AGENOR MEDRADO DA SILVA

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA EM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL AO CARVÃO MINERAL NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO FERRO-GUSA EM ALTO-FORNO.

Tese apresentada à faculdade de engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Conversão de Energia

Orientador: Prof. João Andrade de Carvalho Junior
Co-orientador: Prof. Pedro Magalhães Sobrinho

Guaratinguetá
2008

Silva, Agenor Medrado

Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral utilizado no processo de fabricação do ferro gusa em alto forno / Agenor Medrado da Silva. Guaratinguetá: [s.n], 2008.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, 2008.
Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior
1. Biomassa, carvão mineral. I. Título

DADOS CURRICULARES

AGENOR MEDRADO DA SILVA

NASCIMENTO	23.06.1956 – CEDRO / CE
FILIAÇÃO	Valter Medrado da Silva Antonia Dutra de Lima
1979 / 1984	Curso de Graduação Faculdade de Engenharia Industrial (FEI) – Engenharia Metalúrgica.
1984 / 1987	Curso de mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE
2004 / 2006	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2006 / 2008	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

de modo especial, à minha esposa Swami e a minha filha
Melina que foram as minhas incentivadoras para a
continuidade do curso

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família, meus amigos, ao orientador Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior e co orientador Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho que me ajudaram com as orientações, aos meus pais Valter e Antonia que apesar das dificuldades sempre incentivaram meus estudos, à CSN em particular na pessoa do engenheiro Miguel Angelo Bentes, pelo apoio dado no decorrer do desenvolvimento do trabalho, aos analistas do laboratório central da metalurgia da redução, à gerência Geral de Redutores (GGRE) pelo apoio e à coordenadora dos laboratórios da Gerência Geral de Processos Siderúrgicos (GGPS).

SILVA, A. M. Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral utilizado no processo de fabricação do ferro gusa em alto-forno. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo estudar a utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral utilizado no processo de fabricação do ferro gusa em alto-forno, assim como, a sua influência na qualidade do coque. Este estudo foi desenvolvido em quatro fases, sendo elas:

1ª FASE: Foram utilizados nas misturas de carvão a sacarose, o melaço e o carvão da casca de coco em percentuais de 5% a 75%. Os resultados de qualidade das misturas e dos coques produzidos mostram uma forte influência da biomassa na qualidade para os níveis de participação acima de 5,0%, inviabilizando a mistura desses materiais no carvão.

2ª FASE: Foram utilizados nas misturas de carvão um segundo grupo de biomassas cujo percentual variou de 2% a 6%. Os resultados de qualidade tanto das misturas quanto dos coques produzidos em escala piloto foram aceitáveis para as misturas com 2,0% de participação das biomassas.

3ª FASE: Nessa fase foi feita a avaliação do efeito da biomassa na eficiência de queima das misturas de carvão injetadas em altos fornos. Os resultados indicaram um aumento da eficiência de queima para as misturas com maior teor de matéria volátil.

4ª FASE: Foi realizada a avaliação da qualidade do coque produzido em escala industrial utilizando as misturas dos carvões minerais com as biomassas com participação de 3%, 4% e 6%. Os resultados da qualidade dos coques obtidos em escala industrial ficaram compatíveis com os resultados obtidos em escala piloto. A substituição em até 2,0% do carvão mineral por carvão de biomassa não afetou a qualidade do coque produzido nas baterias, onde em uma empresa siderúrgica do porte da CSN é possível obter uma redução de consumo de carvão mineral em torno de 50 mil toneladas por ano e conseqüentemente uma redução no custo de fabricação do ferro-gusa no alto-forno.

PALAVRAS-CHAVE: carvão**,** biomassa, coque, qualidade, coqueria, alto forno.

SILVA, A M. Study of the biomass utilization in partial substitution to the mineral coal in blast furnace iron making process. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

ABSTRACT

This work has as purpose to study the use of biomass as partial replacement to the coal used during the process of pig iron manufactured in blast furnace. This study was developed in four phases, namely:

1st PHASE: The coal blend with sucrose, molasses, and the charcoal from coconut peel were elaborated and testes in percents from 5 to 75%. The results of quality from mixes and the coke produced show a strong influence of the biomass on the quality for the participation level higher than 5.0%, making infeasible the mix of these materials into the coal in elevate percents.

2nd PHASE: In the coal blend, a second group of biomasses was used, which percent varied from 2% to 6%; The quality results both of mixes and coke produced in pilot scale were acceptable for the addition level of 2,0%.

3rd PHASE: It was elaborated the evaluation of the biomass effect in the burn efficiency for the coal mixes injected in blast furnaces. The results indicated an efficiency increase of burn for the mixes with high content of volatile matter.

4th PHASE: The coke production was performed in industrial scale using coal blends with the biomasses with participation in up to 6.0%. The quality results of coke obtained in industrial scale were compatible with the results obtained in pilot scale. The replacement in up to 2.0% of the coal by biomass charcoal did not affect the coke quality produced on the batteries, where, in steel industry company with CSN's size, it is possible to obtain by means of coal replacement by biomass charcoal a reduction of 50 thousand tons/year in the consumption of coal and therefore, a reduction on the manufacturing cost of pig iron in the blast furnace.

KEY-WORDS: coal, biomass, coke, quality, coke plant, blast furnace.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Matriz energética brasileira.....24
FIGURA 2 – Modelo de Kosky e Spiro representa as estruturas químicas dos carvões.....27
FIGURA 3 – Perfis dos botões de coque formados de acordo com o valor do FSI (norma ASTM-D720) 30
FIGURA 4 – Parâmetros básicos das propriedades coqueificantes e petrográficas de uma mistura clássica de carvões aplicada na coqueria 32
FIGURA 5 – Janela de Miyazu estabelecida pela Fluidez e Reflectância dos carvões.....33
FIGURA 6 – Processos de coqueificação no forno da coqueria.....35
FIGURA 7 – Fenômeno de desenvolvimento da pressão de coqueificação, antes do encontro das camadas plásticas 37
FIGURA 8 – Estágios do processo de coqueificação 38
FIGURA 9 – Gráfico da correlação entre a Reatividade (CRI) e a Resistência Após a Reação (CSR) 42
FIGURA 10 – Alto-forno separado por regiões 51
FIGURA 11 – Fluxo de gás redutor (CO) gerado no interior do alto-forno 53
FIGURA 12 – Efeitos no alto forno com a utilização de dois tipos de coque 53
FIGURA 13 – Zona de amolecimento e fusão no interior do alto-forno 54
FIGURA 14 – Diagrama isométrico do forno piloto de coqueificação 64
FIGURA 15 – Simulador de queima de carvão e misturas 65
FIGURA 16A – Forno de combustão em montagem 69
FIGURA 16B – Forno de combustão finalizado 69
FIGURA 16C – Forno de combustão em início de operação 69
FIGURA 16D – Forno de combustão em operação (queima da casca do coco) 69
FIGURA 17A – Carvão MV2 com a adição de 50% de sacarose (FSI = 5,0) 71
FIGURA 17B – Carvão MV2 com a adição de 30% de sacarose (FSI = 6,5) 71
FIGURA 17C – Carvão MV2 sem a adição de sacarose (FSI = 9,0) 71
FIGURA 18 – Comparativo do carvão BV sem e com a adição da sacarose 71

FIGURA 19 – Influência da BIOM na fluidez e no FSI das misturas testadas no forno piloto de coqueificação 79
FIGURA 20 – Influenciada BIOS na matéria volátil, no teor de cinzas e teor em carbono fixo das misturas testadas no forno piloto de coqueificação..79
FIGURA 21 – Influência da BIOS no FSI, na Fluidez e no teor de enxofre das misturas testadas no forno piloto de coqueificação 79
FIGURA 22 – Influência da BIOC no FSI e na Fluidez das misturas testadas no forno piloto de coqueificação 80
FIGURA 23 – Influência da BIOC na matéria volátil, no teor de cinzas e no teor em carbono fixo das misturas testadas no forno piloto de coqueificação.....80
FIGURA 24 – Fotomicrografia da BIO1 (casca da soja - 500x no MEV) 83
FIGURA 25 – Fotomicrografia da BIO1(casca da soja – 5000x no MEV) 83
FIGURA 26 – Fotomicrografia da BIO2 (casca do coco – 5000x no MEV) 83
FIGURA 27 – Fotomicrografia da BIO2 (casca do coco - 10000x no M.E.V) 83
FIGURA 28 – Fotomicrografia da BIO3 (casca da macadâmia – 100x no MEV).....84
FIGURA 29 – Fotomicrografia da BIO3 (casca da macadâmia – 5000x no MEV) 84
FIGURA 30 – Fotomicrografia da BIO4 (casca de arroz calcinada – 1000x no MEV.84
FIGURA 31 – Fotomicrografia da BIO4 (casca de arroz calcinada – 2000x no MEV.84
FIGURA32 – Influência da sacarose na qualidade metalúrgica do coque produzido com o carvão MV1 87
FIGURA 33 – Coque no interior do forno piloto produzido com100% do carvão mineral MV1.....88
FIGURA 34 – Coque no interior do forno piloto produzido com 70% do carvão mineral MV1 e 30% de sacarose na mistura 88
FIGURA 35– Coque no interior do forno piloto produzido com 50% do carvão mineral MV1 e 50% de sacarose na mistura 88
FIGURA 36 – Fotografia superficial do coque produzido com 100% do carvão MV1.....88
FIGURA 37– Fotografia superficial do coque produzido com a mistura contendo sacarose.....88

FIGURA 38 – Gráfico comparativo da eficiência de queima entre as misturas com os carvões de origem nacional e carvão vegetal.....94
FIGURA 39 – Gráfico da variação da eficiência de queima entre as misturas de carvão vegetal e carvão mineral importado.....94
FIGURA 40 – *Char* gerado da queima da mistura do carvão baixo-volátil com a biomassa BIO1, ampliado em 500 vezes no M.E.V.....96
FIGURA 41 – *Char* gerado da queima da mistura do carvão médio-volátil com a biomassa BIO1 ampliado em 1000 vezes no M.E.V.....96
FIGURA 42 – *Char* gerado da queima da mistura do carvão alto-volátil com a biomassa BIO1, ampliado em 500 vezes no M.E.V.....96
FIGURA 43 – *Char* gerado após a queima da mistura contendo o carvão baixo volátil e a biomassa BIO2, ampliado em 500 vezes no M.E.V.....96
FIGURA 44 – *Char* gerado após a queima da mistura contendo o carvão médio volátil e a biomassa BIO2, ampliado em 500 vezes no M.E.V.....96
FIGURA 45 – *Char* gerado após a queima da mistura contendo o carvão alto volátil e a biomassa BIO2, ampliado em 500 vezes no M.E.V.....96
FIGURA 46 – Comparativo do *char* gerado após a queima do carvão vegetal e após a queima do carvão mineral 97
FIGURA 47 – Variação da eficiência de queima dos carvões e misturas aplicadas no PCI 97
FIGURA 48 – Coque no interior do forno da bateria n.1e na rampa de coque, a sua retirada por pá mecânica e a granulometria em detalhe 99
FIGURA 49 – Variação do teor em matéria volátil e teor de cinzas das misturas utilizadas no processo de produção do coque no forno piloto de coqueificação 104
FIGURA 50 – Variação do FSI e fluidez das misturas utilizadas no processo de produção do coque no forno piloto de coqueificação 104
FIGURA 51 – Variação da resistência mecânica a frio e do tamanho médio do coque produzido no forno piloto de coqueificação 106
FIGURA 52 – Coque no interior do forno piloto de coqueificação produzido com a mistura contendo 94% de carvão mineral e 6% de carvão vegetal ...107

FIGURA 53 – Coque no interior do forno piloto de coqueificação produzido com a mistura contendo 94% de carvão mineral e 6% de carvão de casca de arroz calcinada 107
FIGURA 54 – Coque no interior do forno piloto de coqueificação produzido com a mistura contendo 94% de carvão mineral e 6% de grão de soja..... 107
FIGURA 55 – Coque no interior do forno piloto de coqueificação produzido com a mistura contendo 94% de carvão mineral e 6% de macadâmia.....107
FIGURA 56 – Variação do teor de cinzas e reatividade dos coque produzido no forno piloto de coqueificação, utilizando as misturas contendo carvão mineral e biomassas 108
FIGURA 57 – Variação do teor de enxofre e carbono fixo do coque produzido no forno piloto de coqueificação, utilizando misturas compostas por carvão mineral e biomassas 109
FIGURA 58 – Resultados comparativos da qualidade entre os coques produzidos com 100% de carvão mineral e o coque produzido com a mistura contendo 6% da biomassa BIO4 111
FIGURA 59 – Comparativo da qualidade entre os coques produzidos na bateria n.1, o coque referência com 100% de carvão mineral e o coque produzido com a mistura contendo 6% da biomassa BIO4 112
FIGURA 60 – Gráfico comparativo da qualidade do coque produzido na bateria de fornos n.5.....113
FIGURA 61 – Gráfico comparativo da pressão de coqueificação 114

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades da matéria vegetal que origina o carvão mineral 26
TABELA 2 – Efeito de cinco tipos de injeção em parâmetros do alto-forno, baseado em modelo matemático.....44
TABELA 3 – Especificação do carvão utilizado pela CSN na planta de injeção de carvão pulverizado.....47
TABELA 4 – Propriedades do coque utilizado em alto-forno 56
TABELA 5 – Qualidade dos carvões misturados com a sacarose 70
TABELA 6 – Caracterização da qualidade da biomassa BIOM (melaço) 72
TABELA 7 – Caracterização da qualidade da biomassa BIOC (casca do coco) 73
TABELA 8 – Caracterização da qualidade da biomassa BIOS (casca da soja) 74
TABELA 9 – Dados obtidos com a adição da BIOM ao carvão mineral 75
TABELA 10 – Qualidade das misturas obtidas com a adição da biomassa BIOC 76
TABELA 11 – Qualidade das misturas com a adição da biomassa BIOS.....77
TABELA 12 – Qualidade das biomassas 82
TABELA 13 – Qualidade das misturas de coqueria 85
TABELA 14 – Qualidade do coque produzido no forno piloto de coqueificação utilizando as misturas de carvão com sacarose em elevados percentuais 86
TABELA 15 – Qualidade do coque produzido no forno piloto 89
TABELA 16 – Qualidade dos carvões utilizados nas misturas testadas no simulador de queima de carvão de PCI 91
TABELA 17 – Misturas contendo os carvões nacionais, carvão vegetal e a eficiência de queima obtida no simulador 92
TABELA 18 – Resultados da eficiência de queima das misturas 95
TABELA 19 – Condições operacionais dos fornos com a mistura de carvão de Uso na coqueria e biomassa BIO4 98
TABELA 20 – Comparativo da qualidade do coque produzido na bateria n.1.....100
TABELA 21 – Condições operacionais da segunda bateria de testes com a participação da BIO4 e coque verde de petróleo 101

TABELA 22 – Resultados da qualidade do coque produzido na segunda seqüência dos testes realizada nos fornos da bateria n.1 da CSN 101
TABELA 23 – Qualidade do coque obtido com 4% de farelo de soja na mistura de carvão 102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *América Society Testing Material*

FSI – *Free Swelling Index* ou Índice de Expansão Livre

DDPM – Dial do divisor por minuto

D.I. – Índice de Resistência Mecânica a Frio do coque

T.M. – Tamanho médio do coque

C.R.I. – *Coke Reactivity Index* (Índice de Reatividade do Coque)

CSR – *Coke Strenght Reaction* (Resistência Após Reação)

ICP – Injeção de Carvão Pulverizado

PCI – *Pulverized Coal Injection*

TIMP – Taxa de Injeção do Material Pulverizado

CMS – Custo do Material Pulverizado

TS – Taxa de substituição

CMI – Custo do Material Injetado

CCP – Teor de Cinzas no Carvão Pulverizado

CCE – Teor de Cinzas no Coque Enfornado

CSN – Companhia Siderúrgica Nacional

TGA – Analisador Termogravimétrico

TI – Taxa de Injeção simulada

MC – Massa de Carvão utilizada

VR – Volume do reservatório

EQ – Eficiência de Queima do combustível

VA – Volume da Ampola de coleta de gases

TR – Temperatura da Ampola de coleta de gases

BIOM – Biomassa produzida da cana de açúcar

BIOC – Biomassa produzida da casca de coco

BIOS – Biomassa produzida da casca da soja

PCS – Poder Calorífico Superior

BV – Carvão Baixo Teor em Matéria Volátil

MV – Carvão Médio Teor em Matéria Volátil

AV – Carvão Alto Teor em Matéria Volátil

Cz – Teor de cinzas

CF – Teor de Carbono Fixo

ST – Teor de enxofre Total

BU – Base Úmida

BS – Base seca

CN – Carvão Nacional

CV – Carvão Vegetal

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

COKE RATE – consumo de coque no alto forno por tonelada de ferro gusa produzido

ALKALIS – Teor de Sódio e Potássio existente no carvão

RE – Reflectância do carvão

RR – Taxa de substituição do carvão para o coque

daf – *Dry ash free*

JIS – Japanese International Standard

Rank – Grau de enriquecimento em carbono no carvão ocorrido no processo de formação

LISTA DE SÍMBOLOS

EO_2	Enriquecimento do ar em oxigênio	*%*
P	Produção de ferro gusa	*t*
m	Massa	*g*
σ	Taxa de substituição	*%*
Pini	Pressão inicial	*atm*
Pfin	Pressão final	*atm*
Pe	Peso especifico	g/cm^3
Ta	Temperatura de início de amolecimento	^oC
Tmf	Temperatura de máxima fluidez	^oC
Tr	Temperatura de resssolidificação	^oC
SE	Poder calorífico	*MJ/kg*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....20
2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
3.1 POSICIONAMENTO DO PROBLEMA.....22
3.2 CARVÃO MINERAL 24
3.3 MISTURAS DE CARVÕES 27
3.3.1 Características fundamentais da mistura de carvão para uso na coqueria..31
3.4 COQUERIA 33
3.4.1 Etapas do processo de coqueificação 35
3.4.2 Coque metalúrgico 38
3.4.2.1 Determinação do índice de resistência mecânica a frio do coque – D.I. *(Drum Index)* 39
3.4.2.2 Determinação da reatividade do coque 40
3.5 IINJEÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO EM ALTO-FORNO 42
3.5.1 Vantagens da injeção de carvão pulverizado (ICP).....43
3.5.2 Características do carvão injetado 45
3.6 ALTO-FORNO 49
3.6.1 Regiões internas do alto-forno 50
3.6.2 Influência da qualidade do coque no alto-forno 52
3.7 BIOMASSAS PARA A SIDERURGIA.....56
3.7.1 Misturas de carvão mineral com biomassa 59
3.7.2 Avaliação do carvão nacional e sua aplicação na siderurgia.....60
4 METODOLOGIA APLICADA.....62
4.1 TESTES EM ESCALA PILOTO 63
4.1.1 Forno piloto de coqueificação 63
4.1.2 Simulador de queima de carvões e misturas injetadas em alto-forno 64
5 DESENVOLVIMENTO DOS TESTES 69
5.1 ESCALA PILOTO (1ª FASE) 69
5.1.1Caracterizações das biomassas 69

5.1.2 Caracterizações das misturas de carvões com biomassa para aplicação na produção de coque nas baterias de fornos da Companhia Siderúrgica Nacional.....74
5.2 ESCALA PILOTO (2ª FASE e 3ª FASE) 81
5.2.1 Caracterizações das biomassas 81
5.2.2 Avaliações das biomassas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 82
5.2.3 Caracterizações das misturas de carvão mineral com biomassa para aplicação na produção de coque nas baterias de fornos da CSN 84
5.2.4 Produção de coque no forno piloto de coqueificação 86
5.2.5 Testes no simulador de queima de carvões e misturas injetadas em alto-forno (3ª fase) 90
5.2.6 Analise microscópica dos "chars" gerados após as queimas no simulador .95
5.3 ESCALA INDUSTRIAL (4ª FASE).....98
5.3.1 Testes com as misturas aplicadas na produção de coque na bateria de fornos n.1 da CSN.....98
5.3.2 Testes com as misturas aplicadas na produção de coque na bateria de fornos n.5 da CSN.....102
6 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM ESCALA PILOTO 103
6.1 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS MISTURAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE COQUE NO FORNO PILOTO DE COQUEIFICAÇÃO 103
6.2 AVALIAÇÃO ESTRUTURAL NO MEV DAS MISTURAS INJETADAS EM ALTO-FORNO.....105
6.3 AVALIAÇÃO DOS COQUES PRODUZIDOS NO FORNO PILOTO DE COQUEIFICAÇÃO 105
7 AVALIAÇÃO DO COQUE PRODUZIDO EM ESCALA INDUSTRIAL 110
7.1 QUALIDADE DOS COQUES PRODUZIDOS NA BATERIA DE FORNOS N.1 DA CSN.....110
7.2 QUALIDADE DOS COQUES PRODUZIDOS NA BATERIA DE FORNOS N.5 DA CSN 112
8 CONCLUSÕES 115

REFERÊNCIAS 128
APÊNDICES 136
PLANTA DA COQUERIA 136
PLANTA DO P.C.I. 137
ALTO-FORNO 138
FORNO PILOTO DE COQUEIFICAÇÃO 139
SIMULADOR DE QUEIMA DE CARVÃO.....140
BIOMASSAS 141
CARVÃO MINERAL 147

1 INTRODUÇÃO

O processo metalúrgico de produção de ferro-gusa tem tradição secular, datando de 1150 na Suécia a primeira fábrica na Europa e de 1709 na Inglaterra o primeiro forno que fez uso de coque e deu início à modernização dos processos siderúrgicos. Elemento essencial para a Revolução Industrial inglesa, o aço permitiu a produção de bens de capital de maior produtividade e capacidade, elevando a produtividade da economia como um todo. Data do final do século XIX a consolidação do predomínio da produção de ferro-gusa pelo processo do alto-forno. Dessa forma, e apesar de existirem outros processos metalúrgicos aplicados na produção de aço, consolidou-se o uso do carvão mineral coqueificavel e do minério de ferro em *brickets* como matérias-primas essenciais à siderurgia.

O Brasil é um importador líquido de carvão mineral, apesar de ter um elevado potencial de uso da biomassa para fins siderúrgicos. O reflorestamento sustentável, além de trazer benefícios ao meio ambiente como a contribuição para redução da produção de gases responsáveis pelo efeito estufa, proporciona o aumento da competitividade internacional da indústria nacional, desde que as tecnologias adequadas estejam disponíveis.

O leque de opções de aplicação de biomassa e as possibilidades que se abrem com novas alternativas de produção, deverá viabilizar a utilização dos recursos disponíveis, de acordo com critérios de eficiência e sustentabilidade para cada região do país.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a substituição parcial do carvão mineral importado por biomassa na indústria siderúrgica. A mistura do carvão mineral na siderurgia é utilizada na produção de coque metalúrgico e na injeção de finos de carvões no alto-forno.

A substituição parcial do carvão mineral por biomassa oriunda de sacarose, melaço, casca de soja, casca de coco, casca de grão de arroz, casca de grão de café, carvão vegetal e grão de soja é inédita em termos de siderurgia, visto que, mesmo com a entrada da biomassa na mistura de carvão a qualidade tanto do coque produzido como a qualidade da mistura injetada deverão permanecer dentro das especificações estabelecidas pelos técnicos dos altos fornos e os equipamentos tanto os fornos das baterias como o alto-forno não deverão ter efeitos colaterais negativos no processo operacional.

Os benefícios esperados na indústria siderúrgica com essa substituição serão:

- Redução no custo de produção do coque metalúrgico;
- Redução no custo de produção do ferro gusa;
- Redução na importação de carvão mineral;
- Redução na emissão de CO_2 para a atmosfera;
- Ganho com crédito de carbono.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1POSICIONAMENTO DO PROBLEMA

Em uma usina siderúrgica do porte da Companhia Siderúrgica Nacional, o consumo de carvão mineral gira em torno de três milhões de toneladas por ano, sendo essa, a matéria prima responsável por 40% do custo da produção do ferro gusa no alto forno. Outro fator relevante que ocorre no processo de queima desse carvão mineral é a liberação de CO_2 para a atmosfera, o que contribui para o aumento da poluição ambiental. A substituição parcial dessa matéria prima não renovável por uma fonte renovável não poluidora no ciclo de produção do ferro gusa em uma usina siderúrgica sempre será bem vinda, pois além de reduzir o custo da produção por ser de menor custo e também pelo recebimento de créditos de carbono, ela irá contribuir para a redução do efeito estufa e conseqüentemente a redução do aquecimento global (KORTHAS; PETERS; SCHMOLE, 2005).

A biomassa ainda é um termo pouco conhecido fora dos campos da energia e da ecologia, mas já faz parte do cotidiano brasileiro. Fonte de energia não poluente, a biomassa nada mais é do que a matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia. Para se ter uma idéia da sua participação na matriz energética brasileira, a biomassa responde por um quarto da energia consumida no país.

A renovação na biomassa se dá através do chamado ciclo do carbono. Segundo Almeida, Clua (2006), a decomposição ou a queima da matéria orgânica ou de seus derivados provoca a liberação de CO_2 na atmosfera. As plantas, através da fotossíntese, transformam o CO_2 e água nos hidratos de carbono que compõem sua massa viva, liberando oxigênio. Desta forma a utilização da biomassa, desde que não seja de maneira predatória, não altera a composição média da atmosfera ao longo do tempo.

A biomassa pode ser utilizada em diversas formas e estados para obtenção das

mais variadas formas de energia, sejam por conversão direta ou indireta. Como vantagens da utilização da biomassa em substituição aos combustíveis fósseis pode-se citar a menor poluição atmosférica global e localizada e a estabilidade do ciclo de carbono. Em relação a outros tipos de energias renováveis, a biomassa, sendo energia química, se destaca pela alta densidade energética e pelas facilidades de armazenamento, conversão e transporte (COTTA et al., 2006).

A redução de custos de produção e a utilização de novas matérias primas advindas de fontes renováveis vêm sendo uma busca constante nas indústrias. Esse estudo tem como objetivo a substituição parcial do carvão mineral, que é uma fonte de energia não renovável e poluidora utilizada como combustível no processo de produção de coque e na injeção de misturas de carvões em alto-forno, visando a redução do custo de produção do coque metalúrgico.

A mistura de carvão obtida com base em material orgânico (biomassa) resultará na redução do consumo de carvão mineral e na emissão de CO_2 para a atmosfera. Este resultado, em função do Protocolo de Kyoto, tem como efeito adicional a geração de créditos de carbono.

Outro aspecto positivo e importante segundo Patusco (2006) é a distribuição da matriz energética brasileira, conforme mostrado na Figura 1, observando que o Brasil possui 44,7% das fontes renováveis de energia, enquanto que no mundo existem apenas 13,5%.

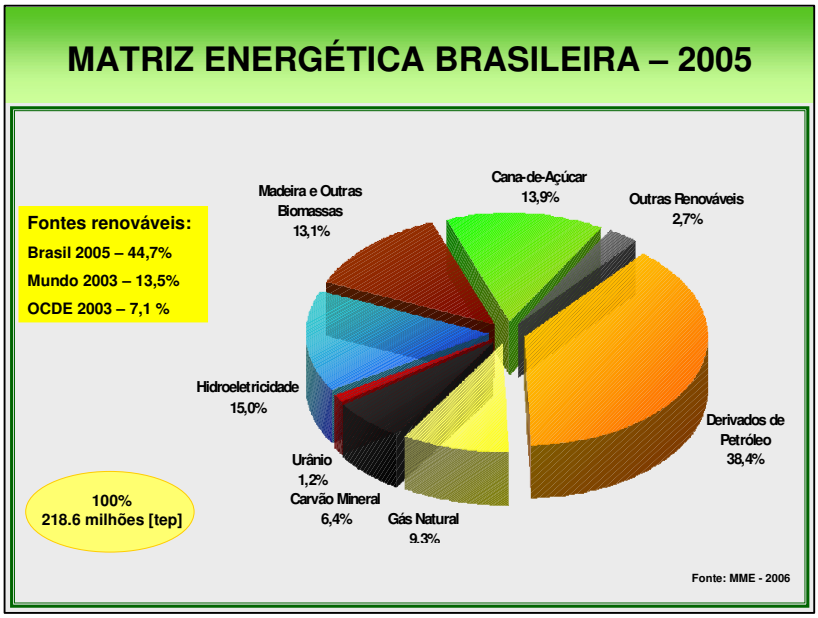


Figura 1 – Matriz energética brasileira (PATUSCO, 2006).

3.2 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é definido como sendo uma rocha sedimentar combustível formada a partir de vegetais que, soterrados na ausência de ar, sofreram transformações geológicas e físico-químicas. Há milhões de anos atrás, os pântanos com a sua vegetação sofreram o processo de soterramento por areias e argilas; com o passar do tempo, o material soterrado foi sofrendo ataques de microorganismos (bactérias e fungos) existentes na terra, resultando na seguinte seqüência de transformação (SILVA, 2006):

Madeira → Turfa → Linhito → Carvão Betuminoso → Antracito

Após o material orgânico envolvido em uma lâmina de água ser soterrado por sedimentos, a flora e a fauna forma-se de novo na superfície terrestre e forma-se uma segunda camada em cima da primeira. O ciclo se repete, resultando em um conjunto alternado de camadas de carvões e rochas. O carvão contém a parte orgânica formada de macro moléculas que possuem C e H, com menores incidências de O, N, S, que

formam as moléculas orgânicas mais complexas de elevados pesos moleculares e de uma parte de silicatos incorporados na fase de deposição do vegetal. A parte orgânica é a parte combustível, enquanto a inorgânica constitui as cinzas (SILVA, 2006).

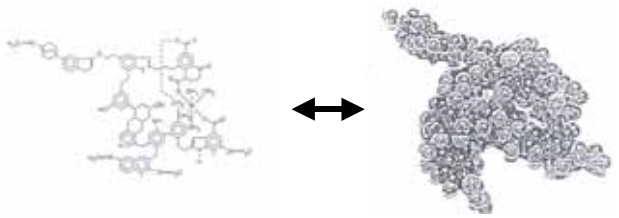
A composição química do carvão é variável de acordo com seu grau de evolução e quanto mais avançado o carvão, maior será o teor de carbono na parte orgânica e menor o teor em oxigênio. Os carvões se decompõem, produzindo gases (matéria volátil) e deixam um resíduo aglomerado ou não. Devido ao maior ou menor tempo a que ficou exposta à decomposição, a matéria vegetal dá origem a carvões com diferentes propriedades, como mostra a Tabela 1.

Os modelos desenvolvidos por Kosky e Spiro (1982) ilustram as propriedades químicas de carvões com diferentes teores de carbono. No estudo eles mostram que os carvões com menor teor de carbono possuem estruturas menos organizadas e mais grupos de hidroxilas, carboxilas e metoxilas, e conseqüentemente maior teor em hidrogênio e pontes de oxigênio do que os carvões de elevado teor de carbono. A Figura 2 ilustra os modelos apresentados por esses pesquisadores.

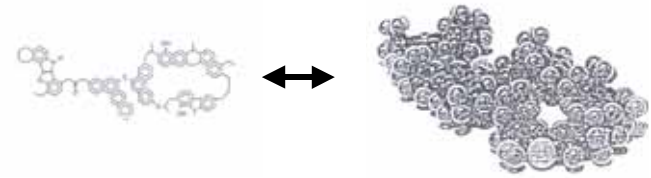
Tabela 1 – Propriedades da matéria vegetal que origina o carvão mineral (ARAUJO, 1997).

Característica	Unidade	Turfa	Linhito	Carvão (*)	Antracito
Densidade	g/cm^3	1	1,0 a 1,3	1,3 a 1,5	1,3 a 1,7
Umidade	%	65 a 90	15 a 45	1 a 3	65
Carbono	%	55	65 a 75	75 a 90	90 a 96
Hidrogênio	%	6	5	4,5 a 5,5	2 a 5
Oxigênio	%	33	25	3 a 11	4 a 11
Matéria Volátil	%	60	40	10 a 45	3 a 10
Carbono Fixo	%	25	35	25 a 80	90
Cinzas	%	10	9	0,5 a 40	3 a 30
Poder Calorífico	kJ/kg MJ/kg	16.700 a 23.860 4.000 a 5.700	até 23.860 até 5.700	23.860 a 40.200 5.700 a 9.600	34.300 a 38.500 8.200 a 9.200
Poder Reflector (vitrinita)	(%)	-	0,5	0,5 a 1,5	2,2

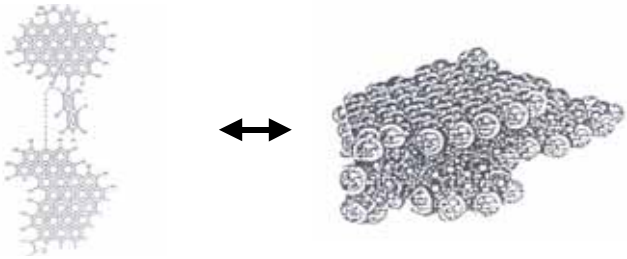
(*) – coqueificáveis e não coqueificáveis



(a) Carvão com 75 % de carbono



(b) Carvão com 82,5 % de carbono



(c) Carvão com 96,0 % de carbono

Figura 2 – Modelo de KOSKY e SPIRO representa as estruturas químicas dos carvões (KOSKY: SPIRO,1982).

A designação de um carvão coqueificável depende de sua ação quando aquecido na ausência de ar. Se o carvão amolece e eventualmente se solidifica ele é classificado como um carvão coqueificável; se ele desagrega com o aquecimento ou forma uma massa fracamente consistente, é classificado como não coqueificável.

3.3 MISTURAS DE CARVÕES

A qualidade dos carvões de certa forma segue uma regra geral com a qual permite a produção do coque metalúrgico de melhor qualidade. De acordo com Jardim (1991), para compor uma mistura de carvões, vários são os parâmetros a serem observados, tais como:

- Disponibilidade dos carvões;

- Condições de coqueificação;
- Dimensões dos fornos;
- Carga por forno;
- Tempo de coqueificação;
- Tratamento granulométrico e outros.

Segundo Araujo (1997), além de observar todos esses parâmetros, a formulação da mistura leva em conta as propriedades individuais de cada carvão, pois não existem carvões iguais, e sim carvões equivalentes. As características do carvão utilizado na produção do coque estão mostradas a seguir:

- Análise Imediata do carvão ou mistura.

Este tipo de análise compreende as seguintes determinações: umidade total, cinza, matéria volátil e carbono fixo. Estes parâmetros fornecem bases para comercializar, avaliar beneficiamento e indicar rendimentos.

- Análise elementar do carvão ou mistura.

A partir de tal análise resulta nas determinações de: carbono total, hidrogênio e enxofre. Estes elementos podem fornecer condições para avaliar o grau de carbonização, bem como a composição do carvão para suas diversas aplicações.

- Propriedade física do carvão ou mistura.

Moabilidade (dureza) – É a principal característica para a britagem do carvão.
Granulometria – Um dos principais parâmetros físicos dos carvões, pois o mesmo tem que ser britados para atender à determinada especificação.

- Propriedade química do carvão ou mistura.

A cinza do carvão é composta basicamente pelos seguintes componentes:
SiO_2 – Óxido de Silício;
Al_2O_3 – Óxido de Alumínio;
Fe_2O_3 – Óxido de Ferro;

CaO – Óxido de Cálcio;
MgO – Óxido de Magnésio;
Na_2O – Óxido de sódio;
K_2O – Óxido de Potássio;
MnO – Óxido de Manganês;
P_2O_5 – Pentóxido de fósforo;
SO3 – Óxido de enxofre.

- Composição do enxofre do carvão ou mistura.

Formas de enxofre sulfático, pirítico e orgânico, influem no teor de enxofre do coque e influencia nas condições ambientais, contribuindo com a poluição, (SOx).

- Estrutura petrográfica do carvão ou mistura.

Os primeiros estudos feitos por Mary Stopes em 1919 de exame microscópico sob luz refletida permitiram determinar quatro constituintes fundamentais do carvão mineral, sendo eles denominados de "litotipos" e foram designados como:

- VITRÊNIO: compacto, sem estratificação visível, brilhante;
- CLARÊNIO: compacto, pouco brilho, vagamente estratificado;
- DURÊNIO: compacto e fosco;
- FUSÊNIO: de estrutura fibrosa e de aspecto semelhante ao carvão de madeira.

Mais tarde, em 1930, o *U.S. Bureau of Mine* realizou outra classificação, também conforme a origem dos componentes. Segundo Price, John, Ken (1999), com o desenvolvimento de técnicas microscópicas foi possível conhecer vários constituintes fundamentais para o estudo da carbonização e os mesmos foram agrupados em três famílias, as quais estão descritas abaixo:

- VITRINITA: resulta da transformação em carvão de tecidos vegetais não desintegrados, como raízes, troncos, galhos e gravetos.
- EXINITA: provém da decomposição do tecido vegetal, como folhas, resinas, esporos. Apresenta-se em bandas estreitas, brilhantes, com superfície lisa na seção fraturada.

- INERTINITA: material poroso, friável semelhante ao carvão de madeira, representa a decomposição avançada de fibras vegetais.

Os carvões para uso na produção de coque são ricos em vitrinita (65 a 85%) e pobres em inertinita (5 A 20%), com teores de exinita variando entre 5 a 20%.

- FSI (*Free Swelling Index* ou Índice de Expansão Livre) do carvão ou mistura (PRICE, 1999; ZIMMERMAN, 1990).

É um ensaio importante para determinar se o carvão ou mistura irá formar ou não coque. O teste consiste na preparação de uma amostra de um grama de carvão ou mistura de carvões na granulometria de 250 microns. A amostra é colocada em um cadinho com tampa e aquecida em um pequeno forno elétrico ate à temperatura de 800 a 820 ^{o}C, por um tempo de dois minutos e meio. Após esse tempo, retira-se o cadinho do forno e retira-se o botão de coque formado no interior do cadinho. O botão de coque formado é comparado com os tamanhos de botões contidos na tabela da ASTM D-720 (1972), conforme mostrado na Figura 3, na qual apresentam vários tamanhos de botões de coque. Quanto maior for o seu tamanho maior será o poder coqueificante do carvão ou da mistura de carvões. Os carvões não coqueificavéis não formam botões de coque porque não têm a propriedade de aglomeração.

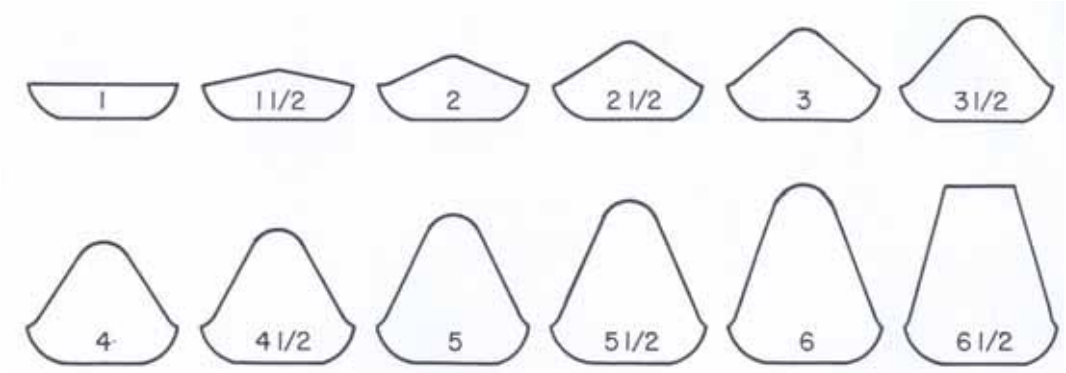


Figura 3– Perfis dos botões de coque formados de acordo com o valor do FSI (norma ASTM D-720) (ZIMMERMAN, 1990).

- Fluidez do carvão ou mistura.

Em uma mistura, é fundamental a presença de carvões que tenham a amplitude entre as temperaturas do amolecimento e de solidificação superior aos demais carvões, para que não haja descontinuidade entre ressolidificação e amolecimento. De acordo com Gransden et al. (1991), a presença do carvão alto volátil na mistura é fundamental devido ao intervalo de temperatura de início de amolecimento e de ressolidificação abranger a faixa dos demais tipos de carvões (350 a 600 ^{o}C), impedindo com isso a descontinuidade e conferindo uma boa aglomeração no processo de coqueificação, o que resultará na produção de um coque com boa resistência mecânica a frio .

Os constituintes petrográficos influem diretamente sobre a fluidez da mistura. Os macerais do grupo da vitrinita tornam-se plásticos e atuam como material ligante que envolve os constituintes inertes durante a carbonização. Os constituintes do grupo da exinita tornam-se muito fluidos e se volatilizam mais que os constituintes dos demais grupos e finalmente os constituintes do grupo da inertinita permanecem inalterados durante a coqueificação exercendo um efeito redutivo sobre a fluidez.

3.3.1 Características fundamentais da mistura de carvão para coqueria

Mello e Lia (1991) mostraram que as propriedades fundamentais na determinação das misturas ótimas para a produção de coque metalúrgico conduzem ao estabelecimento de um tipo de mistura clássica. Essa mistura clássica se baseia em dois aspectos importantes, como mostrados na Figura 4.

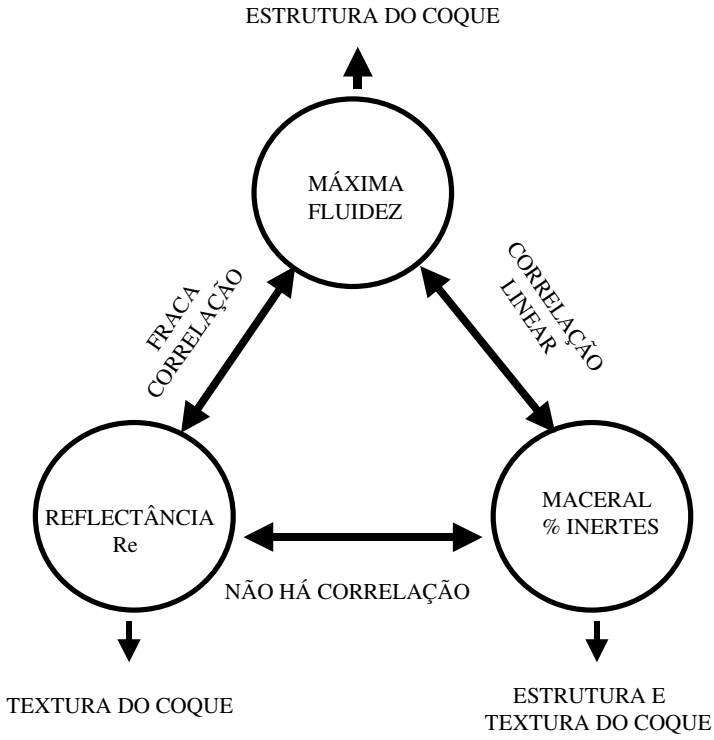


Figura 4– Parâmetros básicos das propriedades coqueificantes e petrográficas de uma mistura clássica de carvões aplicada na coqueria (MELLO: LIA, 1991).

O modelo clássico de previsão da qualidade do coque em função das propriedades da mistura de carvão foi desenvolvido por Miyazu et al. (1978), mais conhecido como diagrama “MOF” ou “janela de Miyazu”. No diagrama da figura 5 observa-se uma região retangular com os valores de máximos e mínimos de fluidez e reflectância que a mistura de carvões deve ter. Essa é a região onde os carvões coqueificáveis se encontram posicionados. Para que o coque tenha boas propriedades físicas e metalúrgicas é necessário que os parâmetros de fluidez e reflectância da mistura de carvões estejam dentro dessa janela.

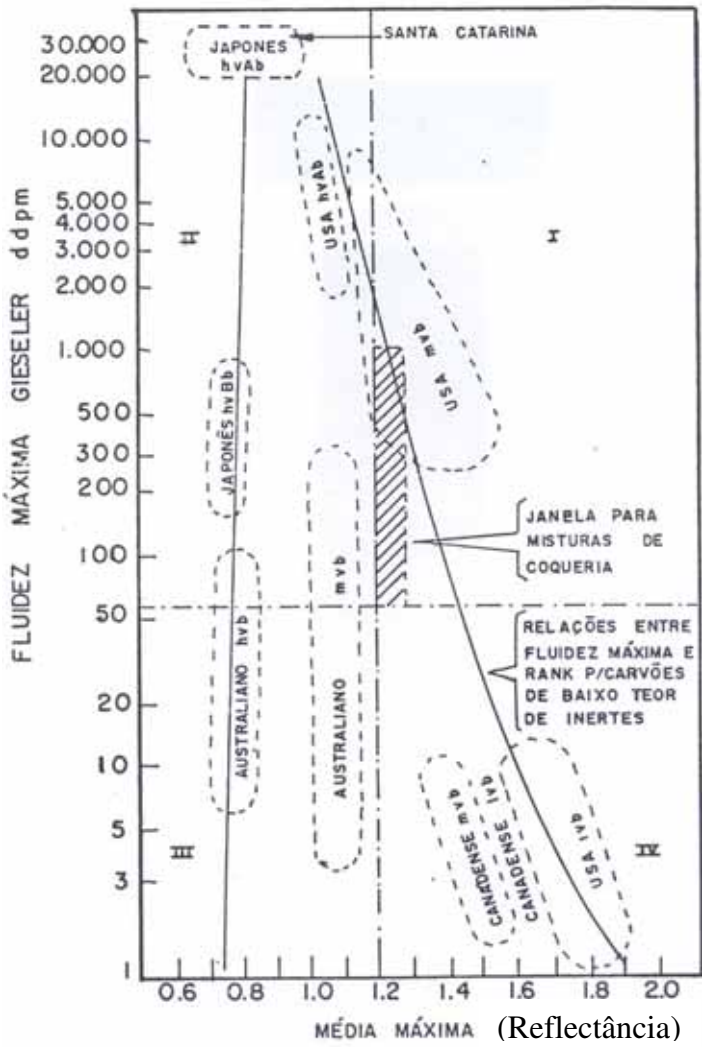


Figura 5 – Janela de Miyazu estabelecida pela fluidez e reflectância dos carvões. (MIYAZU et al., 1978).

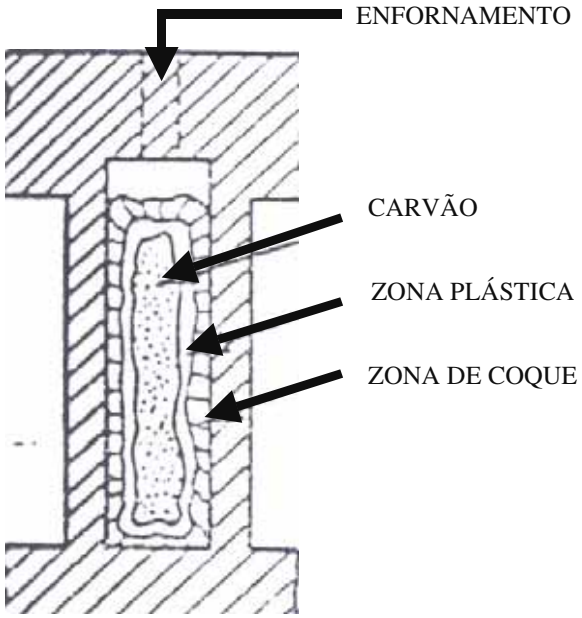
3.4 COQUERIA

A teoria do processo clássico de coqueificação foi descrito por Mello e Lia (1991) e por Valia (1999), a qual consiste basicamente no aquecimento progressivo em ausência de ar, até temperaturas da ordem de 1000 a 1100 ^{o}C, de uma mistura de carvões britada a 80% menor que 3,2 mm, com propriedades físicas, químicas e coqueificantes pré-determinadas, dando origem a produtos voláteis e a um resíduo sólido, poroso e resistente, formado essencialmente de carbono, denominado coque.

A mistura de carvões é carregada pelo topo em fornos verticais que são aquecidos indiretamente através das paredes laterais, feitos usualmente de tijolos refratários de sílica. Entre as paredes de fornos adjacentes se localizam as câmaras de combustão, através das quais passam os produtos de combustão de um gás, o que mantém as paredes dos fornos a uma temperatura da ordem de 1100-1300 ^{o}C.

Na primeira etapa do processo, o fluxo de calor se propaga na direção da massa de carvão, o que resulta na desorção de gases, evaporação da umidade que ocorre entre 100 e 150 ^{o}C, e início da decomposição a uma temperatura em torno de 350 ^{o}C. O carvão (coqueificável) passa por um estado plástico transiente, permanecendo assim até a temperatura de ressolidificação em torno de 500 ^{o}C.

A direção do fluxo de calor é perpendicular às paredes de aquecimento e, sendo assim, duas zonas plásticas são formadas, as quais se movem em direção ao centro do forno, conforme mostra a Figura 6. Passando pelo ponto de ressolidificação, o semicoque é formado já em estado sólido e a estrutura final nesse ponto já está praticamente definida, não ocorrendo mais alterações e finalizando com as reações de pirólise até a formação do coque.



FORNO DE COQUERIA

Figura 6 – Processo de coqueificação no forno da coqueria (JARDIM, 1991).

3.4.1 Etapas do processo de coqueificação

Segundo Grandem et al., (1991), Mello, Lia, (1991), Valia, (1999), Rohde, (1999), Jardim (1991), o processo industrial de coqueificação pode ser dividido em seis etapas distintas, as quais estão descritas abaixo:

- DESGASEIFICAÇÃO: A decomposição se dá inicialmente com a formação de gases de baixo peso molecular, principalmente CH_4 e H_2O. Com o aumento da temperatura as reações de craqueamento com uma alta taxa começam a produzir as substâncias de peso molecular variado (alcatrão). Essa etapa é considerada como aquela que se processa até 500 ^oC, na qual o alcatrão é o principal produto volátil produzido.

- AMOLECIMENTO: O início do amolecimento é um processo puramente físico, correspondendo à fusão de um material termoplástico e, portanto independente da pirólise. O ponto de amolecimento depende quase inteiramente da composição petrográfica, sendo tanto menor quanto maior a porcentagem de vitrinita no carvão.

- ZONA PLÁSTICA: As reações de craqueamento produzem substâncias de peso molecular variado, sendo que as de maior peso permanecem por certo tempo no estado líquido em função da ação do calor, estando nessa fase, toda a massa de carvão com fluidez. A duração da fase plástica desde o amolecimento até a ressolidificação é determinada pela competição entre as reações de craqueamento e as de aromatização/condensação. A baixa permeabilidade nas zonas plásticas e o confinamento volumétrico imposta pelas paredes de aquecimento do forno restringem o fluxo gasoso, causando o surgimento da pressão no interior das camadas plásticas, que empurra o coque contra as paredes e comprime o carvão entre elas. A Figura 7 mostra o fenômeno da plasticidade Gieseler superposta a uma das camadas plásticas.

- INCHAMENTO/PRESSÃO DE COQUEIFICAÇÃO: O inchamento do carvão na zona plástica é devido à evolução dos gases produzidos pela pirólise que não conseguem escapar rapidamente, devido à baixa permeabilidade da massa plástica. O fenômeno de desenvolvimento da pressão contra as paredes dos fornos durante a coqueificação está relacionado à plasticidade térmica dos carvões, que consiste no amolecimento da massa carbonosa numa determinada faixa de temperatura. O resultado desse fenômeno, os grãos sólidos do carvão deformam-se, podendo tornar-se plásticos ou mesmo fluídos, e, ao mesmo tempo, ocorre à decomposição de sua matéria orgânica, com evolução de produtos voláteis. A pressão de coqueificação é função da permeabilidade do carvão no estágio plástico, que oferece resistência ao escape de voláteis, e da taxa de evolução desses voláteis nesse estágio de processo. No estudo desenvolvido por Khan, et al. (2001) é mostrado que a pressão de coqueificação afeta a estrutura dos fornos da bateria e conseqüentemente na vida útil da mesma.

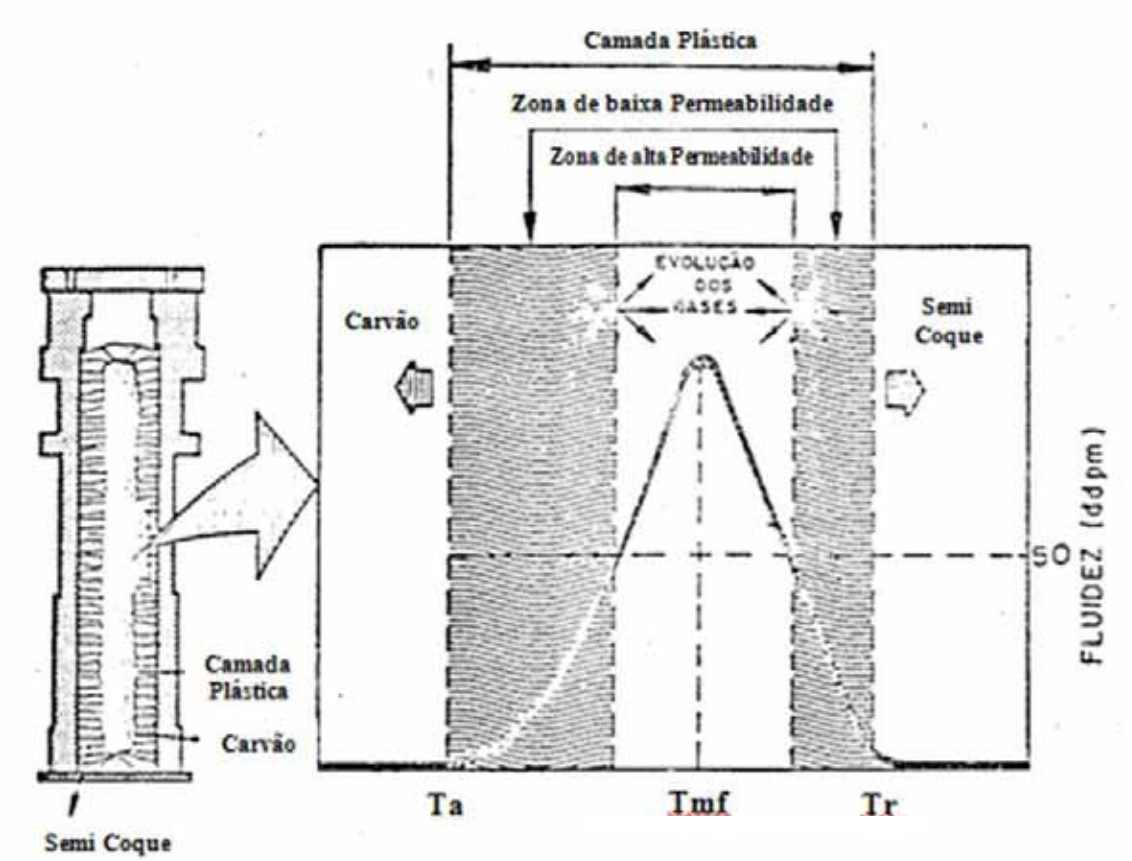


Figura 7 – Fenômeno de desenvolvimento da pressão de coqueificação, antes do encontro das camadas plásticas (JARDIM, 1991).

- RESSOLIDIFICAÇÃO: Excedendo a temperatura de ressolidificação, a massa plástica se converte irreversivelmente ao estado sólido do semicoque. Este processo é estreitamente associado à decomposição térmica, quando as reações de condensação/aromatização prevalecem sobre as de craqueamento. A estrutura básica do coque é formada antes da ressolidificação e, portanto, mudanças significativas não mais ocorrem, à exceção de um aumento no grau de ordenação das estruturas moleculares, acompanhado do aumento da densidade.
- CONTRAÇÃO: O produto obtido durante a coqueficação é usualmente chamado de semicoque. As propriedades do coque são quase evidentes, entretanto um aumento adicional na temperatura é necessário para completar a formação do coque. No decorrer do processo, a contração do semicoque ocorre com os resultados das reações de condensação, e liberação do hidrogênio. No forno

industrial a contração se dá tanto na direção horizontal quanto na vertical, e no término da coqueificação haverá o aparecimento de fissuras nas pedras de coque.

Mello e Lia (1991) mostram as fases envolvendo o processo de coqueificação da mistura de carvões em um forno de coqueria em função do tempo. A figura 8 ilustra a evolução desse processo.

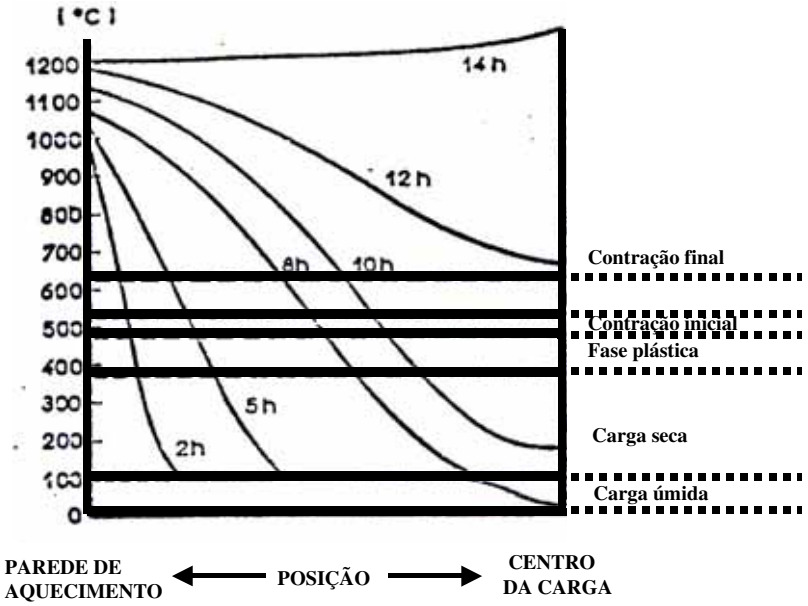


Figura 8 – Estágios do processo de coqueificação (MELLO e LIA, 1991).

Apesar do processo de coqueificação seguir todas essas etapas, existem diferentes tipos de coqueria que produzem coques com níveis diferentes de qualidade. Valia (2001) aborda em seu trabalho os três tipos de coqueria, sendo elas com recuperação e sem recuperação de gás e a do tipo com carga compactada. No estudo ele mostra a qualidade dos coques produzidos.

3.4.2 Coque metalúrgico

Castro e Tavares (2000) definem o coque como material rico em carbono obtido através da pirólise do carvão mineral em fornos de aquecimento horizontal ou

vertical, utilizado como matéria prima no processo de produção do ferro-gusa em alto-forno; esse material tem três funções básicas no interior do alto-forno, sendo elas**.**

- Combustível – fornece calor para as reações endotérmicas e fusão do ferro-gusa e escória;
- Redutor – produz e regenera o gás, agente da redução;
- Elemento Estrutural – constituindo um leito poroso que distribui o gás e possibilita o escoamento do ferro-gusa e escória para o cadinho e para fora dele durante a corrida.

O coque contribui para o processo operacional do alto-forno com suas propriedades químicas, bem como com suas propriedades físicas e metalúrgicas.

3.4.2.1 Determinação do índice de resistência mecânica a frio do coque - D.I. (*Drum Index*).

O teste de *Drum Index* foi desenvolvido pela *Nippon Steel Corp* na década de 1970 com o objetivo de ser ter uma indicação do desempenho do coque no interior do alto-forno na região onde não ocorre a fusão da carga. O processo de obtenção do valor do D.I. do coque é composto primeiramente pela preparação da amostra, em que o coque é peneirado considerando as seguintes faixas granulométricas (SILVA, 1995):

- >100 mm,
- >75 mm,
- >50 mm,
- >40 mm,
- >25 mm,

A norma *JIS (Japanese International Standard)* estabelece que o peso da amostra para o ensaio do *Drum Index* esteja em torno de 11,0 kg e a sua composição é formada pelos pesos calculados do coque retido nas peneiras acima. Após a

composição da amostra, esta é acondicionada na estufa para secagem. Após a secagem, a amostra é colocada no tambor e após 150 voltas no tambor o coque é retirado e peneirado na peneira com malha de 15 mm. A massa retida na peneira é pesada e a determinação desse índice é feita considerando a equação (1):

$$\text{D.I. (150/15)} = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

sendo:

D.I. (150/15) é o índice de resistência mecânica a frio do coque;
150 é o número de voltas no tambor;
15 é a malha da peneira;
M_i é a massa inicial considerada (11,0 kg)
M_f é a massa retida na peneira de malha de 15 mm após as 150 voltas no tambor;

3.4.2.2 Determinação da reatividade do coque.

O teste de reatividade foi desenvolvido pela *Nippon Steel Corp* na década de 1970 com o objetivo de se ter uma indicação do desempenho do coque no interior do alto-forno na região onde ocorre a fusão da carga. Segundo Grobpietsch (2000), o processo de obtenção do valor da reatividade do coque é composto primeiramente pela preparação da amostra, na qual o coque é britado na granulometria entre 19 a 21 mm, sendo pesadas duas amostras, cada uma com 200 g. Uma dessas amostras é introduzida em uma retorta de aço inoxidável, na qual é injetado o nitrogênio na sua base por um tempo de 10 minutos a 1100 ^{o}C. Após esse tempo, fecha-se a entrada do nitrogênio e inicia-se a introdução do gás CO_2 através da retorta, passando pela amostra de coque. Esse processo permanece por um tempo de 2 horas e a reação do coque com o CO_2 será:

$$CO_2 + C_{(coque)} \rightarrow 2CO. \quad (2)$$

Ao término das 2 horas, interrompe-se a entrada do gás CO_2, abre-se a válvula para a entrada do N_2 e remove-se a retorta do interior do forno. O coque removido da retorta é pesado. A perda de massa é o índice de reatividade do coque (C.R.I.), dado pela seguinte equação:

$$CRI = ((m_1 - m_2)/m_1) * 100 \quad (3)$$

sendo:

$\mathbf{m_1}$ = massa inicial (g)

$\mathbf{m_2}$ = massa final (g)

Após a obtenção do CRI, a amostra do coque é colocada em um tambor onde serão dadas 600 voltas. Após o término das voltas, o material maior que 10 mm é pesado e em seguida utilizado para a determinação do CSR (***C**oke **S**trength after **R**eaction*) ou RAR (**R**esistência **A**pós a **R**eação), conforme equação (4) (REFENSTEIN, 2003):

$$CSR = (\mathbf{m_3} / \mathbf{m_2}) * 100 \quad (4)$$

sendo:

$\mathbf{m_2}$ a massa obtida do teste de CRI.

$\mathbf{m_3}$ a massa retida na peneira maior que 10 mm.

Vários estudos elaborados por diversos pesquisadores (GROBPIETSCH, 2000; REFENSTEIN, 2003; VOGH, 2000; VALIA, 1990; UEBO et al., 2000; ALVARES et al., 2007) têm desenvolvido modelos de previsão do CRI e CSR, devido à importância desses parâmetros de qualidade do coque no processo operacional do alto-forno. Os trabalhos publicados por esses pesquisadores mostram que existe uma forte correlação entre o CRI e o CSR, sendo eles inversamente proporcionais. A Figura 9 mostra a correlação entre CRI e CSR.

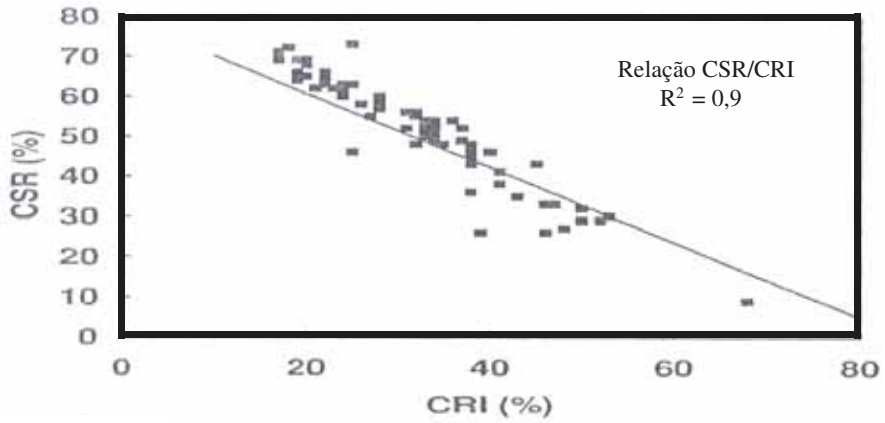


Figura 9 – Correlação entre a Reatividade (CRI) e a Resistência Após a Reação (CSR) (VOGH, 2000).

3.5 INJEÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO EM ALTO-FORNO

Segundo Braga e Assis (2004) a atratividade da injeção de finos de carvão em altos-fornos em uma usina balanceada está ligada diretamente ao mercado de coque. Considerando que o coque produzido em 1990 situava-se em US$ 90,00/t, a injeção de finos não era atrativa. No entanto, havendo forte demanda do coque e elevação do seu preço no mercado internacional, a situação se inverteu e é exatamente o que ocorreu em 2004, quando o preço do coque atingiu o patamar de 500 US$/t e está se repetindo em 2008, com preço de 600 US$/t.

3.5.1 Vantagens da injeção de carvão pulverizado (ICP).

A injeção elimina o investimento em coqueria para empresas que pretendem aumentar a produção de ferro-gusa. A título de exemplo, para uma tonelada de coque obtida em uma coqueria nova com o preço de 180 US$/t e uma tonelada de carvão pulverizado ao preço de 70 US$/t., com uma taxa de substituição de 1,0 (para cada tonelada de carvão injetado será reduzido uma tonelada do coque consumido no alto-forno), a economia que a empresa obterá com a ICP será de 110 US$. Seguem abaixo as vantagens da utilização da ICP.

- Para empresas que possuem *déficit* de coque é vantajoso economicamente adquirir carvão e prepará-lo para a injeção em relação à aquisição de coque.
- A injeção aumenta a vida útil das coquerias.
- Na ICP são utilizados carvões de baixo custo e não coqueificáveis, com teor de cinzas de até 18 %.
- A injeção de carvão, devido ao seu efeito refrigerante, leva a um abaixamento da temperatura de chama do alto-forno. Para manter a temperatura de sopro nos níveis normais é necessário aumentar a temperatura de sopro, reduzir a injeção de vapor (favorece a redução de combustível no forno), enriquecer o ar soprado com oxigênio. Os efeitos das injeções de combustível sobre a temperatura de chama e "*coke-rate*" são mostrados na Tabela 2.
- O efeito combinado da injeção de carvão, aumento da relação minério/coque e aumento da temperatura do sopro levam a uma diminuição do consumo de coque e aumento da produtividade do alto-forno.
- Melhoria da qualidade do coque e aproveitamento mais racional das reservas do carvão mineral. Esta é uma das maiores vantagens ambientais e econômicas da ICP de carvão mineral.
- Aproveitamento integral do carvão vegetal, incluindo os finos e superfinos;
- No meio ambiente, o balanço de CO_2 do alto-forno a carvão vegetal é positivo: o CO_2 liberado pelo alto-forno para a atmosfera é menor do que o absorvido

anteriormente pela floresta (reflorestamento), portanto a ICP ameniza o efeito estufa.

Tabela 2 – Efeito de cinco tipos de injeção em parâmetros do alto-forno, baseado em modelo matemático (ASSIS, 2004).

Parâmetro	Unidade	Valor	Alteração na temperatura de chama (^{o}C)	Alteração no "coke-rate" (kg/t)
Injeção pelas ventaneiras				
1- Carvão vegetal	kg/t gusa	+ 100	- 155	- 83,0 **
2- Antracito	kg/t gusa	+ 100	- 162	- 91,0
3- Carvão Alto volátil	kg/t gusa	+ 100	- 218	-76,1
4- Óleo	kg/t gusa	+ 100	- 321	-98,4
5- Gás Natural	kg/t gusa	+ 100	- 513	82,6
Sopro				
1- Umidade	g/Nm^3	+ 10	- 58	- 7,7
2- Temperatura	^{o}C	+ 100	+ 83	-15,5
EO_2	%	+ 1	+ 54	- 1,4

EO_2: Enriquecimento do ar em oxigênio.
** consumo específico de carvão vegetal enfornado.

De acordo com Pereira, Assis, (2004) a economia com a injeção de material pulverizado nas ventaneiras do alto-forno (equipamento localizado na região inferior do forno por onde o ar soprado entra no forno) é obtida em termos gerais pela equação abaixo.

$$E = TIMP * (CMS*TS-CMI) * P \quad (5)$$

sendo:

E = economia (US$);

TIMP = taxa de injeção do material pulverizado (kg/t);

CMS = custo do material pulverizado (US$/kg);

TS = taxa de substituição (%);
CMI = custo do material injetado (US$/kg);
P = produção (t).

Conforme se observa nessa equação, a economia depende diretamente da taxa de injeção, da taxa de substituição e principalmente da diferença de custo entre o material substituído e o pulverizado.

3.5.2 Características do carvão injetado

O carvão injetado em alto-forno requer determinadas propriedades físicas e químicas, e segundo Pereira, Assis (2004) e Silva (2005), a aplicação desse material deve seguir os seguintes tópicos:

- Granulometria: é usual ter o carvão pulverizado com granulometria da ordem de 70 a 100 *mícrons*, é comum a prática do valor 80% mínimo abaixo de 200 *mesh* (0,074 ou 74 *mícron*s). A granulometria objetivada afetara a condição de queima na zona de combustão, no desgaste e na produtividade do moinho;
- Teor de cinzas: Influencia diretamente na taxa de substituição. Tem-se a relação empírica obtida pela equação da Armco Steel EUA (PEREIRA; ASSIS, 2004):

$$\sigma = 1{,}48 - 0{,}66 * 0{,}66 * (\%\ ccp) / (\%\ cce) \qquad (6)$$

sendo:
σ – taxa de substituição
ccp – teor de cinzas no carvão pulverizado
cce – teor de cinzas no coque enfornado

Existem outras equações aplicadas em usinas no Japão e Europa para a taxa de substituição, pois esta é uma das principais características da mistura injetada no custo do processo de fabricação do ferro-gusa. A equação desenvolvida por Brouwer e

Toxopeus (1991) aplicada na usina Ijimudem (Holanda) e na CSN é baseada nas propriedades do carvão e ou mistura injetada, conforme mostra a equação (7):

$$RR = (-118,9 + 2,3* \%C + 4,5* \%H + 0,97 * \% Cz) / 100 \quad (7)$$

sendo:
RR = taxa de substituição
C = teor de carbono em base seca
H = teor de hidrogênio em base seca
Cz = teor de cinzas em base seca

Hutny et al. (1999) postularam em seu estudo uma forma geral da taxa de substituição com a relação de C/H do carvão ou mistura injetada. Eles determinaram uma relação com o poder calorífico do carvão ou mistura de carvões, conforme a equação (8):

$$RR = - 0,6395 + 0,04 * SE_{(daf)} \quad (8)$$

sendo:
RR = taxa de substituição
SE = poder calorífico MJ/kg (base livre de cinzas)

- Teor de Umidade

Deve ser o mais baixo possível, geralmente 4% no máximo, pois afeta o transporte do carvão (risco de entupimento nas tubulações de transporte) e abaixa a temperatura de chama.

- Teor de matéria volátil

O efeito da matéria volátil do carvão na eficiência de queima do carvão é predominante no processo de combustão. Os carvões do tipo alto teor em matéria volátil possuem maior eficiência de queima do que os carvões do tipo médio e baixo voláteis. Nos estudos elaborador por Cabral et al. (1996); Kamizou (2001) e Silva et

al. (2005) tem mostrado esse comportamento. A Tabela 3 mostra a especificação do carvão injetado nos altos fornos da Companhia Siderúrgica Nacional.

Tabela 3 - Especificação do carvão utilizado pela CSN na planta de injeção de carvão pulverizado.

Granulometria	50% no máximo menor que 45 *microns* 35% no máximo maior que 90 *microns* 15% entre 45 e 90 *microns*
Teor de cinzas (%)	11,0 Máximo
Teor em matéria volátil (%)	18,0 a 32,0
Teor em umidade (%)	2,0 máximo
Carbono fixo (%)	57,0 mínimo
Dureza (Hardgrove Index)	45,0 mínimo
Índice de coqueificação (FSI)	4,5 máximo
Teor de fósforo (%)	0,045 máximo
Teor de enxofre (%)	0,50 máximo

A escolha do carvão para uso como combustível injetado tem um impacto significativo no custo de produção do ferro-gusa, o fator primário que influencia a relação custo e beneficio é a quantidade de coque que pode ser substituída pelo carvão injetado nas ventaneiras do alto-forno. O carvão injetado deve ser gaseificado o mais rápido possível, pois as partículas do carvão não reagidas serão incorporadas à carga sólida, provocando a deterioração das condições de permeabilidade do leito de fusão, o que resultará na perda de produção e, conseqüentemente, aumento do custo do ferro-gusa.

Os trabalhos publicados por Assis (2004); Carneiro (1997); Naruse (2001); Essenhigh (2001) se baseiam nos mecanismos de queima do carvão, considerando um tempo extremamente curto de residência do material no interior do alto-forno (*raceway*), da ordem de 20 ms.

Esses pesquisadores verificaram a importância da matéria volátil do carvão na eficiência de combustão e que tal fato decorre da diminuição da temperatura de ignição da partícula com o aumento da quantidade de matéria volátil, além de uma maior desgaseificação da matriz sólida do carvão que tende a gerar um *char* (carvão desgaseificado) mais poroso e reativo.

Este fenômeno foi bem identificado por Saito et al. (1991), através de um equipamento experimental de combustão que possibilita o recolhimento de amostras para análise da microestrutura do carvão nos diferentes estágios do processo de queima. A quantidade de matéria volátil acelera a combustão nas condições cinéticas extremamente agressivas existentes no *raceway*, favorecendo a queima completa do material na região das ventaneiras do alto-forno. No trabalho publicado por Baltazar et al. (2005) é mostrada a equação da combustão dos voláteis contidos no carvão, onde o consumo da matéria volátil é decorrente de duas reações com O_2 e CO_2 e a estequiometria das reações dos voláteis depende da composição da matéria volátil..

$$\text{Voláteis}_{(pc)} + \alpha_1 O_{2(g)} \rightarrow \alpha_2 CO_{2(g)} + \alpha_3 H_2O_{(g)} + \alpha_4 N_{2(g)} \qquad (9)$$

No estudo realizado por Costa (2002), a cinética da queima da partícula do carvão injetado é abordada com profundidade. Foi verificado que a combustão dos voláteis não ocorre numa pequena camada ao redor da partícula, mas em uma ampla área. O oxigênio atinge um patamar mínimo durante a pirólise e depois sobe a um valor quase fixo para a combustão do coque. Nos testes, o conteúdo de oxigênio excedeu a zero durante a desvolatilização, o que implica uma simultaneidade entre pirólise e desvolatilização.

A literatura cita que à medida que diminui a matéria volátil do carvão injetado, há uma diminuição da eficiência de queima (HATANO, 1982; HUTNY, 1999; ARIYAMA, 2001; GEERDES, 2004). Esta diminuição se dá por causa da diminuição da relação voláteis / semicoque do carvão quando se diminui o teor de voláteis do

carvão e são explicados pela maior facilidade de se queimarem os voláteis do que o semicoque.

No estudo elaborado por Bennett (2005) e Silva et al. (2005) ficou comprovado que quando é injetado um carvão alto-volátil tem-se uma eficiência de queima maior que a do carvão baixo-volátil, porém a taxa de substituição do carvão alto-volátil é menor devido ao teor de carbono ser menor do que o teor do carvão baixo-volátil.

3.6 ALTO-FORNO

O alto-forno siderúrgico propriamente dito consiste em um reator formado por segmentos de cilindros e troncos de cone. A maior parte do volume interno opera em regime de contra corrente. Minério de ferro, em sua maior parte aglomerado, e coque de carvão mineral são carregados pelo topo, enquanto ar aquecido é soprado por ventaneiras situadas no segmento inferior. Neste segmento está também o cadinho, que acumula ferro-gusa e escória líquidos que são vazados por furos de corrida, ou furos de gusa. O ferro-gusa tem temperatura por volta de 1500 ºC quando se encontra no estado líquido, cuja composição básica é aproximadamente: Fe – 94%; C – 4,5%; Si – 0,5%; Mn – 0,5%; S – 0,030%; P – 0,100%, produzida a partir da redução e fusão do minério de ferro.

No processo de fusão do minério, ocorre também à formação de outra fase líquida denominada escória, oriunda dos óxidos não ferrosos existente na ganga do minério. O processo de alto-forno ocorre num fluxo em contra corrente entre a carga carregada pelo topo do forno e o gás gerado na região das ventaneiras. Neste processo, o gás gerado a uma temperatura de aproximadamente 2300 ºC transfere calor ao atravessar a carga que desce do topo em sentido contrário. Esta, por sua vez, se aquece ao descer na coluna do forno e a sua temperatura é elevada até atingir 1500 ºC na região do cadinho (NOBLAT, 2005).

3.6.1 Regiões internas do alto forno.

A Figura 10 mostra as regiões internas que compõem o perfil interno de um alto-forno, sendo responsáveis pelos diversos fenômenos e reações que ocorrem no interior do aparelho e por estabelecerem seu desempenho operacional (MEDEIROS, 2002).

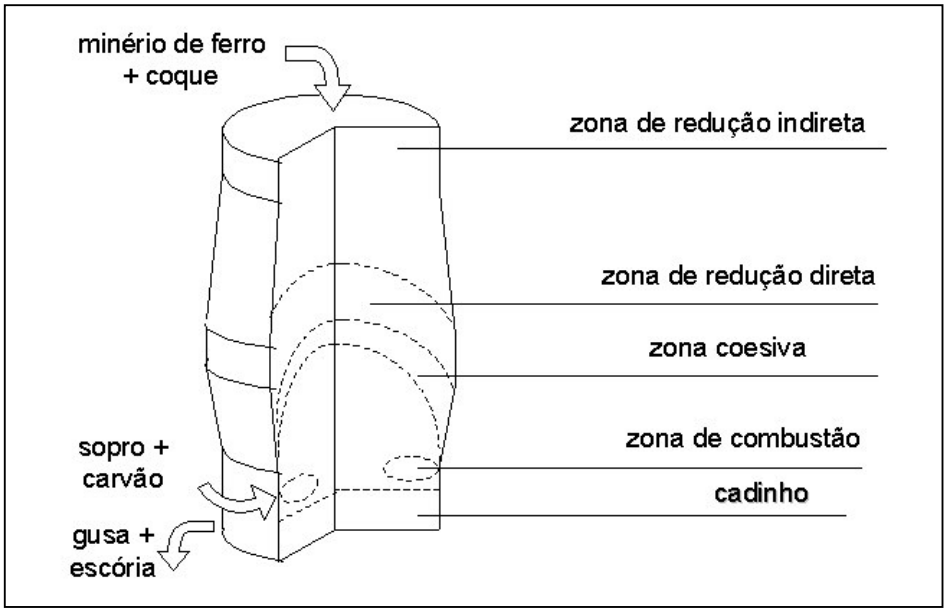


Figura 10 – Alto-forno separado por regiões (MEDEIROS, 2002).

Segundo Medeiros (2002), é consensualmente aceito que, no processo de redução de minérios de ferro em altos-fornos, os fenômenos se distribuem nas zonas internas segundo a forma descrita a seguir:

a) Zona granular superior

A carga é seca e pré-aquecida pelos gases quentes em ascensão que deixam a zona com temperatura ente 500 K a 700 K. As reações ocorrem em intensidade desprezível em função da velocidade dos gases e da baixa temperatura, embora os gases ainda tenham potencial redutor suficiente para reduzir a hematita (Fe_2O_3) até a magnetita (Fe_3O_4).

b) Zona granular intermediária

Nesta zona ocorre a reação de redução indireta, ou seja, sem regeneração do CO pelo carbono presente no coque, ou ainda, antes do início da reação de *Boudouard*, ou seja:

$$CO_{2(gás)} + C_{(coque)} = 2\ CO_{(gás)} \quad (10)$$

A temperatura em que a reação de *Boudouard* ocorre com maior intensidade depende da reatividade do coque, e varia na prática entre 1200 K e 1350 K. Nos altos-fornos a carvão vegetal, a temperatura de *Boudouard* é da ordem de 1100 K, o que leva a diferenças bastante importantes entre os processos de operação do forno a carvão vegetal e a coque. Os carbonatos presentes na carga são parcialmente decompostos nesta zona, completando-se a calcinação na zona granular inferior.

c) Zona granular inferior

Nesta região o coque toma parte efetivamente da redução dos óxidos de ferro. Ocorre a chamada redução direta. Idealmente todos os óxidos de ferro teriam se reduzido à wustita (Fe_yO) antes de entrar nesta região.

d) Zona de coesão

Enquanto as três zonas superiores se classificam através das diferentes reações químicas, esta região se caracteriza pela mudança do estado físico da carga portadora de óxidos de ferro. Nela a fusão parcial da carga torna as camadas ferríferas pastosas e depois líquidas. A fusão total da carga marca o limite inferior da zona. Nesta zona forma-se a escória primária, ou seja, aquela formada apenas pelos óxidos da carga ferrífera, antes da incorporação da cinza dos redutores.

e) Núcleo de coque

O núcleo de coque compreende um volume limitado pela zona de coesão e é constituído pelo coque que se desloca continuamente em direção à zona de combustão e pelo chamado "homem-morto", ou coque estacionário. Este é lentamente consumido pela dissolução do coque no ferro-gusa líquido acumulado no cadinho e em menor

escala pela reação de *Boudouard*. A denominação "homem-morto", tradução equivocada de tronco ou bloco inerte, é bastante antiga e o conhecimento de suas características físicas não são recentes. O conhecimento dos fenômenos físico-químicos que ali ocorrem, por outro lado, é bem recente e precário em alguns aspectos.

f) Cadinho

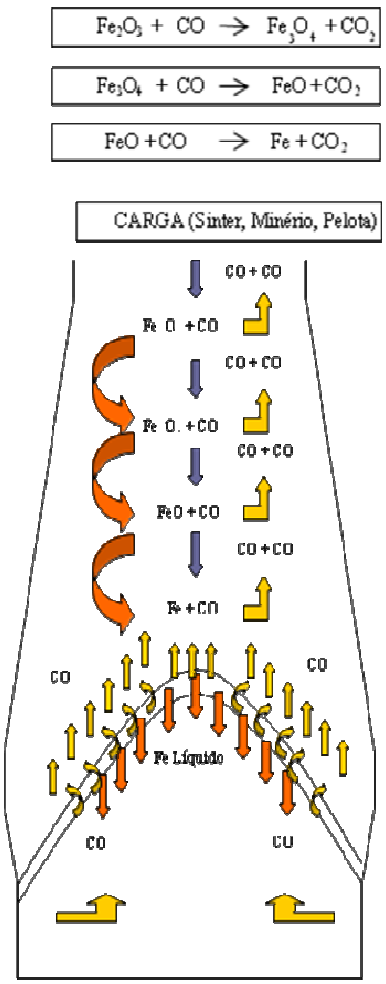
No cadinho, gusa e escória líquidas se acumulam em camadas imiscíveis ocupando o espaço entre as pedras de coque. O ferro-gusa, a mais densa das duas fases líquidas, escoa através da escória transferindo a ela a maior parte do enxofre que recebeu ao percolar o núcleo de coque.

3.6.2 Influência da qualidade do coque no alto-forno.

- Influência da Resistência Mecânica a Frio (D.I. 150/15) e Reatividade do coque

A partir da década de 1970 várias usinas japonesas realizaram estudos detalhados do efeito da qualidade do coque na marcha operacional dos altos-fornos. A seguir será mostrada a influência da resistência mecânica a frio do coque no processo operacional do alto-forno.

As Figuras 11 e 12 apresentam o esquema do alto-forno com os principais pontos onde o coque atua como fator principal para a boa marcha operacional; apresentam também a carga descendente reagindo até formar o ferro-gusa com o fluxo de gás redutor (CO) ascendente formado através das reações químicas entre o carbono (fornecido pelo coque e carvão injetado) e a carga metálica (MEDEIROS, 2002; SOLEDADE; MEDEIROS, 1991).



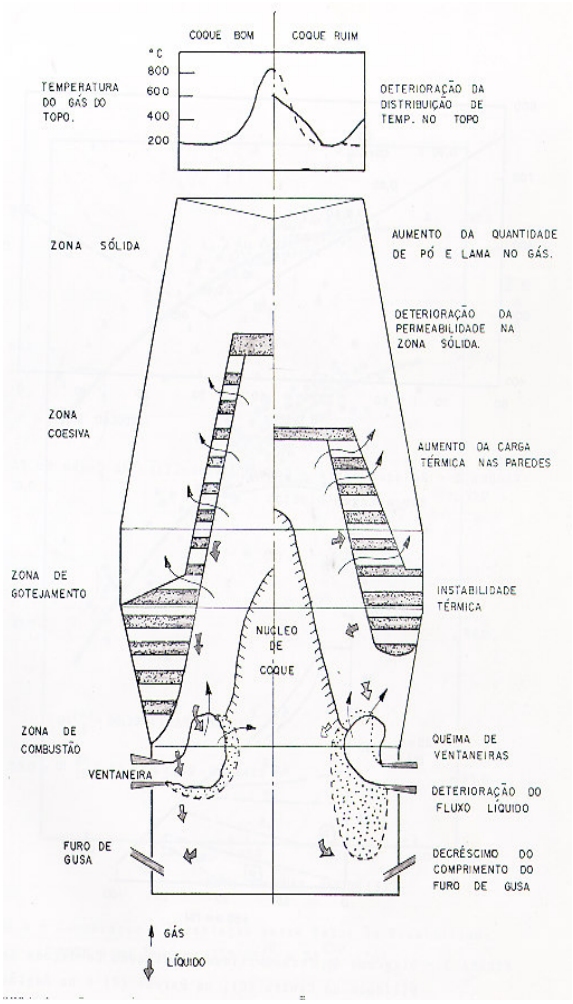


Figura 11 Figura 12

Figura 11 – Fluxo de gás redutor (CO) gerado no interior do alto-forno (NOBLAT, 2005).
Figura 12 – Efeitos no alto-forno com a utilização de dois tipos de coque (SOLEDADE; MEDEIROS, 1991).

Na região do “homem morto”, onde ocorre o amolecimento da carga metálica, é necessário que exista vazios para a passagem do gás redutor (CO), caso contrário haverá perda de permeabilidade e, conseqüentemente, a redução do ritmo operacional. A presença desses vazios ocorre devido aos fatores descritos a seguir, sendo ilustrado na Figura 13**:**

- Elevado tamanho do coque carregado proporcionado pela elevada Resistência Mecânica a Frio (DI), proporciona elevada quantidade de vazios na coluna;

- Elevada resistência a quente do coque carregado evita a degradação do coque, reduzindo a geração de finos do mesmo;

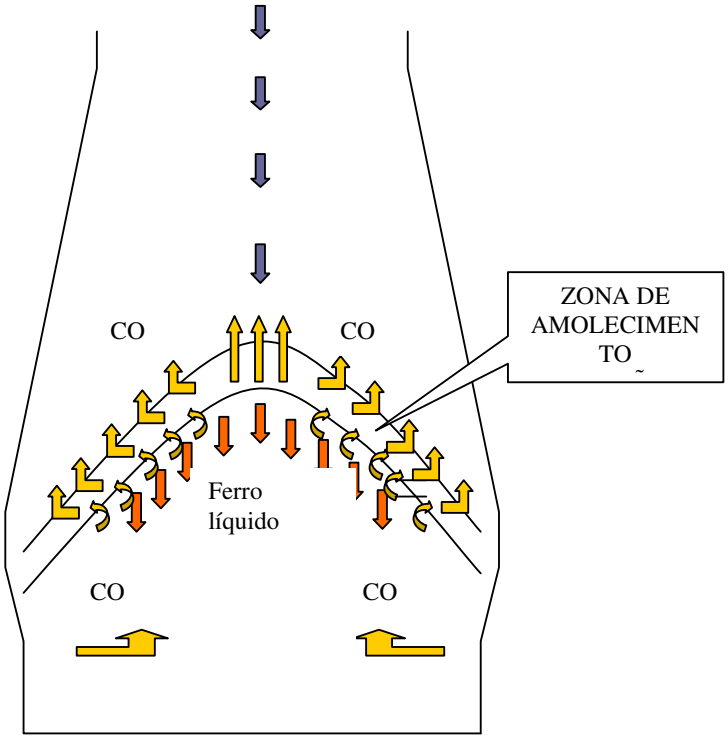


Figura 13 – Zona de amolecimento e fusão no interior do alto-forno (NOBLAT, 2005).

A conseqüência da elevação da reatividade do coque na região granular do forno irá refletir no nível térmico do mesmo, uma vez que quanto mais reativo é o coque, mais rápido será o seu consumo, o que acarretará uma redução na quantidade de coque nas regiões inferiores do forno e também uma redução na sua granulometria, devido à perda de massa ocorrida em função da elevada reatividade.

Na zona de amolecimento, o efeito negativo de um coque mais reativo e conseqüentemente mais fino é significativo, pois os materiais metálicos, por estarem numa fase de transição física (amolecimento e fusão) de característica pastosa, reduzem os vazios para a passagem do gás. Esta região determina ao sistema uma

elevada resistência à passagem dos gases, uma vez que ali se alternam camadas de coque (chamadas de "janelas de coque") e esta fase pastosa, sendo responsável por uma elevada perda de pressão na coluna do forno. De acordo com Medeiros (2002) calcula-se que 70% da perda total da carga do forno ocorre nessa região.

A zona de elaboração e gotejamento do forno é a região compreendida entre a zona de amolecimento e fusão e a região das ventaneiras. Segundo Medeiros (2002); Soledade (1991) os principais fatores que devem ser considerados para a obtenção de uma boa permeabilidade nesta região são**:**

- Elevado tamanho do coque carregado: irá proporcionar elevada quantidade de vazios na coluna.
- Elevada resistência a quente ou baixa reatividade do coque carregado: evitará a degradação do coque reduzindo a geração de finos do mesmo.

Kolign (1999) descreve que na usina da Ijimuden na Holanda a qualidade do coque foi melhorada significativamente para taxa de injeção nos altos-fornos de 190 kg/t de ferro- gusa.

Na usina de Schwelgem (Alemanha), foram coletadas várias amostras de coque em várias regiões do interior do alto-forno e após as análises físicas e químicas, foi verificado que o coque com elevada reatividade aumentou a quantidade de finos na zona do "homem morto" e vice-versa. As análises indicaram que um coque menos reativo (elevado CSR) degrada menos e proporciona maior permeabilidade ao alto-forno**.** Várias empresas têm estabelecido propriedades ótimas do coque utilizado em operações com alta taxa de injeção de finos de carvão.

Poveromo (1999) apresenta no seu estudo o efeito da qualidade do coque no consumo de combustível no alto-forno, conforme mostra a Tabela 4. Peters et al. (1994) concentraram os esforços em obter um coque com baixos teores de álcalis (sódio e potássio) e cinzas, como também um alto valor de CSR e boa resistência

mecânica e um alto grau de estabilização. Conclui-se que existe um consenso de que a qualidade do coque tem que ser melhorada com o alto-forno operando em elevados níveis de produção. Entende-se por melhorar a qualidade do coque como a redução no teor de cinzas, o aumento do CSR e a elevação na resistência mecânica a frio do coque (*Drum Index*).

Tabela 4 – Propriedades do coque utilizado em alto-forno (POVEROMO, 1999).

	Valor	Mudança no consumo de coque no alto-forno	Especificação desejada (entrada total)
Álcalis	+ 1 kg/t. de gusa	+12 kg/t. de gusa	Menor que 2 kg/t. de gusa
Cinzas	+ 1% no coque Faixa: 5 a 15%	+ 6 kg/t. de gusa	Menor que 8 %
CSR	-10% Faixa: 50 a 70%	+6,6 kg/t. de gusa	Maior que 60 %

Para Federico e Salvatore (1996), da usina de Taranto na Itália, um coque de alta qualidade é um fator chave para um bom desempenho do alto-forno, principalmente com condições de alta produtividade e altas taxas de injeção de carvão.

3.7 BIOMASSAS PARA A SIDERURGIA

A exaustão de fontes não-renováveis e as pressões ambientalistas a médio e longo prazo poderão acarretar maior aproveitamento energético da biomassa. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos sócio-ambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a

gaseificação e a pirólise, também sendo comum a co-geração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética. Tem sido usada de forma crescente no mundo como insumo energético, muito mais para usos finais como energia térmica, mas já de forma importante como geradora de energia elétrica, e de forma também crescente como origem de combustíveis líquidos (etanol).

Há uma clara transição dos usos envolvendo "baixo nível tecnológico", como o uso da lenha para cozinhar, para processos mais avançados e classificados como "modernos", que são vetores de transformação da biomassa para energia elétrica e combustível.

No caso do Brasil, há questões importantes quanto ao uso da biomassa a partir da constatação de que o Brasil é relativamente um grande usuário e já incorporou comercialmente usos "modernos" (MACEDO, 2001).

A transformação da biomassa pode ser feita através da combustão direta, gaseificação e pirólise. A pirólise ou carbonização é o mais simples e mais antigo processo de conversão de um combustível (normalmente lenha) em outro de melhor qualidade e conteúdo energético (carvão, essencialmente). O processo consiste em aquecer o material original (normalmente entre 300 e 500 ^{o}C na "quase-ausência" de ar, até que o material volátil seja retirado). O principal produto final (carvão) tem uma densidade energética duas vezes maior que aquela do material de origem. Além de gás combustível, a pirólise produz alcatrão e ácido piro - lenhoso.

A relação entre a quantidade de lenha (material de origem) e a de carvão (principal combustível gerado) varia significativamente, de acordo com as características do processo e o teor de umidade do material de origem. Em geral, são necessárias de quatro a dez toneladas de lenha para a produção de uma tonelada de carvão. Se o material volátil não for coletado, o custo relativo do carvão produzido fica em torno de dois terços daquele do material de origem.

Segundo Valle (1995), a casca de coco é um material que deixa de ser

considerado resíduo pela sua valorização como matéria prima para a produção de novos produtos. Atualmente existem algumas formas de aproveitamento do resíduo do coco, dentre as quais se destacam: as fibras do mesocarpo, com os seus diferentes comprimentos, servem para a produção de uma gama de produtos, como vestuário, sacarias, almofadas, colchões, acolchoados para a indústria automobilística, escovas, pincéis, cordas marítimas, cortiça isolante, suporte para o cultivo de plantas e etc. De acordo com Ferreira, Warwic e Siqueira (1998), o endocarpo pode ser utilizado na produção de carvão para desodorização e ativação.

Em virtude das suas propriedades físicas e químicas, o coco verde residual pode ser queimado diretamente em fornalhas ou aproveitado para a produção de carvão vegetal. Segundo Nogueira et al. (2000), o poder calorífico superior (PCS) do coco residual é de cerca de 5.447,38 kcal/kg (base seca) e a composição elementar desse tipo de biomassa (base seca), de 48,23% de C; 5,23% de H; 33,19% de O; 2,98% de N; 0,12%de S e 10,25% de outros elementos.

Conforme estudo realizado por Andrade e Carvalho (1998) a partir da destilação seca desse material, além do carvão, poderão ser obtidas duas frações distintas, sendo uma constituída por substâncias condensáveis (líquido piro - lenhoso) e outra por gases incondensáveis. O líquido piro-lenhoso apresenta inúmeras aplicações, dentre as quais se destacam como fungicida, herbicida e inseticida, nas culturas orgânicas; como preservativo de madeira; como combustível líquido; como insumo para as indústrias químicas e farmacêuticas. Os gases incondensáveis, por sua vez, depois de serem armazenados por compressão em cilindros metálicos, podem ser utilizados como combustíveis gasosos para a geração de força-motriz e para a geração de energia térmica.

Foi realizado um *workshop* em 2006 na cidade de Ouro Preto (MG) sobre a tecnologia de competitividade da cadeia siderúrgica, promovido pela Associação Brasileira de Metais. Segundo Figueiredo (2006) esse evento foi proposto com a finalidade de avaliar a competitividade da biomassa para a siderurgia e sugerir

mecanismos para o crescimento do seu uso. Ainda que se reconheça a vantagem comparativa da siderurgia brasileira, o desafio da competição internacional impõe desafios constantes. No evento foram apresentadas novas possibilidades de utilização de biomassa para aplicação na siderurgia, como o capim elefante, bagaço de cana-de-açúcar, coco de babaçu, paricá, pinho paraense e outros, como, por exemplo, o tradicional eucalipto, para a produção do carvão vegetal.

3.7.1 Misturas de carvão mineral com biomassa.

Estudos têm sido feitos visando à aplicação de biomassa em siderurgia através da mistura com carvão mineral ou compactando-a em briquetes e adicionando-a a carga do alto- forno.

Shekher et al. (2002) desenvolveram um estudo utilizando a mistura de carvão mineral com biomassa para a produção de coque para uso na fundição. No estudo, utilizaram misturas de carvão mineral com elevado teor de cinzas (32%) e baixo poder coqueificante, ou seja, carvão do tipo "*weak coking coal*" usando como biomassa bagaço de cana, melaço, serragem e casca de coco. O coque produzido no forno piloto apresentou qualidade compatível para aplicação em fundição devido ao elevado teor de cinzas apresentado.

Nandi, Ternan, Belinko (1981); Sreedhar et al. (1998) também estudaram a conversão de carvões não coqueificáveis para carvões coqueificáveis com a mistura contendo materiais considerados como biomassas. Outro estudo abordando a mistura de carvão mineral pulverizado com biomassa foi elaborado por Moghtaderj et al. (2004), que investigaram o comportamento da desvolatilização do carvão e da biomassa e os resultados indicaram que a geração dos voláteis na biomassa foi superior à geração dos voláteis do carvão mineral.

O processo de desvolatilização entre misturas de carvão mineral e biomassas foi avaliado por Biagini, Lippi, Petarca e Tognotti (2002). No estudo, concluíram que não

existem interações entre a composição da matéria volátil, a taxa de desvolatilização e a reatividade térmica, o comportamento ocorreu de forma diferente. Verificaram ainda que as reações de decomposição térmica das biomassas não foram significativamente afetadas pela presença do carvão, assim como a pirólise do carvão também não foi afetada, e que de fato cada componente da mistura se comportou de forma isolada.

Pan, Velo, Puigjaner (1995) também estudaram o comportamento da pirólise da biomassa misturada com carvão mineral (sem propriedades coqueificantes) utilizando uma termobalança. Tais autores confirmaram o comportamento cinético diferenciado entre as biomassas e o carvão mineral.

Na universidade de Aachen, na Alemanha, Rocha (2007) estudou a aplicação da biomassa oriunda da serragem, folhagem e raízes queimadas e transformadas em briquetes. Os briquetes foram carregados juntamente com a carga do alto-forno para a produção do ferro-gusa. A biomassa foi avaliada conforme a característica do coque utilizado na carga e a mesma apresentou elevada reatividade e baixa resistência mecânica; por conta de sua elevada reatividade, esse material possibilitou a redução no consumo de coque devido a reações ocorridas na parte superior do alto-forno.

3.7.2 Avaliação do carvão nacional e sua aplicação na siderurgia

As principais jazidas carboníferas brasileiras ocorrem nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, e são associadas com rochas da formação Rio Bonito, na bacia do Paraná. O grau de carbonificação aumenta de sudoeste (Candiota) para nordeste (direção de Santa Catarina), provavelmente devido a variações térmicas provocadas pela proximidade de corpos intrusivos ígneos das camadas de carvão e também profundidade crescente dos depósitos carboníferos. Análises químicas de carvões *run-of-mine* apontaram conteúdo de cinzas variando entre 34 e 68%. O *rank* dos carvões brasileiros varia de sub-betuminoso A (Candiota) e betuminoso alto volátil A (camada barro branco).

A avaliação dos carvões produzidos na região sul do Brasil foi feita por Gomes, Osório e Vilela (2002), comprovando que os carvões dessa região mesmo com elevado teor de cinzas possuem eficiência de queima dentro de níveis aceitáveis para aplicação em planta de injeção de carvões.

Foram testados carvões da região sul do Brasil e três tipos de carvões (alto, médio e baixo- volátil), ambos misturados com vários tipos de biomassa. O *char* (resíduo poroso contendo carbono) é gerado após a queima das amostras no simulador e coletado no filtro do simulador. Os resíduos gerados após a queima foram avaliados no microscópio eletrônico de varredura (MEV). No estudo elaborado por Borrego (2004) foi utilizada uma balança termogravimétrica e microscópio ótico para a avaliação do *char* gerado após a queima dos carvões minerais. Nesse estudo, os autores pesquisaram as propriedades de reatividade de carvões brasileiros sub-betuminosos e de seus produtos de beneficiamento por análises em termobalança.

São também avaliadas as propriedades dos carvões com possibilidades de uso em misturas para injeção em alto-forno, finalizando com a caracterização dos "*chars*" gerados da combustão.

Nos estudos desenvolvidos por Silva et. (2005; Alvarez (2004); Borrego (2004) são mostrados a estrutura do char gerado após a queima do carvão mineral em simuladores. A estrutura do char contém esferas de carbono, sendo mais presentes em carvões do tipo alto teor em matéria volátil.

4 METODOLOGIA APLICADA

Esse estudo foi desenvolvido em quatro fases, sendo elas:

1ª Fase: Avaliar o efeito da sacarose, do melaço e do carvão produzido a partir da casca do coco, em percentuais de 5% a 75% nas misturas de carvão, na qualidade da misturas de carvões e na qualidade dos coques produzidos em escala piloto;

2ª Fase: Avaliar em escala piloto os efeitos das biomassas, incluindo o carvão obtido da casca do coco, com a participação de no máximo 6% nas misturas;

3ª Fase: Avaliar o efeito das biomassas nas misturas injetadas em alto-forno;

4ª Fase: Avaliar em escala industrial os efeitos das biomassas na qualidade do coque produzido nas baterias de fornos da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

A caracterização da qualidade das misturas utilizadas, bem como do coque produzido no forno piloto, foi feita em laboratório utilizando os seguintes equipamentos:

- Analisador Termogravimétrico LECO – TGA – 501;
- Analisador Automático de Enxofre total LECO – SC 132;
- Plastômetro YOSHIDA modelo YM1092-F;
- Forno elétrico PRIZE (F.S.I.);
- Forno elétrico da Analógica- NA 3400 (determinação do índice de reatividade);
- Tambor Rotativo (determinação do índice de resistência mecânica a frio);
- Mufla para a secagem do coque;
- Peneiradores elétricos para a determinação do tamanho médio do coque;
- Forno Piloto de coqueificação aquecido a gás natural;
- Simulador de queima de carvão/mistura;
- Forno de combustão autógena.

4.1 TESTES EM ESCALA PILOTO

4.1.1 Forno piloto de coqueificação

O forno piloto é composto de tijolo sílico-aluminoso e com capacidade máxima de carvão ou mistura de carvão de 200 kg. O sistema de aquecimento é automatizado, com válvulas de gás controladas automaticamente. É utilizado gás natural no processo de aquecimento do forno. O forno é capacitado com uma célula de carga para a determinação da pressão interna desenvolvida durante o processo de coqueificação, termopares nas regiões superior, intermediária e inferior do forno, na parede móvel e parede fixa. A Figura 14 apresenta o diagrama do forno piloto de coqueificação.

Na produção do coque utilizado como referência nos testes realizados no forno piloto, foi selecionado um carvão do tipo médio teor em matéria volátil, conforme mostrado abaixo:

- Teor em matéria volátil: 23,0 %;
- Teor em cinzas: 8,7%;
- Teor em enxofre: 0,67%;
- Fluidez: 3170 ddpm;
- Reflectância: 1,17 %;
- F.S.I: 9,0.

As condições dos testes realizados no forno piloto foram:

- Temperatura das paredes igual a 980 ^{o}C;
- Densidade da carga de 789,1 kg/m^{3};
- Velocidade de coqueificação de 36 mm/h;
- Teor de umidade da carga: 5,5 %.

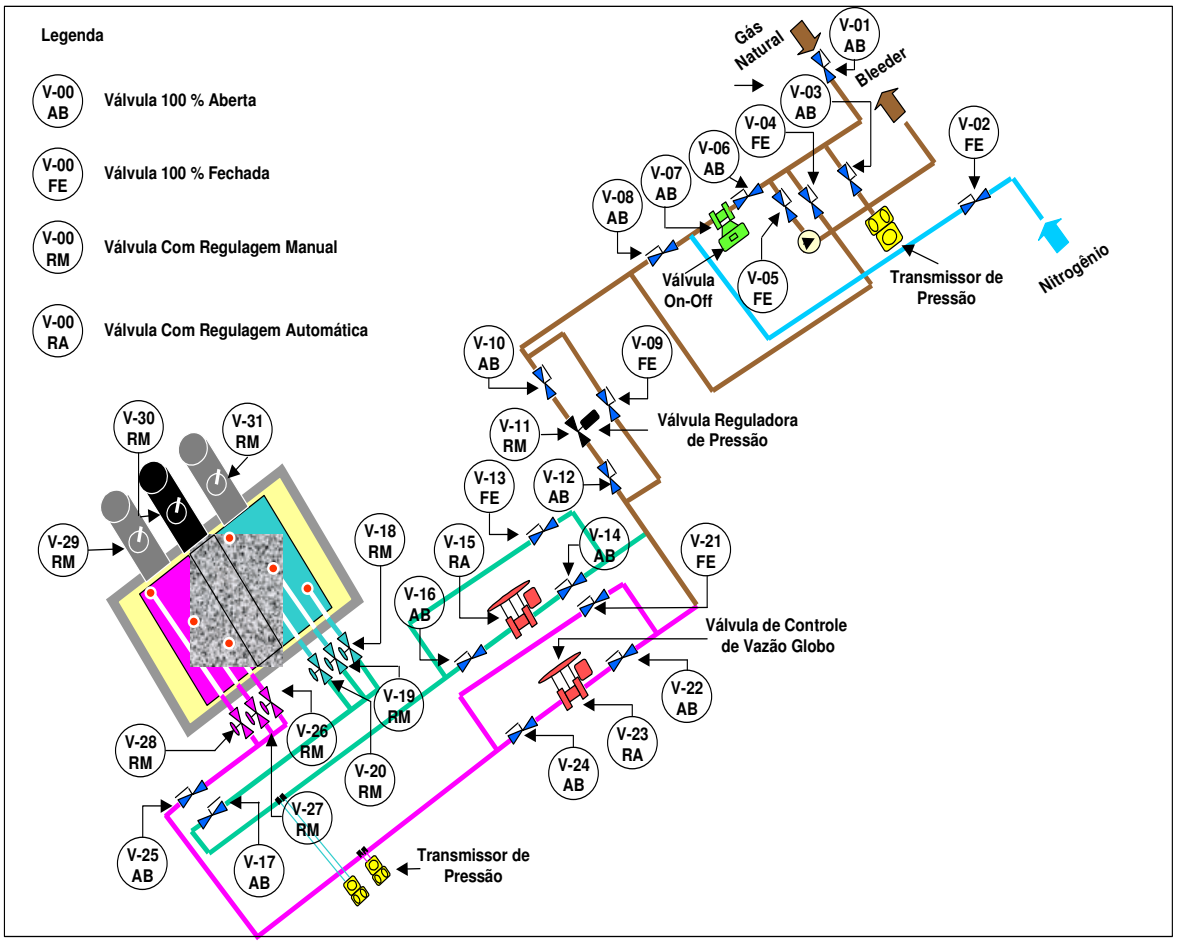


Figura 14 – Diagrama isométrico do forno piloto de coqueificação

4.1.2 Simulador de queima de carvões e misturas injetadas em alto-forno

Para a avaliação da eficiência de queima das misturas compostas por carvão mineral e biomassa, foi utilizado o simulador de queima de carvão montado no Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional. O forno foi montado para uma operação em batelada, sendo a resposta de cada teste obtida em segundos. A análise da eficiência de queima do carvão foi obtida a partir da análise do gás coletado em uma ampola para amostragem de gás. A Figura 15 apresenta o diagrama do simulador de queima de carvão e misturas injetadas em alto-forno e as seções indicadas no simulador estão relatadas a seguir:

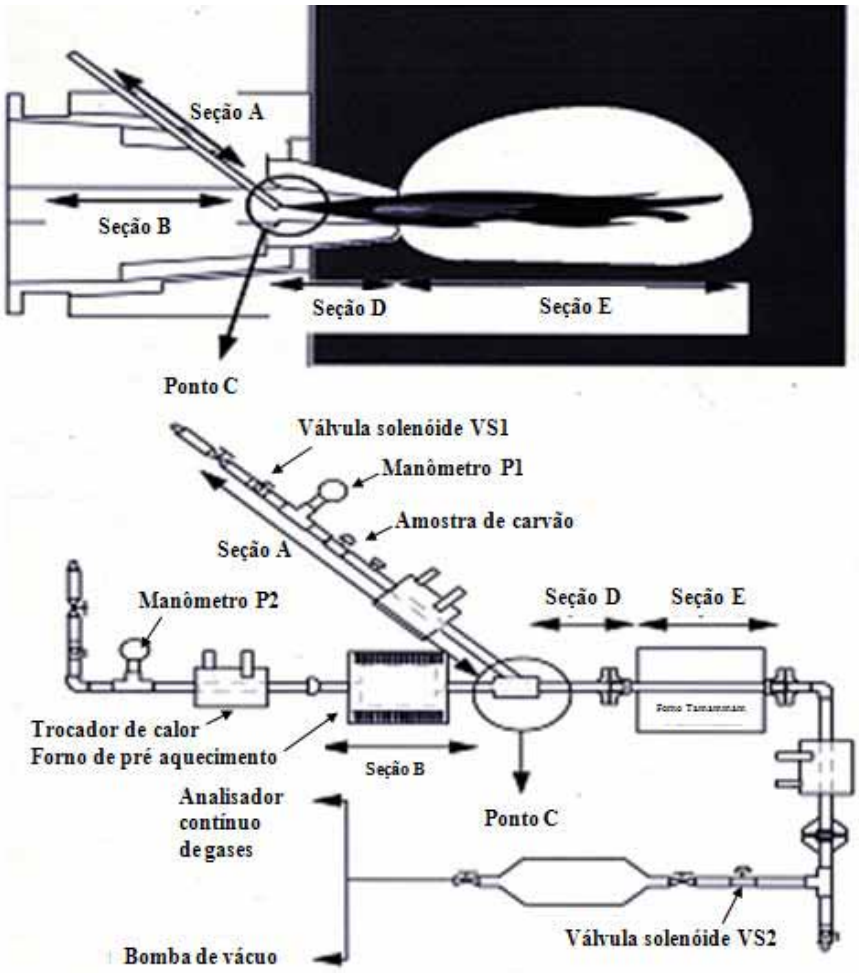


Figura 15 – Simulador de queima de carvão e misturas (CABRAL et al.,1996).

Seção A:

A seção A é subdividida em dois ramos por uma válvula solenóide (VS1), normalmente fechada e acionada eletricamente. A válvula solenóide (VS1) é ligada em paralelo com a válvula solenóide (VS2), ao final da seção de separação do gás. A válvula solenóide VS1 divide os ramos de alta pressão e o de baixa pressão. O ramo de alta pressão tem a finalidade de facilitar a injeção da amostra de carvão, localizada no ramo de baixa pressão. As seções A, B, D, E trabalham com a mesma pressão, sendo controladas pelo manômetro P_2, localizado na seção B.

Seção B:

Essa seção compreende o forno de pré-aquecimento / reservatório de ar, o manômetro, um trocador de calor e o sistema de admissão de ar, composto por uma válvula tipo esfera e uma válvula tipo agulha. A finalidade da seção B é fornecer calor

ao gás acumulado no reservatório de ar, que simulará o ar soprado oriundo dos regeneradores para o alto-forno. A temperatura no reservatório pode chegar até a 1100 ^{o}C. capacidade do reservatório de ar é de 1000 ml. O forno de pré-aquecimento foi montado utilizando um porta resistência construído com refratário sílico-aluminoso. A resistência utilizada é do tipo Kanthal A1. Esse forno foi montado de forma a favorecer a troca de calor radiante entre a resistência e o reservatório de ar, obtendo a temperatura de 1000 ^{o}C em aproximadamente 15 minutos.

Ponto C:

O ponto C é o ponto de junção das seções A, B e D. Esta junção foi feita através da conexão "Y". O ar aquecido da seção B entra em contato com o as partículas de carvão da seção A, sendo este ponto o início do processo de queima dos carvões.

Seção D:

Essa seção compreende o tubo que conduz a mistura ar aquecido/partículas de carvão ao Forno Tammann (seção E – zona de combustão).

Seção E:

Essa seção visa simular a condição de queima da zona de combustão do alto-forno, onde se realiza a mistura ar soprado/carvão pulverizado numa cavidade na qual ocorre a troca de calor pela parede de coque. As condições da zona de combustão são simuladas utilizando-se o forno Tammann, um forno elétrico capaz de atingir uma temperatura de 2000 ^{o}C. O material utilizado para a simulação da zona de combustão foi um tubo cerâmico de alta alumina, que atravessa o forno Tammann. A temperatura máxima de operação deste tubo é de 1700 ^{o}C.

As amostras queimadas no simulador foram preparadas com a granulometria da mistura de carvões injetada em alto-forno. As condições de queima das amostras no simulador estão indicadas a seguir:

- Temperatura do gás: 950 ^{o}C;

- Temperatura de queima: 1200 ^{o}C;
- Enriquecimento do ar em oxigênio: 6 %;
- Pressão inicial: 3,5 atm;
- Pressão final: 0,4 a 0,6 atm.

A utilização desse simulador permite avaliar o comportamento da queima dos carvões ou misturas através do cálculo da sua eficiência. A eficiência de queima refere-se à quantidade de carvão que é queimado na zona de combustão do alto-forno.

Para a obtenção da taxa de injeção simulada e da eficiência de queima (quantidade de carvão queimado a uma determinada temperatura) foram desenvolvidas no Centro de Pesquisas da CSN as equações (11) e (12) apresentadas a seguir.

$$TI = \frac{MC}{\frac{VR * 298}{(TS + 273) * 1000} * (Pini - P\,fim)} * 1{,}2 \qquad (11)$$

sendo:

TI = Taxa de injeção simulada (kg./t gusa);

MC= Massa de carvão utilizada no teste (mg);

VR = Volume do reservatório (1000 ml.);

TS = Temperatura de sopro (^{o} C);

$P_{inicial}$ = Pressão inicial do reservatório (atm);

P_{final} = Pressão do reservatório ao final do teste (atm).

O cálculo da eficiência de queima do carvão é feito a partir da equação:

$$EQ = \frac{1{,}596 * VA * Pfin * (\%CO_2 + \%CO)}{(TR + 273) * MC * \%C} \qquad (12)$$

sendo:

EQ = Eficiência de queima (%);

VA = Volume da ampola de coleta de gases (ml);

P_{fin} = Pressão do reservatório ao final do teste (atm);

$\%CO_2$ = Composição de gás carbônico na ampola de coleta de gases (%);

%CO = Composição de monóxido de carbono na ampola de coleta de gases (%);

TR = Temperatura da ampola de coleta de gases (^oC);

MC = Massa de carvão utilizada no teste (mg).

5 DESENVOLVIMENTO DOS TESTES

5.1 ESCALA PILOTO (1ª FASE).

5.1.1 Caracterização das biomassas.

Na primeira fase foi feita a caracterização das biomassas. Nessa fase foram utilizadas misturas de carvões com sacarose e misturas com melaço (BIOM). Ainda nessa fase foi produzido carvão através da combustão da casca de coco (BIOC), combustão essa realizada em um forno construído no Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional. A etapa seguinte dessa fase foi a produção de carvão da casca de soja (BIOS). As Figuras 16A, 16B, 16C e 16D mostram as etapas de montagem e operação do forno de carbonização no processo de produção do carvão da casca de coco.

Figura 16A – Forno de combustão finalizado.

Figura 16B – Forno de combustão em montagem.

Figura 16C – Forno de combustão em início de operação.

Figura 16D – Forno de combustão em operação (queima da casca do coco).

A segunda etapa consistiu em caracterizar as biomassas que seriam misturadas aos carvões minerais do tipo alto, médio e baixo-volátil. A primeira biomassa testada no laboratório central da gerência geral da metalurgia da redução da Companhia Siderúrgica Nacional em mistura de carvão mineral foi a sacarose (açúcar refinado). Esse material foi selecionado devido ao mesmo produzir um efeito de endurecimento do botão de coque formado no ensaio do FSI, principalmente em carvões fracamente coqueificavéis ou até mesmo os que não possuem nenhuma propriedade coqueificante, esse fato foi verificado no laboratório central da Companhia Siderúrgica Nacional. Foram selecionados três tipos de carvões sendo um baixo-volátil produzido na Austrália e sem propriedades coqueificantes (FSI = 0) e dois carvões médio-voláteis, sendo um semi-coqueificável (FSI = 4,0) produzido também na Austrália e o segundo denominado de "*hard coking coal*" com FSI de 9,0 produzido nos Estados Unidos. A Tabela 5 mostra os resultados de qualidade desses carvões.

A sacarose foi adicionada a esses carvões em percentuais variando de 10 a 50% e foram determinados os valores de FSI e para as misturas entre o carvão médio-volátil semi- coqueificável foram adicionados 30% e 50% de sacarose. As Figuras 17a, 17b e 17c mostram em seqüência de FSI para os botões de coque formados com a adição da sacarose para os carvões MV2.

Tabela 5 – Qualidade dos carvões misturados com a sacarose.

Carvão	Qualidade dos carvões					
	MV (%)	Cz(%)	CF (%)	S (%)	Fluidez (log ddpm)	F.S.I.
BV	14,0	8,9	77,1	0,42	0	0
MV1	20,4	8,0	71,6	0,38	0	5,5
MV2	23,8	8,8	67,3	0,63	3,25	9,0

Figura 17 A: Carvão MV2 com a adição de 50% de sacarose (FSI = 5,0).

Figura 17 B: Carvão MV2 com a adição de 30% de sacarose (FSI = 6,5).

Figura 17 C: Carvão MV2 sem a adição da sacarose (FSI = 9,0).

A adição da sacarose reduziu o FSI do carvão coqueificável devido ao seu efeito aglomerante. O aspecto externo do botão de coque ficou com a coloração prateada e bem firme. A adição de 30% de sacarose ao carvão sem propriedades coqueificantes (não aglomera) resultou na aglomeração do carvão conforme mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Comparativo do carvão BV sem e com a adição da sacarose.

Foram feitas as misturas da sacarose nas percentagens de 30% e 50% ao carvão MV2, devido à mesma possuir algumas propriedades coqueificantes. As misturas foram enfornadas no forno piloto de coqueificação e a qualidade do coque obtida será abordada na fase do desenvolvimento experimental.

A continuidade do processo de caracterização de biomassas ocorreu com as biomassas melaço da cana-de-açúcar, casca do coco e casca da soja. Os dados referentes a qualidade do melaço desidratado estão apresentados na Tabela 6 e foram fornecidos pela empresa Santelisa Vale Bionergia S/A que produz e comercializa esse produto. As Tabelas 7 e 8 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização da casca do coco e da casca da soja.

Tabela 6 – Caracterização de qualidade da biomassa BIOM (melaço).

Características de Qualidade	Mínimo	Médio	Máximo
Peso específico (g/cm^3)	1,42	1,43	1,45
PH (diluição 2:1)	4,5	5,5	6,0
Umidade (%)	14,0	17,0	19,0
Carbono (%)	62,0	56,0	65,0
N- total (%)	0,07	0,1	0,2
Cinzas (%)	2,00	2,25	3,00
P_2O_5 %	0,200	0,300	0,600
CaO %	0,03	0,10	0,30
MgO %	0,03	0,07	0,10
K_2O %	0,700	0,900	1,400

Tabela 7- Caracterização da qualidade da biomassa BIOC (casca do coco).

Identificação		H_2O %	%MV (bu)	%MV (bs)	%CZ (bu)	%CZ (bs)	%CF (bu)	%CF (bs)	% ST (bs)
BI0CA	Capa Natural	4,60	83,70	87,73	3,46	3,62	12,85	8,65	0,07
	Fibra Natural	4,93	85,00	89,41	4,77	5,02	10,23	5,57	0,11
	Capa 800ºC/6h	10,42	34,45	38,45	4,48	5,00	61,08	56,55	0,04
	Fibra 800ºC/6h	2,42	57,72	59,15	13,92	14,26	28,36	26,58	0,14
BI0Cb	Capa Natural	6,26	88,49	94,40	1,22	1,30	10,29	4,30	0,05
	Fibra Natural	6,82	83,71	89,84	3,28	3,52	13,01	6,64	0,09
	Capa 800ºC/6h	3,71	29,50	30,63	4,04	4,20	66,46	65,17	0,05
	Fibra 800ºC/6h	6,56	37,38	40,01	12,69	13,59	49,92	46,41	0,12
BI0Cc	Capa Natural	5,89	87,63	93,12	1,14	1,21	11,23	5,67	0,05
	Fibra Natural	6,73	83,99	90,05	3,45	3,70	12,56	6,25	0,09
	Capa 800ºC/6h	3,51	50,44	52,27	4,80	4,97	44,77	42,76	0,05
	Fibra 800ºC/6h	7,34	48,87	52,74	15,11	16,30	36,02	30,96	0,11
BI0Cd	Capa Natural	6,16	86,84	92,54	1,16	1,24	12,00	6,23	0,04
	Fibra Natural	6,92	83,71	89,94	3,60	3,87	12,69	6,20	0,09
	Capa 800ºC/6h	9,10	31,54	34,70	5,92	6,52	62,54	58,79	0,03
	Fibra 800ºC/6h	11,81	33,48	37,96	13,17	14,93	53,35	47,11	0,09

bu = base úmida
bs = base seca

Para a BIOS, em função da sua geração no mercado ser da ordem de milhões de toneladas por ano, foi feita a caracterização de 11 amostras de casca da soja (BIOS) com diferentes níveis de qualidade.

Tabela 8 – Qualidade da biomassa BIOS (casca da soja).

Amostra	H_2O	MV (bu)	MV (bs)	CZ (bu)	CZ (bs)	CF (bu)	CF (bs)	C	H
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
S- 1	1,70	23,58	23,99	36,08	36,70	38,64	39,31	59,59	0,81
S- 2	5,12	20,34	21,44	25,15	26,50	49,39	52,06	65,92	1,17
S- 3	6,98	23,04	24,77	33,46	35,98	36,52	39,25	57,36	1,33
S- 4	2,49	13,63	13,98	71,46	73,28	12,42	12,74	29,88	0,38
S- 5	2,79	24,18	24,88	24,22	24,91	48,81	50,21	70,94	0,78
S-6	6,61	21,14	22,64	23,92	25,61	48,33	51,75	65,14	1,29
S-7	5,11	20,22	21,30	22,30	23,50	52,37	55,20	71,83	1,06
S- 8	1,62	0,91	0,92	91,49	93,00	5,98	6,08	19,71	0,23
S- 9	2,49	15,29	15,68	66,26	67,95	15,96	16,37	34,20	0,49
S- 10	4,40	23,26	24,32	52,80	55,24	19,54	20,44	43,11	0,87
S- 11	0,90	6,34	6,40	92,76	93,61	0,00	0,00	7,52	0,23

5.1.2 Caracterizações das misturas de carvões com biomassa para aplicação na produção de coque nas baterias de fornos da Companhia Siderúrgica Nacional.

Nesta fase após o processo de caracterização das biomassas, foram preparadas e caracterizadas as misturas entre os carvões alto, médio e baixo-volátil com as biomassas BIOM variando entre 10 e 50%, BIOS variando de 5 a 75% e BIOC variando de 5 a 70%. As Tabelas 9 e 10 mostram os resultados obtidos.

As amostras da BIOC, após passarem pelo processo de secagem na estufa, foram cortadas em seções iguais e acondicionadas no forno de carbonização com entrada de ar controlada, sendo processadas até o estágio de obtenção do carvão. A Tabela 11 apresenta os resultados de qualidade obtidos no processo de caracterização.

Tabela 9 – Dados obtidos com a adição da BIOM ao carvão mineral.

Mistura de carvão com a BIOM	**F.S.I.**	**Fluidez (ddpm)**
100%AV	8,5	18.234,0
90%AV+10%BI0M	8,0	1.128,0
80%AV+20%BI0M	7,5	4.459,0
70%AV+30%BI0M	7,0	554,0
60%AV+40%BI0M	4,0	95,0
50%AV+50%BI0M	3,0	40,0
100%MV	9,0	2.420,0
90%MV+10%BI0M	8,5	675,0
80%MV+20%BI0M	8,0	196,0
70%MV+30%BI0M	6,5	172,0
60%MV+40%BI0M	5,5	36,0
50%MV+50%BI0M	4,0	11,0
100%BV	8,5	30,0
90%BV+10%BI0M	8,0	11,0
80%BV+20%BI0M	8,0	6,0
70%BV+30%BI0M	4,5	6,0
60%BV+40%BI0M	4,0	0,0
50%BV+50%BI0M	2,0	0,0

AV - carvão com teor em matéria volátil superior a 30%
MV - carvão com teor em matéria volátil superior a 20% e inferior a 30%
BV – carvão com teor em matéria volátil entre 16% e 20%

Tabela 10 – Qualidade das misturas com a adição da biomassa BIOC

Misturas utilizadas	**Matéria Volátil (%)**	**Cinzas (%)**	**Enxofre (%)**	**Carbono Fixo (%)**	**Fluidez (ddpm)**	**F.S.I.**
100% BV	17,9	9,9	0,6	72,2	45,0	9,0
95%BV+ 5%BI0C	18,1	9,4	0,5	72,4	20,0	8,0
90%BV+10%BI0C	19,3	9,3	0,5	71,3	10,0	8,0
85%BV+15%BI0C	19,7	9,3	0,5	70,0	6,0	8,0
80%BV+20%BI0C	21,2	9,1	0,5	69,6	5,0	8,0
70%BV+30%BI0C	22,7	9,0	0,4	68,2	0,0	6,5
50%BV+50%BI0C	25,2	8,8	0,4	65,9	0,0	2,5
30%BV+70%BI0C	26,2	9,2	0,2	64,4	0,0	1,0
100% MV	24,2	8,6	0,7	67,2	2.179,0	9,0
95%MV+ 5%BI0C	25,5	9,2	0,5	65,1	640,0	8,5
90%MV+10%BI0C	25,6	9,2	0,5	65,1	400,0	8,0
85%MV+15%BI0C	26,1	9,1	0,5	64,6	255,0	8,0
80%MV+20%BI0C	25,5	9,3	0,5	65,1	62,0	7,5
70%MV+30%BI0C	29,3	9,0	0,5	61,5	45,0	7,0
50%MV+50%BI0C	28,0	8,9	0,4	62,1	0,0	4,5
30%MV+70%BI0C	30,0	8,5	0,2	61,4	0,0	2,0
100% AV	29,37	9,2	1,0	61,4	18.234,0	8,5
95%AV+ 5%BI0C	29,5	8,9	0,8	61,4	1.980,0	7,5
90%AV+10%BI0C	29,0	9,5	0,7	61,0	1.000,0	7,5
85%AV+15%BI0C	28,7	9,0	0,7	62,1	850,0	7,0
80%AV+20%BI0C	28,6	9,9	0,6	61,3	320,0	6,0
70%AV+30%BI0C	29,0	9,5	0,6	61,0	40,0	4,0
50%AV+50%BI0C	29,1	8,7	0,5	62,0	0,0	3,0
30%AV+70%BI0C	29,0	8,9	0,3	61,0	0,0	2,0

Tabela 11 – Qualidade das misturas com a adição da biomassa BIOS

Misturas utilizadas	**Matéria Volátil (%)**	**Cinzas (%)**	**Enxofre (%)**	**Carbono Fixo (%)**	**Fluidez (ddpm)**	**F.S.I.**
100% BV	17,9	9,9	0,59	72,2	45,0	9,0
95%BV+ 5%BI0S	20,0	9,7	0,59	70,4	25,0	9,0
90%BV+10%BI0S	23,1	9,8	0,58	67,1	11,0	9,0
85%BV+15%BI0S	25,4	9,7	0,56	64,9	9,0	8,5
80%BV+20%BI0S	27,3	9,6	0,54	63,1	6,0	7,5
75%BV+25%BI0S	29,9	9,4	0,55	60,7	6,0	6,0
50%BV+50%BI0S	41,3	8,7	0,48	49,0	7,0	1,0
25%BV+75%BI0S	53,0	9,4	0,42	37,7	3,0	1,0
100% MV	24,2	8,6	0,7	67,2	2.179,0	9,0
95%MV+ 5%BI0S	26,7	8,5	0,61	64,8	1.946,0	9,0
90%MV+10%BI0S	28,2	8,5	0,60	63,3	1.352,0	8,0
85%MV+15%BI0S	30,5	8,5	0,59	61,0	1.081,0	8,0
80%MV+20%BI0S	32,9	8,3	0,57	58,8	760,0	7,5
75%MV+25%BI0S	36,7	8,8	0,56	54,5	666,0	7,0
50%MV+50%BI0S	45,4	9,6	0,49	45,0	28,0	4,0
25%MV+75%BI0S	55,3	9,6	0,43	35,1	19,0	1,0
100% AV	29,37	9,2	1,0	61,4	18.234,0	8,5
95%AV+ 5%BI0S	31,0	9,2	0,97	59,8	7.240,0	8,0
90%AV+10%BI0S	31,1	9,1	0,96	58,8	9.126,0	7,5
85%AV+15%BI0S	34,4	9,1	0,92	56,6	6.930,0	6,5
80%AV+20%BI0S	35,8	9,1	0,90	55,1	2.706,0	5,0
75%AV+25%BI0S	38,3	9,4	0,89	52,4	1.530,0	3,0
50%AV+50%BI0S	47,8	9,8	0,71	42,4	800,0	1,0
25%AV+75%BI0S	56,7	9,7	0,54	33,6	150,0	1,0

A influência das biomassas BIOM, BIOS e BIOC na qualidade das misturas e dos coques produzidos é significativa para elevados níveis de participação, isto devido às mesmas não terem propriedades coqueificantes. As Figuras 19, 20, 21, 22 e 23 mostram a influência das biomassas BIOM, BIOS e BIOC nas propriedades das misturas de carvões quando adicionadas em níveis elevados de participação.

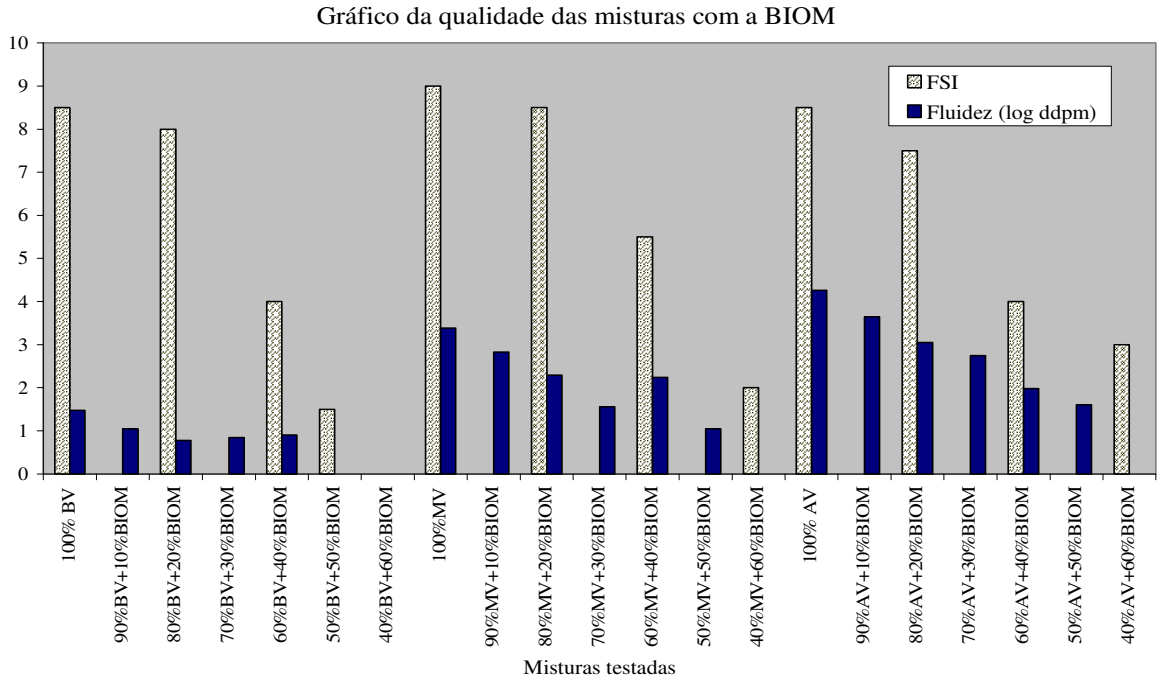


Figura 19 – Influência da BIOM na fluidez e no FSI das misturas testadas no forno piloto de coqueificação.

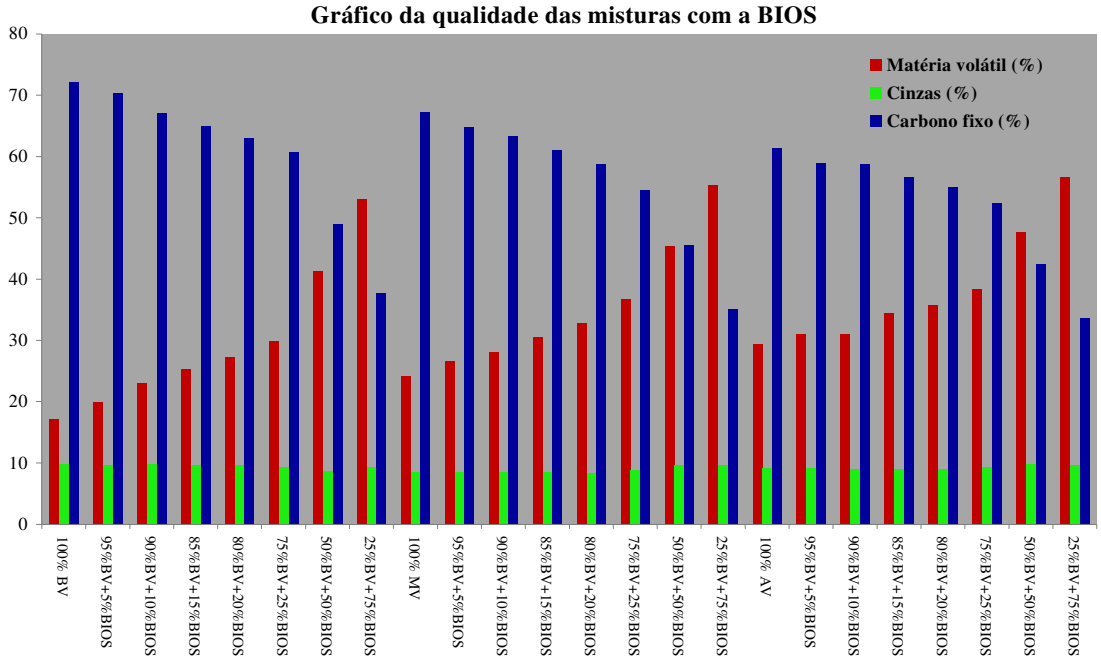


Figura 20 – Influencia da BIOS na matéria volátil, teor de cinzas e carbono fixo das misturas testadas no forno piloto de coqueificação.

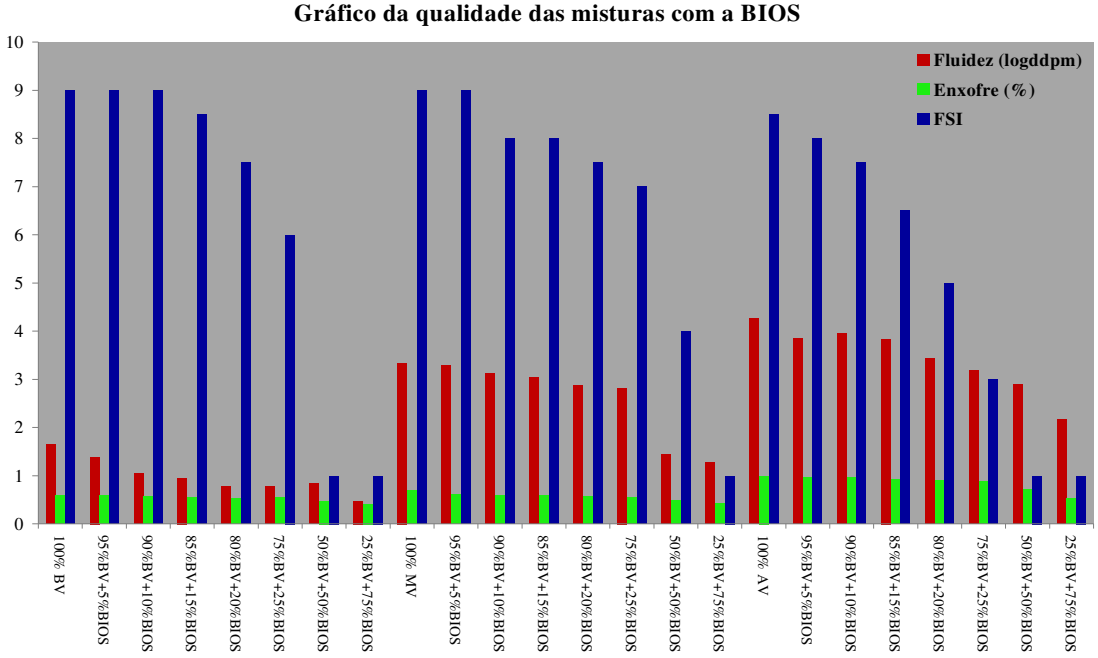


Figura 21 – Influência da BIOS no FSI, na fluidez e no teor de enxofre das misturas testadas no forno piloto de coqueificação.

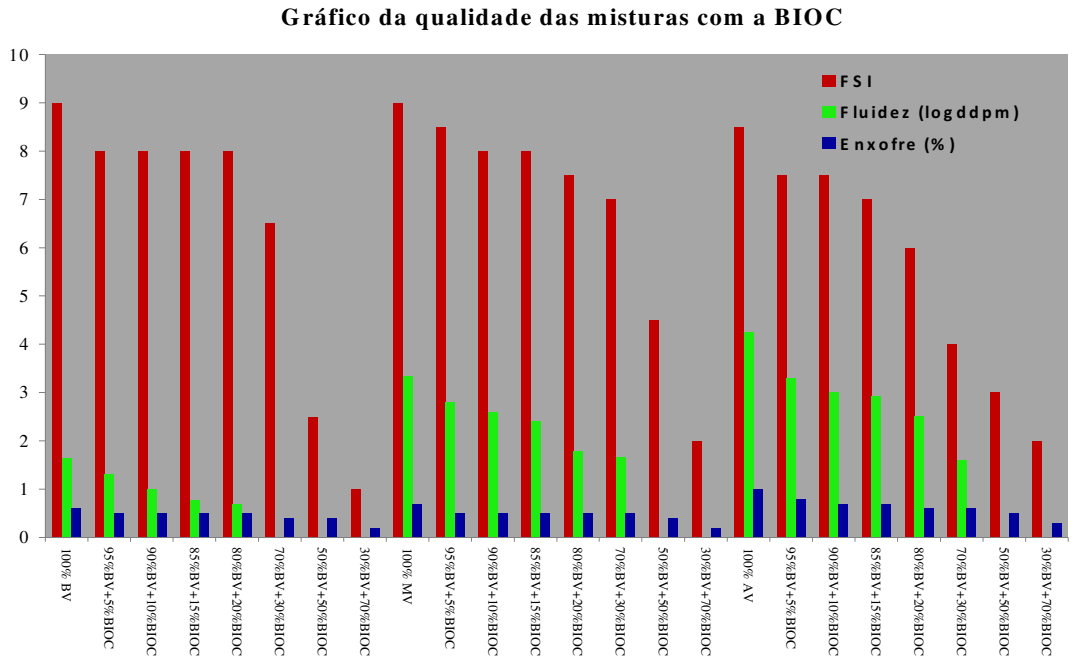


Figura 22 – Influência da biomassa BIOC no FSI, S e na Fluidez nas misturas testadas no forno piloto de coqueificação.

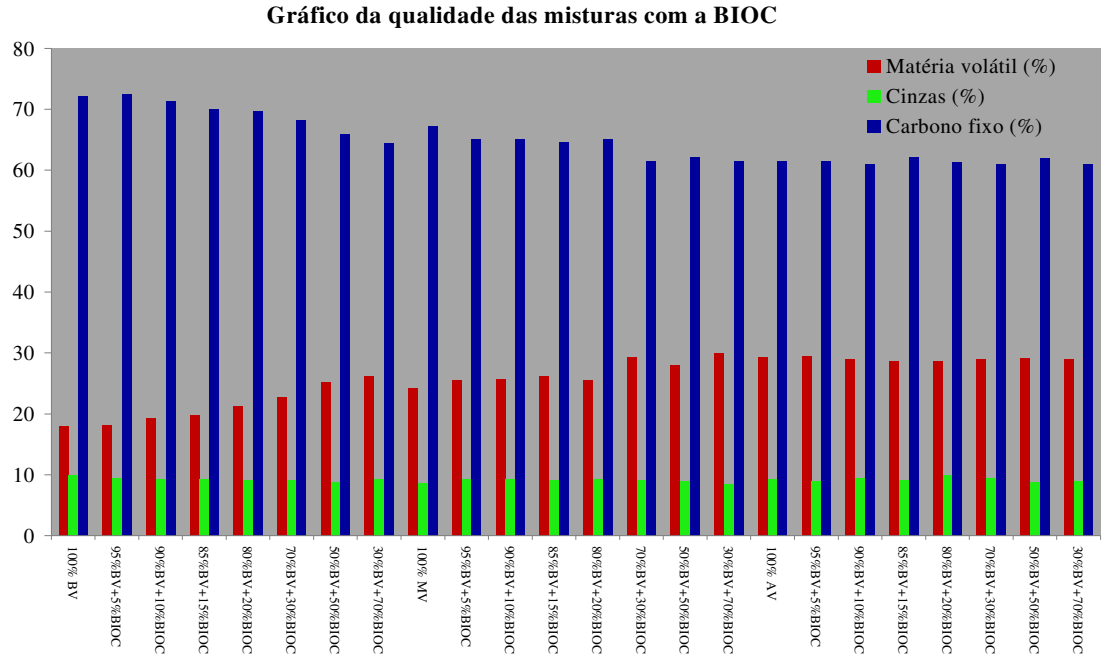


Figura 23 – Influência da BIOC na matéria volátil, no teor de cinzas e no teor em carbono fixo das misturas testadas no forno piloto de coqueificação.

As biomassas em percentuais elevados provocaram uma forte influência negativa nas propriedades que conferem qualidade metalúrgica ao coque, tais como fluidez e índice de expansão (FSI) nas misturas.

5.2 ESCALA PILOTO (2ª e 3ª FASE)

5.2.1. Caracterizações das biomassas

A segunda fase desse estudo foi primeiramente voltada à caracterização das misturas com o carvão MV1 e sacarose nos percentuais de participação de 30% e 50% e o enfornamento no forno piloto de coqueificação. A continuidade dos testes ocorreu com o recebimento das biomassas designadas por BIO1 (casca de soja *in natura*), BIO2 (casca de coco calcinada), BIO3 (casca de macadâmia *in natura*), BIO4 (casca de arroz calcinada) e BIO5 (casca de arroz *in natura*), BIO6 (casca de grão de café *in natura*), BIO7 (carvão vegetal) e BIO8 (grão de soja) no Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional.

Em função dos resultados apresentados nas figuras 19,20,21,22 e 23, foi estabelecido o nível de 6,0% como percentagem máxima de participação nas misturas devido ao baixo nível de qualidade que esses materiais apresentaram, pois as biomassas não possuem propriedades coqueificantes. Os parâmetros da qualidade do coque devem ser mantidos dentro da especificação estabelecida por técnicos e especialistas em alto-forno mesmo com a participação da biomassa na mistura de carvão. Foram selecionadas 23 misturas contendo o carvão mineral do tipo médio teor em matéria volátil e biomassa com participação de 2 a 6%.

Para a realização dos testes em escala piloto e em escala industrial, foram recebidas três toneladas da biomassa BIO1(casca da soja) e 4,5 toneladas da biomassa BIO4(casca de arroz calcinada). Seguem na Tabela 12 os resultados obtidos na caracterização das biomassas BIO1, 2, 3, 4, 5, 6,7 e 8.

Tabela 12 – Qualidade das biomassas.

Material	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	Carbono Fixo (%)	Fluidez (ddpm)	Re (%)	F.S.I.
BIO1 - Casca de soja *(in natura)*	63,5	8,9	0,34	27,7	ND	ND	ND
BIO2 - Casca de coco (calcinada)	50,9	7,2	0,07	41,9	ND	ND	ND
BIO3 - Casca de macadâmia *(in natura)*	76,5	2,5	0,21	21,0	ND	ND	1,0
BIO4 - Casca de arroz (calcinada)	6,3	90,7	0,01	3,0	ND	ND	ND
BIO5 - Casca de arroz *(in natura)*	13,0	44,9	0,01	42,1	ND	ND	ND
BIO6 - Casca de grão de café *(in natura)*	70,7	8,5	0,22	20,8	ND	ND	1,0
BIO7 - Carvão vegetal	27,5	3,3	ND	69,2	ND	ND	ND
BIO8 - Grão de soja	78,6	4,5	0,29	16,84	ND	ND	ND

5.2.2 Avaliação das biomassas no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

As biomassas tanto *in natura* quanto calcinada foram avaliadas no MEV através da utilização da técnica do recobrimento superficial da amostra com um filme de prata liquida. As Figuras 24, 25, 26, 27, 28, 29,30 e 31 mostram as estruturas das biomassas em diversos níveis de ampliação.

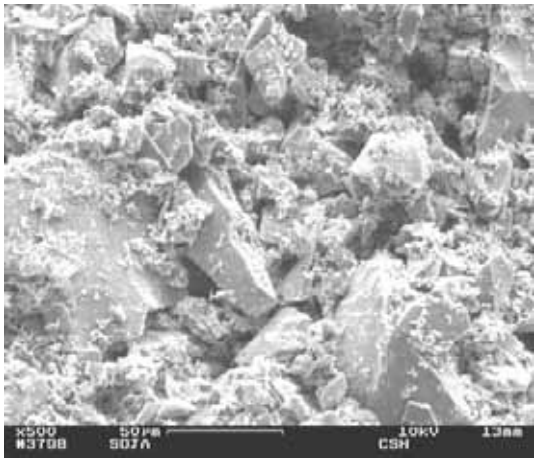


Figura 24- Fotomicrografia da BIO1 (casca da soja - 500 x no MEV)

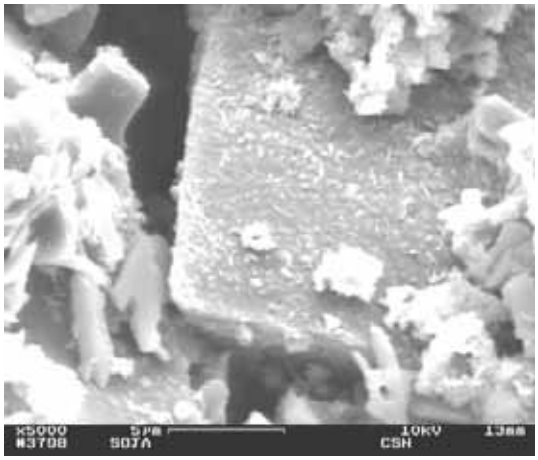


Figura 25- Fotomicrografia da BIO1 (casca da soja – 5000 x no MEV)

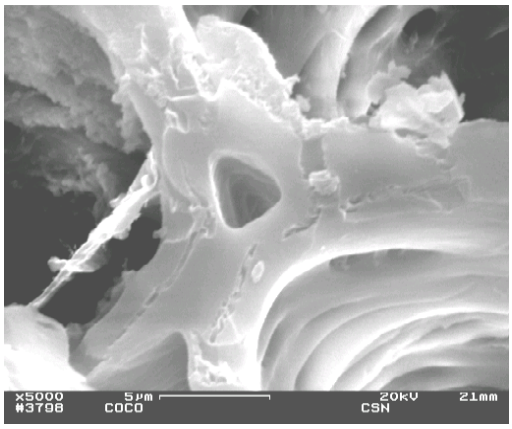


Figura 26–Fotomicrografia da BIO2 (casca do coco – 5000x no MEV).

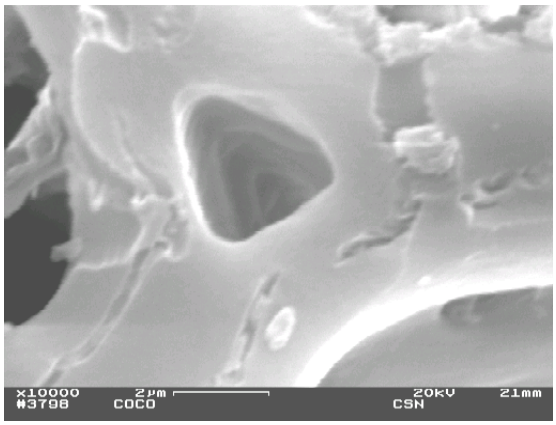


Figura 27 – Fotomicrografia BIO2 (casca do coco – 10000x no MEV).

Figura 28–Fotomicrografia da BIO3 (casca da macadâmia – 100x no MEV).

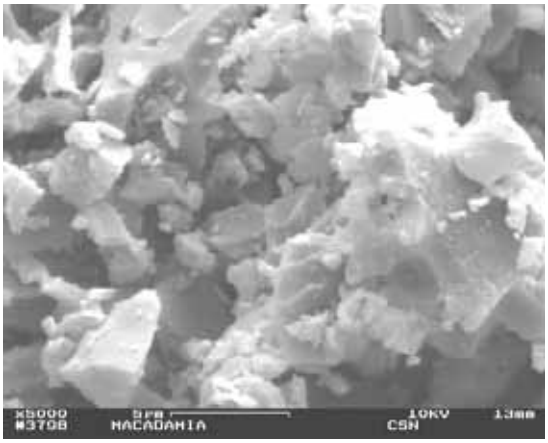


Figura 29– Fotomicrografia da BIO3 (casca da macadâmia – 5000x no MEV)

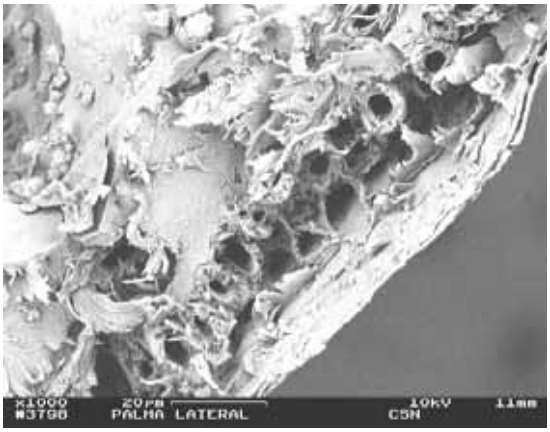


Figura 30 – Fotomicrografia BIO4 (1000x) (casca de arroz calcinada – 1000x no MEV. MEV)

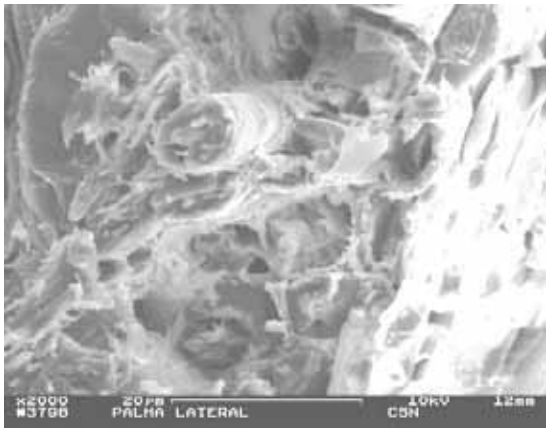


Figura 31 – Fotomicrografia BIO4 (casca de arroz calcinada – 2000x no

5.2.3 Caracterização das misturas de carvão mineral com biomassa para aplicação na produção de coque nas baterias de fornos da CSN.

As misturas contendo o carvão do tipo médio teor em matéria volátil e as biomassas com participação de 2, 4 e 6% foram caracterizadas em laboratório utilizando os padrões técnicos aplicados para a caracterização das matérias primas e utilizados no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno. Os resultados da caracterização da qualidade das misturas de aplicação na coqueria estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Qualidade das misturas de coqueria.

Misturas	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	Fluidez (log dpm)	Re (%)	F.S.I.
Referência (CM)	24,3	8,6	0,67	2,97	1,17	9,0
98%CM+2%BIO1	26,0	8,6	0,66	2,95	1,15	9,0
96%CM+4%BIO1	26,1	8,6	0,65	2,92	1,12	9,0
94%CM+6%BIO1	26,6	8,7	0,65	2,79	1,10	8,5
98%CM+2%BIO2	24,8	8,6	0,66	2,92	1,15	9,0
96%CM+4%BIO2	25,3	8,6	0,65	2,83	1,12	9,0
94%CM+6%BIO2	25,9	8,5	0,63	2,54	1,10	8,5
98%CM+2%BIO3	25,3	8,5	0,66	2,90	1,15	9,0
96%CM+4%BIO3	26,4	8,4	0,65	2,71	1,12	8,5
94%CM+6%BIO3	27,4	8,3	0,64	2,64	1,10	8,5
98%CM+2%BIO4	23,9	10,3	0,66	2,81	1,15	9,0
96%CM+4%BIO4	23,6	11,9	0,64	2,78	1,12	8,5
94%CM+6%BIO4	23,2	13,6	0,63	2,74	1,10	8,0
98%CM+2%BIO5	24,1	9,4	0,66	2,81	1,15	9,0
94%CM+6%BIO5	23,6	10,8	0,64	2,74	1,10	8,0
98%CM+2%BIO6	24,4	8,9	0,62	2,75	1,15	9,0
96%CM+4%BIO6	26,5	8,7	0,63	2,70	1.12	9,0
94%CM+6%BIO6	27,1	8,4	0,62	2,60	1,10	9,0
98%CM+2%BIO7	23,3	8,6	0,61	2,97	1,15	9,0
96%CM+4%BIO7	23,7	8,4	0,58	2,91	1,12	8,5
94%CM+6%BIO7	24,0	8,1	0,58	2,77	1,10	8,0
98%CM+2%BIO8	25,4	8,5	0,66	2,91	1,15	8,5
96%CM+4%BIO8	26,5	8,4	0,65	2,85	1,12	8,5
94%CM+6%BIO8	27,6	8,3	0,64	2,79	1,10	8,0

5.2.4 Produção de coque no forno piloto de coqueificação

A influência da sacarose na qualidade do coque foi confirmada através dos ensaios de FSI nas misturas do carvão MV1 nos percentuais de 30 e 50% de participação. Os ensaios foram realizados no Laboratório Central da Metalurgia da Redução da Companhia Siderúrgica Nacional. Os coques produzidos no forno piloto de coqueificação apresentaram qualidade conforme mostrado na tabela 14.

Tabela 14 – Qualidade do coque produzido no forno piloto de coqueificação utilizando as misturas de carvão com sacarose em elevados percentuais.

Composição das misturas	Qualidade da mistura enfornada						Qualidade do coque		
	MV (%)	Cz (%)	S (%)	CF (%)	Fl ddpm	FSI	CRI (%)	DI (%)	TM (mm)
100% MV1	20,4	8,0	0.38	71,6	0	5,5	42,2	66	55
70% MV1+30% SAC	32,3	6,7	0,26	61,1	0	3,0	48,0	75,5	65
50% MV1 + 50% SAC	40,2	4,5	0,30	55,3	0	2,5	55,5	71,0	60

O carvão médio volátil (MV1) é um tipo de carvão fracamente coqueificavél. A qualidade do coque produzido no forno piloto com 100% MV1 apresentou um índice de resistência mecânica a frio (DI) de 66,0%, valor esse, bem abaixo do valor de referência ($DI_{(referência)}$ = 80,0%). A adição da sacarose ao nível de 30% proporcionou a elevação tanto na resistência mecânica a frio quanto no tamanho médio do coque. O aumento de 66% para 75,5% no DI e o aumento de 55 mm para 65 mm no tamanho médio do coque é favorável para a sua aplicação no alto forno.

A adição da sacarose ao nível de 50% proporcionou uma redução de 75,5% para o nível de 71,0% no índice de resistência mecânica a frio do coque, o mesmo acontecendo com o tamanho médio que reduziu de 65 mm para 60 mm. Esse fenômeno ocorreu devido a saturação da sacarose no carvão, pois a mesma atua como elemento de contração e de aglomeração no carvão. Os resultados indicaram uma

elevação significativa na reatividade do coque (+13,3%), o que é prejudicial para o processo operacional do alto-forno.

A Figura 32 mostra a influência da sacarose na qualidade metalúrgica do coque produzido no forno piloto de coqueificação.

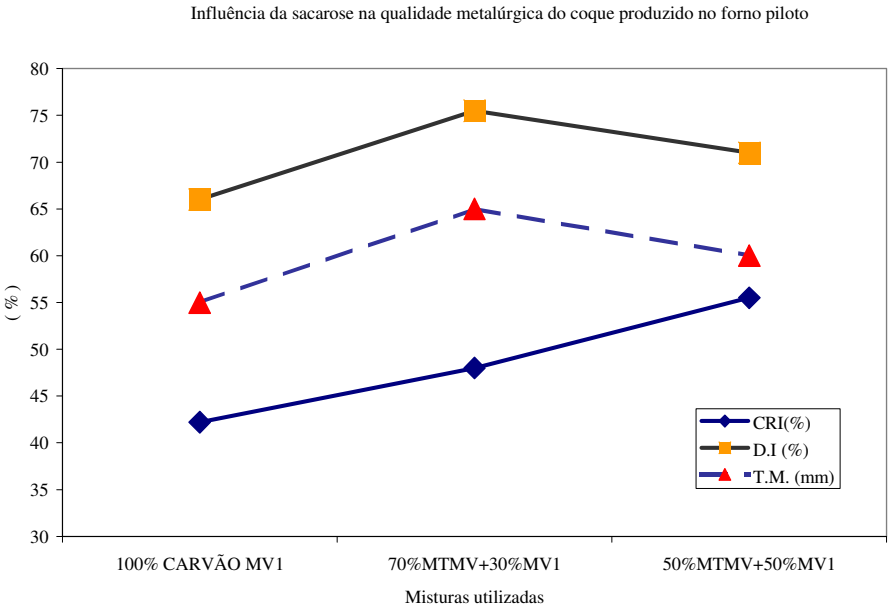


Figura 32 – Influência da sacarose na qualidade metalúrgica do coque produzido com o carvão MV1.

Os coques produzidos no forno piloto foram fotografados conforme mostram as Figuras 33, 34 e 35.

Figura 33

Figura 34

Figura 35

Figura 33 – Coque no interior do forno piloto produzido com 100% do carvão mineral MV1.
Figura 34 – Coque no interior do forno piloto produzido com 70% do carvão mineral MV1 e 30% de sacarose na mistura.
Figura 35 – Coque no interior do forno piloto produzido com 50% do carvão mineral MV1 e 50% de sacarose na mistura.

As Figuras 36 e 37 mostram as pedras de coque produzidas com mistura de carvão contendo 50% de sacarose.

36

37

Figura36 – Fotografia superficial do coque produzido com 100% do carvão MV1.
Figura 37 – Fotografia superficial do coque produzido com a mistura contendo sacarose.

A continuidade do processo de testes foi dada com as 23 misturas caracterizadas e enfornadas no forno piloto de coqueificação para a produção do coque em escala piloto.

O coque produzido em cada uma das misturas foi fotografado e filmado e as qualidades das mesmas foram determinadas no Laboratório Central da CSN, utilizando os equipamentos já descritos anteriormente e todos os ensaios foram realizados seguindo a norma ASTM. Os resultados obtidos na qualidade do coque produzido no forno piloto estão contidos na Tabela 15 abaixo.

Tabela 15 – Qualidade do coque produzido no forno piloto.

Misturas	Tamanho Médio (mm)	D.I. (150-15) (%)	C.R.I. (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	Carbono Fixo (%)
Referência (CM)	80,4	79,3	24,5	11,4	0,63	87,9
98%CM+2%BIO1	69,0	81,3	24,0	11,5	0,61	87,4
96%CM+4%BIO1	71,0	81,3	24,5	12,1	0,59	86,7
94%CM+6%BIO1	69,0	75,8	29,4	12,9	0,51	86,0
98%CM+2%BIO2	82,9	78,8	23,9	11,5	0,62	87,9
96%CM+4%BIO2	75,3	78,3	28,9	11,2	0,59	87,9
94%CM+6%BIO2	79,5	79,6	31,5	12,0	0,57	87,2
98%CM+2%BIO3	76,9	80,3	25,7	11,0	0,61	88,6
96%CM+4%BIO3	78,2	80,7	26,9	11,0	0,60	88,4
94%CM+6%BIO3	77,1	80,2	29,5	10,9	0,59	88,5
98%CM+2%BIO4	83,7	81,1	22,5	13,5	0,60	87,4
96%CM+4%BIO4	86,0	81,3	23,5	14,2	0,57	86,9

Tabela 15 – Continuação

Misturas	Tamanho Médio (mm)	D.I. (150-15) (%)	C.R.I. (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	Carbono Fixo (%)
94%CM+6%BIO4	96,0	81,2	25,4	18,7	0,53	85,2
98%CM+2%BIO5	75,9	78,9	24,1	12,0	0,59	87,1
94%CM+6%BIO5	77,7	79,7	17,5	14,0	0,52	85,2
98%CM+2%BIO6	80,5	79,8	24,0	11,7	0,60	87,6
96%CM+4%BIO6	79,6	79,2	25,0	11,5	0,59	87,9
94%CM+6%BIO6	76,0	78,0	25,0	11,4	0,58	88,0
98%CM+2%BIO7	75,5	79,7	22,8	10,8	0,58	87,0
96%CM+4%BIO7	79,2	79,2	26,3	10,6	0,57	87,2
94%CM+6%BIO7	78,6	79,0	29,3	10,5	0,56	87,6
98%CM+2%BIO8	80,4	81,5	22,0	11,4	0,58	87,8
96%CM+4%BIO8	79,5	79,9	25,5	11,6	0,61	87,8
94%CM+6%BIO8	80,0	79,7	27,9	11,4	0,60	88,0

5.2.5 Testes no simulador de queima de carvões e misturas injetadas em alto-forno (3ª fase).

Na terceira fase do desenvolvimento desse estudo, foram selecionados carvões brasileiros, visto que todos os carvões de origem mineral utilizados nas indústrias siderúrgicas no Brasil são importados. Na região Sul do Brasil, os estados de Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul apresentam ocorrências de carvões economicamente viáveis com reservas na ordem de 32 bilhões de toneladas. Foram consideradas as amostras contendo o carvão nacional do tipo alto, médio e baixo teor em matéria volátil, com os demais carvões importados nos testes de queima no simulador.

Como critério para emissão de cada resultado da eficiência de queima do carvão ou mistura no simulador foi considerado uma média de 10 ensaios realizados. Primeiramente foram caracterizados os carvões individualmente e a qualidade obtida é mostrada na Tabela 16.

Tabela 16 – Qualidade dos carvões utilizados nas misturas testadas no simulador de queima de carvão de PCI.

Elementos / Unidade / Identificação	**Umid**	**MV (bs)**	**CZ (bs)**	**CF (bs)**	**C**	**H**
	%	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**
Carvão N1	7,99	32,58	13,78	56,24	72,23	1,40
Carvão N2	4,88	35,56	16,40	48,03	71,94	1,56
Carvão N3	6,50	22,80	17,16	60,04	72,92	1,53
Carvão N4	3,18	19,67	17,44	62,89	73,37	1,65
Carvão AV	11,7	40,97	6,41	52,62	79,30	5,59
Carvão MV	9,58	27,78	9,95	62,27	79,01	4,42
Carvão BV	9,32	14,08	8,72	77,20	82,45	4,20
Carvão vegetal	3,20	27,5	3,30	69,20	85,79	ND

Após o processo da etapa de caracterização, as misturas elaboradas (misturas com a participação do carvão nacional e carvão vegetal) foram testadas no simulador. Os valores médios da eficiência de queima e a composição das misturas testadas estão mostrados na Tabela 17.

Os percentuais de participação dos carvões nas misturas injetadas nos altos-fornos da Companhia Siderúrgica Nacional variam entre *20% e 100 %*, não sendo possível utilizar valores inferiores a *20%* devido às condições operacionais da planta de injeção.

Tabela 17 – Misturas contendo os carvões nacionais, carvão vegetal e a eficiência de queima obtida no simulador.

Mistura (carvão nacional + carvão vegetal)	**Eficiência de queima (%)**
20% CN1 + 80% CV	62,3
40% CN1 + 60% CV	59,2
60% CN1 + 40% CV	57,4
80% CN1 + 20% CV	52,8
100% CN1	36,7
20% CN2 + 80% CV	65,4
40% CN2 + 60% CV	50,8
60% CN2 + 40% CV	49,7
/80% CN2 + 20% CV	47,5
100% CN2	46,6
20% CN3 + 80% CV	47,4
40% CN3 + 60% CV	48,4
60% CN3 + 40% CV	43,5
80% CN3 + 20% CV	37,9
100% CN3	30,4
+20% CN4 + 80% CV	49,8
40% CN4 + 60% CV	50,1
60% CN4 + 40% CV	43,1
80% CN4 + 20% CV	32,0
100% CN4	23,8
40% AV + 60% CV	50,4
60% AV + 40% CV	49,9
80% AV + 20% CV	52,8

Tabela 17 – Continuação

Mistura (carvão nacional+carvão vegetal)	**Eficiência de queima (%)**
100% AV	71,1
20% BV + 80% CV	47,6
40% BV + 60% CV	43,5
60% BV + 40% CV	42,1
80% BV + 20% CV	39,5
100% BV	32,9

A Figura 38 mostra a variação da eficiência de queima das misturas contendo o carvão vegetal (CV) e o carvão mineral brasileiro para diversos níveis de participação; verifica-se então que o carvão vegetal é mais reativo e queima mais do que o carvão nacional, pois à medida que a participação do carvão nacional aumentou e o carvão vegetal diminuiu nas misturas, a eficiência de queima das misturas reduziu. Para o mesmo nível de participação do carvão vegetal e do carvão nacional, verificou-se que a eficiência de queima aumentou com o aumento do teor de matéria volátil do carvão nacional de 19,67% (N4) para 35,56% (N2).

A Figura 39 mostra a variação da eficiência em queima das misturas contendo o carvão vegetal com os carvões alto e médio voláteis importados. Para o carvão baixo-volátil que possui menor eficiência de queima, à medida que aumentou a sua participação nas misturas, os resultados da eficiência de queima diminuíram. Esse comportamento foi oposto para o carvão alto-volátil, visto que este tipo de carvão queima com maior eficiência.

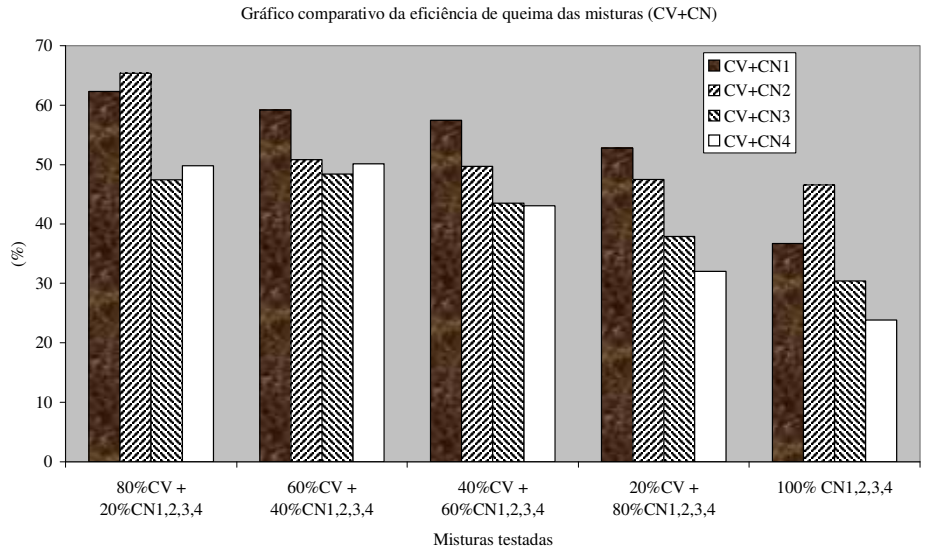


Figura 38 – Gráfico comparativo da eficiência de queima entre as misturas com os carvões de origem nacional e carvão vegetal.

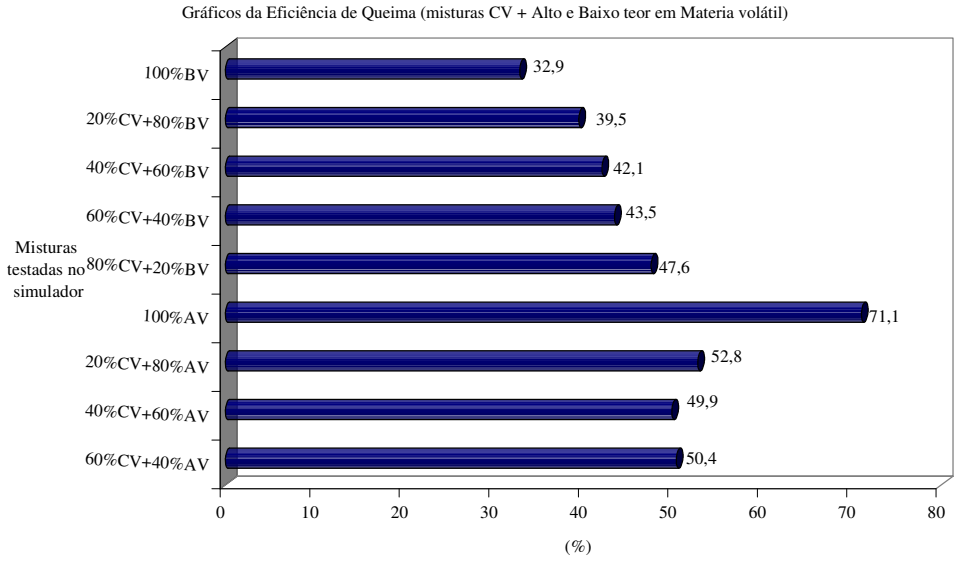


Figura 39 – Gráfico da variação da eficiência de queima entre as misturas de carvão vegetal e carvão mineral importado.

Os testes no simulador prosseguiram utilizando misturas de carvões minerais com outros tipos de biomassas, sendo carvão de casca de coco e carvão de casca de soja. Foram elaboradas as misturas com a participação dos carvões do tipo alto, médio e baixo-volátil e as biomassas BIO2 e BIO3, considerando-se variações de participação de 30% e 40 %. As condições operacionais foram ajustadas para

simulação de uma taxa de injeção equivalente a 150 kg/t de gusa. Os resultados obtidos da eficiência de queima estão mostrados na Tabela 18.

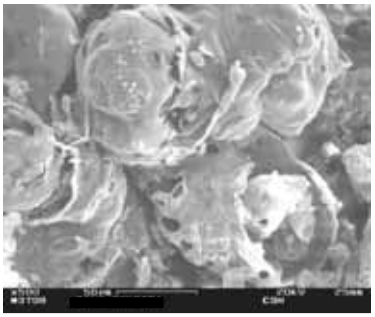
Tabela 18 – Resultados da eficiência de queima das misturas

Mistura (carvão + biomassa)	**Eficiência de queima (%)**
100% AV	75,9
100% MV	52,4
100% BV	45,2
70% AV + 30% BIO1	60,6
70% MV + 30% BIO1	44,0
70% BV + 30% BIO1	23,6
60% AV + 40% BIO2	81,9
60% MV + 40% BIO2	60,5
60% BV + 40% BIO2	31,8

5.2.6 Analise microscópica dos "*chars*" gerados após as queimas no simulador.

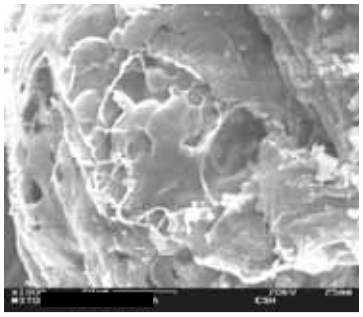
Após a queima de cada amostra, o resíduo coletado no filtro do simulador foi coberto com uma camada líquida de prata e após as amostras terem sido submetidas a um processo de secagem, estas amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (EV). As Figuras 40, 41 e 42 mostram as fotomicrografias obtidas no MEV após a queima das misturas dos carvões AV, MV e BV com a biomassa BIO1.

A presença do material na superfície da figura 42 é nitidamente inferior a superfície da figura 40, o que indica uma menor queima na mistura contendo o carvão baixo volátil e a biomassa BIO1, esse fato era esperado visto que o carvão alto volátil possui maior eficiência de queima quando comparado ao carvão baixo volátil. A figura 44 mostra a presença de esferas de carbono oriundas da queima do carvão mineral sobre as lamelas provenientes do carvão oriundo da BIO2.



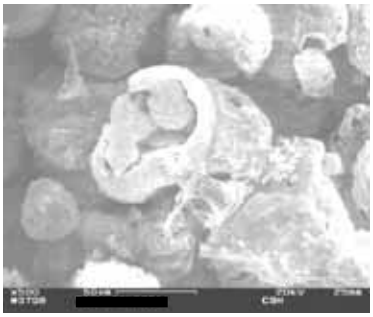
70% BV+30% BIO1

Figura 40



70% MV+30% BIO1

Figura 41



70% AV+30% BIO1

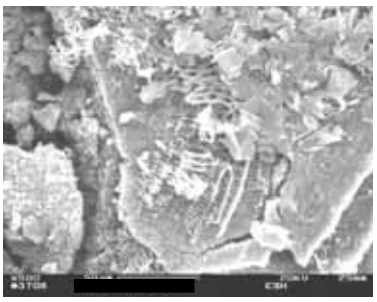
Figura 42

Figura 40 – Char gerado da queima da mistura do carvão baixo-volátil com a biomassa BIO1 ampliada 500 vezes no MEV.

Figura 41 – Char gerado da queima da mistura do carvão médio-volátil com a biomassa BIO1, ampliada 1000 vezes no MEV.

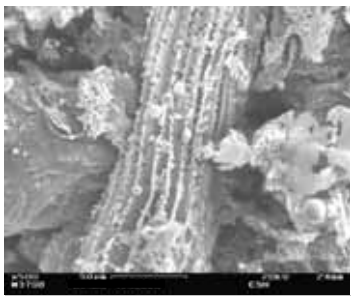
Figura 42 – Char gerado após a queima da mistura do carvão alto-volátil com a biomassa BIO1, ampliada 500 vezes no MEV.

As Figuras 43, 44, 45 e 46 apresentam os *chars* gerados pela biomassa BIO2



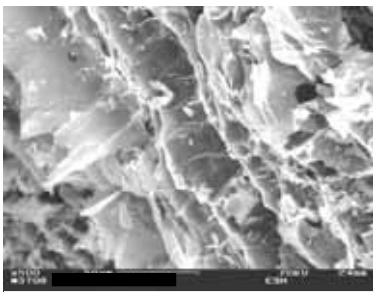
60% BV+40% BIO2

Figura 43



60% MV+40% BIO2

Figura 44



60% AV+40% BIO2

Figura 45

Figura 43 – *Char* gerado após a queima da mistura do carvão baixo-volátil com a biomassa BIO2, ampliado 500 vezes no MEV.

Figura 44 – *Char* gerado após a queima da mistura do carvão médio-volátil com a biomassa BIO2, ampliado 500 vezes no MEV**.**

Figura 45 – Char gerado após a queima da mistura de carvão alto-volátil com a biomassa BIO2, ampliado 500 vezes no MEV.

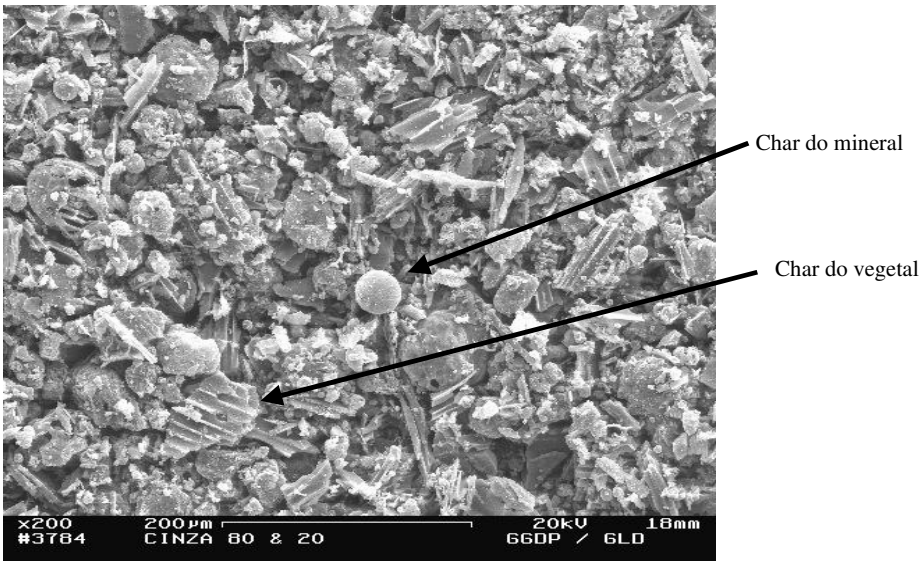


Figura 46 – Comparativo do *char* gerado após a queima do carvão vegetal e após a queima do carvão mineral.

A Figura 47 mostra a variação da eficiência de queima dos carvões minerais individuais importados e as misturas com diversas biomassas.

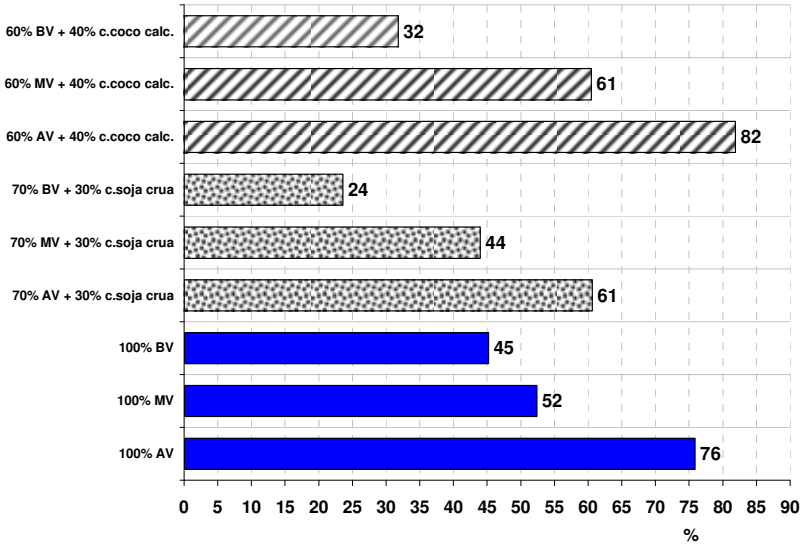


Figura 47 – Variação da eficiência de queima dos carvões e misturas aplicadas no PCI.

5.3 ESCALA INDUSTRIAL (4ª FASE).

5.3.1 Testes com as misturas aplicadas na produção de coque na bateria de fornos n.1 da CSN.

A elevação do tamanho médio do coque obtido no forno piloto sem a diminuição da resistência mecânica a frio com a utilização da mistura de carvão e casca de arroz calcinada (BIO4) foi o principal motivo para a realização do teste em escala industrial. Primeiramente foi produzido o coque referência nos fornos da bateria n.1 utilizando *100 %* do carvão médio-volátil (mesmo carvão utilizado na produção do coque referência no forno piloto). Após a produção e a caracterização desse coque, foram preparadas 155 toneladas de mistura no pátio de estocagem, composta por 94% do carvão médio-volátil e 6% de casca de arroz calcinada. A Tabela 19 apresenta os dados relativos aos fornos enfornados na bateria n.1 da Companhia Siderúrgica Nacional.

Tabela 19 – Condições operacionais dos fornos com a mistura de carvão de uso na coqueira e biomassa BIO4.

Número do forno	Peso (t)	Tcoqueificação	Temperatura (^{o}C)
45	17,1	17h43min.	1300
50	17,2	17h40min.	1324
55	16,7	17h33min.	1330
60	16,9	17h33min.	1313
65	16,5	17h25min.	1323
70	17,4	17h24min.	1325
75	17,6	17h21min.	1439
02	17,9	17h21min.	1318
07	17,9	17h56min.	1344

Os coques produzidos nos fornos indicados na Tabela 19 foram descarregados na rampa de coque da bateria de fornos n.1, onde foram coletadas várias amostras e enviadas ao laboratório central da usina para a caracterização da qualidade. A Figura

48 contém o coque no interior do forno da bateria n.1 produzido com a mistura do carvão mineral e casca de arroz calcinada com participação de 6%.

O coque produzido na bateria após o processo de apagamento via úmido foi descarregado na plataforma e em seguida foram coletadas as amostras. Na fotografia da Figura 48 é mostrado em detalhe o tamanho das pedras de coque.

Os resultados mostraram uma melhora significativa no tamanho médio e no teor de enxofre do coque, fato esse verificado nos testes em escala piloto. Quanto ao teor de cinzas, já era esperada uma elevação significativa devido à presença predominante do SiO na casca de arroz.

Figura 48 – Coque no interior do forno da bateria n.1, na rampa sendo retirado por pá mecânica e a sua granulometria em detalhe.

A Tabela 20 apresenta o comparativo da qualidade entre o coque referência e o coque produzido com a participação da biomassa (BIO4). A segunda bateria de testes foi realizada com a amostra de farelo de soja (BIO1), devido mesma não ter produzido efeito colateral negativo na qualidade do coque. A mistura foi preparada no pátio de

estocagem de carvão da CSN através da pesagem em balança estática de 63,7 toneladas, sendo que 96% do carvão médio-volátil de referência e 4% de farelo de soja.

Tabela 20 – Comparativo da qualidade do coque produzido na bateria n.1.

Parâmetros de qualidade Do coque	Coque da Rampa (produzido com 100% do carvão médio-volátil)	Coque da Rampa (produzido com 94% do carvão médio-volátil e 6,0% da BIO4)
Tamanho médio (mm)	69,5	83,0
D.I. (150-15) (%)	84,7	85,0
Reatividade (%)	21,0	21,0
Teor de Enxofre (%)	0,60	0,49
Teor de Cinzas (%)	9,5	15,3

Na segunda seqüência de testes realizada na bateria de fornos n.1, foi utilizada uma mistura de carvão com a participação do coque verde de petróleo que praticamente não contém cinzas na sua composição. Essa mistura foi preparada com previsão de redução do teor de cinzas, visto que, no primeiro teste o teor de cinzas ficou elevado em função do alto teor de cinzas da casca de arroz calcinada. Segue abaixo a composição da mistura:

- 80% de carvão mineral médio-volátil de referência.
- 10% de carvão mineral baixo-volátil
- 7,0% de coque verde de petróleo (não tem cinzas na sua composição)
- 3,0% de casca de arroz calcinada

No pátio de estocagem foram preparadas 90 toneladas da mistura especificada acima e foram enfornados cinco fornos na bateria de fornos conforme mostra a Tabela 21.

Os coques produzidos foram amostrados na rampa da bateria, utilizando o mesmo procedimento aplicado na primeira bateria de testes, e as amostras coletadas foram enviados ao Laboratório Central para a caracterização da qualidade. Os resultados da qualidade obtidos estão mostrados na Tabela 22.

Tabela 21 – Condições operacionais da segunda bateria de testes com a participação da BIO4 e coque verde de petróleo.

Número do forno	Peso da mistura (t)	Tempo de coqueificação (h)	Temperatura do forno (^oC)
14	17,5	17h10min	1321
19	17,3	17h29min	1300
29	17,8	17h15min	1298
34	17,7	17h18min	1313
75	17,9	17h29min	1303

Tabela 22 – Resultados de qualidade do coque produzido na segunda bateria de testes realizada nos fornos da bateria n^{o}1 da CSN.

Itens de qualidade	Número dos fornos					
	Forno 14	Forno 19	Forno 29	Forno 34	Forno 75	Referência
MV (%)	0,55	0,57	0,49	0,51	0,53	0,52
Cz (%)	12,76	12,43	17,81	13,31	15,38	10,9
CF (%)	86,69	87,00	81,70	86,18	84,09	88,58
S (%)	0,56	0,41	0,56	0,55	0,54	0,58
T.M. (mm)	57,3	61,8	65,0	54,8	60,0	69,5
D.I. (%)	84,4	82,0	82,9	82,5	83,8	84,7
CRI (%)	20,8	24,4	24,4	23,8	21,2	21,0
H_2O (%)	6,6	7,1	3,2	2,7	10,5	3,0

5.3.2 – Testes com misturas aplicadas na produção de coque na bateria de fornos n.5 da CSN.

A terceira seqüência de testes foi realizada com a mistura composta por 96% do carvão mineral médio teor em matéria volátil de referência e 4% de farelo de soja. Foram preparadas 63,7 toneladas de mistura e enfornadas em dois fornos da bateria n.5 (fornos de 6 m de altura). Os fornos dessa bateria foram selecionados devido à necessidade de avaliação da pressão de coqueificação desenvolvida no processo de coqueificação. Os fornos das baterias altas da CSN possuem 6 m de altura e desenvolvem maior pressão de coqueificação do que os fornos da bateria n.1, que são fornos de 4,5 m de altura.

As amostragens dos coques produzidos foram realizadas na rampa de coque da bateria n.5 e caracterizadas em laboratório. Os resultados obtidos da qualidade estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Qualidade do coque obtido com 4% de farelo da soja na mistura de carvão.

N. forno	Peso (t)	Tempo de Coquei-ficação (h)	Temperatura (^oC)	Qualidade do coque produzido na bateria n.5 (baterias com fornos de 6 m. de altura)				
				D.I. (%)	TM (mm)	CRI (%)	S (%)	Cz (%)
86	30,9	17h01min	1287	85,0	61,1	18,5	0,58	11,58
92 (*)	32,8	17h44min	1290	82,6	68,0	22,9	0,60	11,74

Nota:(*) O teor de umidade do coque obtido do forno 92 foi de 20,5%, valor elevado quando comparado com o valor de 8,5 % obtido no coque do forno 86. O coque com elevado teor de umidade apresentou elevada densidade de poros.

6 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM ESCALA PILOTO.

6.1 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS MISTURAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE COQUE NO FORNO PILOTO DE COQUEIFICAÇÃO.

Foram preparadas e caracterizadas misturas contendo o carvão mineral do tipo médio teor em matéria volátil e as biomassas com percentual variando de 2% a 6%. O efeito da adição da biomassa BIO4 e BIO5 em percentuais de até 6,0% provocaram a alteração significativa no teor de cinzas das misturas, fato esse já esperado, devido ao elevado teor de SiO_2 na composição das cinzas desse material. A Figura 49 mostra o comportamento das cinzas e da matéria volátil das misturas testadas.

Em relação ao índice de expansão livre das misturas (FSI) e a fluidez, ficou evidenciado uma pequena redução nas misturas com 6,0% de biomassa, conforme mostra a figura 50. Esse comportamento já estava sendo esperado, visto que em todas as biomassas analisadas nenhuma apresentou fluidez e nem FSI. Quanto ao teor de enxofre, houve uma redução em todas as misturas, visto que as biomassas testadas apresentaram teor de enxofre inferior ao enxofre do carvão mineral.

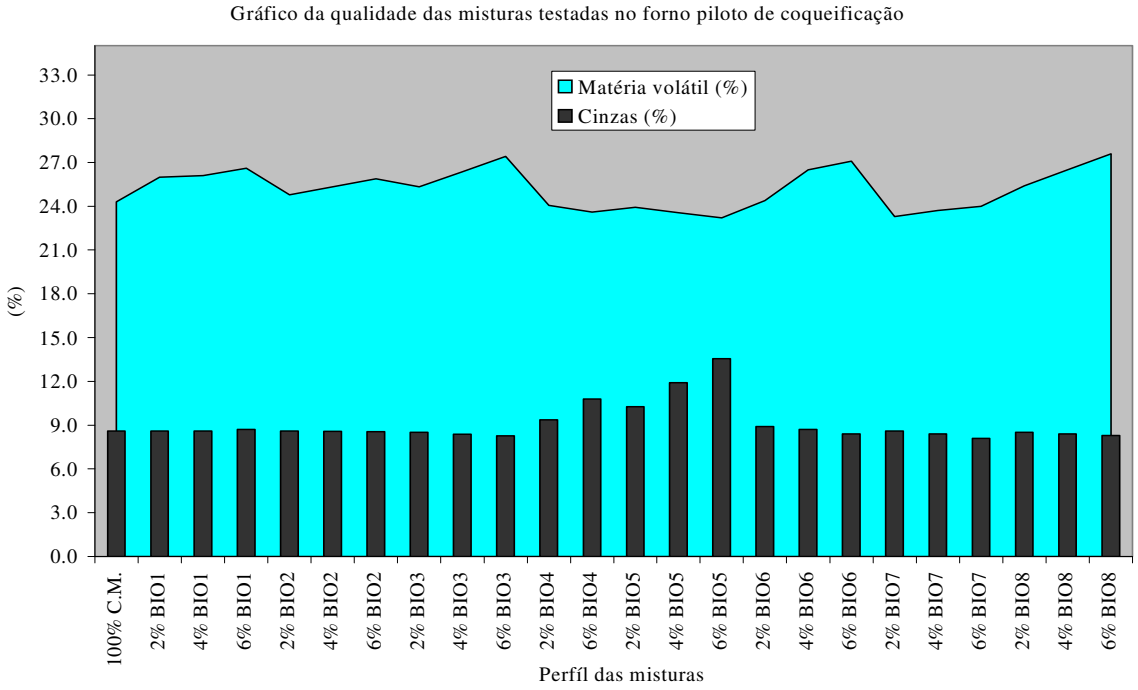


Figura 49 – Variação do teor em matéria volátil e teor de cinzas das misturas utilizadas no processo de produção do coque no forno piloto de coqueificação.

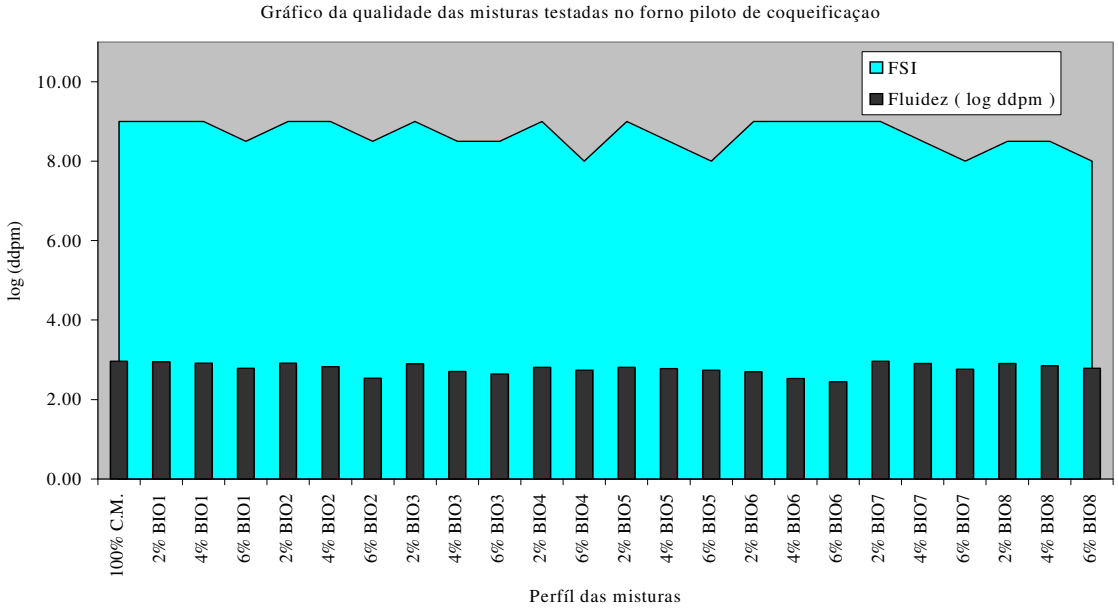


Figura 50 – Variação do FSI e fluidez das misturas de carvões utilizadas na produção do coque no forno piloto de coqueificação.

6.2 AVALIAÇÃO ESTRUTURAL NO MEV DAS MISTURAS INJETADAS EM ALTO-FORNO.

As fotomicrografias das biomassas analisadas no MEV mostrou uma estrutura lamelar predominante com grande presença de vazios. As biomassas BIO2 (carvão da casca do coco) e BIO4 (carvão da casca do arroz) têm predominância de vazios nas suas estruturas. Para a aplicação na coqueria, a presença de vazios na estrutura da biomassa não altera o desempenho do material no processo de coqueificação.

Para as misturas com aplicação no PCI o efeito da presença de vazios no carvão de biomassa afeta fortemente a eficiência de queima, conforme observado nas fotomicrografias com a participação da biomassa BIO2. As misturas com a sua participação apresentaram maior eficiência de queima, devido à forte presença de vazios na estrutura.

A fotomicrografia comparativa entre o *char* gerado com a queima do carvão mineral e o **char* do carvão vegetal mostra claramente a estrutura lamelar oriunda da biomassa e a estrutura formada por esferas de carbono, oriunda do carvão mineral.

Nota:**char* – matriz de carbono gerada após a queima do carvão.

6.3 AVALIAÇÃO DOS COQUES PRODUZIDOS NO FORNO PILOTO DE COQUEIFICAÇÃO.

Foram verificadas alterações significativas no tamanho médio do coque com a adição da casca de arroz calcinada no carvão mineral (BIO4), ou seja, ocorreu uma elevação de 15,6 mm, fato esse ocorrido devido ao efeito aglomerante do óxido de silício no processo de coqueificação, efeito esse, também benéfico para o aumento da resistência mecânica a frio do coque (+1,9%), pois o aumento do tamanho médio do coque não reduziu a resistência do coque, como era previsto acontecer. O coque produzido com a participação da casca de soja (BIO1) ao nível de 4,0% na mistura de

carvão apresentou elevação na resistência mecânica a frio do coque, e reduziu significativamente quando aumentou a participação para 6,0% na mistura. A utilização da casca do grão de café (BIO6), do carvão vegetal (BIO7) e grão de soja (BIO8) nas misturas até o nível de 4,0% não afetaram negativamente o DI e o TM dos coques produzidos; a Figura 51 apresenta o comportamento dessas duas variáveis no coque.

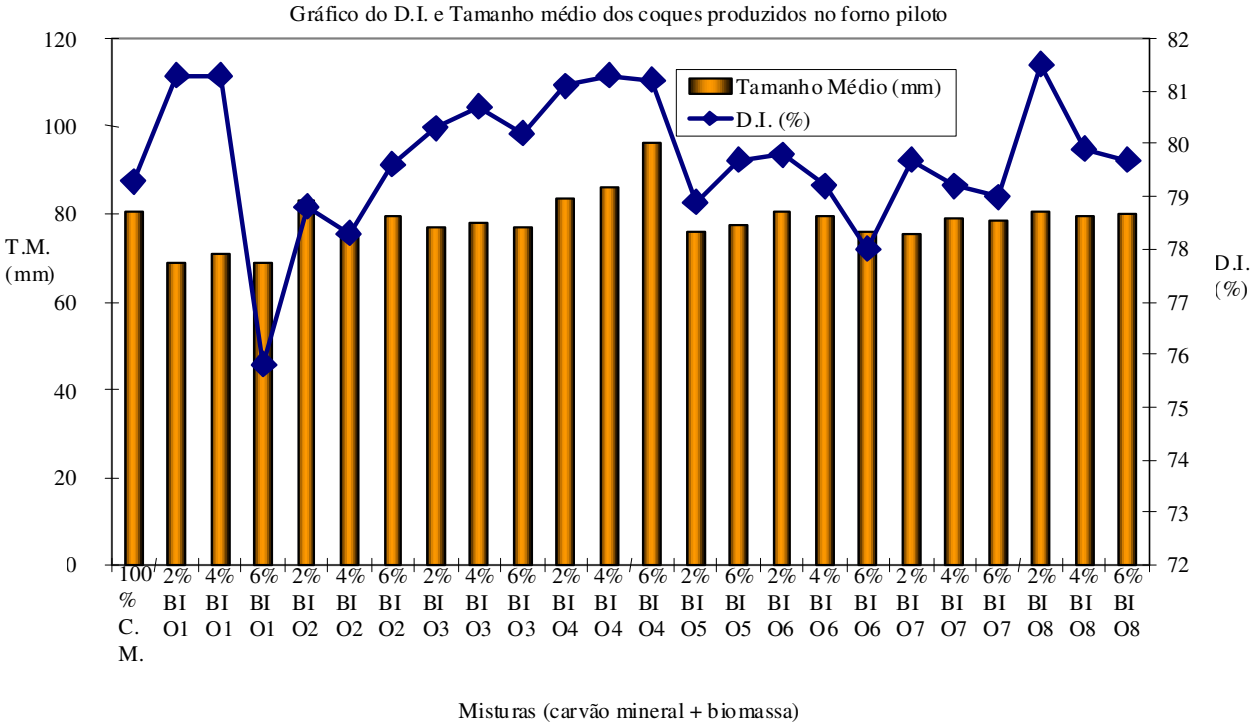


Figura 51 – Variação da resistência mecânica a frio e do tamanho médio do coque produzido no forno piloto de coqueificação.

As Figuras 52, 53, 54 e 55, mostram o aspecto dos coques produzidos no forno piloto com as misturas contendo 94% de carvão mineral e 6% das biomassas de carvão vegetal, casca de arroz calcinada, grão de soja e macadâmia. O coque referente a figura 53 apresenta menor nível de trincas e pedras maiores do que o coque das demais figuras.

Figura 52

Figura 53

Figura 54

Figura 55

Figura 52 – Coque no interior do forno piloto de coqueificação produzido com a mistura contendo 94% do carvão mineral e 6% de carvão vegetal.

Figura 53 – Coque no interior do forno piloto de coqueificação produzido com a mistura contendo 94% de carvão mineral e 6% de casca de arroz calcinada.

Figura 54 – Coque no interior do forno piloto de coqueificação produzido com a mistura contendo 94% de carvão mineral e 6% grão de soja.

Figura 55 – Coque no interior do forno piloto de coqueificação produzido com a mistura contendo 94% de carvão mineral e 6% de macadâmia.

Quanto ao teor de cinzas, a adição da casca de arroz produziu uma elevação significativa nesse parâmetro de qualidade, devido à composição da casca de arroz ser praticamente composta de óxido de silício.

A reatividade do coque apresentou forte variação com a adição de 6,0 % das biomassas nas misturas, sendo a variação mais expressiva para as biomassas BIO1, BIO2, BIO3, BIO7 e BIO8. A Figura 56 mostra a variação do teor de cinzas e da reatividade dos coques produzidos no forno piloto de coqueificação.

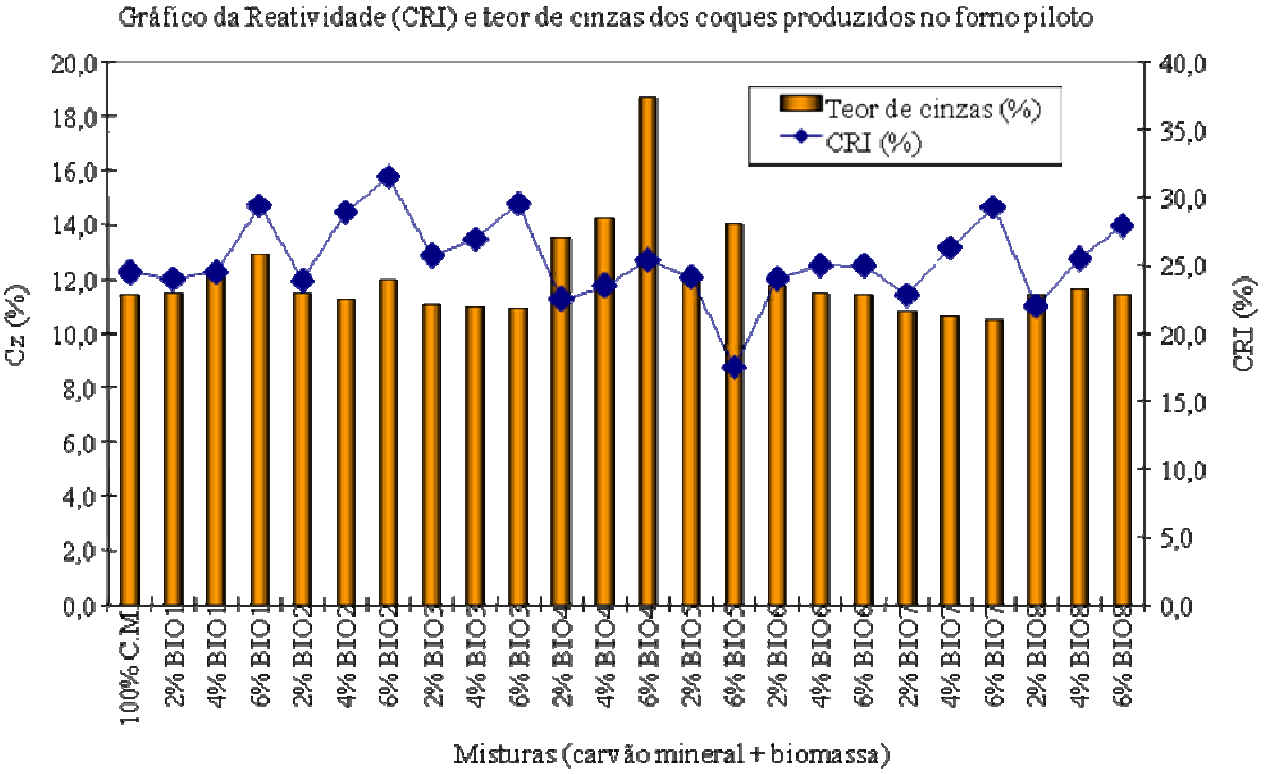


Figura 56 – Variação do teor de cinzas e da reatividade do coque produzido no forno piloto utilizando as misturas contendo carvão mineral e biomassas.

A presença do enxofre nas biomassas misturadas com o carvão mineral praticamente não sofreu alterações, visto que estes materiais não apresentam níveis de enxofre significativo na sua composição. A Figura 57 mostra que houve uma pequena variação no teor de enxofre dos coques produzidos, o mesmo não ocorrendo para o teor de carbono fixo, visto que o mesmo é influenciado pelo teor de cinzas e matéria volátil do coque.

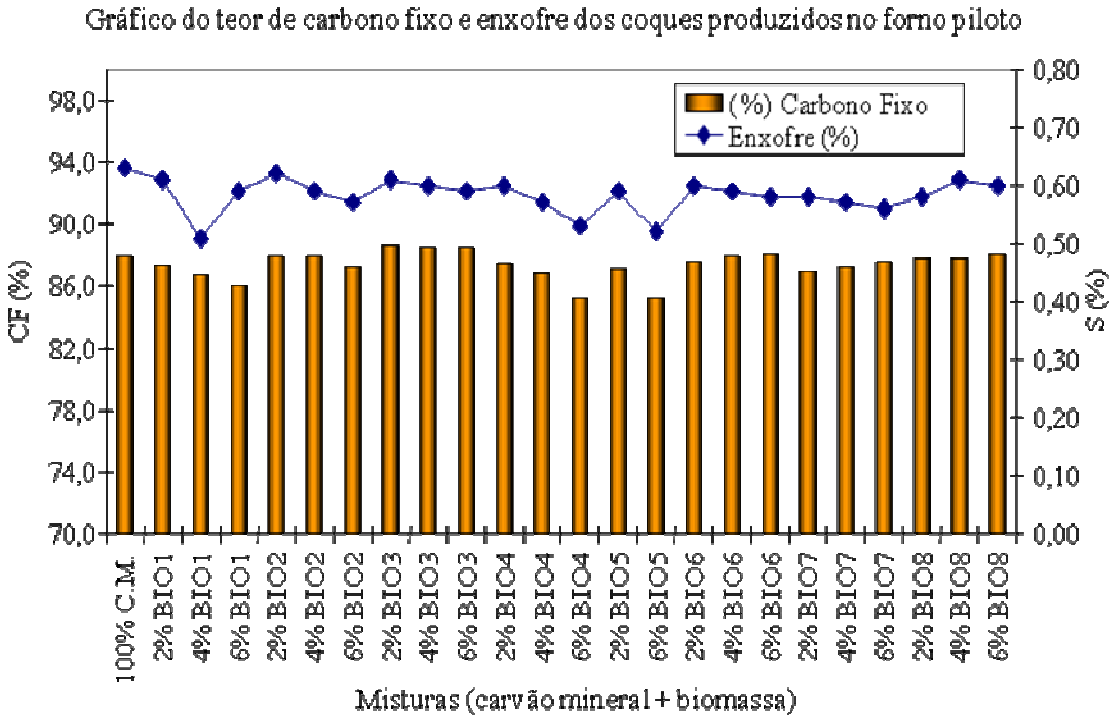


Figura 57 – Variação do teor de enxofre e carbono fixo do coque produzido no forno piloto de coqueificação utilizando misturas composta por carvão mineral e biomassas.

7 AVALIAÇÃO DO COQUE PRODUZIDO EM ESCALA INDUSTRIAL.

7.1 QUALIDADE DOS COQUES PRODUZIDOS NA BATERIA DE FORNOS N.1 DA CSN.

A bateria de fornos n.1 foi construída em 1990 pela empresa COBRAPI (Companhia Brasileira de Projetos Industriais) em conjunto com a CSN, sendo formada por 75 fornos com 4,5 metros de altura. Os coques produzidos em escala industrial apresentaram variações nos resultados de qualidade, principalmente no tamanho médio, reatividade e no teor de cinzas, fato esse também constatado nos testes realizados em escala piloto.

Na Figura 58 observa-se nitidamente o aumento do tamanho médio do coque de 69,5mm para 83 mm quando comparado ao coque referência. Esse aumento favorece a utilização do coque no alto-forno. Verificou-se também um aumento significativo no teor de cinzas de 10,9 para 15,3%. Conforme já comentado no capítulo 3.6.2 da revisão bibliográfica, o aumento da cinza do coque provoca a elevação no consumo de coque no alto-forno e conseqüentemente o aumento do custo de produção do ferro-gusa.

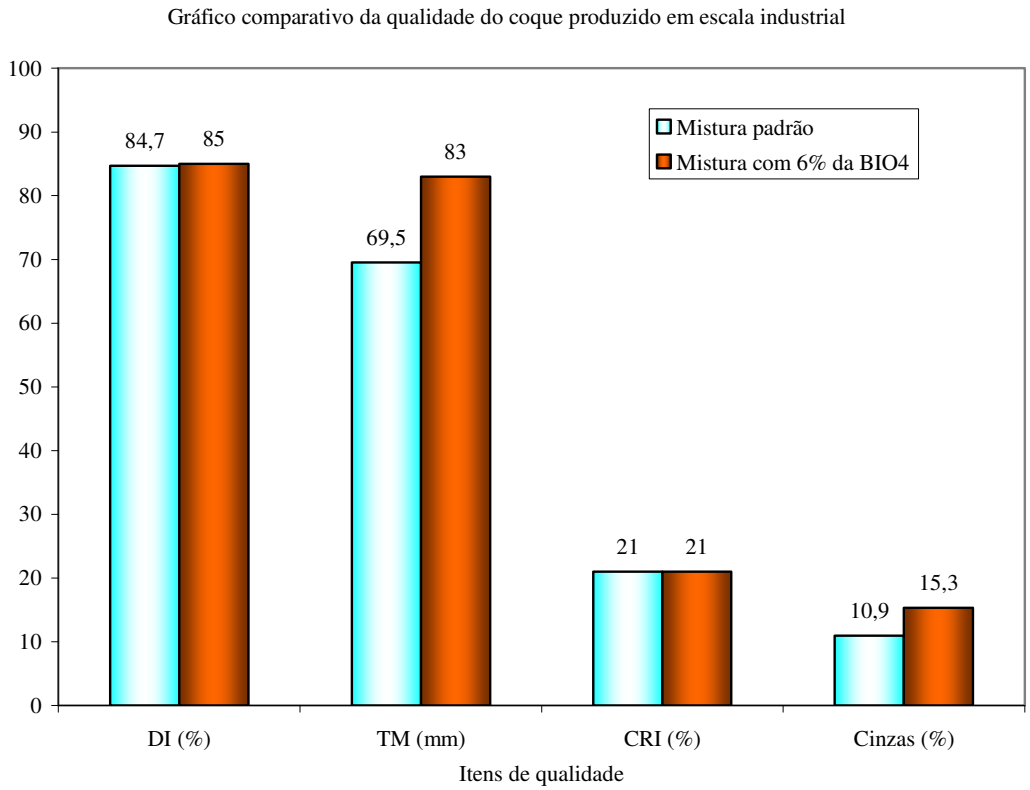


Figura 58– Resultados comparativos da qualidade entre coques produzidos com 100% de carvão mineral e o coque produzido com a mistura contendo 6% da biomassa BIO4.

Como forma de avaliar a possibilidade de reduzir o teor de cinzas da mistura, introduziu-se o coque verde de petróleo na mistura de carvão. A Figura 59 mostra a variação da qualidade do coque produzido na segunda etapa de testes com a utilização da mistura de carvão com a participação dos carvões médio e baixo teor em matéria volátil, coque verde de petróleo e a biomassa BIO4 na bateria de fornos n.1.

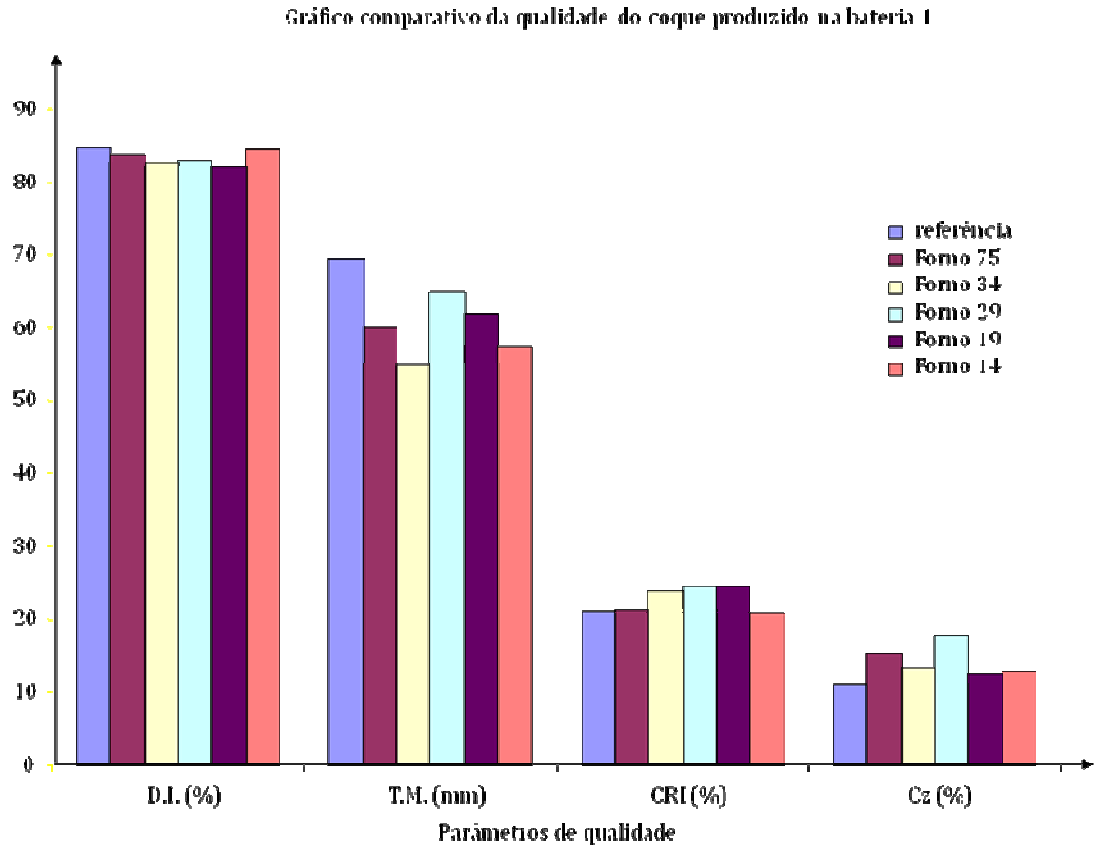


Figura 59 – Comparativo da qualidade entre os coques produzidos na bateria de fornos n.1, o coque referência com 100% de carvão mineral e o coque produzido com a mistura contendo 6% da biomassa BIO4.

7.2 QUALIDADE DOS COQUES PRODUZIDOS NA BATERIA DE FORNOS N.5 DA CSN.

A bateria de fornos n.5 foi construída em 1982, sendo projeto da empresa alemã *Thyssen Krupp*. Essa bateria é formada por 45 fornos com 6 metros de altura. Na terceira etapa dos testes foi verificada uma variação significativa na qualidade do coque, principalmente nos itens da Resistência Mecânica a Frio, que variou +2,4%, e da reatividade +4,4%. A Figura 60 mostra as variações obtidas na qualidade do coque.

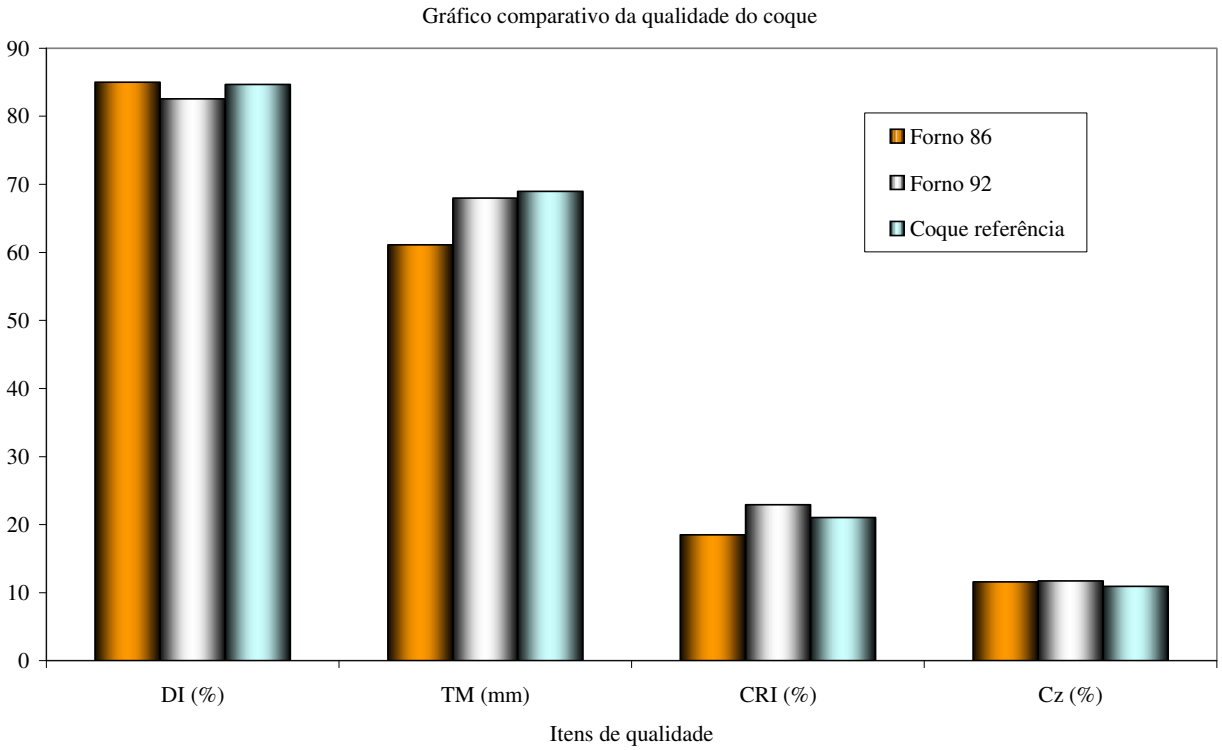


Figura 60 - Gráfico comparativo da qualidade do coque produzido na bateria de fornos n.5 da CSN.

Quanto à pressão de coqueificação desenvolvida, o forno n.92 apresentou resistência ao desenfornamento, ou seja, houve uma elevação da pressão, observado pelo aumento da amperagem do embolo da máquina desenfornadora, fato esse observado devido à elevação na densidade da carga enfornada nos fornos da bateria.

O carvão produzido da biomassa possui elevada densidade de vazios conforme apresentado no item 5.2.2 nas fotomicrografias obtidas no MEV. Esses vazios absorvem parte da expansão da carga no interior do forno em que está ocorrendo o processo de coqueificação da mistura. Os testes realizados no forno piloto de coqueificação com as misturas de carvões e biomassa não apresentaram pressão de coqueificação, conforme mostra a Figura 61.

Este é um fator positivo para a aplicação da biomassa no processo de coqueificação, pois a pressão desenvolvida durante a coqueificação é prejudicial para a estrutura dos fornos da bateria e conseqüentemente para a vida útil da mesma. Outro

fator importante que justifica o controle da pressão de coqueificação durante a queima da mistura de carvões é o aumento da produção da bateria através da elevação da densidade da carga no interior do forno.

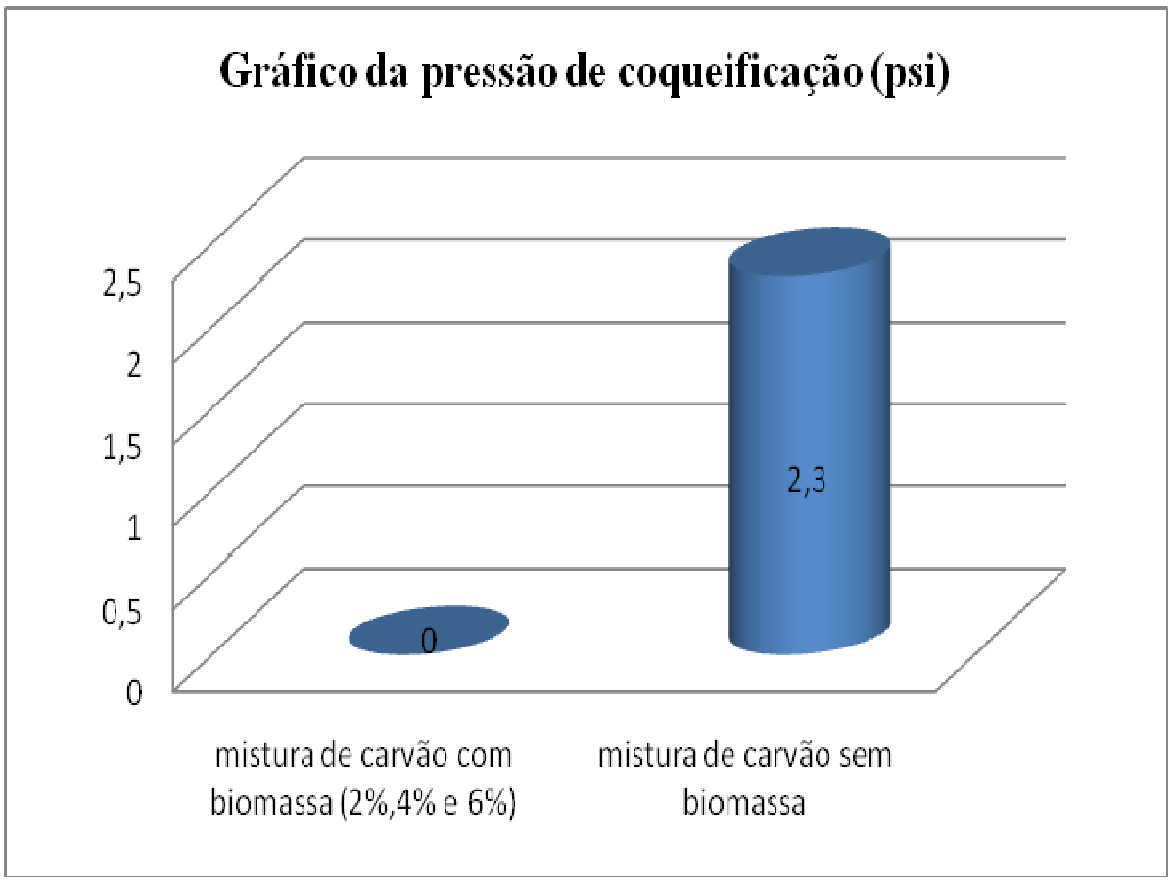


Figura 61 – Gráfico comparativo da pressão de coqueificação.

8 CONCLUSÕES

Fazer crescer a competitividade da indústria siderúrgica significa cultivar novas tecnologias que devem ser sustentáveis no longo prazo. O uso da biomassa pode atender a esse requisito economicamente e ambientalmente, desde que providas de determinadas condições de infra-estrutura e mão-de-obra treinada. O estudo desenvolvido abordou a aplicação de materiais disponíveis na natureza, sendo que alguns com aplicações já consolidadas e outros sem nenhuma aplicação. Foram realizados testes em escala piloto e em escala industrial, testes estes, considerados de grande importância, pois não foram encontrados registros de testes em escala industrial da aplicação da biomassa em misturas de carvões utilizadas na produção de coque metalúrgico.

Os resultados obtidos permitiram obter as seguintes conclusões:

- Qualidade das biomassas testadas e sua influência nas misturas e na qualidade do coque

Sacarose

A adição da sacarose ao carvão coqueificável, diminuiu a Fluidez e o FSI do carvão, principal parâmetro no processo de coqueificação, prejudicando as características coqueificantes dos mesmos. As misturas apresentaram redução no teor de cinzas e enxofre e elevação no teor da matéria volátil. Quando adicionada ao carvão fracamente coqueificável (sem fluidez e baixo FSI), a sacarose produziu o aumento na resistência mecânica a frio do coque e aumento na reatividade devido ao forte efeito aglomerante da sacarose e também devido à reatividade do carbono da sacarose ser elevada.

O coque produzido com a utilização da mistura de carvão mineral com a sacarose apresentou tonalidade prateada com pequena porosidade na sua superfície. A

aplicação da sacarose nas misturas de carvões utilizadas na produção de coque não foi aprovada, devido a elevada reatividade do carbono contido nessa biomassa e também devido a mesma atuar como redutor da fluidez. Outro ponto negativo apresentado por essa biomassa foi a elevada capacidade de absorver umidade.

Melaço da cana-de-açúcar

O melaço da cana-de-açúcar apresentou propriedades semelhantes à sacarose. Em elevado percentual de participação reduziu significativamente a fluidez e o FSI das misturas. A sua aplicação é dificultada pelo fato do mesmo ser altamente higroscópico e aglomerar as partículas de finos de carvão. Esse material é aplicado na confecção de moldes de areia para fundição, além do consumo animal. Para aplicação em misturas de carvões utilizadas na produção de coque, não seria viável devido ao mesmo atuar como elemento redutor de fluidez da mistura de carvão e também pelo fato do mesmo ser muito higroscópico.

Casca do grão-de-soja

A casca do grão-de-soja apresentou uma grande variação na sua qualidade, fato esse verificado nas 11 amostras analisadas em escala laboratorial. A amostra identificada por S-7 apresentou teor de carbono compatível com o teor de carbono do carvão mineral utilizado nas misturas. A influência da adição de 5% a 75% dessa biomassa na qualidade da mistura foi significativa, ou seja, aumentou o teor de voláteis, reduziu o teor de enxofre, carbono fixo, a fluidez e a reflectância. Para os níveis de até 6% de participação o efeito na qualidade das misturas foi menos expressivo.

Os coques produzidos em escala piloto e em escala industrial apresentaram variações na qualidade metalúrgica com a participação de 2 a 4% nas misturas de carvão, variações essas, mostradas a seguir.

- ✓ Resistência mecânica a frio: O coque produzido em escala piloto apresentou aumento de 2,0% nesse item de qualidade. O coque produzido em escala industrial apresentou resultado compatível com o coque produzido nas baterias.
- ✓ Tamanho médio: O coque produzido em escala piloto apresentou uma redução de 9,4 mm, valor esse, significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno. Em escala industrial o coque apresentou tamanho médio compatível com o coque da produção das baterias.
- ✓ Reatividade: O coque produzido em escala piloto apresentou reatividade equivalente à reatividade do coque referência. Em escala industrial o coque apresentou redução de 2,0% em relação ao coque produzido nas baterias.
- ✓ Teor de cinzas: O coque produzido em escala piloto apresentou um aumento de 0,6%. O coque produzido em escala industrial apresentou resultado equivalente ao coque produzido nas baterias.
- ✓ Teor de enxofre: O coque produzido em escala piloto apresentou redução de 0,04%. O coque produzido em escala industrial apresentou resultado equivalente ao coque produzido nas baterias.

A adição dessa biomassa ao nível de 6,0% afetou significativamente a qualidade do coque produzido em escala piloto, conforme mostrado abaixo:

- ✓ Resistência mecânica a frio: O coque apresentou redução de 3,50% nesse item de qualidade. Essa redução inviabiliza a aplicação dessa biomassa nesse nível de participação na mistura de carvão.
- ✓ Tamanho médio: O coque apresentou redução de 11,4 mm. Essa redução inviabiliza a aplicação dessa biomassa nesse nível de participação na mistura de carvão.
- ✓ Reatividade: O coque apresentou aumento de 4,9%. Esse aumento inviabiliza a aplicação dessa biomassa nesse nível de participação na mistura de carvão.
- ✓ Teor de cinzas: O coque apresentou aumento de 1,5%. Esse aumento inviabiliza a aplicação dessa biomassa nesse nível de participação na mistura de carvão.

- ✓ Teor de enxofre: O coque apresentou redução de 0,12%, redução essa, favorável ao processo de produção do ferro-gusa em alto-forno.

A sua aplicação nas misturas utilizadas na produção de coque é possível e viável até o nível de 2,0%, visto que, até esse nível a qualidade do coque ficou compatível com os parâmetros de qualidade especificados pelos especialistas do alto-forno.

A análise desse material no MEV mostrou uma estrutura compacta e sem porosidade e quando misturado ao carvão mineral a estrutura apresentou uma predominância de vazios. A presença dessa biomassa nas misturas de carvão eliminou a pressão de coqueificação.

Carvão de casca de coco

A capa e a fibra da casca de coco foram caracterizadas qualitativamente. Em todos os testes foram utilizados os carvões produzidos com as duas partes do coco. Essa foi a biomassa que apresentou maior teor em carbono fixo (66,46 %) com teor em matéria volátil de 30,63% e praticamente sem cinzas e enxofre.

Os resultados obtidos nas misturas com a participação de 2 a 6% mostraram uma pequena variação no teor de matéria volátil e cinzas, o mesmo ocorrendo para a Fluidez, Reflectância e FSI. As análises feitas no MEV mostraram que esse material possui uma estrutura com grande presença de vazios e lamelas. A estrutura da mistura com o carvão mineral apresentou esferas de carbono e lamelas, sendo essas as características de cada material. A presença dessa biomassa nas misturas eliminou a pressão de coqueificação.

A adição dessa biomassa ao nível de até 6,0% afetou significativamente a qualidade do coque produzido em escala piloto, conforme mostrado a seguir:

- ✓ Resistência mecânica a frio: O coque apresentou resultados compatíveis com o coque referência.

- ✓ Tamanho médio: O coque apresentou resultados compatíveis com o coque referência.
- ✓ Reatividade: O coque apresentou aumento de 7,0%, esse nível de aumento inviabiliza a aplicação dessa biomassa na mistura de carvão ao nível de 6,0%.
- ✓ Teor de cinzas: O coque apresentou aumento de 0,6%, esse aumento não inviabiliza a aplicação dessa biomassa na mistura de carvão.
- ✓ Teor de enxofre: O coque apresentou redução de 0,05%, redução essa, favorável ao processo de produção do ferro-gusa em alto-forno.

Devido à forte influência dessa biomassa na reatividade do coque, a aplicação da mesma na mistura de carvão em até 2,0% é viável tecnicamente, visto que nesse nível o efeito na qualidade do coque não é significativo.

Casca da macadâmia

A adição da casca da macadâmia na mistura de carvão proporcionou uma pequena variação no teor de matéria volátil e cinzas das misturas com percentuais de 2 a 6% de participação. Quanto à Fluidez, Reflectância e o FSI, as misturas também tiveram pequenas alterações. A presença desta biomassa nas misturas eliminou a ocorrência da pressão de coqueificação.

A adição dessa biomassa ao nível de até 6,0% afetou significativamente a qualidade do coque produzido em escala piloto, conforme mostrado abaixo:

- ✓ Resistência mecânica a frio: O coque apresentou aumento de 0,9%, aumento esse que favorece a aplicação dessa biomassa nas misturas de carvão.
- ✓ Tamanho médio: O coque apresentou redução de 3,3 mm. Essa redução inviabiliza a aplicação dessa biomassa nesse nível de participação na mistura de carvão.
- ✓ Reatividade: O coque apresentou aumento de 5,0%. Esse aumento inviabiliza a aplicação dessa biomassa nesse nível de participação na mistura de carvão.

- ✓ Teor de cinzas: O coque apresentou redução de 0,5%. Esse aumento não inviabiliza a aplicação dessa biomassa na mistura de carvão.
- ✓ Teor de enxofre: O coque apresentou redução de 0,04%, redução essa, favorável ao processo de produção do ferro-gusa em alto-forno.

A adição dessa biomassa na mistura de carvão ao nível de 2,0% praticamente não afetou a qualidade do coque, sendo a mesma possível e viável para aplicação nas misturas de carvão utilizadas na produção do coque em escala industrial.

Carvão da casca-de-arroz

A adição do carvão da casca-de-arroz na mistura de carvão de 2,0% a 6,0% proporcionou alterações significativas na qualidade do coque produzido em escala piloto e em escala industrial, conforme mostrado a seguir.

- ✓ Resistência mecânica a frio: O coque produzido em escala piloto apresentou aumento de 1,9% nesse item de qualidade. O coque produzido em escala industrial apresentou aumento de 0,3% em relação ao coque produzido nas baterias.
- ✓ Tamanho médio: O coque produzido em escala piloto apresentou aumento de 15,6 mm, valor esse, significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno. Em escala industrial o coque também apresentou aumento de 13,5 mm em relação ao coque produzido nas baterias.
- ✓ Reatividade: O coque produzido em escala piloto apresentou aumento de 0,9%. Esse aumento não inviabiliza a aplicação dessa biomassa nas misturas de carvão. O coque produzido em escala industrial apresentou o mesmo resultado do coque produzido nas baterias.
- ✓ Teor de cinzas: O coque produzido em escala piloto apresentou um aumento de 7,3%. O coque produzido em escala industrial apresentou um aumento de 5,8% em relação ao coque produzido nas baterias.

- ✓ Teor de enxofre: O coque produzido em escala piloto apresentou redução de 0,10%. O coque produzido em escala industrial apresentou redução de 0,11% em relação ao coque produzido nas baterias.

É importante considerar que essa biomassa proporcionou um efeito especial na qualidade do coque, ou seja, a resistência mecânica a frio do coque aumentou com o aumento do tamanho médio, e o efeito esperado era de que fossem inversamente proporcionais para um coque que ainda não atingiu o nível de estabilidade.

O efeito negativo da adição dessa biomassa na mistura de carvão foi o aumento do teor de cinzas do coque, sendo essa, a principal causa da restrição ao nível de 2,0% de participação dessa biomassa na mistura de carvão.

A análise do carvão da casca-de-arroz realizada no microscópio eletrônico de varredura mostrou que a mesma possui uma estrutura contínua porem com grande presença de vazios.

Casca-de-arroz *in natura*

A adição de 2,0% da casca-de-arroz *in natura* na mistura de carvão proporcionou alterações na qualidade metalurgia do coque, conforme mostrado a seguir:

- ✓ Resistência mecânica a frio: Reduziu esse item de qualidade em 0,4%, não sendo significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Tamanho médio: Reduziu em 4,5 mm no tamanho médio, valor esse significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Reatividade: Reduziu em 0,4%, essa redução favorece a sua aplicação no processo do alto-forno.

- ✓ Teor de cinzas: Houve um aumento de 0,6%, aumento esse bem inferior ao aumento obtido com a casca-de-arroz calcinada.
- ✓ Teor de enxofre: Houve uma redução de 0,04%, redução essa, benéfica para a qualidade do coque.

A adição de 6,0% dessa biomassa na mistura de carvão proporcionou alterações significativas na qualidade, conforme mostrado abaixo:

- ✓ Resistência mecânica a frio: Aumentou esse item de qualidade em 0,4%, não sendo significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Tamanho médio: Reduziu em 2,7 mm no tamanho médio, não sendo significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Reatividade: Reduziu em 7,0%, redução essa significativa e favorece a sua aplicação no processo do alto-forno.
- ✓ Teor de cinzas: Houve um aumento de 2,6%, aumento esse bem inferior ao aumento obtido com a casca-de-arroz calcinada.
- ✓ Teor de enxofre: Houve uma redução de 0,11%, redução essa, benéfica para a qualidade do coque e favorece a sua aplicação no processo do alto-forno.

O efeito da adição em até 2,0% dessa biomassa na mistura de carvão provocou pequenas alterações na qualidade metalúrgica do coque nos itens de resistência mecânica a frio e tamanho médio, alteração essa, possível de ser absorvida no processo em escala industrial. Esse tipo de biomassa poderá ser utilizado na mistura de carvão em até 2,0% no máximo.

Casca do grão-de-café

A adição da casca do grão-de-café na mistura de carvão ao nível de 2,0% não alterou a qualidade do coque, ou seja, a resistência mecânica a frio, o tamanho médio,

a reatividade, o teor de cinzas e o teor de enxofre permaneceram nos níveis próximos do coque de referência.

O aumento da adição de 2,0% para 4,0% dessa biomassa na mistura de carvão praticamente não alterou as propriedades metalúrgicas do coque, os resultados obtidos de resistência mecânica a frio, tamanho médio e reatividade permaneceram próximos dos valores obtidos no coque referência.

A adição dessa biomassa ao nível de 6,0% produziu os seguintes efeitos na qualidade do coque:

- ✓ Resistência mecânica a frio: Reduziu esse item de qualidade em 1,3%, valor esse, significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Tamanho médio: Reduziu em 4,4 mm no tamanho médio, valor esse significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Reatividade: Aumentou em 0,5%, esse aumento não é significativo para a qualidade do coque.
- ✓ Teor de cinzas: Não houve alteração, o resultado obtido ficou próximo ao teor de cinzas obtido no coque referência.
- ✓ Teor de enxofre: Houve uma redução de 0,05%, redução essa, benéfica para a qualidade do coque.

Devido a forte influência da casca-de-café na qualidade do coque, a aplicação dessa biomassa nas misturas de carvões utilizadas na fabricação de coque só será possível e viável ao nível de até 2,0%.

Carvão vegetal

A adição de 2,0% do carvão vegetal na mistura de carvão não afetou a qualidade do coque, ou seja, o tamanho médio, a resistência mecânica a frio e a reatividade

permaneceram praticamente inalterados. O aumento da participação dessa biomassa na mistura de carvões até o nível de 6,0% afetou a qualidade do coque, conforme mostrado a seguir:

- ✓ Resistência mecânica a frio: Reduziu esse item de qualidade em 0,3%, não sendo significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Tamanho médio: Reduziu em 1,8 mm no tamanho médio, não sendo significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Reatividade: Aumentou em 4,8%, esse aumento é significativo para a qualidade do coque, sendo esse o principal item de qualidade que restringe a aplicação dessa biomassa na mistura de carvão.
- ✓ Teor de cinzas: Reduziu em 0,9% o teor de cinzas, redução essa benéfica para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Teor de enxofre: Houve uma redução de 0,07%, redução essa, benéfica para a qualidade do coque.

Devido ao forte efeito dessa biomassa na reatividade do coque, a aplicação desse material nas misturas utilizadas na fabricação de coque é possível e viável ao nível de até 2,0%.

Grão-de-soja

A adição do grão-de-soja na mistura de carvão no nível de 2,0% melhorou a qualidade do coque, ou seja, aumentou a resistência mecânica a frio, manteve o tamanho médio igual ao tamanho médio do coque referência, reduziu a reatividade em 1,5% e o teor de enxofre em 0,05%. A elevação dessa biomassa para o nível de 4,0% praticamente não alterou a qualidade do coque, os resultados obtidos na resistência mecânica a frio, no tamanho médio e na reatividade ficaram próximos dos resultados obtidos no coque referência.

A adição dessa biomassa na mistura de carvão ao nível de 6,0% proporcionou alterações na qualidade do coque conforme mostrado a seguir:

- ✓ Resistência mecânica a frio: Aumentou esse item de qualidade em 0,4%, não sendo significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Tamanho médio: Reduziu em 0,4 mm no tamanho médio, não sendo significativo para a qualidade do coque no processo de produção do ferro-gusa no alto-forno.
- ✓ Reatividade: Aumentou em 3,4%, esse aumento é significativo para a qualidade do coque, sendo esse o principal item de qualidade que restringe a aplicação dessa biomassa na mistura de carvão.
- ✓ Teor de cinzas: Não alterou a qualidade do coque, o resultado obtidos ficou no mesmo nível do resultado obtidos no coque referência.
- ✓ Teor de enxofre: Houve uma redução de 0,03%, redução essa, benéfica para a qualidade do coque.

Devido à forte influência dessa biomassa na reatividade do coque, a sua a utilização nas misturas de carvão aplicadas na fabricação de coque ficara restrita ao nível de 2,0%.

Quanto à aplicação das biomassas nas misturas injetadas em altos-fornos foi possível obter as seguintes conclusões:

- Os resultados obtidos na eficiência de queima das misturas entre os carvões de origem nacional e o carvão vegetal apresentaram redução com a diminuição do teor em matéria volátil, ou seja, o aumento da participação do carvão alto-volátil na mistura com o carvão vegetal aumentou a eficiência de queima, fato esse, também comprovado por vários pesquisadores.

- As misturas dos carvões importados do tipo alto, médio e baixo teor em matéria volátil também apresentaram aumento da eficiência de queima com a elevação da matéria volátil quando foram misturados com as biomassas de casca de soja e casca de coco em percentuais que variaram de 30% a 40%.

- Os testes a serem realizados no alto-forno n.3 da Companhia Siderúrgica Nacional com a injeção das misturas com a participação da biomassa ocorrerão somente no quarto trimestre de 2008.

- Em uma usina siderúrgica integrada do porte da CSN, o consumo anual de carvão mineral está em torno de 3,5 milhões de toneladas, sendo 2,5 para uso na produção de coque e 1,0 para injetar em alto-forno. Com a substituição parcial do carvão mineral utilizado na produção de coque por biomassa ao nível de 2,0% teremos um consumo de biomassa em torno de 50 mil toneladas por ano.

- A partir do ano de 2004 com a elevação da produção de aço no mundo, o carvão mineral vem sistematicamente aumentando de preço no mercado mundial. Considerando a média de preços dos carvões praticados no ano de 2007 (US$ 180,00/t.) teremos um diferencial de custo da tonelada do carbono entre o carvão mineral e a biomassa próximo de US$ 100/t. Para um consumo anual de 50 mil toneladas de biomassa nas misturas de carvão teremos uma economia anual de US$ 5,0 milhões.

- Para o caso da injeção de finos de carvão a perspectiva de substituir algo em torno de 5 % do carvão mineral da mistura por carvão de biomassa, com isso haveria uma redução de 50 mil toneladas ao ano. O preço no mercado mundial do carvão de uso no PCI é inferior ao preço do carvão de uso na coqueria, e o diferencial entre o preço desse tipo de carvão com o preço do carvão da biomassa seria algo em torno de US$ 60/t. O potencial de ganho em um ano esperado com essa substituição seria em torno de US$ 3,0 milhões.

- Outro ganho a ser considerado para o caso de ser implantado a injeção de mistura de carvão mineral com carvão da biomassa, é o ganho com os créditos de carbono, ganho esse, decorrente à redução da emissão de CO2 para a atmosfera, visto que a queima do carvão da biomassa não é considerada como fonte poluidora do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, S.C. A; CLUA, E.W.G. Perspectivas do uso da biomassa para a geração descentralizada de energia no mercosul. In: ENCONTRO DO MERCOSUL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2006.

ALVARES, R. et al. An approach to blast furnace coke quality prediction. **Fuel**, Londres. v. 86, n.14, p. 2159–2166, sep. 2007.

ALVARES, D. O char no contexto da combustão de carvão pulverizado. In: SEMINÁRIO DE CARVÕES E SEUS SUBPRODUTOS PARA USO TERMOELÉTRICO E SIDERÚRGICO, 1., 2004. Instituto de geociências UFRGS. Porto Alegre. p.1-20.

ANDRADE, A M.; CARVALHO, L.M. Potencialidades energéticas de oito espécies florestais do Estado do Rio de Janeiro. **Floresta e Ambiente**, v.5 n.1, p. 24-42, 1998.

ARAUJO, L. A. **Manual de siderurgia**: carvão mineral. São Paulo: Arte e ciência, 1997. v.1, cap.5, p. 110 - 124.

ARIYAMA, T. et al. Combustion behavior of PC particle group. In: ISHII, K. (Ed.). Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operations. Pub. Pergamon, UK. Hokkaido University Japan, 2001. cap. 3, p. 37–62.

ASSIS, P.S. Aspectos termodinâmicos e cinéticos da injeção de carvão e outras matérias pulverizadas no alto forno. In: **ASSIS, P.S. Injeção de materiais pulverizados em altos fornos**. Belo Horizonte: ABM, 2004. cap.2. p.30–72.

ASSIS, P.S. Aspectos tecnológicos referentes a injeção de materiais pulverizados em altos-fornos. In: **ASSIS, P.S. Injeção de materiais pulverizados em altos fornos**. Belo Horizonte: ABM, 2004. cap.1. p. 4 – 28.

BALTAZAR, A.W.S et al. Modelamento matemático e simulação computacional de um ensaio de combustão de carvão pulverizado. In: SEMINÁRIO DA REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS PRIMAS, 35., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 6., 2005, Florianópolis. **Anais** ...São Paulo: ABM 2005. p. 55 – 64.

BENNETT, P.A. **Pulverized coal injection**. Report to Macarthur Coal Limited. Coal Tech Consultancy in Coal Utilization Technology. Aug., 2005. Disponível em: **www.coaltech.com.au.**.

BIAGINI, E. et al. Desvolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. **Fuel**, London. v. 81, p.1041-1050, Dec. 2002.

BORREGO, A. G. Características do char em relação a algumas variáveis de operação. In: SEMINÁRIO DE CARVÕES E SEUS SUBPRODUTOS PARA USO TERMOELÉTRICO E SIDERÚRGICO, 1., 2004. Instituto de geociências UFRGS. Porto Alegre. p. 34-80.

BRAGA, R.N.B.; ASSIS, P.S. Aspectos tecnológicos referentes à injeção de materiais pulverizados em altos fornos. In: **Injeção de materiais pulverizados em altos fornos.** Belo Horizonte: ABMM, 2004. cap. 1. p. 4–29.

BROUWER,R.C., TOXOPEUS, H.L., Massive coal injection at Hoogovens IJmuiden BFs. In: Revue de Metallurgie. Cahiers d´Informations Techiniques, v. 88, n.4, Apr. 1991.

CABRAL, C. A. O. et al. **Absorção de tecnologia de caracterização de carvões para uso no PCI**. Companhia Siderúrgica Nacional. Out.1996. Relatório SGPD – 167/96.

CARNEIRO, R.T.S.; GIUDICE, F.D.P.; CASTRO, J.B. Metodologia de seleção de carvão para injeção em altos fornos. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, 2, 1997. São Paulo. **Anais...**São Paulo: ABM, 1997.

CASTRO, L. F. A. e TAVARES, R. P. Curso de tecnologia de fabricação de ferro gusa em altos fornos. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. Belo Horizonte: ABM, São Paulo. 2000. v.1, p. 6 - 26.

COSTA, V.J. Modelo matemático para combustão de carvão pulverizado e sua interação com a água, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

COTTA, M.K. et al. **Os projetos de mecanismo de desenvolvimento limpo no Brasil.** Universidade Estadual de Campinas, 2006. Relatório interno.

ESSENHIGH, R.H. Characteristics of pulverized coal combustion. In: ISHII, K. (Ed.). **Advanced Pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. Netherlands: Pergamon, 2001. cap. 2, p. 15 – 35.

FEDERICO, G.; SALVATORE, E. Injection technology in Iron making at Taranto Works. In: IISI, 1996. Brussels, p.33-45.

FERREIRA, J.M.S.; WARWICK, D.R.M.; SIQUEIRA, L.S. **A cultura do coqueiro no Brasil.** 2. ed. Brasília; EMBRAPA, SPI, 1998. 292 p.

FIGUEIREDO, S. Workshop Sobre Produção sustentável de ferro-gusa. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMA, 37., 2006. Ouro Preto. Ouro Preto. **Anais...** São Paulo: ABM, 2006. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br > Acesso em: 20 Set. 2006.

GEERDES, M. et al. Modern Blast Furnace Iron making and Injection of coal, oil and gas in blast furnace. In: Verlag Stalhleisen Gmbh. Dusseldorf, 2004. cap. 5 p. 39–46.

GOMES, M.L.I.; OSORIO, E.; VILELA, A.C.F. Estudos preliminares da viabilidade técnica da utilização de carvões gaúchos para PCI. In: SEMINÁRIO DE MINÉRIO DE FERRO E MATERIAS PRIMAS, 32., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 3., 2002. Vitória. **Anais...** São Paulo: ABM, 2002.

GRANDEN J.F.et al. Application of microscopy to coke making. In: **International Journal of coal geology**. Australia. 1991. v.19, p. 77-107.

GROBPIETSCH, K.H. Coke quality requirements by European Blast Furnace operators on the turn of the millennium. In: EUROPEAN COKE AND IRON MAKING CONGRESS, 4, 2000, Paris. **Proceedings…** Paris: Editions de La Revue de Metallurgie, 2000. p. 3 - 11.

HATANO, M. et al. Aerodynamic study on raceway in blast furnace. In: INTERNATIONAL BLAST FURNACE HERTH AND RACEWAY SYMPOSIUM, 1982. New Castle: **The Australian Institute of Mininning and Metallurgy,** p.1-10.

HUTNY et al. Evaluation and selection of coals for blast furnace injection. In: GORHAM/INTERTECH´S COKE MARKET ASSESSMENT AND BUSINESS DEVELOPMENT CONFERENCE, 3., 1999. **Proceedings…** New Orleans: Gorham/Intertech Consulting, 1999. p.1–19.

JAMALLADDIN, A.S.; WALL,T.F.; TRUELOVE, J.S. Mathematical modeling of combustion in blast furnace raceway, including injection of pulverized coal. **Iron making and Steel making**, v.13, n.2, p. 91-99, 1986.

JARDIM, J. C. **Curso de carvão e coque aplicado à siderurgia** – formulação de misturas de carvões. São Paulo: ABM, 1991. v.2, p. 433- 475.

KAMIJOU, T.; SHIMIZY, M. PC combustion in blast furnace. In: ISHII, K. (Ed.). **Advanced Pulverized coal injection technology and blast furnace operations**. Netherlands: Pergamon, 2001. cap. 4, p. 63-82.

KHAN, M.A.; GRANSDEN, F.J.; PRICE, T.J. Extending battery life by improving coke contraction. In: INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING, 1, 2001, Belo Horizonte. Anais….São Paulo:ABM, 2001. P. 239 – 259.

KOLIGN, C. J. International coke making Issues Hoogovens Technical Services. In: Mc MASTER Coke making curse - Design operation and by products , 1999. Hamilton: Mc Master University, 1999. v. 2, p. 22.1–22.112.

KORTHAS,B.; PETERS, M.; SCHMOLE, P. Back to the future ideas for new blast furnace concepts (The future of the blast furnace process – Vision to reduce CO_2 – emissions). In: EUROPEAN COKE AND IRON MAKING CONGRESS, 5. 2005, Stockholm. **Proceedings…** Stockholm: Jernkontoret, 2005. v.1. p. Mol: 1.4-1 - 1.4-18.

KOSKY, P.G.; SPIRO, C. L.; Space-filling models for coal. Extension to coals of various ranks. **Fuel,** London, 1982. v. 611, n.11. p. 1080 - 1086.

MACEDO, I. C. **Geração de energia elétrica a partir de biomassa no Brasil**: situação atual, oportunidades e desenvolvimento. Centro de gestão e estudos estratégicos CT energia Secretaria Técnica do fundo Setorial de Energia, p.1–10, jun. 2001.

MEDEIROS, F. T. P. **Desenvolvimento de um modelo de predição de condições operacionais de altos fornos siderúrgicos com base em redes neurais artificiais**. 2006. 116f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

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

MIYAZU, T. et al. The evolution and design of blending using many kinds of coal for coke making. In: NIPPON KOKAN K.K. Tokio,1978.

MOGHTADERJ, B.; MEESRI, C.; WALL, T. F. Pyrolytic characteristics of blended coal and wood biomass. **Fuel**, London. v. 83, p. 745-750, Mar. 2004.

NADI, B. N. et al. Conversion of non-coking coals to coking coals. **Fuel**, London. v. 60, n.4, p. 347 – 353, 1981.

NOBLAT, S. J. X. Curso de processo de alto forno aplicado à operação na Companhia Siderúrgica Nacional. Volta Redonda-RJ, 2005. [S.l.:s.n].

NOGUEIRA, L.A H. et al. **Dendroenergia**: fundamentos e aplicações. Brasília: ANEEL – 2000. 144 p.

PAN, Y. G.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Pyrolysis of blends of biomass with poor coals. **Fuel**, London. v. 75, n.4, p. 412–418, 1996.

PATUSCO, J. A. M. Matriz energética, energia na siderurgia visão presente e futura. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATERIAS PRIMAS, 36., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 7., 2006. Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: ABM, 2006.

PEREIRA, F.J.N e ASSIS, P.S. Aspectos econômicos de injeção de materiais pulverizado em altos fornos. In: Assis, P.S.- **Injeção de materiais pulverizados em altos fornos.** 2004. Belo Horizonte**:** ABM, 2004. Belo Horizonte. cap. 7, p.257–264.

PETERS, K. H. Ways and means for low coke blast furnace operation. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF IRON MAKING, 1994. Sendai, p.493-499.

POVEROMO, J.J. Coke in the blast furnace. In: Mc MASTER coke making curse. Hamilton: Mc Master University, 1999. v.1, p.2.1–2.54.

PRICE, J. T. et al. Microscopy chemistry and Rheology – Tools to determine coal and coke characteristics. In: Mc MASTER coke making course. Hamilton: Mc Master University, 1999. v.1, p. 3.1- 3.75.

REFENSTEIN, A. et al. Coke reactivity test: Critical parameter. In: Australian coal association Research Program – ACIRL, Australia. 2003. p. 1 - 56.

ROCHA, S. H. F. S. In: INTERNATIONAL STEEL CONFERENCE ON NEW DEVELOPMENTS IN METALLURGICAL PROCESS TECHONOLOGIES , 3, 2007. Aachen. **Proceedings…** Aachen: 2007. p. 11-15.

ROHDE, W. Theory of carbonization. Principles, Row materials and design. In: McMaster coke making course. Hamilton: Mc Master University, 1999. v.1, p. 8.1 - 8.17.

SAITO M. et al. Combustion behavior of pulverized coal particles in a high temperature and oxygen concentration atmosphere. **Fuel**, London. v. 70, n. 4, p.709–712, 1991.

SCREEDHAR I, et al. Improvement of coking characteristics of non coking Indian coals. **Indian Chemical engineer, Section B;** v. 40, n.1, p. 27–29, 1998.

SHEKHER, D..; SHARMA, S.; CHOUDHURY, R. Non coking coal to coke; use of biomass based blending material. **Fuel**, London. v. 27, n.4, p. 405-414, April, 2002.

SILVA, A. M. **Estudo da combustão do carvão e misturas com coque verde de petróleo injetada em altos fornos. 2006**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão de Energia) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

SILVA, A. M. et al. Sistema para a previsão da Resistência Mecânica a Frio do coque. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO E MATÉRIAS PRIMAS SIDERÚRGICAS, 26., Belo Horizonte. **Anais**... São Paulo: ABM, 1995. p.199 - 218.

SILVA, A. M. et al. Avaliação dos desempenhos dos carvões e misturas injetadas nos altos fornos da CSN através do método de determinação da combustibilidade e da reatividade medida em termobalança. In: SEMINÁRIO DA REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS PRIMAS, 35., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 6., 2005, Florianópolis. **Anais**...São Paulo: ABM, 2005. p. 400 – 414.

SOLEDADE, L.E.B. e MEDEIROS, F.T.P. Controle de qualidade do coque no alto forno. In: Curso de carvão e coque aplicado à siderurgia. São Paulo: ABM, 1991. v. 2, p.611–640.

SPIRO, C.L. Space-filling models for coal: a molecular description of coal plasticity. **Fuel**, London, 1981.v.60, n.12, p. 1121 - 1126.

UEBO, K., et al. Improvement of CSR estimation model in coke quality control system. In: EUROPEAN COKE AND IRON MAKING CONGRESS, 4., 2000.Paris. **Proceedings**... Paris: Editions de La Revue de Metallurgie, 2000. p. 19 – 22.

VALLE, C.E. **Qualidade ambiental**: o desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente: como se preparar para as normas isso 14000. São Paulo: Pioneira, 1995, p.117.

VALIA, S. H. Design of coal blends for required coke properties. In: Mc Master Coke making course. Hamilton: Mc Master University, 1999. v.1, p. 4.1- 4.23.

VALIA, S. H. Coke quality from coke plants utilizing three different production methods. In: INTERNATIONAL MEETING ON IRON MAKING, 1., 2001. Vitória. **Anais**... São Paulo: ABM, 2001. p. 105 - 116.

VALIA, H.S. Prediction of coke strength after reaction with CO2 from coal analyses at Inland Steel Company. **Iron and stell maker,** v.16, n.5, p. 77 - 78, May, 1989.

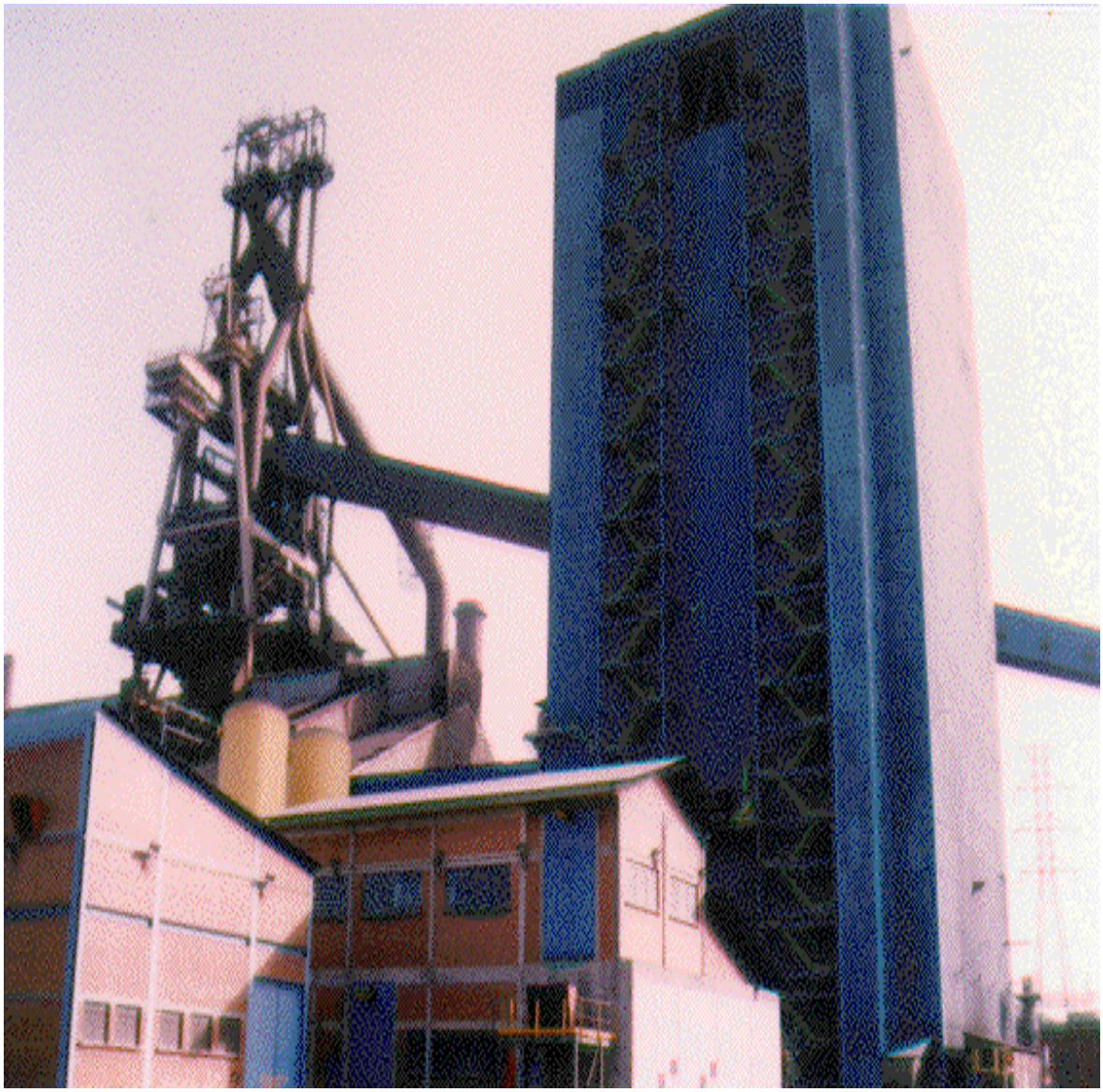
VOGH, D. Coke strength after reaction signification regarding various furnace operation and various cokes. In: IRON MAKING CONFERENCE PROCEEDINGS,4., 2000, Paris. **Proceedings**…Paris: Editions de La Revue de Metallurgie, 2000. p. 17 - 54.

YAMAMOTO, Y. et al. Characteristics of pulverized coal combustion. In: ISHII, K. (Ed.). **Advanced Pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. Netherlands: Pergamon, 2001. cap. 2, p. 15 – 35.

ZIMMERMAN, R. E. **Evaluating and testing the coking properties of coal**. San Francisco: Miller Freeman Publications. 1990. cap.4, p. 32 - 49.

APÊNDICES

Fotografia da coqueria da Companhia Siderúrgica Nacional.



Fotografia da Planta de Injeção de carvão Pulverizado da Companhia Siderúrgica Nacional.

Vista do Alto-Forno número 3 da CSN destacando o contorno do reator.

Fotografia do forno piloto de coqueificação do laboratório central da Gerência Geral de Processos Siderúrgicos da CSN.

Fotografia do simulador de queima de carvão e misturas do centro de pesquisas da CSN.

Fotografia dos grãos de soja utilizados no estudo.

Fotografia do carvão da casca de soja moída.

Fotografia da casca-de-arroz *in natura.*

Fotografia da casca-de-arroz moída (*in natura).*

Fotografia da palha de arroz calcinada no Centro de Pesquisas da CSN.

Fotografia do carvão da casca-de-arroz.

Fotografia do carvão produzido da casca de coco.

Fotografia do carvão do bagaço da cana de açúcar.

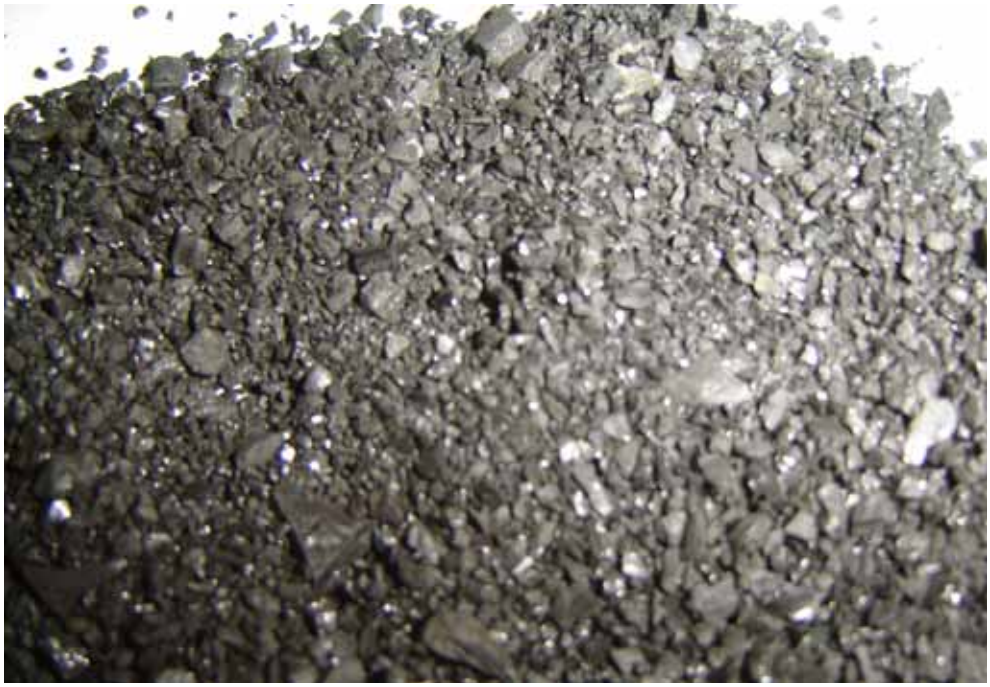
Fotografia da casca do grão de café (*in natura)*

Fotografia do carvão da caca do grão de café.

Fotografia do carvão da casca da macadâmia.

Fotografia do melaço desidratado.

Fotografia do carvão mineral importado.



Fotografia do carvão mineral brasileiro.