscrito] / Lucas Vinicius da Cruz. - 2023.

50 f.: il.: color., gráf., tab.. + Fluxograma.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Coorientadores: Dr. Alex Milton Albergaria Campos, Prof. Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva, João Paulo Elias Barbosa.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia Metalúrgica .

1. Carvão - Piche solido. 2. Metalurgia - Coque. 3. Biomassa. 4. Siderurgia. I. Assis, Paulo Santos. II. Barbosa, João Paulo Elias. III. Campos, Alex Milton Albergaria. IV. Silva, Guilherme Liziero Ruggio da. V. Universidade Federal de Ouro Preto. VI. Título.

CDU 669

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



FOLHA DE APROVAÇÃO

Lucas Vinicius da Cruz

Análise da adição de piche sólido em uma mistura de carvões para produção de coque metalúrgico

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista

Aprovada em 28 de março de 2023

Membros da banca

Prof. Dr. Paulo Santos Assis - Orientador (Universidade Federal de Ouro Preto)
Prof. Dr. Danton Heleno Gameiro - (Universidade Federal de Ouro Preto)
Prof. Dr. Gilberto Henrique Tavares Álvares da Silva - (Universidade Federal de Ouro Preto)
Prof. Dr. Jorge Luiz Bréscia Murta (Universidade Federal de Ouro Preto)

Paulo Santos Assis, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 05/04/2023



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Santos Assis, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/04/2023, às 19:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0505325** e o código CRC **D07EA844**.

RESUMO

A produção de coque Metalúrgico nas usinas integradas tem um grande destaque e importância no contexto sistêmico do processo. O custo de produção do coque dentro do processo de obtenção do aço representa uma grande parcela, devido à alta demanda de matéria-prima de qualidade, pois são importadas de outros países. Por isso, o estudo de novas tecnologias e subprodutos derivados das coquearias, que são extraídos no processo, podem ser alternativas que podem ajudar a diminuir custos, melhorar a qualidade do coque ou otimizar o processo. O piche é um subproduto extraído das coquearias e tratado em indústrias carboquímicas que têm uma ampla aplicação na indústria. Uma de suas aplicações é explorar a capacidade aglutinante para produção de outros produtos. Este trabalho visa explorar esta característica adicionando o piche sólido em uma mistura de carvões, para obtenção de coque metalúrgico, sobretudo na presença de carvão vegetal, aqui chamado de biorredutor ou moinha de carvão vegetal. O experimento consiste em adicionar o piche em sua forma sólida em diferentes proporções em uma mistura de carvão para observar o seu comportamento por meio de análises das propriedades do coque obtidos para as diferentes composições de mistura. Inicialmente o teste foi realizado em escala piloto em um forno elétrico. As misturas enforadas para produção do coque são compostas por uma mistura base de carvões, biorredutor (moinha de carvão vegetal) e o piche sólido em diferentes proporções. A partir dos resultados apresentados e analisados foi constatado que o piche sólido favoreceu para a qualidade do coque, onde o mesmo, foi produzido com carvão mineral e biorredutor em alguns parâmetros como CSR, CRI, DI, cinzas e enxofre com uma composição de 1% de piche sólido na mistura, entretanto com a composição de 2% de piche há uma variação nos parâmetros o que não é considerado benéfico para a aplicação em um processo industrial. O teste industrial constatou um controle de qualidade do coque eficiente utilizando na mistura um blend de biorredutor e piche sólido britado representando 2% da mistura total para a produção de coque metalúrgico. Entretanto a metodologia aplicada no teste industrial se mostrou ineficiente em questões operacionais onde houve comprometimento do silo de estocagem do material com piche, havendo formações de aglomerados em grandes tamanhos afetando a saída de material, afetando a saúde do equipamento e principalmente a segurança do operador. Por fim, constata-se que o piche é um bom aglutinante, porém novas formas de execuções industriais devem ser desenvolvidas para melhora do processo.

Palavras-chave: piche sólido, coquearia, coque, siderurgia, biomassas.

ABSTRACT

The production of metallurgical coke in the integrated plants is of great prominence and importance in the systemic context of the process. The coke production cost within the process of obtaining steel represents a large portion, due to the high demand for quality raw materials, as they are imported from other countries. Therefore, the study of new technologies and by-products derived from coke ovens, which are extracted in the process, can be alternatives that can help reduce costs, improve coke quality or optimize the process. Pitch is a by-product extracted from coke ovens and treated in carbon-chemical industries that have a wide application in industry. One of its applications is to explore the binding capacity for the production of other products. This work aims to explore this characteristic by adding solid pitch to a mixture of coals, to obtain metallurgical coke, especially in the presence of charcoal, here called bio-reducer or charcoal mill. The experiment consists of adding pitch in its solid form in different proportions to a coal mixture to observe its behavior through analysis of the properties of the coke obtained for the different mixture compositions. Initially, the test was carried out on a pilot scale in an electric furnace. The mixtures kilned for coke production are composed of a base mixture of coals, bio-reducer (charcoal grind) and solid pitch in different proportions. From the results presented and analyzed, it was verified that the solid pitch favored the quality of the coke, where it was produced with mineral coal and bio-reducer in some parameters such as CSR, CRI, DI, ash and sulfur with a composition of 1% of solid pitch in the mixture, however with the composition of 2% of pitch there is a variation in the parameters which is not considered beneficial for the application in an industrial process. The industrial test found an efficient quality control of the coke using a blend of bio-reducer and crushed solid pitch representing 2% of the total mixture for the production of metallurgical coke. However, the methodology applied in the industrial test proved inefficient in operational matters where the material storage silo with pitch was compromised, with the formation of agglomerates in large sizes affecting the material output, affecting the health of the equipment and mainly the operator's safety. Finally, it appears that pitch is a good binder, but new forms of industrial execution must be developed to improve the process.

Key-words: solid pitch, coke plant, coke, steel, biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Desenho esquemático da formação de carvões.....	11
Figura 3.2: Classificação de Carvões quanto a aplicação.....	13
Figura 3.3: Plastômetro de Gieseler e curva de variação da fluidez com a elevação da temperatura da amostra.....	16
Figura 3.4: Transição das características do carvão.....	20
Figura 4.1: Ficha FISPQ Piche Sólido.....	26
Figura 4.2: Piche sólido.....	27
Figura 4.3: Amostra da mistura antes do enforamento.....	27
Figura 4.4: Forno elétrico utilizado nos enforamentos.....	28
Figura 4.5: Fluxograma esquemático do Teste Industrial.....	30
Figura 5.1: Gráfico referente as análises químicas das misturas enforadas.....	32
Figura 5.2: Gráfico referente as propriedades químicas do Coque.....	34
Figura 5.3: Gráfico dos rendimentos do Coque.....	35
Figura 5.4: Gráfico do Tamanho Médio do Coque.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Produção de Aço Bruto no Mundo.....	9
Tabela 3.1- Características típicas dos carvões.....	13
Tabela 3.2: Grupos de Macerais	19
Tabela 3.4: Impacto da qualidade do coque.....	21
Tabela 3.4.1: Testes de Tamboreamento de Coque.....	23
Tabela 4.1: Resumo dos enforamentos em escala piloto.....	25
Tabela 4.2: Análises e Normas para os Testes.....	25
Tabela 5.1: Caracterização Química da Matérias Primas da Mistura de Carvão.....	32
Tabela 5.2: Distribuição Granulométrica das Matérias Primas.....	32
Tabela 5.3: Análise Química das Misturas Enfornadas.....	33
Tabela 5.4 Distribuição Granulométrica das Misturas Enfornadas.....	33
Tabela 5.5: Peso das amostras para caracterização do Coque.....	34
Tabela 5.6: Propriedades do Coque	35
Tabela 5.7: Rendimentos do Coque	36
Tabela 5.8: Tamanho Médio dos Coques	36
Tabela 5.9: Propriedades do Coque no Teste Industrial	38

LISTA DE SIGLAS

ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração

ASTM – American Society for Testing and Materials

CSR – Coke Strength after Reaction

CRI – Coke Reactivity Index

ddpm – Dial division per minute

DI – Drum Index

HGI – Índice de Moabilidade Hardgrove

MV – Matéria Volátil

Mt – Milhões de toneladas

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

NSC – Nippon Steel Corporation

PCI – Pulverized Coal Injection

PCS – Poder calorífico superior

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Carvões Minerais	14
3.2 Propriedades dos Carvões Coqueificáveis	16
3.2.1 Propriedades físicas	17
3.2.2 Propriedades químicas	18
3.2.2.1 Análises imediatas	19
3.2.2.2 Análises de enxofre	20
3.2.3 Propriedades petrográficas	20
3.3 Processos de Coqueificação	21
3.4 Parâmetros de Qualidade do Coque	22
3.4.1 CSR	23
3.4.2 CRI	24
3.4.3 DI – Drum Index	25
3.5 Biomassas	26
3.6 Piche Sólido	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Preparações de Amostras e Enfornamentos	30
4.2 Teste Industrial na Coqueria	33
5. RESULTADOS DOS TESTES	36
5.1 Resultados Laboratoriais do Carvão	36
5.2 Resultados Laboratoriais do Coque	39
5.2.1 Rendimentos do Coque	41
5.2.2 Tamanho Médio	42
5.3 Resultados do Teste Industrial	43
6. CONCLUSÃO	45
6.1 Conclusões dos testes em escala piloto	45
6.2 Conclusões do Teste Industrial	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
ANEXOS	52

1.INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores produtores de aço do mundo, de acordo a ABM (2022), a indústria do aço produziu cerca de 1.4 milhões de toneladas no ano de 2021. (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2022), a China lidera o ranking de maiores produtores e Brasil ocupa o 9º lugar entre os maiores produtores.

No Brasil, cerca de 75% do aço bruto provém da produção de usinas integradas a coque no mundo 95% do ferro primário é produzido por esta rota (SILVA, 2011).

A Tabela (1.1) ilustra uma tabela com os dados de produção de aço, indicando que em 2022, o Brasil ainda está entre os maiores produtores de aço do mundo de acordo com o relatório de estatística da siderurgia do Instituto Aço Brasil.

País/ Country	3º Trimestre/ 3º Quarter			Acumulado até o trimestre/ Year to date			Participação/ Share 2022 (%)
	Julho/ July	Agosto/ August	Setembro/ September	2022	2021	(%)	
China	81.430	83.870	86.950	778.630	806.046	(3,4)	55,5
Índia / India	10.022	10.129	9.873	93.276	87.658	6,4	6,6
Japão / Japan	7.321	7.359	7.140	67.817	72.134	(6,0)	4,8
Estados Unidos / United States	6.914	6.907	6.615	61.469	64.216	(4,3)	4,4
Rússia / Russia	5.957	5.878	5.690	54.600	58.073	(6,0)	3,9
Coreia do Sul / Republic of Korea	6.173	5.934	4.605	50.543	52.867	(4,4)	3,6
Alemanha / Germany	2.972	2.872	2.842	28.246	30.045	(6,0)	2,0
Turquia / Turkey	2.747	2.849	2.685	27.298	30.102	(9,3)	1,9
Brasil / Brazil	2.836	2.878	2.776	25.953	27.325	(5,0)	1,8
Irã / Iran	2.012	2.064	2.744	22.202	20.220	9,8	1,6
Itália / Italy	1.606	732	1.873	16.463	18.523	(11,1)	1,2

Tabela 1.1 - Produção de Aço Bruto no Mundo em (Mt) (Instituto Aço Brasil)

O coque exerce funções essenciais dentro da rota do alto forno, sendo um produto intermediário. Sua função principal de fornecer energia dentro do alto-forno para obtenção do ferro gusa, e a sua qualidade está diretamente envolvida com o controle operacional do processo.

Para produção de coque metalúrgico, deve-se atender determinados parâmetros de qualidade para que este exerça suas funções dentro do alto-forno. Por isso, é necessário pensar no início do processo e a escolha de carvões para compor a mistura e produzir o coque.

A produção de coque possui o custo mais oneroso na produção do aço, pelo fato de que ele é um produto de uma mistura de carvões, e estes são majoritariamente importados, pois os

carvões brasileiros não possuem características necessárias para obtenção de um coque de boa qualidade e que desenvolva sua função dentro do alto-forno. O carvão metalúrgico é indispensável em usinas integradas a coque, sobretudo pela importância econômica, onde o custo da matéria-prima que é importada leva em consideração um amplo processo desde o valor de compra, transporte, estocagem, formação de misturas e custos operacionais. (SILVA, 2011).

Outro ponto importante é a questão ambiental. Segundo a IRENA (2020) a siderurgia é responsável por 9% de todas as emissões de CO₂ no planeta, onde a maior parte é atribuída a queima de carvão mineral. Neste contexto, a busca por materiais mais baratos e mais sustentáveis para compor as misturas de carvões têm se tornado o foco de muitas siderúrgicas integradas no mundo. Uma alternativa importante é a utilização de subprodutos da própria produção de aço, como por exemplo o piche sólido. O piche é um subproduto gerado nas coquearias e tratado em plantas carboquímicas e é derivado do alcatrão.

Neste contexto, este trabalho visa estudar a análise do piche sólido em uma mistura de carvões para a obtenção de coque metalúrgico buscando interpretar as características físicas, químicas e metalúrgicas do carvão e do coque obtidos com o piche sólido na mistura em diferentes proporções.

Os testes apresentados neste trabalho foram realizados em escala piloto com o objetivo de simular o ambiente industrial, e, assim, avaliar o melhor cenário onde a composição da mistura de carvões contendo piche possa ser utilizada em um teste industrial. Ao final são levantados os pontos positivos e as oportunidades de melhoria observados durante toda a execução dos experimentos. Ao fim dos testes em escala piloto foi realizado os testes em escala industrial, com o objetivo de garantir a qualidade do coque e observar a realização de todo processo em questões operacionais e segurança de aplicação seja ela dos equipamentos quanto a dos operadores que foram envolvidos no processo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem o objetivo de analisar as propriedades físicas, químicas e metalúrgicas do coque metalúrgico obtido através da mistura de carvões com adição de piche sólido.

2.2 Objetivos Específicos

- Interpretar dados fornecidos através dos testes realizados de acordo com a adição de Piche Sólido;
- Executar um teste industrial para comprovar os resultados obtidos na planta piloto;
- Fazer registros sobre os processos operacionais durante o trabalho durante a execução do teste industrial;
- Analisar os resultados do coque e carvão para diferentes tipos de composições de mistura;
- Caracterizar os carvões e o piche utilizados para compor a mistura de acordo com as suas granulometrias, matérias voláteis, fluidez, cinzas e enxofre;
- Produzir coque metalúrgico a partir das misturas com diferentes quantidades de piche em escala piloto;
- Caracterizar física, química e metalurgicamente os coques produzidos;
- Analisar o melhor cenário para a adição de piche na mistura de carvões.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carvões Minerais

O carvão mineral provém da decomposição de matéria orgânica de vegetais depositadas em bacias sedimentares. É um combustível fóssil sólido, formado por ação da pressão e temperatura em ambiente sem oxigênio, ocorrendo por soterramentos e atividades orogêneas.

Os restos vegetação pré históricas se acumularam em pântanos e regiões lodosas, sob uma lâmina de água, e com o passar do tempo, estes depósitos foram cobertos por argilas e areias gerando as bacias sedimentares e essas coberturas graduais se solidificaram ao passar dos anos, diminuindo consideravelmente o teor de oxigênio, hidrogênio e aumentando o teor de carbono, durante o processo de carbonificação (COSMO 2020). Quanto maior for a pressão e a temperatura submetida durante este processo e quanto maior for o tempo decorrido maior será o grau de carbonificação (MOURÃO, 2011). A Figura 3.1 ilustra o modelo de formação dos carvões de acordo com a influência de tempo, pressão e temperatura.

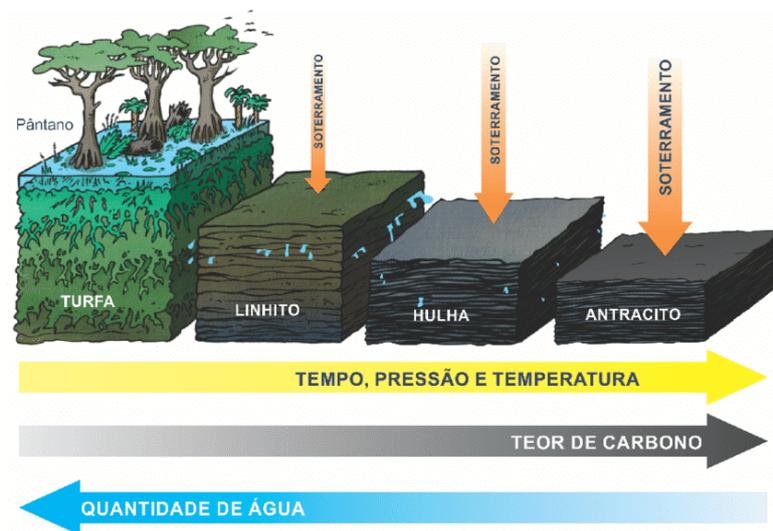


Figura 3.1 - Desenho esquemático da formação de carvões (BYJU'S, 2018)

Como pode ser visto, o carvão mineral evolui de turfa a antracito de acordo com as condições geológicas, à medida que há essa transformação a composição estrutural dos carvões, sofrerá mudanças em sua estrutura, principalmente o seu teor de carbono. A Tabela 3.1 publicada por

(ULHÔA, 2003) mostra de forma simplificada as características dos carvões de acordo com o tipo encontrado.

Tabela 3.1- Características típicas dos carvões

<i>Características</i>	<i>Turfa</i>	<i>Linheiro</i>	<i>Carvão Betuminoso</i>	<i>Antracito</i>
Densidade (g/cm ³)	1	1 a 1,3	1,2 a 1,5	1,3 a 1,7
Carbono (%)	~55	65 a 75	75 a 90	90 a 95
Hidrogênio (%)	~6	~5	4,5 a 5,5	2 a 5
Oxigênio (%)	~33	~25	3 a 11	4 a 11
Matéria Volátil (%)	~60	~40	14 a 38	2 a 14
Carbono Fixo (%)	~25	~35	25 a 80	~90
Poder Calorífico (cal/g)	4000 a 5700	Até 5700	5700 a 9600	8200 a 9200
Poder Refletor (vitritina)	-	0,5	0,5 a 1,8	~2,2

Fonte: (ULHÔA, 2003)

A partir destas características, pode - se classificar os carvões quanto ao seu uso. De acordo com a Classificação Internacional dos Carvões, o teor de carbono, o poder de refletância e poder calorífico, por exemplo, são essenciais para ranquear os tipos de carvão.

O carvão betuminoso, também chamado de carvão metalúrgico é o único da classe capaz de produzir um coque de qualidade, quando utilizado individualmente, devido aos macerais presentes em sua composição. (COSTA, 2008). Na Figura 3.1.2 identifica a divisão dos carvões de acordo com sua aplicação, seja ela em processos siderúrgicos ou não. Segundo Rizzo (2009) os carvões se dividem em turfás, linheiros, sub betuminosos, antracitos e betuminosos. Estes são divididos em carvão coqueificável e carvão vapor, sendo o objetivo deste trabalho aprofundar na classe dos carvões betuminosos, pois é a classe utilizada na siderurgia para produção do coque metalúrgico.

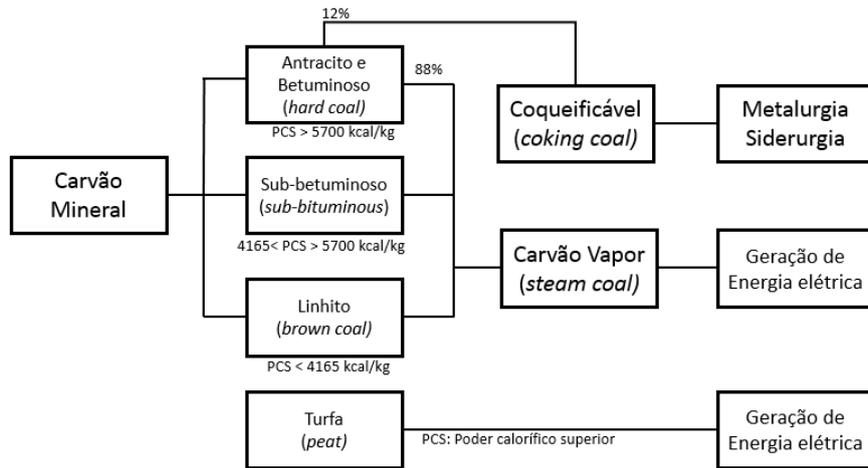


Figura 3.2 - Classificação de Carvões quanto a aplicação (RIZZO, 2009)

3.2 Propriedades dos Carvões Coqueificáveis

Neste tópico estuda-se as propriedades para que um carvão seja considerado apropriado para o processo de coqueificação. Será desenvolvida uma abordagem geral e posteriormente quais são as características físicas, químicas e petrográficas necessárias para que se obtenha um coque de qualidade.

O primeiro ponto a se observar para que um carvão seja coqueificável é o comportamento apresentado durante a coqueificação, é necessário que ele volte a solidificar após a fase plástica. A dificuldade de encontrar todas as características necessárias em um único carvão que permite a produção de um coque com qualidade requerida pelo alto-forno faz com que, na prática, sejam necessárias misturas carvões, podendo ser formadas com dois ou mais carvões (SOUZA, 1988).

De acordo com Osborne (2013), é possível catalogar os carvões de acordo com a capacidade coqueificante de cada um. Eles são divididos em:

i) *Hard coking coal*: são carvões com fortes propriedades aglutinantes e que agregam altíssima qualidade ao coque produzido pelos mesmos. Esses carvões apresentam como principal característica terem médio a baixo volátil;

(ii) *Semi-hard coking coal*: são carvões que em parte apresentam propriedades semelhantes aos carvões hard;

(iii) *Soft coking coal*: mesmo produzindo coques com qualidade inferior aos carvões *hard* e *semi-hard* desempenham papel vital na composição da mistura. Esses carvões são comumente relacionados aos carvões de alto volátil;

(iv) *Semi-soft coking coal*: apesar de apresentarem propriedades baixas de coqueificação, como os *softs*, estes são geralmente associados ao alto teor de contaminantes minerais;

(v) *PCI coal*: por produzirem coque de baixíssima qualidade, esses carvões são utilizados como fonte térmica ao serem injetados no alto-forno.

A variabilidade de cada tipo de carvão se reflete no conjunto de suas características físicas, químicas e petrográficas, sendo assim para uma composição de misturas onde existem diferentes tipos de carvões faz-se necessário a análise completa de suas propriedades.

3.2.1 Propriedades físicas

As propriedades físicas são de grande importância, elas sinalizam a qualidade no aspecto granulométrico, a sua moabilidade e a sua fluidez. Para se obter um coque de boa qualidade é necessário que as partículas estejam em uma faixa granulométrica uniforme, sendo necessário britar e moer os carvões, ou a mistura de carvões para garantir que o tamanho da partícula seja adequado.

A capacidade de um carvão mineral ser britado é determinada *pelo Hardgrove Grindability Index - HGI*. Esse índice avalia a facilidade de pulverização da amostra testada em relação a uma amostra padronizada de carvão mineral, com índice de Moabilidade 100. Assim, é mais difícil de moer um carvão mineral em relação à amostra padronizada se o seu índice de moabilidade for menor que 100 (CHAVES, 2002). Este parâmetro define a metodologia de britagem dos carvões, o HGI é um método onde se moí uma amostra de carvão de 50g em uma faixa de *16mesh* a *30mesh*, em um moinho, submetendo-o a 60 revoluções. O teste de HGI é regulamentado pela norma ASTM D409/ D409M (2016).

A fluidez está relacionada com a capacidade que o carvão tem de entrar em regime plástico em um determinado ponto da coqueificação e depois solidificar novamente. Este fenômeno de amolecimento e fusão são correspondentes ao teste de plastometria de Gieseler, que tem o objetivo medir a fluidez máxima do carvão fundido. A norma associada a este teste é a ASTM-

2639 (2015) e os parâmetros do teste são: fluidez máxima (em ddpm), temperatura de amolecimento, temperatura de fluidez máxima e temperatura de ressolidificação. De acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM) a fluidez é uma medida da habilidade aglutinante que envolve à área de interface do carvão entre as partículas e está em função do *rank* do carvão, as quantidades relativas de macerais reativos e inertes e pela taxa de aquecimento, constante no caso do plastômetro. A Figura 3.3 ilustra o desenho esquemático do teste e o gráfico da temperatura versus fluidez Gieseler. (ULHÔA, 2003).

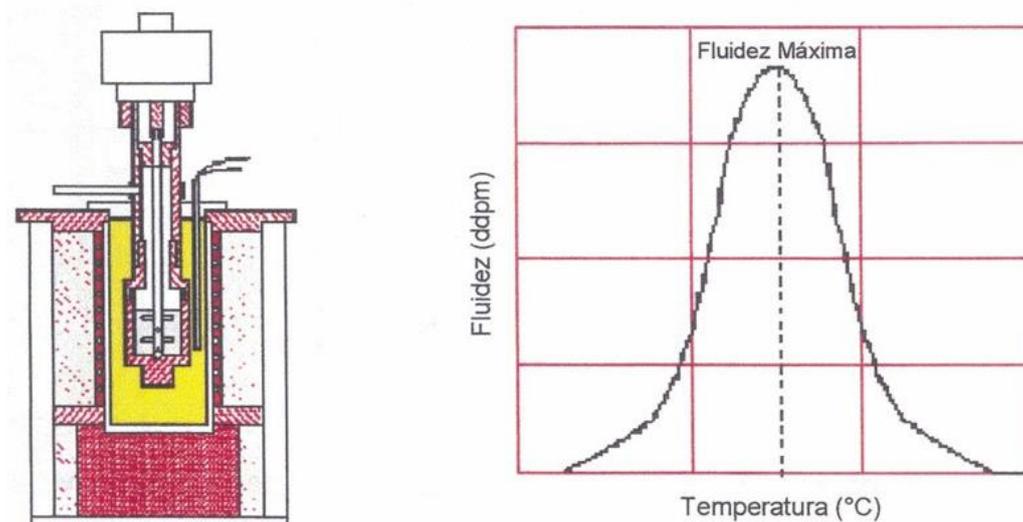


Figura 3.3: Plastômetro de Gieseler e curva de variação da fluidez com a elevação da temperatura da amostra (ULHÔA, 2003, p.132)

3.2.2 Propriedades químicas

As propriedades químicas dos carvões são importantes para definir a sua composição estrutural. O carvão não possui uma composição fixa de elementos presentes e isso remete ao ambiente de formação, sendo assim é necessário ter o conhecimento para fazer a classificação.

Os principais elementos presentes no carvão são: carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Sendo o carbono como o principal elemento em porcentagem e de peso (60% a 95%) Os outros elementos em ordem de porcentagem são o hidrogênio varia na faixa de 5% a 2% em peso, Nitrogênio de 1% a 2% em peso. O oxigênio é inversamente proporcional ao carbono, por isso ele varia de acordo com a porcentagem de carbono e o Enxofre representa em média 1% ou menos dentro da composição total. (Ulhoa, 2003a).

3.2.2.1 Análises imediatas

As análises imediatas determinam o teor de matéria voláteis, cinzas e carbono fixo e sua importância está atrelada com a caracterização do carvão para definir qual será a melhor aplicação dentro da indústria. Dentro das análises avalia-se umidade, matéria volátil, teor de cinzas e carbono fixo.

Teor de Umidade: o conceito de umidade é a quantidade de água presente em uma amostra de carvão, esta análise é importante pois durante do processo de extração de carvão até o ponto de entrar dentro dos fornos em uma bateria de coque ocorre uma série de processos onde a adição de água, muito das vezes, é inevitável.

Existem diferentes conceitos para umidade, elas variam de acordo com os procedimentos laboratoriais, para padronizar este teste, no Brasil se usa a norma ASTM-D-3173 (2013) e leva em consideração:

- a) Umidade superficial: água agregada à superfície externa do carvão, decorrente de manuseio e/ou agentes externos;
- b) Umidade residual ou inerente: água retida nos poros ou capilares do carvão;
- c) Umidade total: somatório da umidade superficial e residual ou inerente;
- d) Umidade de análise ou de higroscópica: água absorvida pelo carvão durante sua manipulação para análise.

As análises de Umidade não serão aprofundadas aqui, apenas é necessário ressaltar que elas variam de acordo com a necessidade e o processo laboratorial que será empregado.

Teores de Cinza: é um importante parâmetro que deve ser acompanhado pois é ela reduz o poder calorífico do carvão, influenciando diretamente no seu beneficiamento e consequentemente nos custos de cada tipo de carvão. Na indústria o teor de cinzas influencia na troca térmica de sistemas de vapor/água, reduzindo o volume de calor gerado dentro do processo. Os componentes das cinzas influenciam no desempenho de um sistema de combustão do carvão mineral, logo existe um ponto ótimo entre a composição química das cinzas e o desempenho térmico. De acordo com MONTEIRO (1980), altos teores de cinza reduzem a eficiência no alto-forno. A cada 1% a mais na cinza, ocorre uma elevação de 10kg no “*coke rate*” (consumo de coque para a produção de 1 tonelada de gusa).

Matéria Volátil e Carbono Fixo: a matéria volátil é resultante das combinações de carbono, hidrogênio e outros gases. Um dos principais fatores que influenciam na sua determinação é o tamanho da chama e a estabilidade da combustão, isso porque existe um limite ótimo de voláteis na composição que aumenta o poder calorífico, que é em torno de 20% a depender da composição do carvão. Acima deste valor alguns voláteis formados por compostos incombustíveis influenciam no processo fazendo que haja uma redução do poder calorífico. Ao final do processo de coqueificação o material volátil é convertido em outros produtos como: gás de coqueria, alcatrão, amônia e óleos leves.

Para o carbono fixo, a norma NBR 9102 (1985) regulamenta um método para sua determinação que se resume na seguinte equação.

$$\% \text{Carbono Fixo} = 100 - (\% \text{Umidade} + \% \text{Cinzas} + \% \text{Matéria Volátil}) \quad (3.2)$$

3.2.2.2 Análises de enxofre

O enxofre total é constituído de três formas: orgânico, pirítico e sulfático. O enxofre é parcialmente retido no coque, cerca de 60%, o restante é liberado na matéria volátil sob a forma de H₂S outros compostos de enxofre durante a coqueificação (Ulhoa, 2003a; Souza, 1988).

3.2.3 Propriedades petrográficas

A petrografia do carvão consiste na determinação das diferentes estruturas presentes nos carvões denominadas de macerais. Macerais são os constituintes microscópicos elementares do carvão, distintos com base em diferenças de propriedades como refletância, cor, morfologia, tamanho, anisotropia e dureza. São originados de restos de diferentes órgãos e tecidos de plantas e suas propriedades físicas e químicas variam conforme a carbonificação se processa (SILVA et al, 2011).

Existem três grupos principais de macerais: Vitrinita, que é o principal grupo em porcentagem de composição dos carvões, a Exinita e a Inertita. A Tabela 3.2 ilustra de forma clara como cada grupo de maceral influencia dentro do processo.

Tabela 3.2: Grupos de Macerais

VITRINITA	EXINITA	INERTITA
-Fusibilidade	- Rico em Matérias Voláteis	-Pobre em matéria voláteis
-Alto Poder Coqueificante	- Pior moabilidade	-Alto Teor de Carbono
-Mais Abundante	-Menor Densidade	-Baixo Teor de Hidrogênio
		-Não tem poder Coqueificante

Fonte: (SILVA, 2008)

O objetivo deste texto não é aprofundar como cada propriedade influencia dentro do processo de coqueificação.

3.3 Processos de Coqueificação

O processo coqueificação foi descrito por Mello e Lia (1991) , o qual consiste basicamente no aquecimento progressivo, em ausência de ar, até temperaturas da ordem de 1000°C a 1100°C, de uma mistura de carvões britada com propriedades físicas, químicas e coqueificantes pré-determinadas, dando origem a produtos voláteis e a um sólido, poroso e resistente, formado essencialmente de carbono, denominado coque.

Hoje, a maior parte da produção de coque metalúrgico vem de coquerias cujos fornos são verticais do tipo *by – products*. De acordo com a Figura 3.3, observa-se um modelo onde exemplifica as mudanças de características antes e depois do processo de Coqueificação.

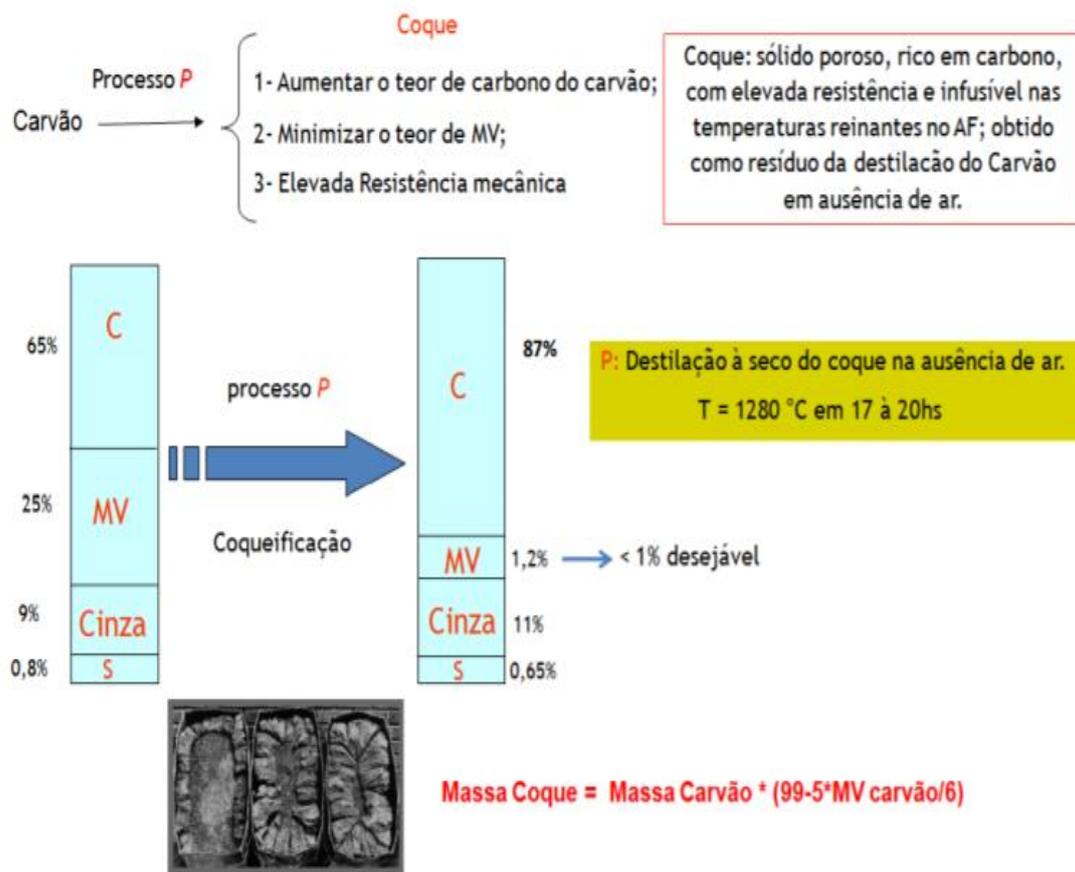


Figura 3.4: Transição das características do carvão (SILVA,2016)

3.4 Parâmetros de Qualidade do Coque

O coque produzido precisa atender alguns níveis de padrões para que seja eficiente para a operação do alto forno, suas propriedades físicas e químicas são essenciais para que se obtenha o ferro gusa com o melhor custo, benefício e sobretudo com qualidade.

As propriedades do coque são medidas em testes laboratoriais e são reguladas por norma para garantir o padrão de qualidade. Dentre as propriedades que se destacam, temos a reatividade do coque (CRI), a resistência em relação a reação ao CO₂ (CSR), e a resistência do coque a frio (DI). A Tabela 3.4, lista as principais propriedades que o coque metalúrgico deve apresentar, e em contrapartida os riscos e efeitos causados quando não se tem a qualidade esperada.

Tabela 3.4: Impacto da qualidade do coque

PROPRIEDADE METALÚRGICA	IMPACTO OPERACIONAL	EFEITO NEGATIVO	RISCO
CRI – Reatividade	Coque com alta reatividade acelera a redução de granulometria em contato com CO ₂ , piorando a permeabilidade da carga na zona granular e cadinho.	+1% CRI + 2 kg/t <i>coking rate</i>	Engaiolamento, arriamentos de carga e retorno de escória nas ventaneiras durante o processo de corte de engaiolamento pela baixa permeabilidade do coque no cadinho.
CSR – Resistência a quente após reação com CO ₂	Coque com baixa resistência a quente acelera a redução de granulometria em contato com CO ₂ , piorando a permeabilidade do cadinho e fragilizando e estrutura de sustentação da carga.	+1% CSR + 3 a 4 kg/t <i>coking rate</i>	Engaiolamento, arriamentos de carga e retorno de escória nas ventaneiras durante o processo de corte de engaiolamento pela baixa permeabilidade do coque no cadinho.
DI Resistência mecânica a frio	Com baixa resistência mecânica a frio reduz a granulometria durante o manuseio e fragilidade para sustentação da coluna de carga no interior do alto-forno.	-1% DI + 5 kg/t <i>coking rate</i>	Engaiolamento, arriamentos de carga.
Cinza	Cinza elevada, menor carbono fixo elevando a necessidade de coque.	+1% + 7 kg/t <i>coking rate</i>	<i>Fuel rate</i> elevado
Enxofre	Enxofre elevado no coque obriga a operação do alto-forno com nível térmico mais alto para dessulfurar.	+0,1% + 2 kg/t <i>coking rate</i>	<i>Fuel rate</i> e silício elevado

Fonte: (SILVA, 2016)

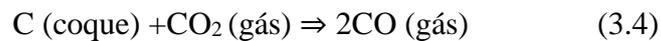
3.4.1 CSR

CSR avalia a resistência do coque após a reação de solution loss, o teste é feito analisando a massa do coque após o teste de reatividade ao CO₂ (CRI). O método atual adotado para obter o valor de CRI e CSR é da *Nippon Steel Corporation* (NSC) e padronizado pela ASTM 5341 (2014).

Coke Strength After Reaction (CSR) é chamado de “ensaio de resistência a quente” tem função de avaliar a resistência do coque após a reação de gaseificação com o CO₂. Em outras palavras, medir a susceptibilidade do coque em se fragmentar em partículas menores no contato com o ambiente contendo CO e CO₂ em regiões de alta-temperatura no alto-forno. O ensaio com esse objetivo que é o mais utilizado pelas empresas é o CSR, que foi desenvolvido

pela Nippon Steel Corporation. Esse ensaio é executado em tambor com a amostra resultante do ensaio anterior, o CRI. O tambor que é utilizado tem 700 mm de altura e 130 mm de diâmetro, onde uma rotação de 20 rpm é aplicada por 30 min. O índice CSR é dado pela porcentagem de coque com granulometria superior a 10 mm (SILVA, 2016). Valores de CSR acima de 65% são típicos de coques utilizados em siderúrgicas. O CSR pode ser calculado a partir da equação

A perda de peso do coque é representada pela reação de *Boudouard*. (Equação 3.4)



A equação para cálculo do CSR é dada pela Equação 3.4.1:

$$\text{CSR} = \frac{\text{Peso fração} > 10 \text{mm pós tamboreamento}}{\text{Peso pós reação}} \quad (3.4.1)$$

3.4.2 CRI

O Coke Reactivity Index (CRI), chamado “ensaio de reatividade” tem o objetivo de avaliar a cinética da reação do coque com o dióxido de carbono (CO₂), em algumas condições específicas. Coques com reatividade elevada são indesejados no alto forno, pois são rapidamente consumidos e degradados, e assim prejudicam o desempenho do processo. Diversos são os parâmetros que influenciam na reatividade, tais como: temperatura, pressão, tamanho, textura, entre outros. O CRI é um ensaio que tem o objetivo de simular o comportamento do coque quanto à perda de carbono por solution loss (perda por solução). Valores de CRI abaixo de 25% é uma meta objetivada em siderúrgicas. Esse ensaio consiste em submeter uma amostra de 200g com uma granulometria (que varia de 19mm a 21mm) a uma atmosfera de 5L/min de dióxido de carbono (CO₂) por 120 min. Ao final do ensaio o índice de CRI é constatado pela Equação (3.4.2), na qual se subtrai o peso inicial do coque no ensaio pelo peso após o ensaio (final), multiplica-se esse valor por cem e por fim, divide tudo pelo peso inicial (SILVA, 2016).

$$\text{CRI} = \left(\frac{\text{Peso}_{\text{inicial}} - \text{Peso}_{\text{pós reação}}}{\text{Peso}_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (3.4.2)}$$

3.4.3 DI – Drum Index

A resistência de coque (DI) é definida como sendo a sua capacidade em resistir à fragmentação por solicitações mecânicas (impacto e/ou abrasão) em um tambor rotativo. Determina-se a extensão de sua redução granulométrica após ser submetido a um número fixo de revoluções em tambor de características padronizadas. Dois tipos de índices podem ser derivados do teste: um em que se considera a quantidade de finos produzidos (passante em uma determinada malha) e/ou outro pela consideração da quantidade de coque graúdo (retido em determinada malha) que permanece presente após o tamboreamento (SILVA, 2011).

Segundo COELHO (2003), a resistência do coque depende sobretudo da refletância média (parâmetro de *rank*) e da fluidez máxima (parâmetro de aglutinação) da mistura de carvões, que apresentam efeitos diretos, principalmente, sobre a textura e estrutura do coque, respectivamente. Diferentes modelos de previsão de índices de resistência do coque foram desenvolvidos em muitos países e que podem ser inseridos (diretamente ou após adaptações às condições particulares do usuário) em modelos de otimização de misturas.

A tabela 3.4.1 mostra as especificidades do teste de tamboreamento de acordo com suas normas.

Tabela 3.4.1: Testes de Tamboreamento de Coque

DRU M	MICUM	IRSID	JIS	ASTM
Norma	M03 – 046	M03 - 046	K2151	D294 - 64
Granulometria (mm)	> 60	> 20	> 25	51 - 76
Peso da amostra (kg)	50	50	10	10
Dimensões do tambor (m)	1.0 X 1.0	1.0 X 1.0	1.5 x 1.5	0.914 x 0.457
Velocidade de rotação (rpm)	25	25	15	24
Total de revoluções	100	500	30 or 150	1400
Peneiras (mm)	60, 40 e 10	40, 20 e 10	50, 26 e 15	26 e 6

Fonte: (SILVA, 2008)

Vale lembrar que cada norma têm o seu roteiro de aplicação, porém todas se mostraram eficazes na comparação de seus resultados.

Testes de queda: são ensaios de resistência mecânica dinâmicos, o qual, neste trabalho foi realizado na planta piloto de coque e sinter, a partir de três quedas consecutivas de uma altura de 1,80m sob uma chapa de aço, da massa integral de coque classificada granulometricamente. Posteriormente, realizou-se novamente a classificação granulométrica, e a redução no tamanho médio do coque (TM) é relacionada com a sua resistência mecânica. Quanto menor este índice, menos o material é suscetível a fragmentação por este tipo de solicitação.

Tamanho Médio: o tamanho médio é relacionado a faixa granulométrica do coque onde em um determinado intervalo é considerado ideal para o tamanho do coque desenvolver sua função, é analisado principalmente a sua resistência mecânica e o tamanho da partícula influencia no carregamento de altos fornos.

3.5 Biomassas

A biomassa tratada neste trabalho, também chamada de biorredutor ou moinha, é o produto da pirólise de resíduos vegetais, mais especificamente eucalipto, provenientes de indústrias siderúrgicas que produzem ferro gusa, localizadas na região de Sete Lagoas – MG. Por ser um produto de origem vegetal, a emissão de CO₂ que é considerada nula, faz com que o processo de obtenção do coque produzido possua uma menor emissão de gases em geral, o que é extremamente benéfico para o processo em relação as estratégias de ESG, quanto no aspecto econômico financeiro, gerando economia para o processo devido ao seu custo em relação aos carvões minerais.

A biomassa é uma fonte de energia renovável já que pode ser plantada cresce e é colhida. Alguns exemplos de combustíveis de biomassa são de madeira, resíduos agrícolas e de algum lixo. (ASSIS, 2014)

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma

das principais alternativas para diversificação energética e a consequente redução da utilização de combustíveis fósseis. Porém tem sido pouca expressiva na matriz energética mundial (EPE, 2009). Os predomínios das fontes fósseis podem ser atribuídos a três razões principais: escassez de recursos energéticos renováveis, altas concentrações de fontes fósseis não renováveis e a fácil extração de petróleo de suas fontes naturais (MELLO, 2001).

Do ponto de vista geográfico, o Brasil é um país privilegiado geograficamente devido a seu grande território e solo cultivável, assim é possível aumentar a demanda de produção de produtos primários, aumentando a demanda de produção de biomassa, consequentemente.

3.6 Piche Sólido

O piche de alcatrão é um produto sólido, de coloração preta ou marrom, que é caracterizado como uma complexa mistura de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e utilizado na indústria como um produto aglutinante e constituído principalmente por carbono e hidrogênio (ZHONG, Qiang et al., 2017). O piche é um subproduto da destilação do alcatrão e possui as seguintes características:

Ponto de Amolecimento – PA (°C): é a temperatura onde ocorre a mudança do estado sólido para o líquido que se correlaciona com a viscosidade, o piche não possui temperatura de fusão, e sim, uma faixa onde há grande redução de viscosidade, o ponto de amolecimento pode ser identificado como temperatura de METTLER devido a marca do equipamento de ensaio. O aumento do PA é acompanhado por aumento do índice de aromaticidade do piche (razão entre C/H), da densidade e do carbono fixo. (TURNER, 1993).

Carbono Fixo (CF): representa a porcentagem de carbono residual de piche retido após o cozimento, ou seja, a quantidade piche que sofre coqueificação. Na coqueificação, grande parte da massa é perdida em forma de voláteis, e o carbono fixo restante é responsável pela formação da ligação entre as partículas (NAIR, 1978).

Outros compostos são encontrados nos piches são: os insolúveis de quinolina, insolúveis de tolueno e a resina beta. Eles são formados durante a coqueificação devido a altas temperaturas e o desprendimento das matérias voláteis dos carvões e influenciam diretamente com a viscosidade do piche.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho tem o objetivo de analisar as propriedades físicas, químicas e metalúrgicas dos coques que foram produzidos, provenientes das misturas de carvões com uma mesma mistura base de carvões e utilizando diferentes porcentagens de piche sólido incorporado a mistura para que se fosse comparado as propriedades utilizadas.

A composição da mistura base são de carvões americanos, australianos e colombianos, outra propriedade é que os carvões possuem baixa, média e alta volatilidade para que atendam as propriedades e padrões de qualidade necessárias, uma vez que o mesmo coque produzido, é o utilizado na Usina da Gerdau – Ouro Branco.

A preparação da mistura foi feita dentro do Laboratório Piloto de Sínter e Coque da Gerdau Ouro Branco. Toda a mistura foi coletada diretamente dos pátios de carvões para o teste. O outro componente da mistura, o piche sólido, foi adquirido sob demanda, fornecido pela empresa Elken. Outro material utilizado dentro da mistura é a moinha de carvão vegetal, chamada também de biorredutor, já que também é utilizada no processo para a obtenção coque metalúrgico no processo de coqueificação da Gerdau.

Cada enforamento foi dimensionado com uma carga de 140kg, e um tempo de coqueificação de 20 horas para a obtenção do coque metalúrgico. Para cada enforamento feito, também foi realizado um outro com a mesma composição de mistura para duplicata e comparar resultados, analisar possíveis discrepâncias e aumentar a confiabilidade dos métodos utilizados.

Os enforamentos foram separados em quatro baterias de testes, onde cada bateria está disposta com uma composição diferente sendo um enforamento teste e uma duplicata para a mesma composição. A seguir temos como foi disposto os enforamentos.

1° Enforamento: foi enforada apenas a mistura base de carvões sem a presença de moinha de carvão vegetal e sem piche sólido.

2° Enforamento: foi enforada a mistura base de carvões com a presença de moinha de carvão vegetal em 2 %.

3° enforamento: foi enforada a mistura base de carvões com a presença de moinha de carvão vegetal em 2 % e 1% de sólido.

4º Enfornamento: foi enforada a mistura base de carvões com a presença de moinha de carvão vegetal em 2 % e 2% de piche sólido.

Tabela 4.1: Resumo dos enfornamentos em escala piloto

1º Enfornamento	Mistura de carvões
2º Enfornamento	Mistura de carvões + biorredutor
3º Enfornamento	Mistura de carvões + biorredutor + 2% de piche
4º Enfornamento	Mistura de carvões + biorredutor + 2% de piche

Antes do enfornamento acontecer foi necessário preparar a mistura, isto é, adequar a granulometria correta, adicionar água (utilizada no processo caso necessário) e homogeneizar a mistura. Estes são procedimentos necessários para que o material enforado comporte como esperado dentro do processo de coqueificação.

Outro fator que é de extrema importância para a confiabilidade dos resultados é fazer as análises das propriedades físicas, químicas e metalúrgicas pelas normas regulamentadoras. A Tabela 4.1, mostra quais foram os testes realizados e quais normas foram adotadas para realização das análises.

Tabela 4.2: Análises e Normas para os Testes

<i>Análises</i>	<i>Conteúdo</i>	<i>Normatização</i>
Análise Imediatas	Cinzas Matéria volátil Enxofre total Umidade	ASTM-D-3174 2012 ASTM-D-3175 2011 ASTM-D-2492 2012 ASTM-D-3173 2013
Composição das Cinzas	Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MnO, CaO, MgO, P ₂ O ₅ , ZnO, Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂	ASTM D-3174 2012
Plastometria	Fluidez	ASTM-2639 2015
CSR – CRI	Reatividade e Resistência após reação ao CO ₂	ASTM-D-5341 2014
DI	Resistência Mecânica a frio Drum Index	JIS 2185 2001
Granulometria	Percentual retido na série de peneiras Tyler	ABNT -NBR 7217-1987

4.1Preparações de Amostras e Enfornamentos

Foi coletado nos pátios, os carvões e levadas para unidade piloto de sínter e coque para sua preparação. A mistura foi composta com a mesma formulação utilizada na planta industrial, com isto foi possível simular a operação utilizada na coquerias e também para comparar os resultados e propriedades do coque piloto com o industrial.

A utilização do piche sólido na mistura foi feita de forma cautelosa. A granulometria do piche foi adequada para mesma faixa granulométrica da mistura de carvões. De modo a obter uma completa homogeneização da mistura.

Foi utilizada a ficha FISPQ do piche, mostrada na Figura 4.1, para conhecer as propriedades deste material, a fim de obter maior confiabilidade nas análises.

Estado Físico	Sólido a temperatura ambiente
Cor	Preta
Odor	Característico de piche
pH	Não aplicável
Ponto de Fusão	75-107°C (Ponto de amolecimento)
Ponto de Ebulição	>170°C
Ponto de Fulgor (vaso aberto/Cleveland)	>220°C a 290°C<
Inflamabilidade	Não inflamável
Limite inferior/superior de Inflamabilidade ou explosividade	Não disponível
Pressão de vapor	Não disponível
Densidade de vapor	Não disponível
Densidade relativa	>1.280 g/cm ³ a 25°C
Solubilidade	Insolúvel em água
Coefficiente de partição – n-octano/água	Não disponível
Temperatura de auto-ignição	Não disponível
Temperatura de decomposição	Não disponível
Viscosidade	>400cP a 140°C

Figura 4.1 - Ficha FISPQ Piche Sólido (Elken, 2022)

O piche sólido é um produto que possui uma cor preto metálico e se encontra em estado sólido a temperatura ambiente, como dito na ficha FISPQ. Outro ponto característico é seu ponto de fusão completo se dá a partir de 107°C, onde que se espera seu amolecimento, devido à sua viscosidade a partir dos 140°C, fazendo que se incorpore com os outros componentes da mistura.

À temperatura ambiente ele possui um tom metálico característico e com uma densidade relativamente baixa comparada aos carvões da mistura base. A Figura 4.2 ilustra o piche sólido coletado, nos pátios de carvões, antes de passar pelo processo de britagem para adequação da granulometria para incorporação na mistura.



Figura 4.2: Piche sólido

Após ter as matérias-primas necessárias para a mistura, foi dosado a carga de material para os enforamentos. Cada enforamento totalizou uma carga de 140kg, e foram adicionados 8% de umidade a carga para cada enforamento.

O forno foi aquecido a uma temperatura de 1100°C e o carregamento do material feito por uma tremonha. A temperatura do processo foi controlada através de termopares individuais para cada resistência localizada na parede do forno, e um termopar localizado no centro da carga. A figura 4.3 ilustra a composição da mistura identificando cada material na pilha. Importante notar que, foi possível distinguir os materiais pela tonalidade apresentada. A moinha de carvão vegetal, também chamada de biorredutor se encontra no topo da pilha, o piche sólido já britado com um aspecto mais brilhante característico de sua aparência, e a mistura base composta por carvões na base da pilha com um tom mais escuro.

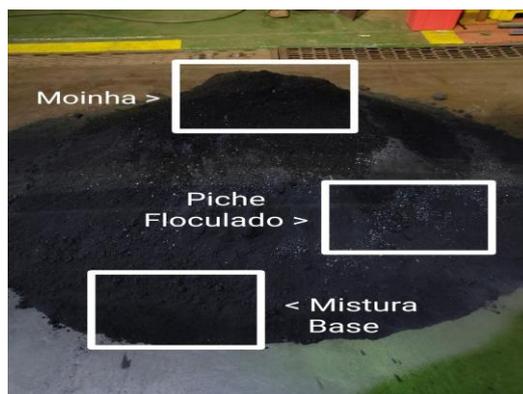


Figura 4.3: Amostra da mistura antes do enformamento

Antes do enformamento foi coletado amostras da mistura, para realização de análises são elas: matéria volátil, fluidez, cinzas e enxofre. Além disso a análise granulométrica do material coletado também é analisada, com o objetivo de verificar a homogeneidade do material na mistura a ser enformada.

Após ter as matérias-primas necessárias para a mistura, foi dosado a carga de material para os enformamentos. Cada enformamento totalizou uma carga de 140kg e foram adicionados 8% de umidade a carga. O forno foi aquecido a uma temperatura de 1100°C e o carregamento do material feito por uma tremonha. A temperatura do processo foi controlada através de termopares individuais para cada resistência localizada na parede do forno, e um termopar localizado no centro da carga. A Figura 4.4 ilustra o forno de coqueificação piloto da Gerdau Ouro Branco.



Figura 4.4 - Forno elétrico utilizado nos enforamentos

Finalizado o período do enforamento, o coque produzido foi retirado. Foram necessários dois operadores para fazer a retirada do coque. Um operador abre a porta do forno, e gira o dispositivo de destravamento, e aciona um dispositivo que funciona como uma prensa para empurrar o coque em um carro de desenforamento, o qual, se localiza na saída do forno. O segundo operador fica do lado do recebimento, certificando que todo o coque caia dentro do carro.

Em seguida, leva-se o carro para debaixo de uma torre de extinção, onde é feito o resfriamento do coque, por meios de jatos de água que tem duração de tempo de 15 segundos. Logo após este procedimento, o coque foi mantido dentro do carro de carregamento até que se esfrie por completo, este processo dura em torno de 24 horas. Foi coletado o material após o seu resfriamento para ser analisado no laboratório de matérias primas.

4.2 Teste Industrial na Coqueria

Visando a implementação do processo que foi testado em planta piloto no processo industrial, foi feito um teste industrial para confirmar os valores obtidos em escala piloto e assim uma nova configuração de teste foi desenvolvida.

Para que a realização do teste fosse viável, foi necessária uma organização maior para a logística das matérias primas. Foi decidido que para a mistura base de carvões seria utilizada a mesma mistura nos fornos de coqueiras do processo que já estava em andamento. Desta forma foi necessário aumentar a demanda de piche para atender todo teste industrial já que, foram programados que ocorresse em média de 200 enforamentos.

O biorredutor (moinha) foi utilizado no teste assim como foi feito nos testes de escala piloto. Para melhor incorporação do piche sólido na mistura, foi feita a blendagem do material com o biorredutor no pátio de carvões, o qual, se encontra estocado todas as matérias primas para mistura de carvões para a produção de coque. A blendagem se deu por meio de uma pá carregadeira onde foi feita uma nova pilha com os dois materiais.

Após a blendagem o material foi enviado para um britador para adequação da sua granulometria e posteriormente armazenado em um silo, no pátio de carvões onde foi transportado junto com os outros materiais, para a dosagem exata da mistura, para o Coal Bunker da Coqueria 2.

Os enforamentos foram feitos na Coqueria 2 na Gerdau, com o período de 24 horas, durante duas semanas, exceto aos finais de semana. Para que não houvesse erro os fornos com a mistura de piche foram definidos com antecedência, assim foi possível coletar amostras para análise do coque, e compara-los com o coque produzido na rotina. A Figura 4.5 representa o fluxograma esquemático do processo do Teste Industrial.

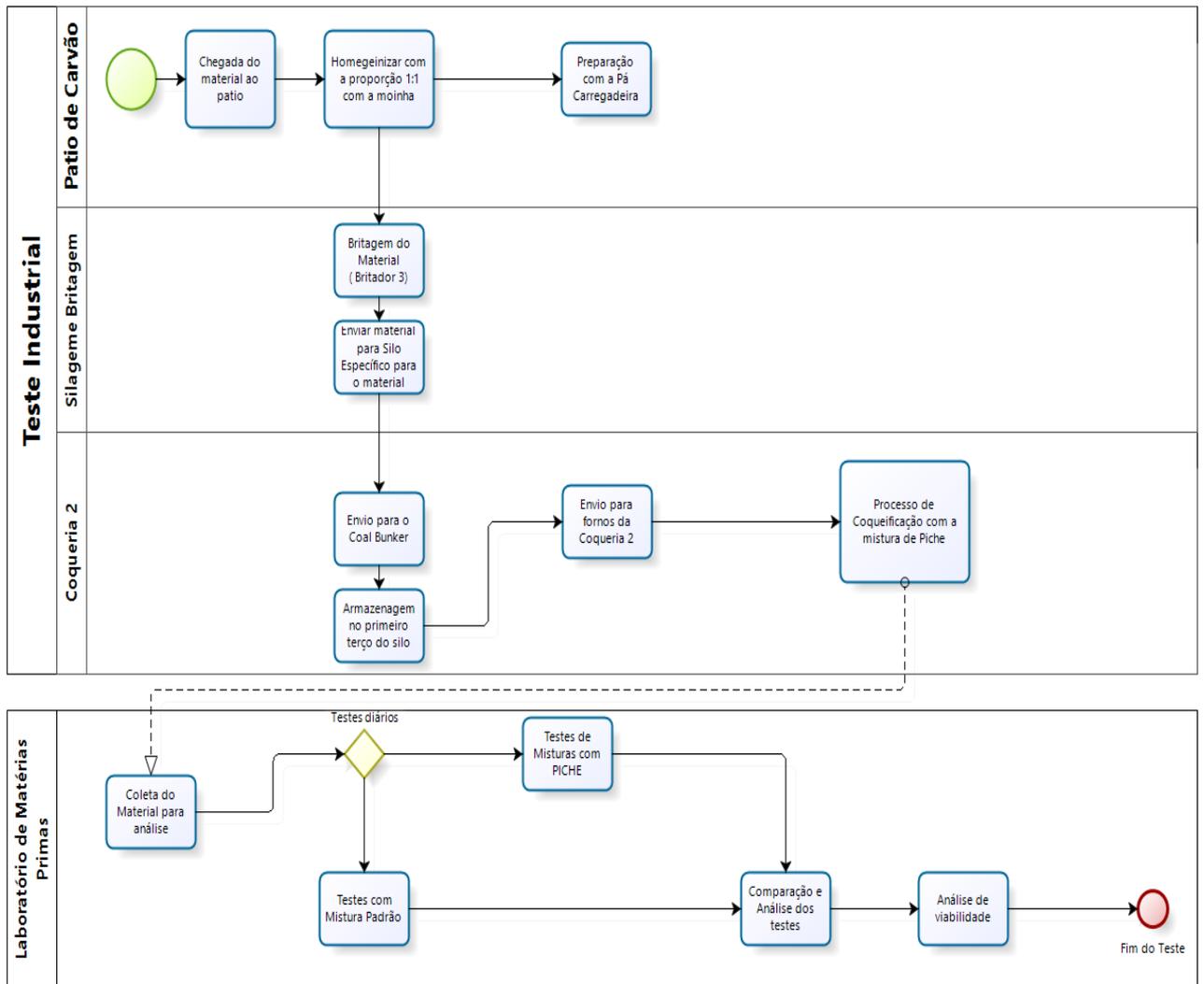


Figura 4.5: Fluxograma esquemático do Teste Industrial

Foram feitas quatro coletas de amostras completas, sendo coletados 12 amostras de fornos diferentes, de modo que haja material suficiente para a execução de todos os testes necessários.

5.RESULTADOS DOS TESTES

Após as análises no Laboratório de Matérias Primas foi possível mensurar os resultados das propriedades do coque e carvão utilizados durante todo o experimento. Uma vez que, as análises são realizadas em duplicatas, os valores apresentados nesta seção representam a média simples dos resultados obtidos de cada bateria.

5.1 Resultados Laboratoriais do Carvão

As análises relacionadas ao carvão incluem as análises imediatas e a análise granulométrica. Primeiramente foram feitas as análises individuais dos componentes da mistura de acordo com as suas análises químicas: matéria volátil (ASTM D3175 -2011), cinzas (ASTM D3174-2012), enxofre (ASTM D2492 – 2012) e fluidez (ASTM 2639 – 2015) , a Tabela 5.1 mostra as matérias primas utilizadas e as análises

Tabela 5.1: Caracterização Química das Matérias Primas da Mistura de Carvão

<i>Matérias Primas</i>	<i>Matéria Volátil (%)</i>	<i>Cinzas (%)</i>	<i>Enxofre (%)</i>	<i>Fluidez (%)</i>	<i>Carbono Fixo (%)</i>
Mistura de Carvões	20,15	6,77	0,897	2,818	-
Biorredutor (Moinha)	20,55	22,26	0,046	-	-
Piche sólido	44,90	0,76	-	-	54,34

A Tabela 5.2 contém os valores acumulados de acordo com a classificação granulométrica, utilizando o percentual retido usando a série Tyler (ABNT -NBR 7217- 1987).

Tabela 5.2: Distribuição Granulométrica das Matérias Primas

<i>Matérias Primas</i>	<i>Acumulado >6,35mm</i>	<i>Acumulado >2,83mm;<6,35mm</i>	<i>Acumulado <2,83mm</i>
Mistura de Carvões	20,15	6,77	0,897
Biorredutor (Moinha)	20,55	22,26	0,046
Piche sólido	44,90	0,76	-

As análises químicas das misturas enforadas também foram analisadas, assim como a sua análise granulométrica. A Tabela 5.3 contém a análise das misturas e a Tabela 5.4 contém a distribuição granulométrica.

Tabela 5.3: Análise Química das Misturas Enforadas

Enforamentos	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	Fluidez (%)
Mistura Base	20,15	6,77	0,897	2,828
Mistura Base + 2% Biorredutor	20,60	6,73	0,865	2,176
Mistura Base + 2% Biorredutor + 1% Piche sólido	19,98	6,47	0,870	2,812
Mistura Base + 2% Biorredutor + 2% Piche sólido	20,06	6,87	0,843	2,808

Tabela 5.4: Distribuição Granulométrica das Misturas Enforadas

Enforamentos	Acumulado >6,35mm	Acumulado >2,83mm;<6,35mm	Acumulado <2,83mm
Mistura Base	1,96	7,65	90,39
Mistura Base + 2% Biorredutor	2,83	8,45	88,72
Mistura Base + 2% Biorredutor + 1% Piche sólido	2,77	8,25	88,98
Mistura Base + 2% Biorredutor + 2% Piche sólido	2,77	8,86	88,37

É possível ver o desenvolvimento da curva das propriedades químicas, à medida que, se altera as composições das misturas enforadas. A figura 5.1 temos os comportamentos das curvas de cada propriedade.

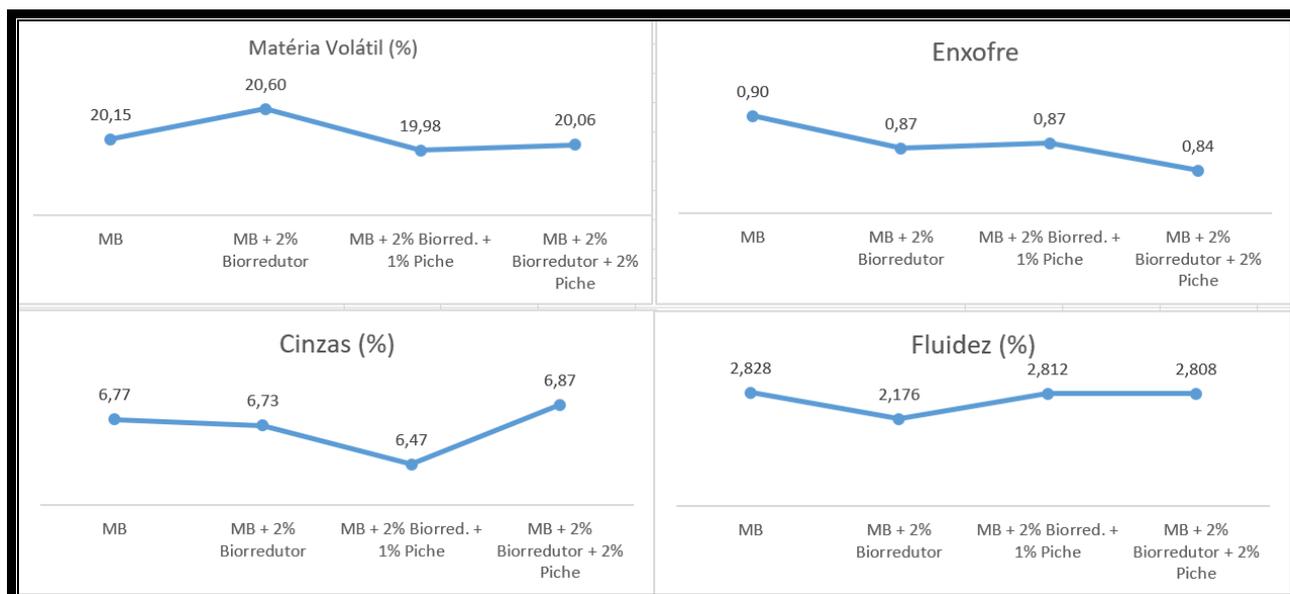


Figura 5.1: Gráficos referente as análises químicas das misturas enforadas

A partir das curvas representadas podemos analisar o comportamento de cada um de acordo com a propriedade das misturas, para isso foi usado as definições das propriedades encontradas na Tabela 3.4.

Analisando a matéria volátil, vemos que, com a mistura base tem menor valor percentual, quando se adiciona o biorredutor por ser um material de origem vegetal, este aumento é esperado. Quando se adiciona o piche sólido acontece a diminuição da matéria volátil novamente e se mantém praticamente constante mesmo com o acréscimo de 1% de piche.

O enxofre houve uma queda de 0,06 desde o enforamento com misura base até o último onde se adiciona 2% de piche, o que significa que um dos parâmetros mais importantes será controlado.

Fazendo um balanço no quesito cinzas, houve um crescimento da curva de 0,10 por cento, comparando o início e fim da curva o que é prejudicial, entretanto a mistura contendo 1% de piche e 2% de biorredutor se mostrou eficaz, diminuindo a porcentagem de cinzas, o que é buscado dentro do processo aumentando o carbono fixo.

A fluidez das misturas mostrou se menor quando a mistura é composta pela mistura base e biorredutor, quando se adiciona o piche na mistura, por ser um produto ligante com poder de

aglomeração a mistura se torna mais fluida novamente se restabelecendo quando há apenas a mistura base de carvões.

5.2 Resultados Laboratoriais do Coque

As análises do coque foram realizadas no laboratório de matérias primas, a partir de amostras enviadas da Planta Piloto de Coque e Sínter. Como foi realizado uma grande quantidade de análises e estas necessariamente precisaram ser feitas em duplicata foi necessário um alto volume de amostras para garantir que todos os testes fossem feitos. A Tabela 5.5 mostra a quantidade de amostra enviada aos laboratórios.

Tabela 5.5: Peso das amostras para caracterização do coque

<i>Enfornamentos</i>	<i>Massa de Coque Real (KG)</i>	<i>Massa de Coque enviada (KG)</i>
Mistura Base	124,86	60,76
Mistura Base + 2% Biorredutor	117,49	56,52
Mistura Base + 2% Biorredutor + 1% Piche sólido	120,46	58,57
Mistura Base + 2% Biorredutor + 2% Piche sólido	112,20	59,09

Os testes realizados para a qualidade do coque foram: CSR, CRI, DI, Enxofre e Cinzas. A Tabela 5.6 mostra os resultados obtidos em cada bateria de enfornamento, de acordo com a composição específica.

Tabela 5.6: Propriedades Coque

<i>Enfornamentos</i>	<i>CSR (%)</i>	<i>CRI (%)</i>	<i>DI (%)</i>	<i>Cinzas (%)</i>	<i>Enxofre (%)</i>
Mistura Base	68,37	20,03	82,98	8,08	0,725
Mistura Base + 2% Biorredutor	65,60	22,16	81,14	8,71	0,761
Mistura Base + 2% Biorredutor + 1% Piche sólido	67,04	21,97	81,63	8,64	0,710
Mistura Base + 2% Biorredutor + 2% Piche sólido	67,56	21,61	80,82	8,65	0,755

Para ilustrar graficamente, a Figura 5.2 nos mostra as curvas de variação da qualidade do coque ao se alterar a composição das misturas.

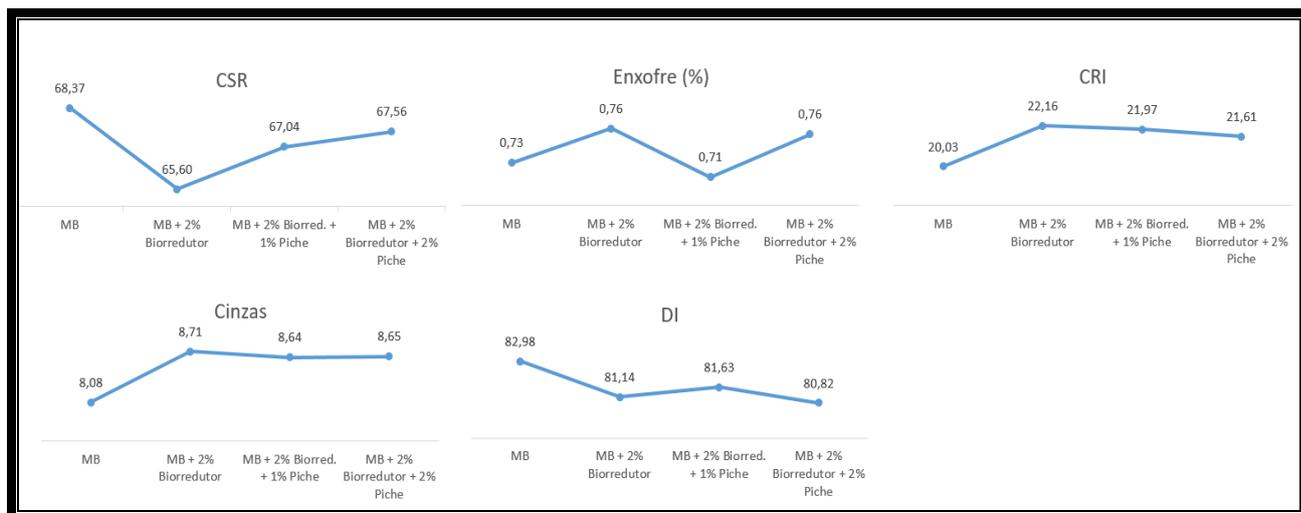


Figura 5.2: Gráficos referente as propriedades do Coque

De acordo com as curvas apresentadas, podemos observar alguns pontos importantes, como:

Após a queda do CSR, após adicionar o biorredutor, o que a já se esperava, pois adicionou um produto de origem vegetal e menor resistência, a adição de piche recupera o valor percentual da resistência do coque pós reação de CO_2 .

O enxofre apresentou oscilações no resultado porém por se tratar de uma oscilação bem pequena, de no máximo 0,05%, houve uma influência mínima do piche no coque produzido.

A variação da reatividade do coque (CRI), aumentou quando se adicionou biorredutor em relação a mistura base, porém, a medida que foi adicionado o piche este valor voltou a diminuir, o que constata um ponto positivo neste caso.

As cinzas do coque aumentaram quando adicionado o biorredutor, em relação ao enforamento com mistura base, e a medida que, se adicionou piche sólido houve a diminuição da mesma novamente

Percebe se que adição de 2% de biorredutor a mistura de carvões tende a reduzir a resistência a frio (D.I) e qualidade metalúrgica do coque.

Observamos que adição de 2% de biorredutor a mistura de carvões tende a reduzir a resistência mecânica e qualidade metalúrgica do coque.

A adição de 1 % de piche floculado a mistura de carvões e biorredutor tende a aumentar parcialmente a resistência mecânica e qualidade metalúrgica do coque

5.2.1 Rendimentos do Coque

Outros dois parâmetros calculados para análise da produção do coque: são os rendimentos coque/carvão e os rendimentos no alto forno.

O rendimento coque/carvão têm o objetivo de estimar se o coque gerado a partir da quantidade de carvão utilizada e está ligada com a matéria volátil. Quanto maior a matéria volátil menor o rendimento coque/carvão.

O rendimento no alto-forno é calculado para analisar a eficiência do uso do coque no alto forno, a partir do peneiramento, se calcula a porcentagem do coque que é consumido no alto-forno, define-se uma faixa granulométrica em mm e o percentual de coque acima dessa faixa é o rendimento no alto-forno é A Tabela 5.7 informa os valores dos rendimentos obtidos por meio das amostras de coque geradas pelo enforamento.

Tabela 5.7: Rendimentos do Coque

<i>Enforamentos</i>	<i>Rendimento C/C (%)</i>	<i>Rendimento A/F (%)</i>
Mistura Base	82,95	92,51
Mistura Base + 2% Biorredutor	77,55	91,28
Mistura Base + 2% Biorredutor + 1% Piche sólido	80,91	91,99
Mistura Base + 2% Biorredutor + 2% Piche sólido	82,71	91,21

A Figura 5.3 mostra a curva de evolução dos rendimentos ao se alterar a composição de mistura.

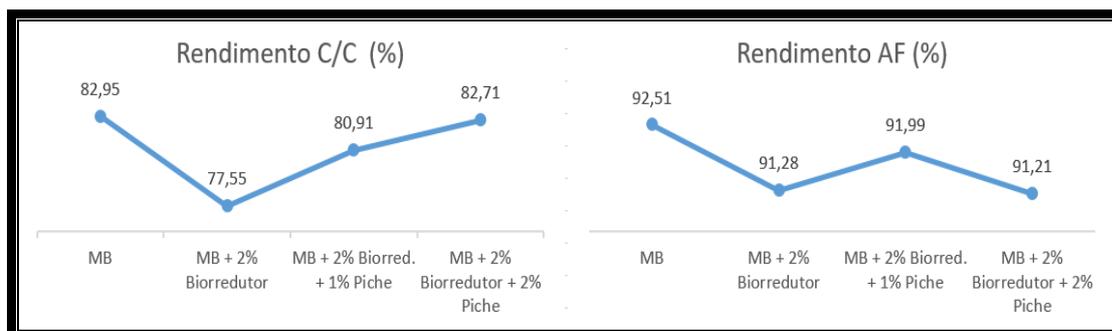


Figura 5.3: Gráficos dos rendimentos do Coque

De acordo com as curvas apresentadas podemos, observar os seguintes fatos:

No rendimento Coque/Carvão vemos que o piche sólido aumenta o rendimento do coque, ao passo que, seja possível comparar com uma mistura base de carvões pura.

O rendimento do coque no alto forno é mais eficiente quando é adicionado 1% de piche na mistura e recupera parcialmente o rendimento comparado ao coque da mistura base, provavelmente devido ao percentual de carbono fixo do piche sólido.

5.2.2 Tamanho Médio

A seguir, a Tabela 5.8 fornece os dados obtidos do tamanho médio para os enforamentos realizados. O cálculo do tamanho médio é a média ponderada do material no peneiramento.

Tabela 5.8: Tamanho Médio dos Coques

Enforamentos	Tamanho Médio (mm)
Mistura Base	46,94
Mistura Base + 2% Biorredutor	46,45
Mistura Base + 2% Biorredutor + 1% Piche sólido	47,85
Mistura Base + 2% Biorredutor + 2% Piche sólido	46,60

A figura 5.4 ilustra graficamente a evolução da curva do tamanho médio de acordo com a variação das composições dos enforamentos.

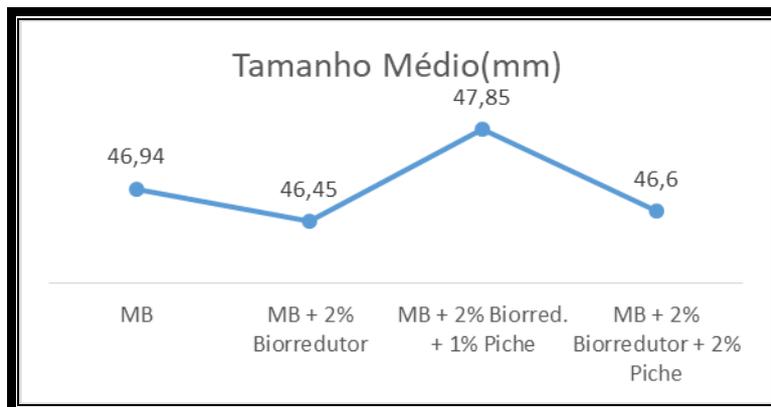


Figura 5.4: Gráfico do Tamanho Médio do Coque

A curva obtida por meio dos enforamentos mostra que há uma pequena variação do tamanho do coque, independente de qual seja a composição da mistura o tamanho médio, o rendimento do coque no alto-forno obtido será próximo ao já praticado na escala industrial.

5.3 Resultados do Teste Industrial

As análises dos Testes Industriais foram feitas nos mesmos moldes dos testes da escala piloto, utilizando o mesmo método, seguindo a norma regulamentadora de cada teste, a qual está listada na Tabela 4.1.

A mistura escolhida para os testes industriais seria: mistura base + 2% do blend de biorredutor + piche sólido. As análises foram feitas dando prioridade as principais qualidades do coque sendo assim foram feitas análises de: CSR, CRI, DI, cinzas, umidade, matéria volátil e enxofre. Os resultados apresentados na Tabela 5.9 são a média dos resultados.

É importante considerar que não houve uma variação significativa dos resultados, permitindo que a média fosse uma resposta segura para apresentar aos resultados.

Tabela 5.9: Propriedades do Coque no Teste Industrial

Propriedades do Coque	Resultado Médio das Propriedades (%)
CSR	69,09
CRI	17,31
DI	82,98
Cinzas	7,90
Umidade	1,61
Matéria Volátil	0,78
Enxofre	0,70

Importante ressaltar que, após os testes industriais concluídos, alguns procedimentos de operação foram levantados como pontos de melhoria para que o processo se desenvolva de forma eficiente evite falhas operacionais.

O ponto principal a ser levantado aqui está no armazenamento do material utilizado, a mistura de piche sólido e biorredutor (moinha de carvão vegetal), foi blendada nos pátios de carvões antes de ser britada. Após passar pela britagem o material foi estocado dentro do silo. A prática operacional aplicada se mostrou ineficaz, pois à medida que os dias se passaram e o material formou grandes blocos de aglomerados, chegando a entupir o silo e prejudicar a saída carga.

Entretanto, de acordo com os resultados apresentados, isso não afetou a qualidade do coque produzido durante o período de testes industriais. Porém quando se analisa um teste industrial, os processos envolvidos devem ser analisados e medidas mitigadoras devem ser desenvolvidas para solucionar qualquer problema que ocorra.

Uma alternativa pensada para futuros testes foi armazenar o piche sólido e o biorredutor em silos diferentes e incorpora-los apenas quando a mistura final seguir o seu curso para os silos do coal bunker da coquerias. Assim a mistura ficaria mais homogênea e o risco de entupir o silo seria minimizado. Como ganho no processo teríamos um aumento no ritmo de produção, a preservação dos equipamentos utilizados e principalmente a segurança dos operadores no process

6. CONCLUSÃO

Após o desenvolvimento do trabalho e a partir dos resultados apresentados, podemos chegar as seguintes conclusões sobre o piche sólido.

6.1 Conclusões dos testes em escala piloto

- De acordo com as análises das misturas, a presença de piche sólido, principalmente a mistura com 1% de piche, constatou melhora da qualidade na matéria volátil, cinzas e enxofre comparado a mistura base, que é formada apenas por carvões minerais e ausência de biorredutor, que provém de origem vegetal.
- Já a mistura com 2% de piche sólido houve uma leve variação de aumento da matéria volátil, e um aumento das cinzas acima da média da mistura referente a apenas mistura base.
- Houve decréscimo ainda maior de enxofre quando foi adicionado 2% de enxofre e diminuição da fluidez em comparação a mistura com 1% de piche sólido.
- Em relação ao CSR, à medida que, se adicionou piche sólido a mistura houve uma recuperação parcial em relação a qualidade da propriedade, constatando uma melhora, depois da queda, de quando foi adicionado biorredutor a mistura base.
- Houve uma oscilação em relação ao enxofre, quando adicionado biorredutor a mistura base, a porcentagem de enxofre subiu, já quando adicionado piche sólido em 1% houve queda e posteriormente após adicionar piche sólido em 2% o enxofre voltou a subir chegando ao mesmo valor de quando se tinha apenas biorredutor e mistura base.
- O piche recuperou parcialmente o CRI, houve uma pequena melhora quando aumentou a proporção de 1% para 2% de piche, porém, não houve grande variação como aconteceu com o CSR.
- Houve uma recuperação parcial em relação a cinzas quando se adicionado piche sólido na mistura junto ao biorredutor e mistura base, entretanto, não houve uma grande melhora.

- Observou uma tendência de queda na resistência do coque (DI), quando se adiciona piche sólido, em relação da mistura base e biorredutor e a mesma mistura com mais 1% de piche há uma pequena melhora na resistência, mas ao aumentar a quantidade de piche, este valor volta a diminuir.
- A adição de piche sólido não influenciou na variação do tamanho médio do coque, durante os enforamentos, o coque variou para um tamanho médio menor que 1mm, o que é um fator importante para o rendimento do coque.
- O rendimento do coque/carvão voltou ao patamar da mistura inicial composta por apenas mistura base, a adição de biorredutor fez o rendimento cair e a adição de piche sólido fez o rendimento aumentar recuperando quase totalmente a mistura.
- Houve uma pequena queda no rendimento do alto forno, a adição de piche sólido não foi capaz de recuperar completamente este rendimento, trabalhando numa margem de 1% abaixo, uma vez que, seja considerado um bom resultado por ser um rendimento alto, ainda ficou abaixo do rendimento da mistura base.

6.2 Conclusões do Teste Industrial

- De acordo com a qualidade do coque obtida nos testes industriais, é seguro dizer que o coque obteve a qualidade necessária para ser empregado em suas funções, de acordo com os parâmetros de qualidade pré estabelecidos e não houve queda de desempenho ou uma grande variação.
- Durante o andamento do teste industrial foi observado que o tempo de residência do piche sólido misturado com a moinha em silo não deve ser longo, é necessário que a mistura seja utilizada de forma constante para que não haja nenhum material aglomerado gerando entupimento do silo.
- É sugerido que, trabalhe com o armazenamento do piche sólido e biorredutor de forma separada e não mesclada como foi feito no teste industrial, uma vez que a dosagem da

mistura for feita apenas uma vez a homogeneização ficaria mais uniforme e os resultados poderão ser melhores.

- Outro ponto de se trabalhar com o biorredutor e o piche de forma separada é a segurança do processo, minimizando riscos operacionais, aumentando a produção em escala industrial e oferecendo maior segurança no processo para os operadores.

O piche pode ser utilizado na mistura de forma eficiente na mistura para obtenção de um coque de qualidade, trabalhando com uma estratégia de operação correta e sem expor aos riscos do processo, entretanto é necessário dosar de forma inteligente para obter um coque com um custo competitivo, por questão de segurança e de acordo com as análises feitas neste experimento é recomendado que se use 1% de piche na mistura. Assim se maximiza a possibilidade de obter todas as vantagens dentro do processo obtendo um processo reaproveitando os subprodutos gerados e deixando de descartar resíduos em pontos que seriam prejudiciais ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABM. www.abmbrasil.com.br, 2022. Produção de aço mundial cresce 3,6% em 2021. Disponível em <https://www.abmbrasil.com.br/eng/noticia/producao-mundial-de-aco-cresce-3-6-em-2021>. Acesso em 15/10/2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3174 – 12: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, West Conshohocken, USA, 2012

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3175 – 11: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, West Conshohocken, USA, 2011

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2492 – 12: Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal, West Conshohocken, USA, 2012

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3173 – 03: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal, West Conshohocken, USA, 2003

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM D2639 – 21: Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant Torque Gieseler Plastometer, West Conshohocken, USA, 2021

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM D5341 – 14: Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR), West Conshohocken, USA, 2014

ASSIS, Carlos Frederico Campos de,. Caracterização de biomassas para a sua injeção em altos fornos. 132f. Dissertação de (Doutorado submetida ao Curso de Pós-Graduação da Rede Temática em Engenharia e Materiais) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT – NBR 7217 - 87: Agregados Determinação Granulométrica, Rio de Janeiro, BRA, 1987

COSMO, BMN., GALERIANI TM., NOVAKOSKI, FP., RICINI, BM. Carvão mineral. Revista Agronomia Brasileira, v.4, p.1-10,2020

CHAVES, A. P. Britagem e Moagem de carvão. **Curso da ABM**, São Paulo: ABM, 2002.

COSTA, L.C. Parâmetros de controle do processo de coqueificação das baterias de fornos de coque da Cosipa. 2008. 89 folhas. Dissertação (Mestrado em engenharia elétrica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. 2008.

EPE- Empresa de Pesquisa e Energétic. Caracterização do uso da Energia no Setor Siderúrgico Brasileiro. Nota técnica 02/09. Rio de Janeiro: EPE, abr. 2009.

IRENA. Reaching zero with renewables: Eliminating CO₂ emissions from industry and transport in line with the 1.5°C climate goal. 2020 International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020. Disponível em: https://www.irena.org//media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Sep/IRENA_Reaching_zero_2020.pdf; Acessado em: 13/10/2022.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário Estatístico 2022. Disponível em <https://acobrasil.org.br/site/>. Acessado em 14/03/2023

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD JIS 2185– 2001: Resistência Mecânica a Frio (DI), Tokyo JAP, 2001.

MELLO, M.G. (Org.). Biomassa: Energia dos trópicos em Minas Gerais. Belo Horizonte, Mg. UFMG, 2001.

MELLO, L.A.S; LIA, L.R.B. Curso de carvão e coque aplicado à siderurgia - baterias de fornos de coque. **ABM**. 1991. v.2, p. 501-570.

MONTEIRO, M. R. **Fabricação do coque metalúrgico**. Programa de educação continuada. São Paulo: **ABM**, p. 147-207, 1980.

MOURÃO, M.B., YOKOJI, A., MALYNOWSKYJ, A., LEANDRO, C.A.S., TAKANO, c., QUITES, E.E.C., GENTILE, R.F., SILVA, G.F.B.L., BOLOTA, J.R., GONÇALVES, M., FACO, J.R., **Introdução a siderurgia**. 2.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia Materiais e Mineração, 2011. 428p

NAIR, C. S. B. Analysis of Coal Tar Pitches. In: **Analytical Methods for Coal and Coal Products**. Vol II, Academic Press, 1978. p. 495-533.

OSBORNE, D. **The coal handbook - Towards cleaner production**: Volume 2: Coal utilization. Elsevier, 2013.

RIZZO, E.M.S. Processo de Fabricação de Ferro-Gusa em Alto-Forno. São Paulo: **Associação Brasileira de Metalurgia Materiais e Mineração**, 2009. 278p

SILVA, Guilherme Liziero R. et al. Problema da otimização de mistura de carvão na produção de coque metalúrgico. **XLI Seminário de redução de minério de ferro e matérias-primas, IX Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Vila Velha. ABM**, v. 1, p. 1-12, 2011.

SILVA, O.J. Caracterização Tecnológica de Carvões para Coqueria. 2008.78folhas Dissertação de (Mestrado submetida ao Curso de Pós-Graduação da Rede Temática em Engenharia e Materiais) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

SILVA, Guilherme Liziero R. et al. Problema da otimização de mistura de carvão na produção de coque metalúrgico. **XLI Seminário de redução de minério de ferro e matérias-primas, IX Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Vila Velha. ABM**, v. 1, p. 1-12, 2011.

SILVA, G.L.R. Utilização de Moinha de Bioredutor e Pneu Inservível na Produção de Coque Metalúrgico. 2016. 188 folhas. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em engenharia de materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2016.

SOUZA, L.O.B. Características de Coques Oriundos de diferentes Condições de

Coqueificação e suas Influências sobre a reação de C-CO₂.1988. 172 folhas. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 1988.

TURNER, N.R. Recent trends in binder pitches for reduction anodes. **JOM**, v. 45, n. 11, p. 39-42, 1993.

ULHÔA, M.B. Origem e Formação do Carvão. **Programa de educação continuada. São Paulo: ABM**, junho. p10-15, 2003.

ULHÔA, M.B. Origem e Formação do Carvão. In: **Programa de educação continuada. São Paulo: ABM**, junho, p.132, 2003b.

ZHONG, Q., YANG, Y., LI Q., XU, B., JIANG, T. Coal tar pitch and molasses blended binder for production of formed coal briquettes from high volatile coal. **Fuel Processing Technology**, v. 157, p. 12-19, 2017.