AGENOR MEDRADO DA SILVA

ESTUDO DA COMBUSTÃO DE CARVÕES E MISTURAS COM O COQUE VERDE DE PETROLEO INJETADAS EM ALTOS FORNOS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior

Guaratinguetá
2006

UNESP **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

ESTUDOS DA COMBUSTÃO DOS CARVÕES E MISTURAS COM COQUE VERDE DE PETRÓLEO INJETADAS EM ALTOS FORNOS

AGENOR MEDRADO DA SILVA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR
Orientador -UNESP-FEG

Prof. Dr. PEDRO MAGALHÃES SOBRINHO
Co - Orientador – UNESP-FEG

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO PERELLA BALESTIERI
UESP-FEG

Prof. Dr. PEDRO TEIXEIRA LACAVA
ITA

Junho de 2006

DADOS CURRICULARES

AGENOR MEDRADO DA SILVA

NASCIMENTO	23.06.1956 – Cedro / CE
FILIAÇÃO	Valter Medrado da Silva Antonia Dutra de Lima
1978/1983	Curso de Graduação Faculdade de Engenharia Industrial – FEI – São Bernardo do Campos - SP
1987/2006	Engenheiro Metalúrgico da Companhia Siderúrgica Nacional.
2004/2006	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da UNESP

A minha esposa Swami

e a minha filha Melina

AGRADECIMENTOS

Sinceros são os meus agradecimentos a todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho, e especialmente:

ao Dr. João Andrade de Carvalho Júnior, que orientou esta dissertação de uma maneira muito segura e atenciosa e que ao longo do trabalho sempre foi um grande amigo.

ao Dr. Pedro Magalhães Sobrinho, que foi o co-orientador desta dissertação de uma maneira segura e atenciosa e que ao longo do trabalho esteve presente como profissional e amigo.

a Gerência Geral do altos fornos e a Gerência Geral de Redutores da Companhia Siderúrgica Nacional pela liberação das informações da empresa .

ao Centro de Pesquisas da CSN pela disponibilização dos equipamentos onde foram realizados os testes.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da queima de material combustível sólido injetado nas ventaneiras de um alto forno. O estudo é baseado na queima de carvões minerais e misturas considerando as reações de combustão, os parâmetros da qualidade do carvão (teor em matéria volátil, cinzas, carbono e oxigênio) e a análise micro-estrutural dos resíduos gerados após a queima no simulador de combustão, montado no centro de pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional. Foi avaliada a taxa de reação do carbono dos carvões e misturas queimadas em uma termo balança. Ficou confirmado no estudo que a taxa de substituição do coque metalúrgico pelo carvão queimado no alto forno é influenciada pela eficiência de queima e que, por sua vez, é significativamente dependente das suas propriedades e das condições operacionais do alto forno. Através dos resultados obtidos ficou comprovado que os carvões com alto teor em matéria volátil queimam com maior eficiência quando comparados com os carvões de médio e baixo voláteis, porém devido ao menor teor em carbono, a sua taxa de substituição foi menor quando comparada com os carvões baixo e médio voláteis. Os carvões com maior eficiência de queima e reatividade apresentaram menor taxa de substituição nos altos fornos, quando comparados com as misturas. A análise micro-estrutural realizada nos carvões e misturas confirmou a maior eficiência de queima nos carvões mais reativos. Quanto ao coque verde de petróleo, este se mostrou de baixa eficiência de queima; porém, quando misturado a carvões de elevada reatividade, o mesmo apresentou uma eficiência de queima significativamente maior. Os resultados tanto de qualidade do ferro gusa quanto da redução de consumo de combustível nos altos fornos foram satisfatórios quando se injetou a mistura com 50% de participação.

PALAVRAS-CHAVES: Carvão, Alto Forno, Taxa de Substituição, Eficiência de queima, combustão

ABSTRACT

This work presents a study on combustion of solid fuel injected in blast furnace tuyeres. The study is based on the combustion of mineral coals and blends considering the combustion reactions, the coal quality parameters (volatile matter, ash, carbon and oxygen content) and the micro structural analysis of the residues generated after coals and blends be burned it in the simulator, set up in the National Steel Company research center. The reaction rates of carbon for the coals and blends burned in a thermo balance were evaluated. It was confirmed in the study that the rate of coke replacement for the coal burned in the blast furnace is strongly influenced by the combustion efficiency, which is significantly dependent on properties and on operational conditions of the furnace. It was proven, with the obtained results, that the high volatile coals burn with higher efficiency when compared to medium and low volatile coals, but due to the lower carbon content, its replacement rate was lower when compared with low and medium volatile coals. The coals with larger combustion efficiency and reactivity presented lower replacement rates in the blast furnace, when compared with the coal blend. Micro structural analysis conducted in the coals and blends confirmed higher combustion efficiencies in more reactive coals. In relation to the green petroleum coke, it presented low combustion efficiencies. However, when mixed with high volatile and high reactivity coals, its combustion efficiency was significantly increased. The results relative to the quality of the hot metal and to the reduction of fuel consumption in the blast furnace, when the blend had injected with 50% of the petroleum coke, were satisfactory.

KEYWORDS:- Coal, Blast Furnace, Replacement rate, combustion efficiency, combustion

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS x

LISTA DE TABELAS xvi

LISTA DE SÍMBOLOS.....xviii

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Posicionamento do problema.....1
1.2 – Carvão Mineral 2

1.2.1 – Análise Imediata e Elementar.....3
1.2.2 – Análise Petrográfica 4
1.2.3 – Poder Calorífico do carvão 6
1.3 – Coque Verde de petróleo 8
1.3.1 – Definição 8
1.3.2 – Processo de obtenção 8

1.3.3 – Características de qualidade 10
1.3.4 – Aplicação do coque verde de petróleo 11
1.3.5 – Disponibilidade, Transporte, Manuseio, Armazenagem e Meio Ambiente..12
1.4 – Alto Forno 13
1.4.1 – Zona Granular 15
1.4.2 – Zona de Amolescimento e Fusão 17
1.4.3 – Zona de Elaboração ou Gotejamento 18
1.4.4 – Zona de coque ativo 18

1.4.5 – Zona do homem morto 18
1.4.6 – Zona de combustão 18

1.5 – Injeção de finos de carvão... 19
1.5.1 – Planta de Injeção de finos de carvão da Companhia Siderúrgica Nacional 22
1.6 – Objetivo.....23

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA APLICADA

3.1 – Montagem e Aplicação do Simulador na queima de carvão e misturas 37
3.2 – Aplicação da Termo balança na queima de carvão e misturas 42
3.3 – Caracterização do *CHAR* através do Microscópio Eletrônico de Varredura e Microscópio Ótico 45

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados obtidos no Simulador de queima de carvão e misturas 47
4.2 – Resultados obtidos da queima dos carvões e misturas na Termo balança 50
4.3 – Análise Microscópica – M.E.V. e M.O 54
4.4 – Análise técnica do processo de transporte das misturas com o coque verde de petróleo dos vasos de injeção até a queima nos altos fornos 60

4.5 – Análise comparativa da taxa de substituição obtida no Alto forno e

simulador 61

4.6 – Análise técnica da queima das misturas com coque verde de petróleo no interior do alto forno n.3 da CSN 64

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES 67

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 70

APÊNDICE A.....74

APÊNDICE B.....75

APÊNDICE C.....76

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Molécula de um tipo de carvão mineral 4

FIGURA 1.2 – Maceral do carvão mostrado em três grupos 5

FIGURA 1.3 – Inertinita analisada no MEV e MO após a queima 6

FIGURA 1.4 – Vitrinita do *char* analisada no MEV e MO após a queima 7

FIGURA 1.5 – Influência do poder calorifico na taxa de substituição 8

FIGURA 1.6 – Fluxograma da produção do CVP nas refinarias da Petrobrás 9

FIGURA 1.7 – Alto forno com as respectivas zonas internas 15

FIGURA 1.8 – Relações e trocas químicas entre a carga descendente e o gás ascendente no interior do alto forno 17

FIGURA 1.9 – Fluxograma da planta de injeção de finos nos altos fornos da CSN.23

FIGURA 2.1 – Modelo de combustão da partícula de carvão 25

FIGURA 2.2 – Representação esquemática da dependência da eficiência de combustão com as variáveis de processo.....25

FIGURA 2.3 – Aumento da espessura do c*har* gerado com o aumento do rank do carvão queimado.....26

FIGURA 2.4 – Queima dos carvões do tipo alto e baixo volátil.....27

FIGURA 2.5 – Influência do teor em carbono e matéria volátil na taxa de substituição.....35

FIGURA 3.1 – Simulador utilizado nos testes de combustão.....38

FIGURA 3.2 – Similaridade entre o carvão injetado no alto forno e o carvão queimado no simulador.....39

FIGURA 3.3 – Termo balança 42

FIGURA 3.4 – Gráfico da queima do carvão e misturas na termo balança 43

FIGURA 4.1 – Gráfico da correlação entre a eficiência em queima e o teor total em carbono no carvão.....48

FIGURA 4.2 – Gráfico da correlação da eficiência de queima com a participação do carvão alto volátil na mistura 49

FIGURA 4.3 – Gráfico da eficiência de queima com a taxa de injeção.....49

FIGURA 4.4 – Gráfico da correlação entre a matéria volátil das misturas com a participação do coque verde de petróleo em função da eficiência de queima 50

FIGURA 4.5 – Gráfico da correlação entre a percentagem de carbono reagido e o teor em matéria volátil 52

FIGURA 4.6 – Gráfico da correlação entre a relação atômica O/C e a taxa de reação do carbono no carvão 52

FIGURA 4.7 – Gráfico da correlação entre a relação atômica H/C com a taxa de reação do carbono no carvão 53

FIGURA 4.8 – Gráfico da relação entre a taxa de substituição calculada com a taxa de reação do carvão nas misturas binárias 53

FIGURA 4.9 – Gráfico da correlação entre a taxa de substituição calculada e a taxa de reação do carbono contido nas misturas ternárias 54

FIGURA 4.10a – Fotomicrografia do *char* gerado após a queima do carvão alto volátil R-8, presença de esferas de carbono (ampliação no MEV em 3.000x) 55

Figura 4.10b – Fotomicrografia do *char* gerado após o processo de desvolatilização do carvão alto volátil R-8, presença de orifícios formados na matriz (ampliação no MEV em 1000x).....55

FIGURA 4.10c – Fotomicrografia do *char* gerado após o processo de queima do carvão alto volátil R-9 (ampliação no MEV de 2000x), presença de orifícios formados na matriz carbonosa.....55

FIGURA 4.10d – Fotomicrografia do *char* formado após a queima do carvão baixo volátil R-6, presença de camadas que formam a superfície da esfera de carbono que se formam no processo de desvolatilização do carvão (ampliação no MEV em 200x).....55

FIGURA 4.11a – Fotomicrografia do *char* formado após a queima do carvão médio volátil R-2 (ampliação no MEV em 500x) 56

FIGURA 4.11b – Fotomicrografia do *char* formado após a queima do carvão médio volátil R-2 (ampliação no MEV em 500 x) , presença de material não reagido.....56

FIGURA 4.11c – Fotomicrografia do *char* formado após a queima do carvão médio volátil R-2 com detalhe da esfera formada (ampliação no MEV em 500 x) 56

FIGURA 4.11d – Fotomicrografia do *char* formado após a queima do carvão médio volátil R-2 (ampliação no MEV em 500 x), em detalhe a espessura do *char* formado.....56

FIGURA 4.12 – Fotomicrografia do *char* formado após a queima do carvão baixo volátil R-6 em atmosfera inerte (ampliação no MEV em 1000x) ..57

FIGURA 4.13 – Fotomicrografia do *char* gerado após a queima do antracito (ampliação no MEV em 500x) 57

FIOGURA 4.14 – Fotomicrografia do *char* gerado após a queima do coque verde de petróleo (ampliação no MEV em 1000x) 58

FIGURA 4.15 – Fotomicrografia do *char* gerado após a queima do coque verde de petróleo, em detalhe duas regiões distintas (ampliação no MEV em 500x) 58

FIGURA 4.16 – Fotomicrografia do *char* gerado após a queima da mistura com 30% de coque verde de petróleo (ampliação no MEV em 500x) ...59

FIGURA 4.17 – Fotomicrografia do *char* gerado após a queima da mistura com 50% de coque verde de petróleo (ampliação no MEV em 500x) .59

FIGURA 4.18 – Fotomicrografia dos *char* gerado após a queima dos carvões R-8, R-2, R-13 e R-7 (ampliação no M.O em 800x), aumento da espessura do *char* com o aumento dos voláteis no carvão 60

FIGURA 4.19 – % de variação da pressão nas linhas dos altos fornos da CSN no período de injeção das misturas com o coque verde de petróleo ..61

FIGURA 4.20 – Aumento da eficiência de queima das misturas contendo coque verde de petróleo com o carvão alto volátil R-8 65

FIGURA 4.21 – Redução no *Coke Rate* do alto forno n.3 da CSN após a utilização do coque verde de petróleo nas misturas injetadas 65

FIGURA 4.22 – Redução do *Fuel Rate* do alto forno n.3 da CSN após a utilização do coque verde de petróleo nas misturas injetadas 66

FIGURA 4.23 – Qualidade do ferro gusa produzido no alto forno n.3 no período da injeção das misturas com o coque verde de petróleo.....66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Dados de qualidade do coque verde de petróleo.....10

TABELA 1.2 – Poder calorífico superior dos materiais carbonosos 11

TABELA 1.3 – Granulometria do CVP produzido nas refinarias da Petrobrás 11

TABELA 1.4 – Evolução da implantação do PCI no mundo 19

TABELA 1.5 – Evolução do PCI no Brasil 20

TABEÇA 3.1 – Dados de qualidade dos carvões e misturas queimadas no simulador.....41

TABELA 3.2 – Dados de qualidade dos carvões testados na termo balança 44

TABELA 3.3 – Misturas binárias e ternárias utilizadas nos testes na termo balança 44

TABELA 4.1 – Resultados da eficiência de queima dos carvões e misturas testadas no simulador 47

TABELA 4.2 – Resultados dos testes dos carvões e misturas testadas na termo balança 51

TABELA 4.3 – Resultados da taxa de substituição real e eficiência de queima dos carvões e misturas injetadas no alto forno n.3 da CSN 63

TABELA 4.4 – Resultados da taxa de substituição real e taxa de reação do carbono do carvão R8 e misturas injetadas no alto forno n.3 da CSN 64

LISTA DE SÍMBOLOS

C = carbono

C_{daf} = carbono isento de cinzas

H = hidrogênio

O = oxigênio

N = nitrogênio

S = enxofre

Si = silício

Mn = manganês

Fe = ferro

CVP = coque verde de petróleo

MV = matéria volátil

dV = variação da matéria volátil

dt = intervalo de tempo

k = definido pela equação de Arrhenius

r_v = taxa de emissão de voláteis da partícula

k_v = constante cinética

k^0_v = fator pré-exponencial

Q = fator que é função do teor em carbono do carvão em base seca e isento de cinzas

V* = massa total de voláteis

V = quantidade de voláteis disponível em um determinado tipo de carvão

Ev = energia de ativação

R = constante dos gases

Ts = temperatura do ar soprado

α_1, α_2 = percentual de matéria volátil

R_1 , R_2 = carbono residual

V_1 = teor em voláteis

V_2 = teor em voláteis

$\dot{m}$ = vazão mássica

β = razão estequiométrica

d = diâmetro da partícula

ρ_s = massa especifica

B = fator pré exponencial

Y = razão mássica

CO = monóxido de carbono

CO_2 = dióxido de carbono

FeO = wustita

Fe_2O_3 = hematita

Fe_3O_4 = magnetita

RR = taxa de substituição

SE = poder calorífico

SEI = poder calorífico inferior

ATMV = alto teor em matéria volátil

MTMV = médio teor em matéria volátil

BTMV = baixo teor em matéria volátil

MEV = microscópio eletrônico de varredura

MO = microscópio ótico

CRr = *coke rate* equivalente

CR = *coke rate*

TI = taxa de injeção

SR = *small coke*

GR = *gás rate*

PCI = injeção de carvão pulverizado

CHAR = matriz rica em carbono gerada após a desvolatilização

EQ = eficiência de queima

TR = taxa de reação

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Importância do estudo

A injeção de carvões pulverizados é uma tecnologia que, embora tenha sido proposta há 150 anos, somente se transformou em prática industrial na década de 1960. O seu grande impulso ocorreu na década de 1980, principalmente por causa do *déficit* de coque na siderurgia mundial em função de pressões econômicas e ambientais sobre a coqueria. Além disso, o interesse pela injeção de carvão pulverizado consolidou-se em função das seguintes viabilizações técnico-econômicas (1):

- otimização do consumo das fontes de carvão, visto que tem sido relatada na literatura de injeção de carvões de vários “rankings”, desde o lignito ao antracito;

- redução das taxas operacionais de produção das baterias de forno a coque, o que pode prolongar a sua vida, evitando-se reformas freqüentes ou a necessidade de uma expansão da unidade para aumento da produção;

- diferença de preço entre o carvão importado (80 US$/t) e o coque importado (180 a 220 US$/t), o que torna a injeção de carvões pulverizados uma prática altamente rentável;

- capacidade de injetar carvões em taxas maiores que a do óleo combustível e do gás natural, oferecendo, portanto, maior retorno econômico à operação dos altos-fornos;

- aumento da eficiência de queima e conseqüentemente a taxa de substituição do carvão injetado nas ventaneiras do alto forno pelo coque consumido no processo de produção do ferro gusa.

A injeção de carvão pulverizado em alto forno em uma usina balanceada está diretamente relacionada ao mercado de coque, que sofre fortes oscilações de preço. Para se ter uma idéia dessa oscilação, na década de 1990, o coque foi negociado no mercado

internacional à 90 US$/t. Com a forte demanda ocorrida em 2004, houve um aumento significativo no preço, passando para 350 US$/t e, embora pontualmente em um curto espaço de tempo (março a abril/2004), o preço chegou ao patamar de 500 US$/t. A redução do consumo de coque no interior do alto forno é um dos principais objetivos de uma siderurgia, devido ao mesmo ser responsável por 40% do custo de fabricação do ferro gusa.

1.2 – 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, 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 micro organismos (bactérias e fungos) existentes na terra, resultando na seguinte seqüência de transformações (2):

Madeira $\rightarrow$ Turfa $\rightarrow$ Linhito $\rightarrow$ Carvão Betuminoso $\rightarrow$ Antracito

Após o material orgânico ser soterrado por sedimentos, a flora e a fauna formam-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 elevado peso molecular 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.

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. No caso do resíduo aglomerado, obtém-se o coque. Segue abaixo os tipos de carvões com os respectivos teores em matéria volátil (2).

- ATMV (Alto teor em matéria volátil) $\rightarrow$ carvão com teor em voláteis maior que 30%;

- MTMV (Médio teor em matéria volátil) → carvão com teor em voláteis entre 20 e 30%;

- BTMV (Baixo teor em matéria volátil) → carvão com teor em voláteis menor que 20%.

O carvão é extraído das camadas que se acham, às vezes, próximas à superfície do solo, porém é freqüente a extração ocorrer em profundidades de centenas de metros. Quando o carvão está próximo à superfície, faz-se a extração a céu aberto, retirando-se previamente as camadas superficiais de materiais estéreis. O método predominante de extração de carvão é o subterrâneo, cuja profundidade varia de 100 a 1000 metros (2).

1.2.1 – Análises Imediata e Elementar

A análise imediata determina a umidade, as matérias voláteis, as cinzas e o carbono fixo. Freqüentemente, informa sobre o teor de enxofre e fósforo. É a mais usual, rápida, sendo facilmente determinada no laboratório e fornece indicações satisfatórias sobre a qualidade do carvão para a maior parte das aplicações.

A análise elementar tem por objetivo determinar teores dos elementos principais: carbono, hidrogênio, oxigênio e outros elementos encontrados em menores quantidades, como o nitrogênio e o enxofre. O enxofre pode ser proveniente da parte inorgânica, principalmente como sulfetos e sulfitos, ou da parte orgânica, covalentemente ligado em estruturas complexas, difíceis de serem removidas química e fisicamente. A Figura 1.1 representa uma molécula de carvão, que apresenta forma variável de acordo com a composição química.

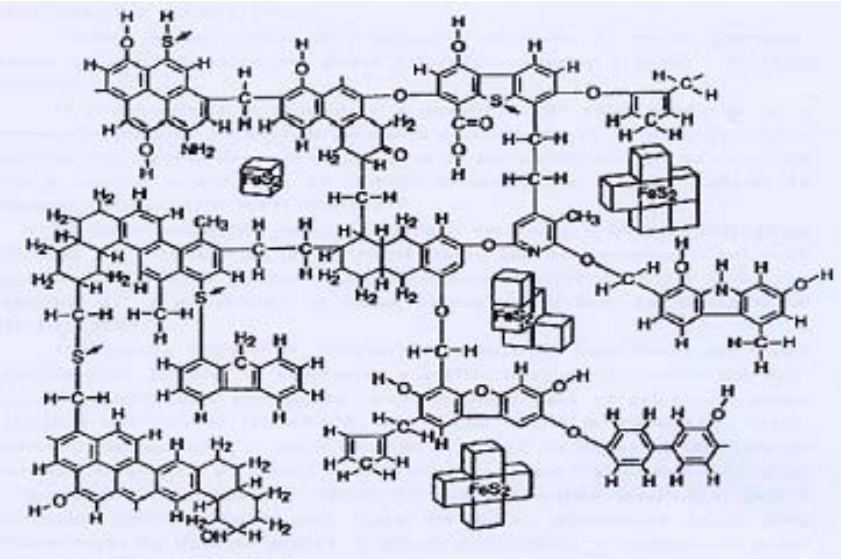


Figura 1.1 – Molécula de um carvão mineral (3).

1.2.2 – Análise Petrográfica

O uso industrial do carvão tem gerado a necessidade do desenvolvimento de uma terminologia que concorde com os estudos técnicos, a fim de relacionar a composição com a finalidade do uso desta substância. A petrografia é a ciência que estuda e classifica as rochas de acordo com as composições química e mineralógica e a origem. A sua aplicação tem tido papel fundamental na classificação dos carvões, o que facilitou muito o processo de compra no mercado aberto. Entre os vários componentes do carvão, alguns se destacam e podem ser citados como uma classe dominante e determinante das propriedades dos carvões, como por exemplo, os macerais, que são substâncias orgânicas ou agregados opticamente homogêneos de substâncias orgânicas, que possuem propriedades químicas e físicas distintas e ocorrem naturalmente nos materiais sedimentares, metamórficos e ígneos da terra. O termo macerais foi utilizado no meio cientifico em 1935 para a determinação dos constituintes do carvão. Esse termo vem do verbo latino “macerare”, o que significa amaciar. Atualmente a denominação maceral é utilizado mundialmente no processo de classificação de carvão mineral, pois a sua relação com o grau de enriquecimento em carbono no carvão ocorrido no processo de formação na natureza *(rank*) é muito forte.

Os macerais compreendem vários componentes, dos quais a inertinita , vitrinita e liptinita podem ser citados como principais na determinação das características de cada carvão de acordo com a petrografia (4). A Figura 1.2 mostra a composição maceral de um carvão mineral.

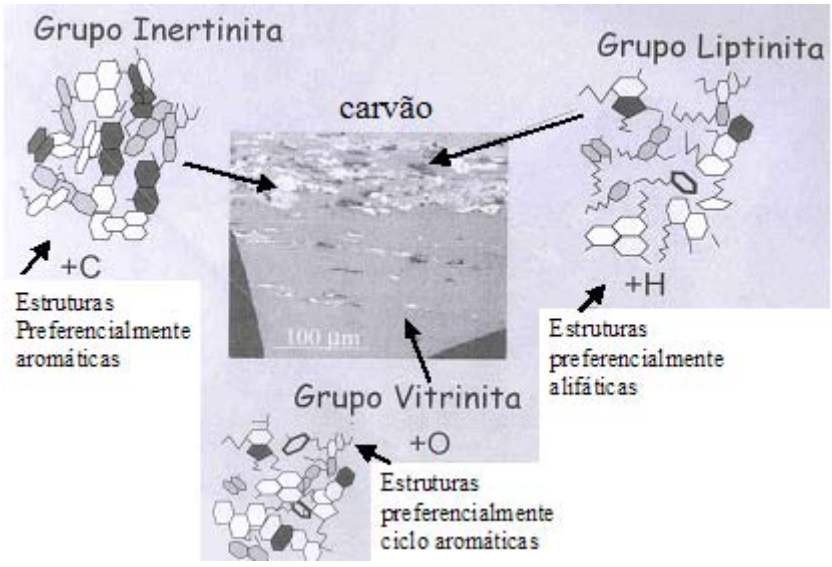


Figura 1.2 – Composição maceral do carvão dividida em três grupos (4).

A inertinita caracteriza-se por compreender um grupo que apresenta baixa reflectância e uma faixa média de carbono, além da ausência ou pequena fluorescência. Quantidades elevadas de inertinita em carvões promovem a formação de poeira durante a exploração de minas e durante a coqueificação. A reatividade da inertinita depende das características físico-químicas dos diferentes macerais e do teor de carbono. A Figura 1.3 mostra a inertinita analisada pelo M.E.V. e pelo M.O.

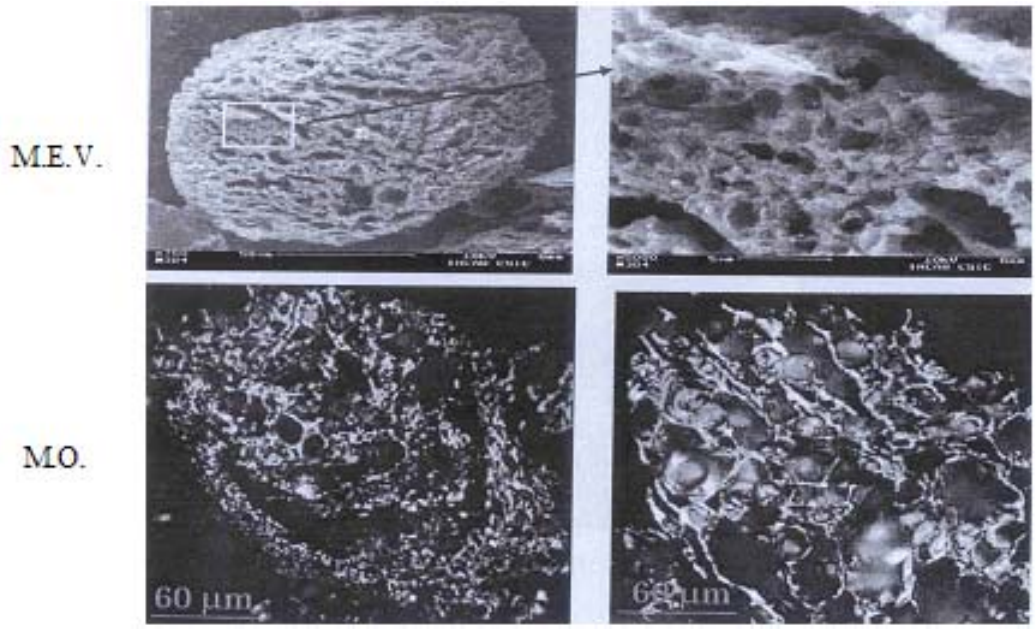


Figura 1.3 – Inertinita analisada pelo M.E.V. e M.O após a queima (4).

A vitrinita designa um grupo de maceral de cor cinza, apresenta fluorescência dependente do grau de betuminização, é rica em estruturas aromáticas e a aromaticidade aumenta com o teor de carbono. A vitrinita contém vários compostos alifáticos, sendo um dos maiores componentes dos carvões; as propriedades da vitrinita afetam a maior parte dos processos industriais nos quais o carvão é utilizado (4). A Figura 1.4 mostra a vitrinita analisada pelo M.E.V. e pelo M.O.

1.2.3 – Poder Calorífico do Carvão

O poder calorífico do carvão é obtido através de uma bomba calorimétrica, que mede o calor liberado pelo carvão no seu processo de queima em uma atmosfera contendo oxigênio. As formas existentes de expressar o resultado do poder calorífico são (5):

- Poder calorífico superior – É a quantidade de calor produzido pela combustão completa da unidade de massa do combustível. Esse calor está relacionado com a matéria volátil, teor de carbono, oxigênio e poder refletor da vitrinita.

- Poder calorífico inferior – Na obtenção desse valor é levado em consideração o teor de hidrogênio existente na formação da água, não há recuperação do calor de vaporização da água, portanto o seu valor será inferior ao poder calorifico superior.

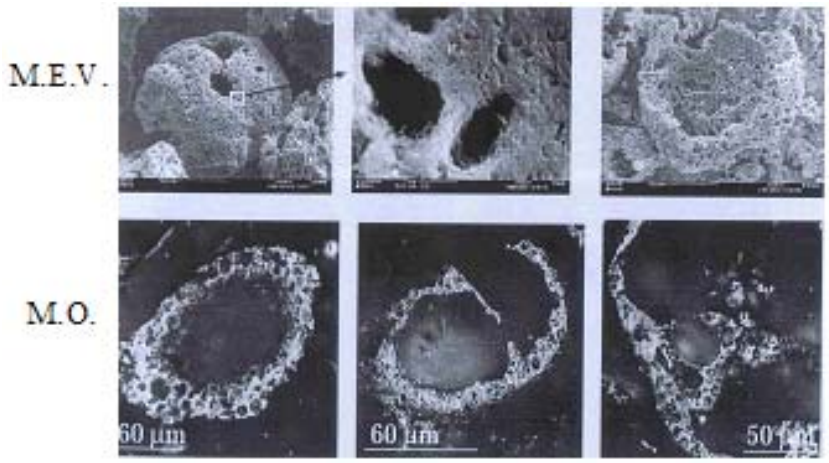


Figura 1.4 – Vitrinita do *char* analisada no MEV e MO após a queima (4).

Para a determinação do poder calorífico inferior (J/kg), os teores de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre do carvão são utilizados na equação abaixo (5):

$$SEI = 32{,}76\ \%C + 121{,}54\ \%H - 14{,}88\ \%O - 1{,}8\ \%N + 4{,}42\ \%S + 4{,}42\ \%H^{0{,}3} \quad (1)$$

Sendo:

SEI = poder calorífico inferior

Existe uma forte correlação entre o poder calorifico do carvão e a sua taxa de substituição *, conforme mostra a Figura 1.5.

* A definição da taxa de substituição esta no item 1.4.

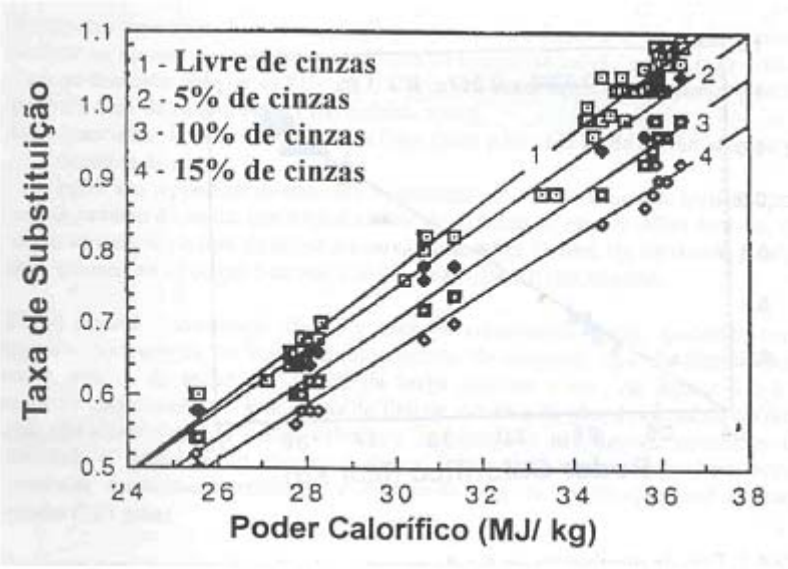


Figura 1.5 – Influência do poder calorifico na taxa de substituição do carvão (5).

1.3 – Coque Verde de Petróleo (CVP)

1.3.1 – Definição

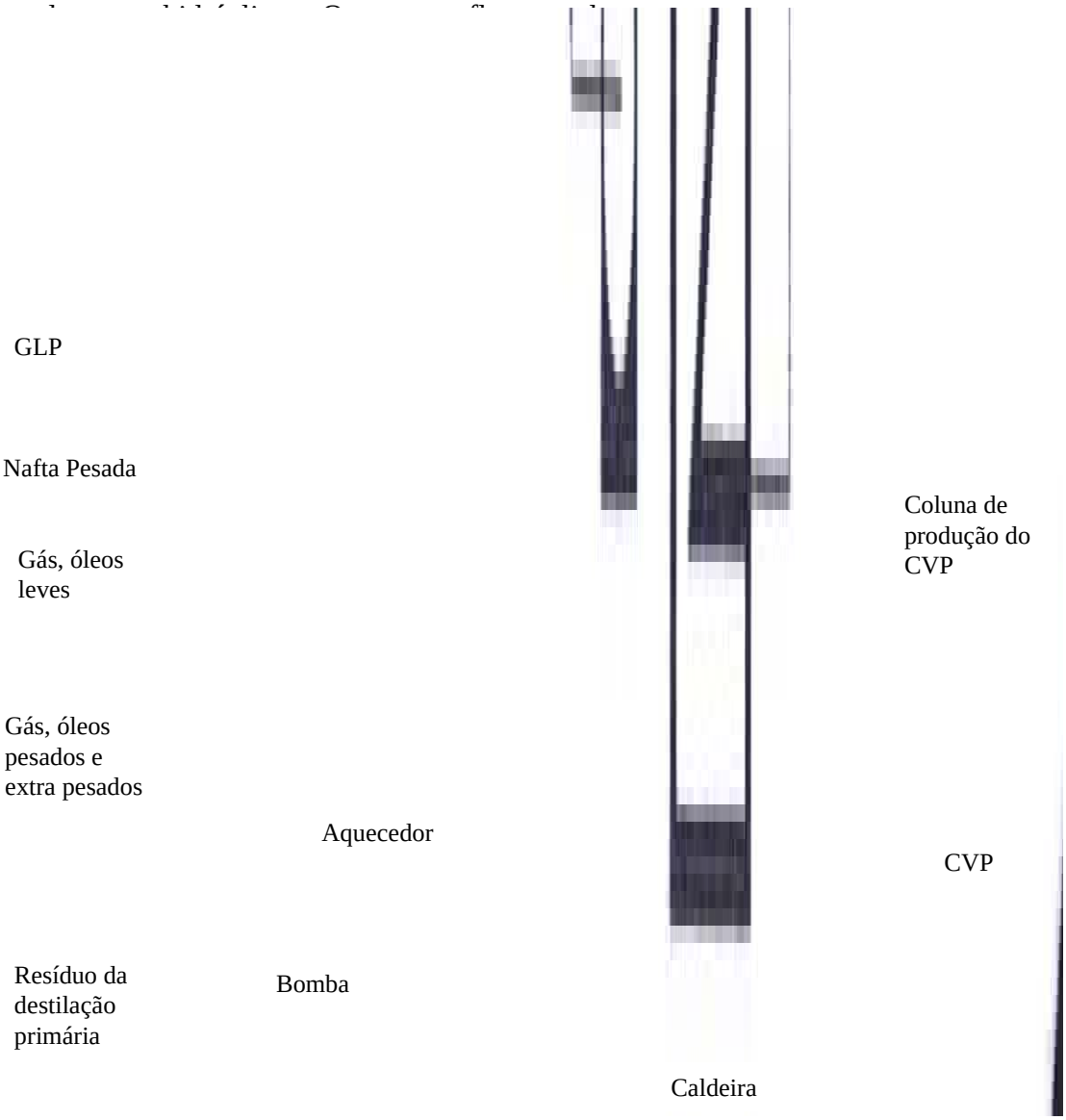
O coque verde de petróleo é um produto sólido, de coloração negra, granulado, pouco quebradiço com ligeiro odor de asfalto, é combustível e sua composição é quase essencialmente de carbono fixo e algumas moléculas de hidrocarbonetos de alto peso molecular (matéria volátil) (6).

1.3.2 – Processo de Obtenção

O coque verde de petróleo (CVP) é obtido a partir do craqueamento de óleos residuais pesados em unidades de conversão de resíduos, denominadas unidades de coqueamento retardado (UCR). A carga que dá origem ao CVP é geralmente um resíduo oriundo do processo da Unidade de Destilação (UCR). Na UCR, o resíduo é inicialmente aquecido em um forno.

O fluido aquecido atravessa a tubulação em velocidade elevada e ao chegar no reator, ocorre o processo de coqueificação, devido à redução da velocidade de escoamento e da pressão. Esse atraso no coqueamento da carga dá nome ao processo: Coqueamento Retardado. Dois reatores operam nessa unidade, onde enquanto um está operando, o outro vai sendo descoqueado (vide figura 1.6).

O coque formado nos reatores é retirado de dentro do mesmo com a utilização de fe
fr
fl



Existem dois tipos de CVP: o esponja e o agulha. O primeiro é obtido a partir de óleos residuais destilação a vácuo, em que a carga da unidade pode também ser transformada em óleos combustíveis e asfalto. O segundo é obtido a partir de óleos aromáticos pesados, normalmente gerados em processo de conversão térmica (alcatrão de craqueamento térmico) e/ou catalítico (óleo decantado de FCC). O primeiro tipo é o mais comum em todo o mundo,

atingindo cerca de 90% da produção mundial e é aquele produzido pelas unidades da Petrobrás (6).

1.3.3 – Características de Qualidade

A principal característica do coque verde de petróleo é o baixo teor em enxofre (inferior a 1 % em massa), resultado do processamento dos petróleos utilizados pela Petrobrás. As características de qualidade do coque verde de petróleo estão mostradas abaixo.

Tabela 1.1 – Dados de qualidade do coque verde de petróleo (6).

Itens de qualidade	**Valores em base seca**
Umidade	10,00% **
Cinzas	0,21 % *
Carbono Fixo	88/92,00 % **
Matéria volátil	8,00 / 12,00 % **
Teor em enxofre	0,67 % *
Teor em fósforo	0,0011 % *
Reatividade &	16,00 % *
Resistência após a reação #	38,00 % *
Resistência mecânica a frio @	40,0 % *
Teor em metais	0,08 % *
Poder calorifico inferior	8.200 kcal/kg
Poder calorifico superior	8.700 Kcal/kg.

Legenda:

* Valores estimados, ** Valores máximos , & Índice de reatividade ao CO_2 - ABNT - NBR 10.613, # Índice de resistência após a reação ASTM – D 5341 / 93,

@ Índice de resistência (DI) JIS K 2151 / 77.

1.3.4 – Aplicação do Coque Verde de Petróleo

Pelas características do petróleo nacional, o coque verde dele extraído possui baixos índices de enxofre e metais, fazendo com que possa ser utilizado em uma grande gama de aplicações, apresentadas a seguir.

Como Redutor Metalúrgico

O coque de petróleo atua como redutor nas indústrias siderúrgicas, de ferro ligas e de não ferrosos. Na siderurgia, o CVP pode ser misturado ao carvão metalúrgico na produção de coque metalúrgico e substituir parte do carvão vegetal utilizado como carga de redução em altos fornos pequenos e médios. Pode, também, ser injetado pelas ventaneiras do alto forno em substituição ao coque metalúrgico consumido no processo de produção do ferro gusa. Na produção de ferro ligas e na metalurgia de não ferrosos, o coque de petróleo é um redutor para obtenção de diversos elementos de ligas e de metais não ferrosos, como chumbo, zinco, cobre e níquel. Como redutor, ele também é utilizado na fabricação de carbureto de cálcio, produto destinado à fabricação de gases industriais (6).

Como Combustível Sólido

Como combustível sólido, o CVP é utilizado nas indústrias de cimento, cal e cerâmica, na geração de energia, dentre outras, em substituição à lenha e ao carvão (vegetal ou mineral). O CVP exibe um elevado poder calorífico que, associado ao baixo teor de cinzas, demonstra a sua capacidade em atual como energético, pois ao queimar, gera baixo teor de resíduos. A Tabela 1.2 compara o poder calorífico superior do CVP com os produtos carbonosos de origem vegetal e mineral (6).

Tabela 1.2 – Poder calorífico superior dos materiais carbonosos (6).

Produto	**Poder calorífico Superior (kcal/kg)**
Coque Verde de Petróleo	8.700
Carvão Metalúrgico	6.800 a 7.300
Carvão Vegetal	6.800

1.3.5 – Disponibilidade, Transporte, Manuseio, Armazenagem e Meio Ambiente.

1.3.5.1 – Disponibilidade

Atualmente a Petrobrás dispõe de duas fontes produtoras de CVP, sendo elas: RPBC (Refinaria de Presidente Bernardes, de Cubatão – SP) e a REGAP (Refinaria Gabriel Passos, de Betim – MG), estando disponíveis as seguintes granulometrias, sendo as fontes produtoras, conforme mostrado na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Granulometria do CVP produzido nas refinarias da Petrobrás [6].

CVP	RPBC	REGAP
Fino	< 15 mm	< 10 mm
Médio	15 a 25 mm	10 a 30 mm
Intermediário	25 a 75 mm	30 a 50 mm
Grosso	75 a 200 mm	50 a 80 mm

Novas unidades estão sendo previstas, aumentando assim a disponibilidade do produto, sendo elas: REFAP (refinaria Alberto Pasqualini), REDUC (refinaria Duque de Caxias), REVAP (refinaria Henrique Lage), REPAR (refinaria Presidente Getúlio Vargas) e RELAM (refinaria Landulpho Alves).

1.3.5.2 – Transporte

O CVP é usualmente transportado das refinarias a granel em caminhões tipo caçamba, cobertos com lona, o que evita qualquer perda de produto no percurso, pesando entre 25 a 30 toneladas cada. O modal ferroviário pode ser desenvolvido.

1.3.5.3 – Manuseio

Nas refinarias, o manuseio do CVP se dá por meio de transportadores de correia e pneumáticos. Devem ser evitadas movimentações intensas e uso de pás carregadeiras para não degradar a granulometria do material.

1.3.5.4 – Armazenagem

O CVP deve ser armazenado adequadamente em galpões coberto ou silos, permitindo armazenagem segura tanto do ponto de vista de contaminação do produto quanto para o adequado controle dos riscos ambientais.

1.3.5.5 – Meio Ambiente.

O coque é um material sólido que, adequadamente armazenado, não agride o meio ambiente, mas o particulado emitido durante o manuseio (operações de carga, descarga, peneiramento, etc.) deve ser controlado, evitando assim danos ambientais. Estudos e investimentos com a finalidade de aprimorar as condições ambientais das emissões atmosféricas (particulado), bem como licenciamento nos órgãos de controle do meio ambiente quanto aos equipamentos e instalações, são providências importantes (6).

1.4- Alto Forno

O alto forno é um reator químico cujo processo ocorre num fluxo em contra corrente entre a carga carregada pelo topo do forno e o gás gerado na região das ventaneiras. Tem por finalidade produzir no estado líquido, a 1500 ºC, uma liga de ferro denominada “gusa”, cuja composição básica é aproximadamente 94% de Fe, 4,5% de C, 0,5% de Si, 0,5% de Mn, 0,030% de S e 0,100% de P, produzida a partir da redução e fusão do minério de ferro.

Neste processo, o gás gerado nas ventaneiras (equipamento localizado na região inferior do forno e por onde o ar soprado entra), 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 à medida que desce na coluna do forno, tendo sua temperatura elevada da temperatura ambiente até atingir 1500 ºC na região do cadinho.

A carga do forno é constituída de coque, que é o principal combustível de forno, sinter (fabricado através da aglomeração de finos de minério de ferro), minério bitolado (extraído *in natura*) e pelota (fabricado a partir da pelotização de finos de minério de ferro), que é a fonte de ferro para o forno. A pelota é carregada a uma temperatura de aproximadamente 25 º C, é aquecida pelo gás até 1130 ºC, temperatura na qual entra em fusão, produzindo o ferro gusa e a escória que gotejam até o cadinho do forno, atingindo temperaturas na ordem de 1500 ºC. Os dois materiais (gusa e escória) são extraídos do forno pelo furo de gusa e separados no canal principal por diferença de densidade (gusa 7,8 t/m^3 e escória 2,5 t/m^3, aproximadamente) (7).

Na região das ventaneiras são injetados combustíveis sólidos (carvão/misturas com coque de petróleo), líquidos (óleo) e ou gasoso (gás natural). A operação do alto forno com injeção de carvão/mistura é mais comum em usinas siderúrgicas, pois o consumo específico de carbono (kg/t.gusa) em um alto forno a coque pode aumentar, diminuir ou até mesmo não se alterar com a taxa de injeção de carvão pulverizado. Um índice muito utilizado na operação do alto-forno é a taxa de substituição (RR) definida como (1):

RR = quantidade de coque economizada (kg/t gusa) para cada kg de carvão injetado por tonelada de gusa.

È comum os produtores e exportadores de coque disponibilizar esse produto ao preço da tonelagem equivalente a 4 vezes o preço da tonelagem do carvão injetado, sendo portanto extremamente importante para a redução no custo de fabricação do ferro gusa a elevação da taxa de substituição.

Esse índice não representa diretamente a economia ou o gasto a mais de carbono, pois o teor de carbono do coque não é igual ao teor de carbono do carvão. Além do mais, esses teores variam com o tipo de coque ou carvão utilizados e representa a relação entre o consumo de coque e carvão, sendo o que importa economicamente. A Figura 1.7 mostra o alto forno separado por zonas (7).

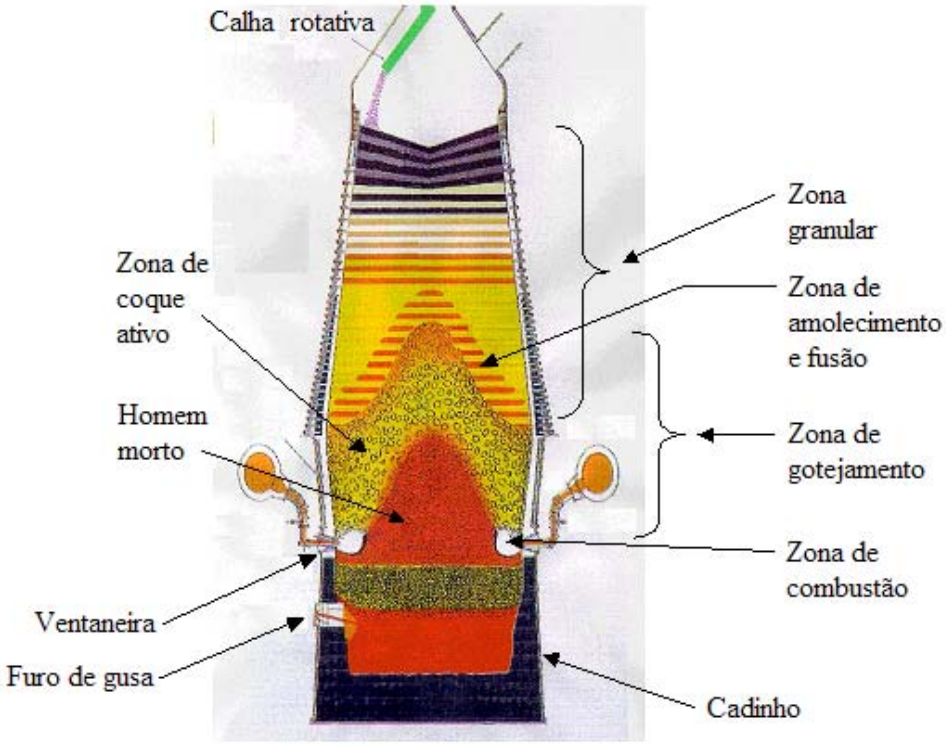


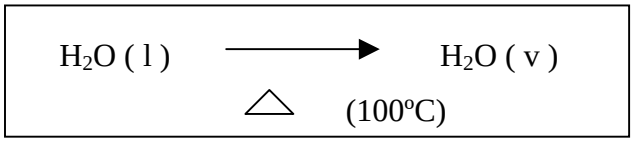
Figura 1.7 – Alto forno com as respectivas zonas internas (7).

1.4.1- Zona Granular

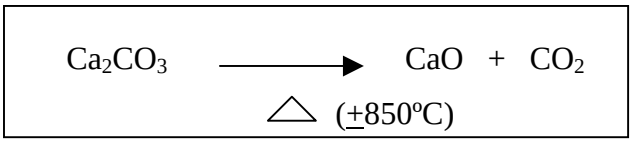
Região do forno onde a carga é composta de: Coque – principal elemento gerado de energia térmica (calor) e química (gás CO); Minério de ferro (sinter, pelota, hematita) – fonte do ferro metálico da carga; Fundente (dolomita, calcário, cascalho) – fonte dos elementos que corrigem as características da escória tais como basicidade, volume, viscosidade e temperatura.

Nesta região a carga (coque e minérios) se mantém no estado sólido. È a região compreendida entre o nível superior da carga e o início de amolecimento da carga metálica, varia entre a temperatura do topo ($\pm$ 120 ºC) e a temperatura onde os constituintes da carga metálica iniciam o seu amolecimento ($\pm$ 1100 ºC). É uma região importante, pois interfere com o desempenho do alto forno. Os principais fenômenos que ocorrem nela são:

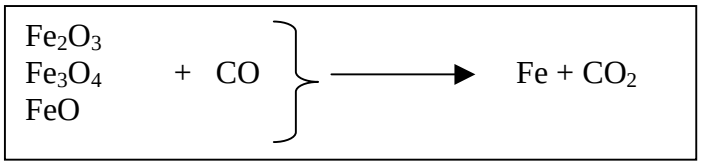
- A perda da umidade da carga (coque + minério) pelo aquecimento provocado pelo calor dos gases oriundos da região inferior do forno, a carga na temperatura ambiente (aproximadamente 25 ºC) se aquece até que na temperatura de 100 ºC, onde ocorre a vaporização da umidade, conforme equação de vaporização abaixo (7):



- Os materiais como calcário e dolomita sofrem calcinação por ação da temperatura dos gases. A calcinação ocorre pela perda de CO_2 através do aquecimento na reação:



- Os óxidos que constitui os “minérios” de ferro carregados são reduzidos (remoção do oxigênio) pelo gás produzido no forno.



Na região do forno, em específico na zona granular, ocorre a reação de redução indireta a partir do gás CO gerado no interior do forno. A Figura 1.8 esquematiza as relações de troca química entre a carga descendente e o gás ascendente no interior do forno, conforme equações abaixo:

$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2$

$Fe_3O_4 + CO \rightarrow FeO + CO_2$

$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$

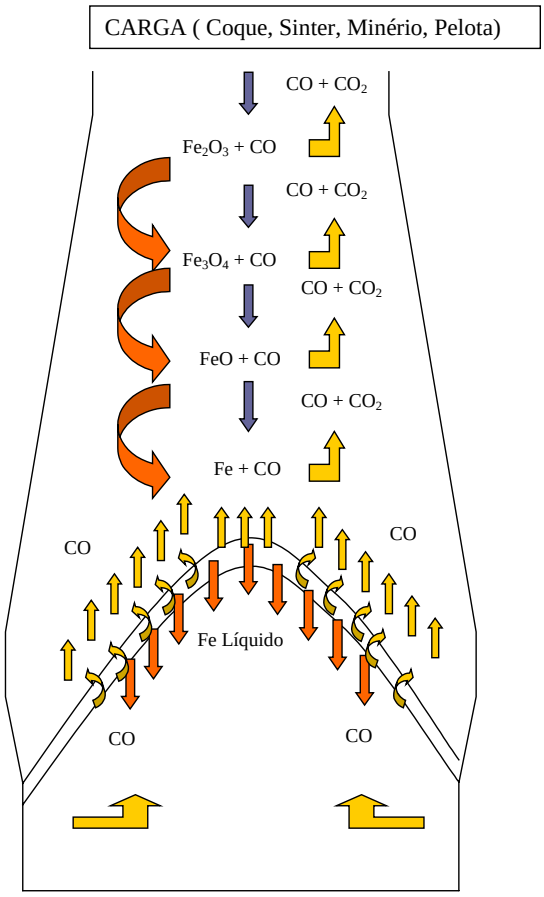


Figura 1.8 – Ilustração das relações de trocas químicas entre a carga descendente e o gás ascendente no interior do alto forno (7).

O minério de ferro (hematita – Fe_2O_3) reage com o gás CO formando a magnetita (Fe_3O_4) que por sua vez continua reagindo com o gás CO produzindo o FeO até formar o ferro liquído no cadinho.

1.4.2- Zona de Amolecimento e Fusão

Localizada abaixo da zona granular, é definida pela temperatura de inicio de amolecimento e final de fusão dos componentes da carga metálica. Os materiais metálicos estão em uma fase de transição física (amolecimento e fusão) de característica pastosa, nesta região há uma elevada resistência à passagem dos gases, uma vez que ela é composta por camadas alternadas de coque e material metálico. Calcula-se que nessa região ocorra 70% de perda de carga do forno.

1.4.3- Zona de Elaboração ou Gotejamento

É a região compreendida entre a zona de amolecimento e fusão e a região das ventaneiras. Nessa região ocorrem os seguintes fenômenos (7):

- Os materiais metálicos já fundidos gotejam para o cadinho;
- Ocorrem as reações de incorporação dos elementos não ferríferos (Si, Mn, S, C e P) no ferro gusa;
- Ocorre a maior parte da dessulfuração do ferro gusa;
- Ocorre a fusão do cascalho na região inferior da rampa;
- O coque no estado sólido é parcialmente consumido pelo gás CO_2 na reação de "*solution loss ou bourduard"*

  $C + CO_2 \rightarrow 2\ CO$

1.4.4- Zona de coque ativo

Esta região esta localizada dentro da zona de elaboração ou gotejamento e é definida pela parte do coque que reage com o monóxido de carbono (CO). Nesta região o coque é parcialmente consumido.

1.4.5- Zona do homem morto (*dadman*)

Esta região está localizada abaixo da zona de coque ativo e é composta do coque misturado com gusa e escória de baixa fluidez, que formam um material aglomerado de elevada densidade e baixa fluidez. Esse material não permite que os líquidos desçam através da sua parte interna e impede que ocorra a reação do coque pelo CO_2. A superfície desta zona é fortemente influenciada pela reserva térmica do forno, ou seja, quando sobra energia no processo, essa região tende a crescer e se o nível térmico do forno decresce, a falta de energia fará com que as isotermas abaixem, consumindo parte do coque no homem morto.

1.4.6- Zona de Combustão

É a região localizada na frente das ventaneiras, também chamada de *raceway*, onde ocorre a combustão ou queima do coque pelo oxigênio proveniente do ar soprado e do oxigênio de enriquecimento como mostram as reações abaixo (7):

$C + ½ O_2 \rightarrow CO$

$C + O_2 \rightarrow CO_2$

$CO + ½ O_2 \rightarrow CO_2$

1.5 - Injeção de Finos de Carvão (PCI, *pulverized coal injection*)

A injeção de finos de carvão em alto forno iniciou-se em 1831 com uma patente inglesa e passou por várias etapas de desenvolvimento no mundo inteiro, conforme mostra a Tabela 1.4 (1). No Brasil, pelo fato do país ser dependente de fontes externas de carvão mineral, a primeira empresa nacional a trabalhar com esse processo foi a Acesita, com a injeção de carvão vegetal em alto forno, o que difundiu a utilização dessa tecnologia na siderurgia brasileira. A Tabela 1.5 mostra o processo evolutivo da injeção de finos de carvão em altos fornos no Brasil.

Tabela 1.4 – Evolução da implantação da PCI no mundo (1).

Data / período	**Fato ocorrido**
1831	Patente inglesa para PCI (injeção de carvão pulverizado).
1840 – 1845	Experiências com PCI na França.
1877	Patente alemã.
1910 – 1920	Experiência com transporte pneumático e injeção, mas com resultados limitados devido a equipamento.
Década de 1940	Injeção na Rússia, aplicada a fabricação de ferro-sílicio.
1959	Experiências na Usina de Dzerzinsky, Rússia.
1961	Idem em Buffalo, EUA.
1959 – 1961	Experiências no alto forno de La Chasse, França.
1963	A Weirton Steel Co, EUA, iniciou a PCI, com tecnologia da Koppers Company Inc. EUA.
1965	Sistema desenvolvido pela Petrocarb, EUA, em funcionamento nos altos fornos de Buffalo, EUA, e Stanton, Inglaterra. Havia injeção similar no alto forno de Louvroil, França.
1967	Injeção é incorporada definitivamente à rotina operacional do alto forno de Bellefonte, Ashland, EUA, da Armco Steel Co. A partir deste evento,

	considera-se como dominada a aplicação industrial da PCI.

Tabela 1.5 – Evolução da PCI no Brasil (1) (inclui todos os altos fornos com PCI no Brasil até 2004; inclui também quatro altos fornos a carvão vegetal de baixa capacidade (< 500 t/dia)).

Data / Período	**Fato ocorrido**
1976	Término do estudo de viabilidade técnico-econômica e decisão da diretoria da Acesita em implantar a PCI (outubro).
1980	A Acesita inicia teste em instalação piloto.
1981	Teste com PCI no alto forno 2 da Acesita.
1982	A PCI é incorporada definitivamente à prática operacional do alto forno 2 da Acesita.
1986	PCI no alto forno 1 da Acesita.
1989	PCI na Siderúrgica Pains, com instalação provisória.
1990	Início da PCI no alto forno 1 da Mannesmann (agosto)
1990	PCI na Pains, com instalação definitiva, nos três altos fornos (novembro)
1993	Inicio da PCI na Usiminas (AF1, março; AF2, janeiro; AF3, fevereiro)
1993	Início da PCI no alto forno 3 (agosto).
1995	Implantação da PCI no alto forno 2 da Mannesmann.
1996	Início da PCI na COSIPA.
1995	Início da PCI na Açominas.
1995	Início da PCI na CST.
1997	A CSN iniciou a operação da PCI (junho).

As principais vantagens da injeção de carvão em alto forno estão listadas a seguir (1):

1. Para empresas que possuem *déficit* de coque é vantajoso economicamente adquirir carvão e prepará-lo para a injeção, quando comparado à aquisição do coque.

2. A injeção de carvão aumenta a vida útil das coquerias.

3. A injeção elimina o investimento em coqueria para empresas que pretendem aumentar a produção de ferro gusa.

4. Com a injeção de carvão, podem-se utilizar carvões de baixo custo, visto que ele não necessita ter propriedades coqueificantes.
5. Devido ao seu efeito refrigerante, a injeção de carvão leva a um abaixamento da temperatura de chama no alto forno e para mantê-la nos níveis normais é necessário aumentar a temperatura de sopro, reduzir a injeção de vapor ou enriquecer o ar soprado com oxigênio. A decisão ficara à condicionada ao custo de cada material no processo de produção do ferro gusa.

6. Redução no consumo específico de coque.

7. Melhora na qualidade do coque e aproveitamento mais racional das reservas do carvão mineral. No processo que envolve o equipamento alto forno, a queima do carvão deve seguir alguns princípios, sendo esses (1):

I – O carvão deve queimar na zona de combustão.

→ O carvão deve ser pulverizado na menor granulometria economicamente possível.

→ Enriquecer o ar soprado com oxigênio pode ser necessário para taxas de injeção muito elevadas ou para casos onde não haja possibilidade de aumentar a temperatura de sopro.

II – Distribuir o carvão uniformemente pelas ventaneiras.

III – A planta de injeção de carvão deve ter alta taxa de utilização. Deve haver um fluido, que pode ser o próprio ar, que mantenha a linha pressurizada, evitando-se o retorno de ar quente. Para os casos em que o redutor possua baixa temperatura de ignição, é interessante que se tenha um gás inerte para o transporte pneumático.

IV – Deve-se ter uma capacidade de estocagem para no mínimo seis horas de injeção, visando suprir qualquer parada no sistema de preparação.

V – O sistema deve garantir um carvão antes da injeção com umidade máxima de 4,0%, para evitar aglomeração durante o transporte e maior abaixamento da temperatura de chama.

1.5.1 – Planta de injeção de finos de carvão da Companhia Siderúrgica Nacional

Com a elevação da produção de ferro gusa e a paralisação da bateria de fornos de produção de coque número 3, houve um aumento considerável no *déficit* de coque e, com isso, a dependência da compra do coque externo. Em 1993, a CSN adquiriu um sistema de injeção de carvão pulverizado para a taxa de até 200 kg/t de ferro gusa, projeto da BMH (Alemanha). Em junho de 1997, esse sistema iniciou a injeção de carvão nos dois altos fornos e, já no mês de outubro do mesmo ano, o sistema atingiu a taxa de injeção média de 157 kg/t de gusa no alto forno 3 e, em dezembro, a média de 162 kg/t de gusa no alto forno 2. Esse sistema tem capacidade de injetar até 117 t/h, sendo 37,5 t/h no alto forno 2 e 79,5 t/h no alto forno 3, podendo utilizar carvões de dureza de até 42 (*hardgrove index*) e matéria volátil entre 17 e 42%. Esse sistema é composto por 2 silos de estocagem, 2 moinhos, vasos de injeção, peneiras e sistema de transporte pneumático.

A planta é um sistema contínuo de injeção por transporte pneumático utilizando um par de vasos. Os vasos de injeção são carregados por um grande silo de estocagem de carvão pulverizado. O silo é mantido inerte por nitrogênio e os teores de oxigênio e monóxido de carbono são monitorados continuamente. O carvão fino é selecionado por uma peneira vibratória antes de abastecer o vaso que após a sua pressurização, o carvão contido no seu interior estará pronto para ser injetado.

A troca de injeção do vaso ocorre quando é emitido o sinal do peso mínimo para o computador de controle de processo, ou quando ocorrer uma alteração elevada na taxa de injeção de carvão. Quando o vaso inicia a injeção no interior do alto forno, o vaso vazio é despressurizado para que inicie o seu carregamento.

O gás de arraste utilizado no processo de injeção é o nitrogênio e o seu fluxo é controlado de acordo com a taxa de injeção de carvão, onde para taxas baixas utiliza-se um volume elevado de nitrogênio e para taxas elevadas o volume é reduzido. A Figura 1.9 mostra o sistema de injeção.

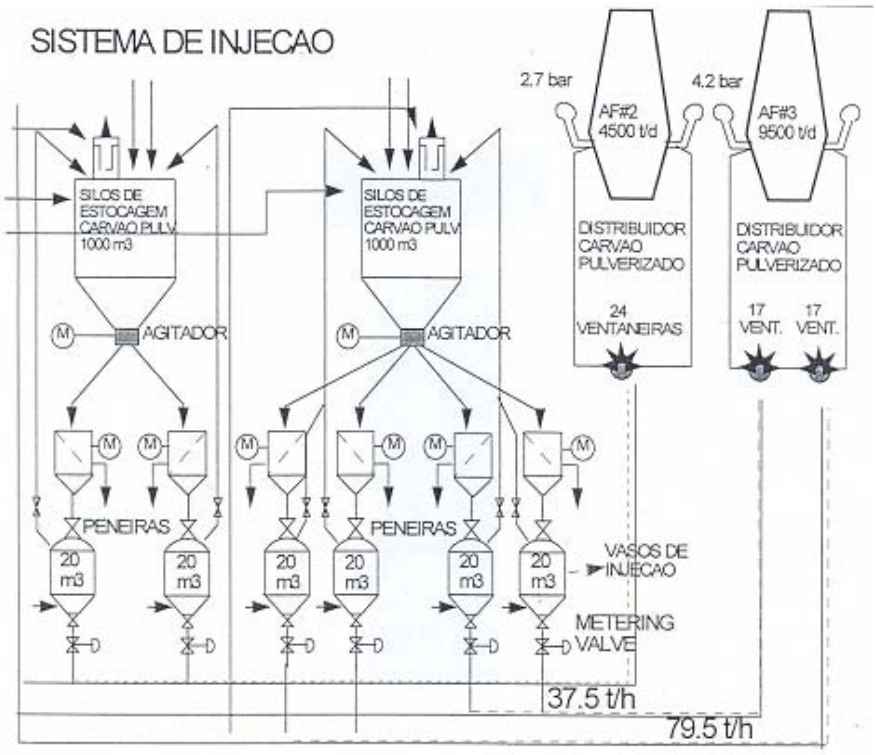


Figura 1.9 – Fluxograma da planta de injeção de finos nos altos fornos da CSN.

1.6- Objetivo

O objetivo desta dissertação é o estudo das variáveis de qualidade do combustível injetado que afetam a eficiência de queima e, conseqüentemente, a taxa de substituição do coque consumido no processo de fabricação do ferro gusa pelo combustível queimado no alto forno.

Com este trabalho, busca-se a averiguação dos estudos de combustão e do comportamento da queima de carvões e misturas pulverizadas, publicados na literatura, através da utilização de um simulador de queima de combustível e de uma termo balança. Busca-se, também, verificar a compatibilidade entre a eficiência de queima e reatividade dos carvões e misturas com a taxa de substituição obtida nos altos fornos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Combustão do Carvão

Para que os benefícios decorrentes de injeção de carvão possam ser bem aproveitados, é necessário que este carvão queime integralmente dentro da zona de combustão. Para atingir esse estágio operacional, é necessário buscar condições que acelerem esse processo de queima.

A queima de carvões pulverizados em altos fornos tem sido abordada na literatura através de modelagens físicas e/ou matemáticas por diversos pesquisadores (3,8,9), os quais desenvolveram modelos matemáticos que simulam o ensaio de combustão do carvão pulverizado. Bennett (10) desenvolveu um estudo aplicado para a seleção de carvões injetados em altos fornos. No estudo, concluiu que, para a determinação do melhor carvão ou mistura a ser injetada, é necessário considerar a eficiência de queima como o principal parâmetro.

Quanto à modelagem física, é relatada na literatura a existência de dois tipos de fornos: os fornos-piloto, que tentam obter as condições mais próximas possíveis do processo no alto-forno, sendo destacado o da NSC (*Nippon Steel Coorporation - Japão*). Tais fornos trabalham com injeção contínua, simulando a região da ventaneira/zona de combustão. A eficiência de queima dos carvões é obtida através de um balanço de massa, utilizando-se as cinzas como traçador. Outro forno, idealizado na universidade de Aachen, onde a queima da amostra é feita uma de cada vez, ou seja, o processo de queima é intermitente não é contínuo. Esse equipamento tem uma concepção bem mais simples e um tempo de resposta para o ensaio menor do que os anteriores, mas só pode ser utilizado para análises qualitativas e comparativas das performances dos carvões. A obtenção da eficiência de queima é feita através da análise química do gás, sendo o resultado uma referência do melhor ou pior comportamento de um carvão.

O mecanismo de combustão da partícula de carvão, que ocorre na região das ventaneiras foi descrito por Assis et al. (1), conforme mostra a Figura 2.1.

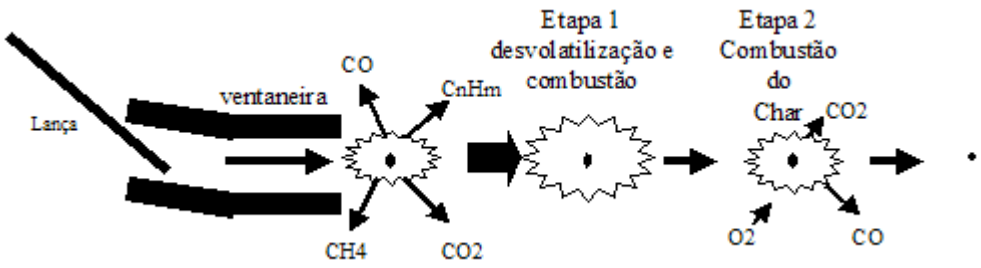


Figura 2.1 – Modelo da combustão da partícula de carvão (1).

Hutny et al. (11) mostraram a influência dos parâmetros de qualidade do carvão, as condições em que ocorre a combustão e o tipo de equipamento (lança de injeção) na eficiência de combustão. A Figura 2.2 mostra a dependência da eficiência de combustão com as variáveis do processo.

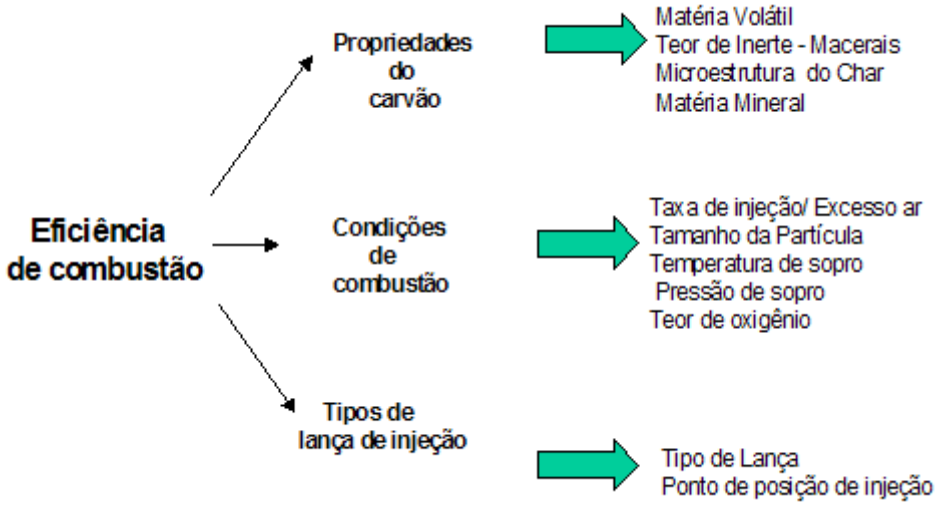


Figura 2.2 – Representação esquemática da dependência da eficiência de combustão com as variáveis do processo (10).

Baseado no mecanismo de queima do carvão e considerando o tempo extremamente curto de residência do material no *raceway*, da ordem de 20 ms, Jamaluddin et al.(12) e Ishii

(13) observaram a importância da matéria volátil do carvão na eficiência de combustão. Tal fato decorre da diminuição da temperatura de ignição da partícula com o aumento da quantidade de matérias voláteis, além do que uma maior desgaseificação da matriz sólida do carvão tende a gerar um *char* (carvão desgaseificado) mais poroso e reativo. O *char* gerado no processo de combustão do carvão foi estudado em detalhe por Alvares et al. (4). O estudo mostrou o aumento da espessura do char gerado com o aumento do "*rank*" do carvão, como também o aumento do *rank* do carvão com a diminuição do teor em matéria volátil. Foi também constatado que a eficiência de queima do carvão diminuiu a medida em que reduziu o teor de matéria volátil do carvão. A Figura 2.3 mostra o aumento da espessura do *char* com o aumento do *rank* do carvão.

Figura 2.3 – Aumento da espessura do *char* gerado com o aumento do *rank* do carvão queimado (4).

Este fenômeno foi bem identificado por Saito et al. (14), através de um equipamento experimental utilizado na combustão de carvão. Esse equipamento possibilita o recolhimento da amostra para análise da microestrutura do carvão, nos diferentes estágios do processo de queima. No estudo, constataram o aparecimento de poros provenientes da liberação do volátil no carvão, tão mais intensamente quanto maior o teor de matéria volátil do carvão testado.

O processo de combustão do carvão pulverizado descrito por K. Ishii (13) mostrou que ocorre uma mudança estrutural na superfície do carvão durante o processo de ignição (Figura 2.4). Essa mudança é iniciada com a expansão e evolução do alcatrão fundido, seguida da desgaseificação desse alcatrão, o que provoca o bloqueio dos poros da partícula de carvão. Em seguida, o alcatrão se desprende e sai da partícula. Esse processo é contínuo até a fusão completa da partícula de carvão.

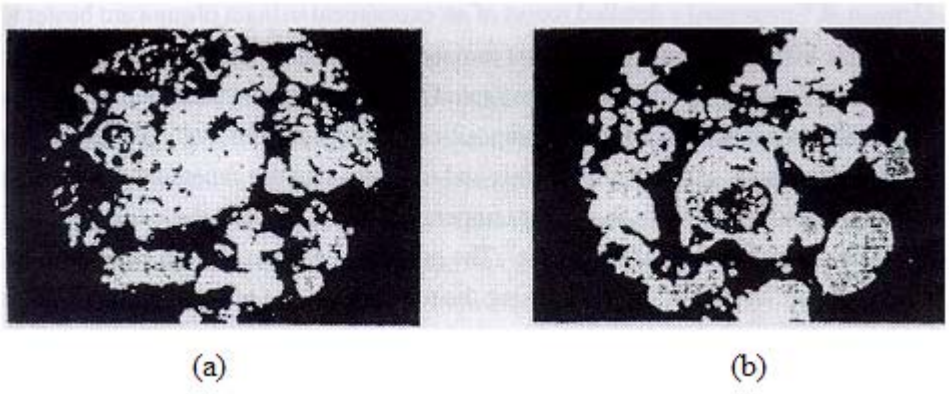


Figura 2.4 - Queima dos carvões do tipo (a) alto volátil e (b) baixo volátil (13).

Partindo da premissa de que a reação de combustão pode ser decomposta em dois processos distintos, sendo a combustão da matéria volátil e a combustão do carbono, Junk et al. (15) propuseram um modelo para a dinâmica da combustão do carvão em leito fluidizado. O carvão, ao entrar no leito fluidizado, é rapidamente submetido à decomposição térmica, liberando matérias voláteis, tais como metano, alcatrão e outros hidrocarbonetos. Para os voláteis, a taxa de reação modelada por esses pesquisadores é expressa pela equação:

$$\frac{dV}{dt} = K\left(V^{*} - V\right), \tag{2.1}$$

na qual V^{*} é a massa total de voláteis e K é definido pela relação de Arrhenius:

$$K = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \tag{2.2}$$

A desvolatilização da partícula de carvão proporciona um aumento de porosidade e diminui a massa específica, fato esse consolidado em carvões do tipo alto volátil que entra em processo de combustão espontânea quando estocado no pátio por um período superior a 8 meses. As constantes cinéticas no processo de desvolatilização são uma função da temperatura inicial do gás de arraste e do *rank* do carvão. Segundo Lau et al. (16), a queima dos voláteis, é considerada como instantânea e a composição dos voláteis será obtida a partir de um balanço de carbono, hidrogênio e oxigênio do carvão, do semi-coque e dos voláteis, levando em consideração que o semi-coque é composto por carbono. Este balanço é executado em base seca, sem considerar o teor de cinzas.

Na reação dos gases com a partícula de carvão, é considerada a reação do oxigênio e a do gás carbônico (modelo de reação direta). Pela temperatura elevada, o produto da reação do oxigênio com a partícula é o CO e as reações são superficiais e segundo a equação de Arrhenius. Segundo Ueno et al. (17), na região reativa ocorre a reação do oxigênio e do gás carbônico com a parede de coque, competindo com a reação da partícula e as reações cinéticas são descritas de acordo com as expressões especificadas a seguir.

2.2 – Desvolatilização

Para a desvolatilização, as reações são:

$$r_v = -k_v V\,, \tag{2.3}$$

$$k_v = k_v^0 \exp\left(-\frac{E_v}{RT_p}\right), \tag{2.4}$$

$$E_v = -217{,}49 \times \%C_{daf}^2 + 37939{,}06 \times \%C_{daf} - 1585125\,, \tag{2.5}$$

$$k_v^0 = -1100 \times \%C_{daf}^2 + 19600 \times \%C_{daf} - 8{,}55 \times 10^6\,, \tag{2.6}$$

$$V = M.V_{ASTM}.C_C.Q\,, \tag{2.7}$$

$$Q = 0{,}00107.T_s + 0{,}0406.\%C_{daf} - 3{,}34\,, \tag{2.8}$$

nas quais r_v é a taxa de emissão de voláteis da partícula, V é a quantidade de voláteis disponível em um determinado tipo de carvão, dada pela equação (2.7), T_s é a temperatura do ar soprado (^oC), Q é um fator função do teor de carbono do carvão em base seca e isento de cinzas (C_{daf}) e da temperatura inicial do ar soprado, k_v é a constante cinética, k_v^0 é o fator pré exponencial, e E_v é a energia de ativação.

As equações acima foram obtidas em um forno isotérmico de leito de arraste e valem para carvões do tipo betuminoso.

2.3 – Combustão dos Voláteis

Os voláteis gerados na desvolatilização serão queimados instantaneamente. A estequiometria dos voláteis será obtida a partir de um balanço dos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e cinzas entre o carvão, os voláteis e o semi-coque. Para efeito execução do balanço de massa, o semi-coque é considerado como composto somente por carbono e a cinza do carvão. Cada carvão terá sua composição química da matéria volátil. Os voláteis reagem segundo a estequiometria:

Voláteis + X O_2 $\rightarrow$ Y CO_2 + Z H_2O.

Sendo a composição química dos voláteis $C_{Ci}H_{Hi}O_{Oi}$, um balanço de massa simples indica que:

$$Y = Ci\,, \tag{2.9}$$

$$Z = \frac{Hi}{2}\,, \tag{2.10}$$

$$X = Ci + \frac{Hi}{4} - \frac{Oi}{2}\,. \tag{2.11}$$

2. 4 – Reações Heterogêneas do Oxigênio

Reação com a Partícula

A expressão cinética que descreve a reação do oxigênio com a partícula é considerada de primeiro grau em relação à concentração de oxigênio (18,19,20,21,22):

$$r_{O2,p} = -k_{O2,p} C_{O2}, \tag{2.12}$$

A constante cinética ($k_{O2,p}$) segue a lei de Arrhenius para descrever a dependência da equação cinética com a temperatura da partícula:

$$k_{O2,p} = -k^{0}_{O2,p} \exp\left(-\frac{E_{O2,p}}{RT_p}\right). \tag{2.13}$$

Reação com a Parede do Coque

A expressão cinética que descreve a reação do oxigênio com a parede também é considerada de primeiro grau em relação à concentração de oxigênio:

$$r_{O2,coq} = -k_{O2,coq} C_{O2}. \tag{2.14}$$

A dependência da constante cinética ($k_{O2,coq}$) com a temperatura da partícula é descrita pela lei de Arrhenius:

$$k_{O2,coq} = -k^{0}_{O2,coq} \exp\left(-\frac{E_{O2,coq}}{RT_w}\right). \tag{2.15}$$

2.5 – Reações Heterogêneas do Gás Carbônico

Reação com a Partícula

A expressão cinética que descreve a reação do gás carbônico com a partícula é considerada de primeiro grau em relação à concentração deste:

$$r_{CO2,p} = -k_{CO2,p} C_{CO2} . \tag{2.16}$$

A dependência da constante cinética ($k_{CO2,p}$) com a temperatura da partícula é descrita pela lei de Arrhenius:

$$k_{CO2,p} = -k^{0}_{CO2,p} \exp\left(-\frac{E_{CO2,p}}{RT_p} \right). \tag{2.17}$$

Reação com a Parede do Coque

A expressão cinética que descreve a reação do gás carbônico com a parede da zona de combustão também é considerada de primeiro grau em relação à concentração deste:

$$r_{CO2,coq} = -k_{CO2,coq} C_{CO2} . \tag{2.18}$$

A constante cinética ($k_{CO2,coq}$) também é descrita pela lei de Arrhenius:

$$k_{CO2,coq} = -k^{0}_{CO2,coq} \exp\left(-\frac{E_{CO2,coq}}{RT_w} \right). \tag{2.19}$$

2.6 – Reação de Oxidação do Monóxido de Carbono

Esta é uma reação homogênea que ocorre na fase gasosa (gás de arraste) e é descrita como sendo de primeira ordem em relação à concentração de monóxido de carbono e de ordem ½ em relação à concentração de oxigênio:

$$r_{CO} = -k_{CO,coq} C_{CO} C_{O2}^{1/2}. \quad (2.20)$$

A constante cinética (k_{CO}) também segue a lei de Arrhenius, em relação à temperatura do gás:

$$k_{CO} = -k_{CO}^{0} \exp\left(-\frac{E_{CO}}{RT_g}\right). \quad (2.21)$$

Guo et al. (23), utilizando um modelo de trajetória para dois fluidos, estudaram a taxa de desvolatilização simulando um modelo cinético para reações competitivas. Eles assumiram que existem duas reações concorrentes, que podem ser dadas como:

$$1 - \alpha_1 R_1 + \alpha_1 V_1, \quad (2.22)$$

$$1 - \alpha_2 R_2 + \alpha_2 V_2, \quad (2.23)$$

nas quais V_1 e V_2 são as variações de voláteis no carvão, R_1 e R_2 são o carbono residual, α_1 assume o valor percentual da matéria volátil obtida na análise imediata, e α_2 é dado pelo valor 0,8 para refletir as características da desvolatilização em alta temperatura. A taxa de desvolatilização é proporcional à massa de carvão. Assumindo um modelo cinético de primeira ordem, a taxa de consumo dos voláteis pode ser dada como:

$$M_{d,k} = -\alpha_1 m_{d,k} B_{V1} \exp\left(-\frac{E_{V1}}{RT_k}\right) - \alpha_2 m_{d,k} B_{V2} \exp\left(-\frac{E_{V2}}{RT_k}\right), \quad (2.24)$$

A taxa de redução da massa do carvão é dada como:

$$M_{d,k} = -m_{d,k} B_{V1} \exp\left(-\frac{E_{V1}}{RT_k}\right) - m_{d,k} B_{V2} \exp\left(-\frac{E_{V2}}{RT_k}\right). \quad (2.25)$$

Na superfície das partículas do carvão, três reações heterogêneas foram assumidas:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2, \quad (A)$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2\,CO, \qquad (B)$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO. \qquad (C)$$

As taxas para estas três reações podem ser escritas como:

A: $$M_{c,k} = -\frac{1}{\beta_{ca}} \pi d_k^2 \rho_s Y_{O2,s} B_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_k}\right), \qquad (2.26)$$

B: $$M_{c,k} = -\frac{1}{\beta_{cb}} \pi d_k^2 \rho_s Y_{O2,s} B_B \exp\left(-\frac{E_B}{RT_k}\right), \qquad (2.27)$$

C: $$M_{c,k} = -\frac{1}{\beta_{cc}} \pi d_k^2 \rho_s Y_{O2,s} B_C \exp\left(-\frac{E_C}{RT_k}\right), \qquad (2.28)$$

nas quais β_{ca}, β_{cb} e β_{cc} dão as razões estequiométricas da reação na superfície do carvão, Y são as frações mássicas das substâncias, e B é um fator pré-exponencial.

Baltazar (3) mostrou que a partícula de carvão atinge rapidamente valores acima de 2500 K, porque inicialmente ocorre a desvolatilização e a combustão da matéria volátil, pois é ela que determina os coeficientes estequiométricos das reações. Ele observou que o oxigênio foi consumido logo na entrada do reator e houve a produção simultânea de CO, CO_2, H_2 e H_2O.

Nos trabalhos desenvolvidos por Ishii (13), Carneiro et al. (24), Phillip et al. (25), Hutny et al. (26) e Yoshida et al. (27), a correlação entre taxa de substituição (coque consumido no alto forno pelo carvão queimado nas ventaneiras) e a eficiência em queima do carvão/mistura ficou comprovada. A relação se mostrou inversamente proporcional, ou seja, o aumento da taxa de substituição resultou na diminuição da eficiência de queima do carvão. Foi demonstrado que a eficiência de queima diminuiu com o aumento do teor de carbono no carvão e o teor em carbono diminui com a elevação do percentual de carvão alto volátil na mistura. Outro ponto importante mostrado foi a redução na eficiência de queima com o

aumento da taxa de injeção e a diminuição da taxa de substituição com a elevação da taxa de injeção.

Reis et al. (28) estudaram a influência do teor de carbono e da composição maceral na eficiência do canal adutor da *raceway* do alto-forno. Para esse estudo da melhoria da eficiência da combustão, consideraram-se alguns fatores ligados às necessidades do processo, tais como:

- A natureza do carvão (matéria volátil, reflectância média, composição maceral, taxa de substituição, umidade e quantidade de alcatrão gerada);

- As condições de operação (tamanho da partícula, taxa de carvão/excesso de ar, temperatura e velocidade do ar soprado);

- As características dos projetos do sistema de injeção de carvão (posição e tipo de lança de injeção).

No experimento foi utilizado um simulador de combustão da Usiminas. A eficiência da combustão foi medida avaliando-se os teores de CO e CO_2 dos produtos da combustão. Foi possível observar nesse estudo que a combustão completa do carvão é bastante improvável, devido a questões relacionadas à cinética do processo, sobretudo para elevadas taxas de injeção. Isso ocorre devido ao acúmulo inicial de material no alto forno na região além do canal adutor da *raceway*, ocasionando a formação de “ninhos de pássaro” (*bird`s nest*), que é composta por finos de coque, gotas de metal e de escória, impermeável à penetração dos gases na zona do “homem morto” do alto forno. Foi relatada nesse experimento uma boa concordância com estudos anteriores sobre a influência do teor de carbono na eficiência da combustão de um carvão. Esse trabalho pode comprovar a tendência de que um aumento do teor de carbono diminua a eficiência da combustão, ou seja, um aumento relevante da reflectância média ou redução da matéria volátil tem influência na combustão.

Outras pesquisas voltadas para a melhora da eficiência de queima do carvão injetado com o objetivo de melhorar a taxa de substituição do coque pelo carvão foram também realizadas por Hutney (11) e Gomes (29). Eles verificaram, em seus experimentos, através da utilização de uma termo balança, a influência da reatividade do carbono presente no *char* e da

porcentagem de carbono reagido nos parâmetros de qualidade do carvão (teor em voláteis, *rank*, relações O/C e H/C). Foi comprovado que a taxa de reação do carbono do *char* aumentou com a diminuição do *rank* do carvão e conseqüentemente com o aumento do teor em voláteis. O aumento da relação O/C resultou na diminuição da taxa de substituição do carvão. Ficou evidenciada a compatibilidade entre o teor de carbono reagido contido no carvão com o teor em matéria voláteis do carvão. O mesmo não ocorreu com a taxa de substituição. A Figura 2.5 mostra o comportamento da taxa de substituição em função do teor em carbono e matéria volátil para os altos fornos em usinas na Europa e os resultados obtidos no trabalho desenvolvido por Hutney (26).

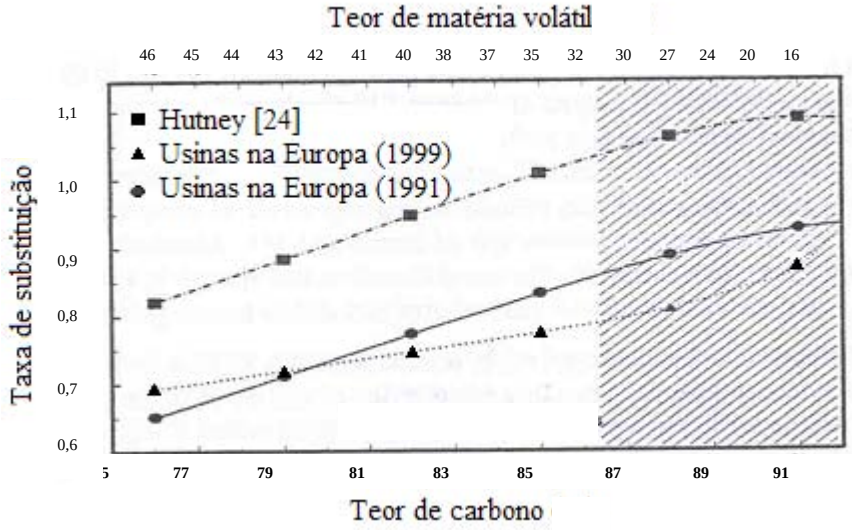


Figura 2.5 – Influência do teor de carbono e da matéria volátil na taxa de substituição (26).

Vários pesquisadores em usinas na Europa vêm estudando a influência dos parâmetros de qualidade do combustível injetado na taxa de substituição, e algumas equações foram desenvolvidas. Hutny et al. (30) desenvolveram e aplicaram uma equação da taxa de substituição em função do poder calorífico do redutor injetado, conforme mostrado na equação abaixo:

$$RR = - 0{,}6395 + 0{,}04 \times SE, \qquad (2.29)$$

na qual RR é taxa de substituição e SE é o poder calorífico (MJ/kg livre das cinzas).

Brouwer et al. (31) desenvolveram outro estudo, que resultou no desenvolvimento da taxa de substituição em função do percentual de cinzas, do percentual de carbono total e do percentual de hidrogênio contidos no carvão. Essa equação é aplicada nos altos fornos da usina Hoogovens na Holanda (31):

$$RR = \frac{-118{,}9 + 2{,}3x\%C + 4{,}5x\%H + 0{,}97x\%Cinzas}{100}, \tag{2.30}$$

na qual %C é o percentual de carbono total e %H é o percentual de hidrogênio no carvão.

Em 1996, as usinas européias passaram a usar a equação abaixo, na qual a taxa de substituição ficou somente em função do teor de cinzas e do teor em matéria volátil (25):

$$RR = 1{,}14 - 0{,}014x\%Cinzas - 0{,}07x\%Matéria\ Volátil. \tag{2.31}$$

Em 1998, outros trabalhos também desenvolvidos em usinas européias mostraram uma nova equação para a previsão da taxa de substituição, conforme mostrado abaixo (25):

$$RR = 0{,}05285xSE - 0{,}0544x\%H - 0{,}0104x\%C - 0{,}0169x\%H_2O - 0{,}055, \tag{2.32}$$

na qual SE é o Poder calorifico (MJ/kg livre das cinzas), %H é o percentual de hidrogênio em base seca, %C é o percentual de carbono total em base seca e $\%H_2O$ é o percentual de umidade (seca em ar) do carvão.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA APLICADA

3.1 - Montagem e Aplicação do Simulador de Queima de Carvão e Misturas.

A presente dissertação, como mencionado anteriormente, tem como objetivo o estudo da combustão de carvão mineral e misturas com coque verde de petróleo em alto forno. Foi montado, no Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), um simulador para a queima do carvão e das misturas entre os diversos tipos de carvões e também de coque verde de petróleo. Uma fotografia do equipamento experimental é apresentada na Figura 3.1. A Figura 3.2 mostra o comparativo entre o simulador e a parte do alto forno onde é injetado o material combustível e a mesma mostra as seguintes seções:

Seção A:

Representa a lança por onde o carvão é injetado nas ventaneiras do alto forno, esta seção é subdividida em dois ramos por uma válvula solenóide (VS1), normalmente fechada e acionada eletricamente. A válvula solenóide VSI que é ligada em paralelo com a válvula solenóide VS2 que separa a linha contendo alta pressão da linha que esta com baixa pressão. A linha de alta pressão tem a finalidade de facilitar a injeção da amostra de carvão, que esta localizada na linha da baixa pressão. As seções B,D,E e parte da seção A trabalham com a mesma pressão, sendo controlados pelo manômetro P2. O sistema de admissão de gases é composto por uma válvula do tipo esfera (para fechamento rápido) e uma válvula do tipo agulha.

Seção B:

É o local onde o ar aquecido puro ou enriquecido com oxigênio é soprado. Esta seção compreende o forno de pré aquecimento/reservatório de ar, o manômetro P2, 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 1100 ^{o}C e a capacidade do reservatório de ar é de 1000 ml. O forno de pré aquecimento foi montado de forma à favorecer a troca de calor

radiante entre a resistência e o reservatório de ar, de forma a obter a temperatura de 1000 ^{o}C em 15 minutos.

Ponto C:

É o ponto de junção das seções A,B e D, é o local onde o carvão ou a mistura sai da lança para entrar no *raceway*. O ar aquecido da seção B, entra em contato com as partículas de carvão da seção A, sendo este ponto o início do processo de queima do material.

Seção D:

A seção D compreende o tubo que conduz a mistura ar aquecido/partículas de carvão ao forno Tammann (seção E – zona de combustão), e o flange que faz a ligação entre o tubo de alumina e a tubulação de aço inoxidável. É a região entre a saída da lança e o início do *raceway*.

Seção E:

A seção E visa simular a condição de queima na zona de combustão do alto forno, onde tem-se a mistura ar soprado/carvão pulverizado numa cavidade onde tem-se 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. É o local em que ocorre a combustão do carvão/mistura, dentro do alto forno.

Figura 3.1 – Simulador utilizado nos testes de combustão.

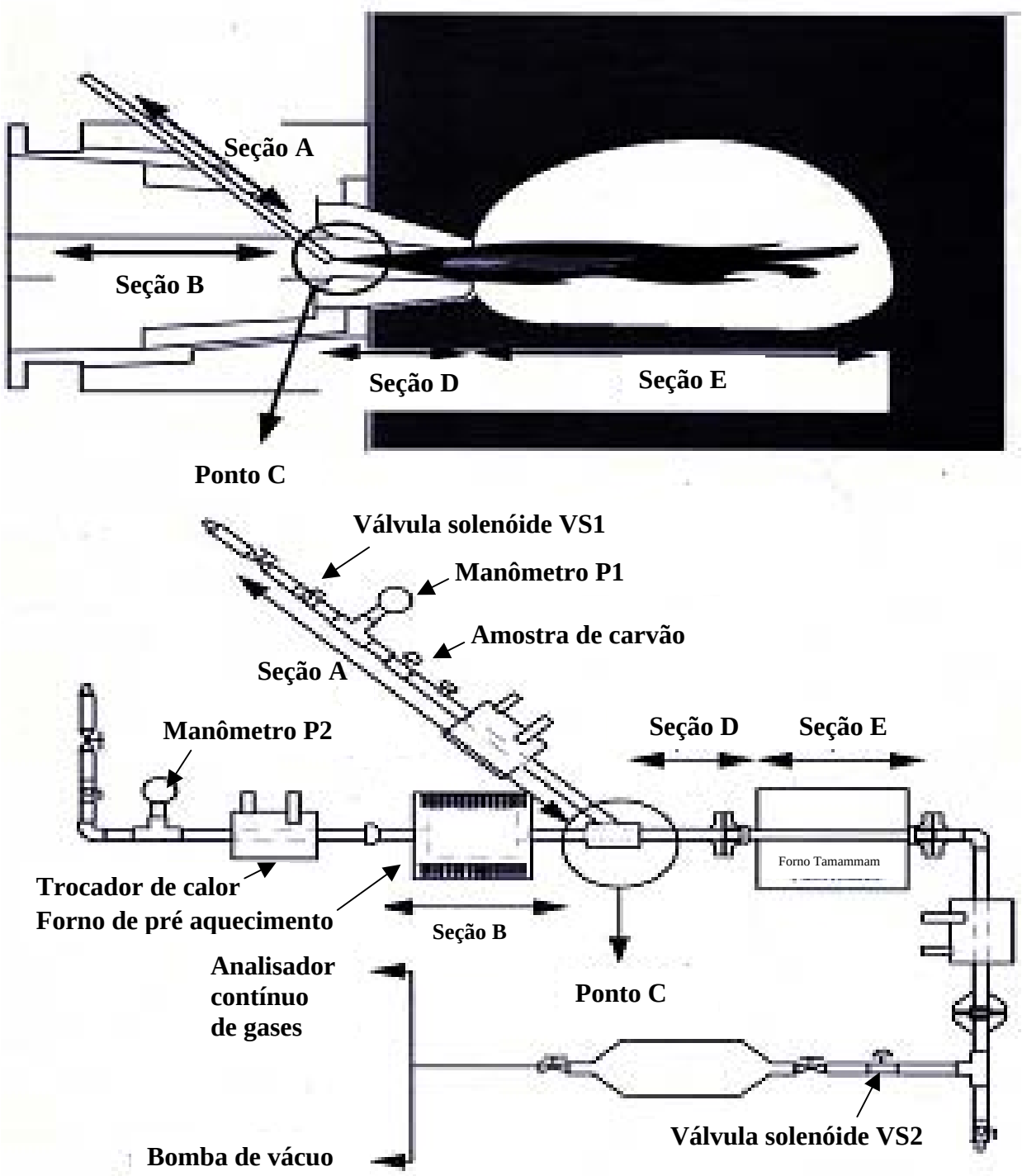


Figura 3.2 – Esquema mostrando a similaridade dos processos de injeção de carvão no alto forno e no simulador.

O objetivo da utilização desse simulador é verificar o comportamento da queima dos três tipos de carvões (alto, médio e baixo volátil), como também de misturas entre esses

carvões e o coque verde de petróleo, considerando os parâmetros de qualidade da matéria prima injetada em função da eficiência de queima e taxa de substituição. O *char* (resíduo poroso) obtido após a queima das amostras no simulador foi avaliado microscopicamente através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e de microscópio ótico (MO). Ainda neste estudo, foi utilizada uma termo balança para avaliar a taxa de reação do carbono contido nos carvões e misturas, em função dos parâmetros de qualidade.

Para a obtenção da taxa de injeção simulada e da eficiência de queima (quantidade de carvão queimado à uma determinada temperatura) foram desenvolvidas no centro de pesquisas da CSN as equações conforme mostrado a seguir:

$$TI = \frac{MC}{\frac{VR \times 298}{(TS + 273)\,1000} \times (Pini - Pfin)} \times 1{,}2$$

onde:

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);

Pini = Pressão inicial do reservatório (atm);

Pfin = Pressão do reservatório ao final do teste (atm).

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

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

onde:

EQ = Eficiência de queima (%);

VA = Volume da ampola de coleta de gases (1000) (ml);

Pfin = 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 (^{o}C);
MC = Massa de carvão usada no teste (mg).

Os dados obtidos em escala piloto, juntamente com os resultados obtidos em escala industrial, foram utilizados no desenvolvimento da equação de previsão da taxa de substituição, a qual foi aplicada para a previsão em escala industrial no processo do Alto Forno3 da Companhia Siderúrgica Nacional. As especificações dos carvões e das misturas testadas no simulador encontram-se na Tabela 3.1, onde verificamos que as misturas MP6,MP7 e MP8 não tem análise maceral devido à presença do coque verde de petróleo.

Tabela 3.1 – Dados de qualidade dos carvões e misturas queimados no simulador.

QUALIDADE DOS CARVÕES TESTADOS									
carvão	origem	tipo	dados de qualidade				Anásile Maceral		
			Análise imediata		Análise elementar		Re (%)	Reativos (%)	Inertes (%)
			M.V.(%)	Cz(%)	Ctotal(%)	Oxigênio (%)			
R-1	AFS	AV	32,50	10,97	74,03	8,00	0,61	78,3	21,70
R-2	AUS	MV	26,40	10,20	78,00	10,20	0,97	61,7	38,30
R-3	AFS	AV	33,60	10,00	74,00	9,20	0,56	74,00	26,00
R-4	IND	AV	36,50	6,30	75,90	11,40	0,52	82,00	18,00
R-5	BRA (CP)	BV	12,26	0,70	87,00	5,13	nh	nh	nh
R-6	AUS	BV	16,12	9,55	82,45	3,10	1,60	70,20	29,80
R-7	China	BV	9,59	20,42	75,72	2,70	2,31	92,00	8,00
R-8	IND	AV	40,25	4,36	78,00	11,70	0,54	84,30	15,70
R-9	Venezuela	AV	38,49	6,17	78,69	7,80	0,55	74,70	25,30
R-10	Venezuela	AV	41,00	5,01	76,67	13,60	0,50	85,00	15,00
R-11	China	AV	37,70	9,65	76,86	8,30	0,60	67,00	33,00
R-12	AUS	MV	20,55	8,54	80,30	5,81	1,10	72,00	28,00
R-13	AUS	BV	13,85	8,44	82,45	10,20	1,59	71,00	29,00
R-14	AUS	BV	13,38	8,53	83,72	3,00	1.53	68,70	31,30
MISTURAS									
MP-1	30%(R-13) + 70%(R-8)		32,33	5,58	79,34	11,25	0,86	80,31	19,69
MP-2	50%(R-13) + 50%(R-8)		27,05	6,4	80,23	10,95	1,07	77,65	22,35
MP-3	70%(R-13) + 30%(R-8)		21,77	7,22	81,12	10,65	1,28	74,99	25,01
MP-6	30%(R-5) + 70%(R-12)		18,06	6,19	82,31	5,61	0,77		
MP-7	40%(R-5) + 60%(R-8)		29,05	2,90	81,60	9,07	0,32		
MP-8	50%(R-5) + 50%(R-8)		26,35	2,53	82,50	8,42	0,27		

3.2 – Aplicação da termo balança na queima de carvão e misturas

A termo balança, mostrada na Figura 3.3, foi também montada no Centro de Pesquisas. É de fabricação alemã, da marca NETZSCH, modelo STA-409, composta por uma câmara de combustão em que ocorre a reação do carvão contido em um pequeno cadinho. O ensaio é realizado através do aquecimento da amostra, com granulometria abaixo de 100 μm, até a temperatura de 1050 ^{o}C. O aquecimento é feito a uma taxa de 30 ^{o}C/min mantendo constante um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é mantida nessa temperatura até o final da perda dos voláteis. Após a estabilização da perda dos voláteis, tem início o teste de reatividade propriamente dito, com a troca do nitrogênio por dióxido de carbono, a uma vazão de 100 ml/min, até que seja atingida a estabilização da perda de massa. A taxa de reação é obtida a partir dos resultados desses testes. A Figura 3.4 mostra o gráfico obtido após o teste de combustão realizado na termo balança.

Figura 3.3 – Fotografia da termo balança.

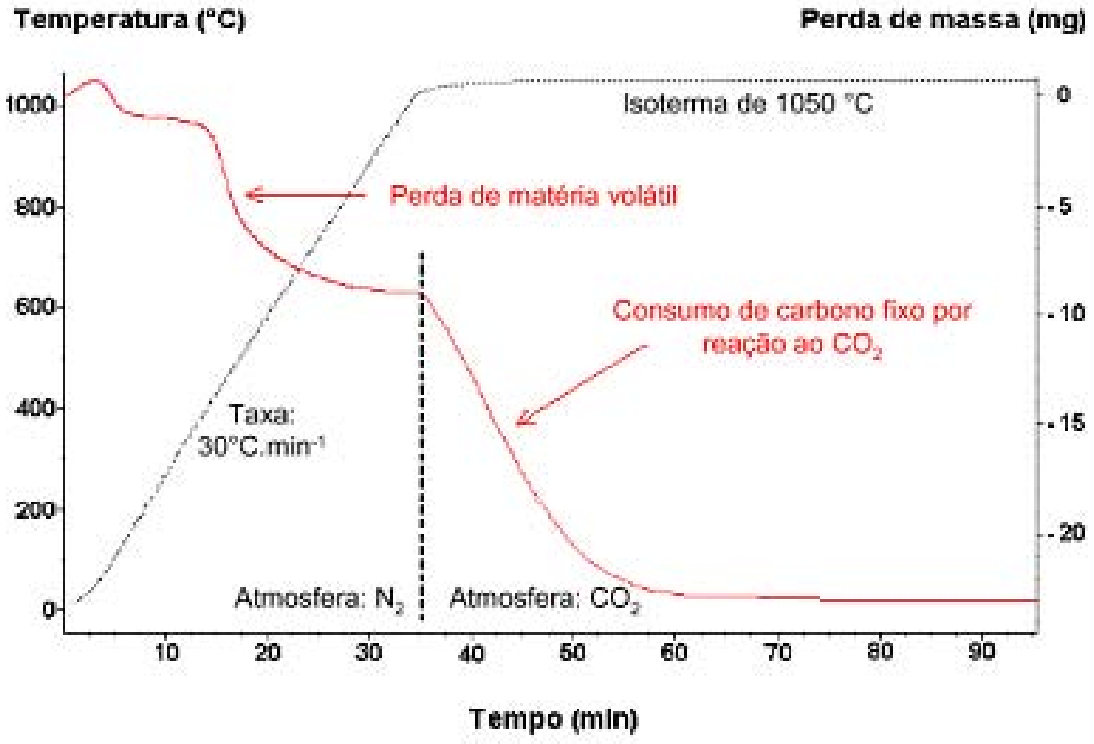


Figura 3.4 – Gráfico da queima de carvão/mistura em termo balança.

Foram selecionados oito carvões individuais do tipo alto, médio, baixo volátil e antracito, de várias procedências (África do Sul, Indonésia, Venezuela, China e Austrália) e foram feitas 34 misturas com esses carvões, cujo percentual variou entre 10 e 100 %. A Tabela 3.2 contém os dados de qualidade dos carvões selecionados.

Tabela 3.2 – Dados de qualidade dos carvões utilizados nos testes na termo balança.

Carvão	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
Itens								
Teor de Matéria volátil	36,2	40,9	37,6	24,4	25,6	13,6	14,0	8,4
Teor de cinzas	6,9	4,9	7,9	9,7	7,6	8,5	8,5	11,1
Teor de enxofre	0,4	0,4	0,8	0,5	0,3	0,4	0,4	0,4
Reflectância	0,6	0,6	0,6	0,9	1,3	1,5	1,5	2,3
% Vitrinitas	64,0	59,0	69,0	50,0	40,0	55,0	52,0	89,0
% Exinita	7,0	30,0	7,0	5,0	1,0	0,0	0,0	0,0
% S. Fusinita	11,0	5,0	12,0	30,0	28,0	29,0	32,0	6,0
% Fusinoides	8,0	1,0	3,0	5,0	10,0	2,0	4,0	1,0
% Outros Inertes	8,0	3,0	6,0	5,0	19,0	2,0	4,0	0,0
% Matéria mineral	3,0	2,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0
Analise quimica da cinza								
% SiO2	4,18	2,68	4,31	4,55	4,16	4,57	4,24	5,86
% Al2O3	1,68	1,50	1,63	2,01	2,01	2,56	2,56	2,25
% CaO	1,290	0,210	0,500	0,500	1,360	0,340	0,650	0,680
% MgO	0,020	0,080	0,270	0,270	0,260	0,020	0,150	0,150
% Fe2O3	0,480	0,610	0,680	0,680	0,810	0,770	0,630	0,620
Taxa de substituição (calc.)	0,83	0,84	0,86	0,88	0,85	0,94	0,94	0,91
Analise elementar								
% Carbono total	77,10	75,60	78,69	78,00	79,00	83,72	82,45	84,00
% Oxigênio	8,60	12,30	7,80	5,90	6,20	3,10	2,80	6,20
% Hidrogênio	4,00	5,33	5,16	4,84	5,00	3,79	4,20	3,31

Seguindo a seqüência dos testes com a termo balança, foram elaboradas 34 misturas binárias e ternárias, conforme mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Misturas binárias e ternárias utilizadas nos testes na termo balança.

Identificação	Mistura de carvão
M-1	C-6(80%)+C-2(20%)
M-2	C-6(70%)+C-2(30%)
M-3	C-6(60%)+C-2(40%)
M-4	C-6(50%)+C-2(50%)
M-5	C-6(40%)+C-2(60%)
M-6	C-6(30%)+C-2(70%)
M-7	C-7(80%)+C-1(20%)
M-8	C-7(70%)+C-1(30%)
M-9	C-7(50%)+C-1(50%)
M-10	C-7(40%)+C-1(60%)

M-11	C-7(30%)+C-1(70%)
M-12	C-3(50%)+C-6(50%)
M-13	C-3(40%)+C-6(60%)
M-14	C-3(30%)+C-6(70%)
M-15	C-7(70%)+C-2(20%)+C-4(10%)
M-16	C-7(60%)+C-2(20%)+C-4(20%)
M-19	C-7(60%)+C-2(30%)+C-4(10%)
M-17	C-7(50%)+C-2(20%)+C-4(30%)
M-20	C-7(50%)+C-2(30%)+C-4(20%)
M-18	C-7(40%)+C-2(20%)+C-4(40%)
M-21	C-7(40%)+C-2(30%)+C-4(30%)
M-22	C-7(70%)+C-2(20%)+C-5(10%)
M-23	C-7(60%)+C-2(20%)+C-5(20%)
M-24	C-7(50%)+C-2(20%)+C-5(30%)
M-25	C-7(40%)+C-2(20%)+C-5(40%)
M-26	C-7(60%)+C-2(20%)+C-5(10%)
M-27	C-7(50%)+C-2(30%)+C-5(20%)
M-28	C-7(40%)+C-2(30%)+C-5(30%)
M-29	C-7(70%)+C-1(20%)+C-4(10%)
M-30	C-7(60%)+C-1(20%)+C-4(20%)
M-31	C-7(50%)+C-1(20%)+C-4(30%)
M-32	C-7(40%)+C-1(20%)+C-4(40%)
M-33	C-7(60%)+C-1(30%)+C-4(10%)
M-34	C-7(50%)+C-1(30%)+C-4(20%)

3.3 – Caracterização do *Char* através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e do Microscópio Ótico (MO)

Após a queima da amostra no simulador, o resíduo gerado foi submetido ao processo de preparação para análise microscópica no MEV e no MO. Para análise no MEV, foi necessário cobrir o resíduo com uma lâmina de prata líquida, de forma a evitar a contaminação da câmara de vácuo. Os carvões e as misturas analisadas foram:

- Carvão alto volátil R-8: análise do *char* no MEV e MO;
- Carvão alto volátil R-9: análise do *char* no MEV e MO;
- Carvão médio volátil R-2: análise do *char* no MEV e MO;
- Carvão médio volátil R-12: análise do *char* no MEV;

- Carvão baixo volátil R-6: análise do *char* no MEV;
- Carvão baixo volátil R-13: análise do *char* no MEV e MO;
- Antracito R-7: análise do char no MEV e MO;
- Coque verde de petróleo: análise do *char* no MEV;
- Mistura MP-6: análise do *char* no MEV;
- Mistura MP-7: análise do *char* no MEV;
- Mistura MP-8: análise do *char* no MEV.

A opção de análisar o *char* no microscópio ótico para os carvões do tipo alto, médio, baixo voláteis e antracito foi para mostrar que os carvões aumentam a espessura do *char* gerado após a queima a medida em o teor de matéria volátil diminui.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Resultados obtidos no simulador de queima de carvão e misturas

Para cada carvão e mistura ensaiada foram realizados 5 ensaios e os resultados da eficiência de queima apresentado na tabela 4.1 é referente à média desses pontos. Para os carvões R-2, R-13 e R-8 foram realizados 15 ensaios cada um, sendo que para cada taxa de injeção (100, 150 e 200 kg/t de gusa) foram feitos 5 vezes. A Tabela 4.1 contém os resultados obtidos.

Tabela 4.1 – Eficiência de queima dos carvões e misturas queimados no simulador.

Tipo de carvão	Eficiência de queima (%)	Número de ensaios realizados
ATMV (R-1)	78	5
MTMV (R-2)	85	15
ATMV (R-3)	78	5
ATMV (R-4)	83	5
BTMV (CP)	50	5
BTMV (R-13)	67	15
BTMV (R-7)	30	5
ATMV (R-8)	94	15
ATMV (R-9)	87	5
ATMV (R-10)	82	5
ATMV (R-11)	60	5
MTMV (R-12)	84	5
BTMV (R-6)	78	5
BTMV (R-14)	64	5
Testes com carvões		**Total = 100**
30% BTMV + 70% ATMV	92	5
50% BTMV + 50% ATMV	91	5
70% BTMV + 30% ATMV	83	5
30% CP + 70% MTMV	82	5
40% CP + 60% ATMV	86	5
50% CP + 50% ATMV	83	5
Misturas testadas		**Total = 30**

Os resultados obtidos da eficiência em queima foram correlacionados com o teor em carbono contido no carvão. A Figura 4.1 mostra que houve uma diminuição da eficiência de queima para os carvões com baixo teor em matéria volátil. Esse mesmo comportamento é mostrado por Baltazar (3) e Ishii (13), que verificaram que a elevação da matéria volátil diminui a temperatura de ignição da partícula e proporciona maior eficiência de queima do carvão. O carvão R-11 do tipo alto volátil de origem chinesa não teve o mesmo comportamento, isto devido ao mesmo ter baixo índice de reflectância e elevado teor de inertes.

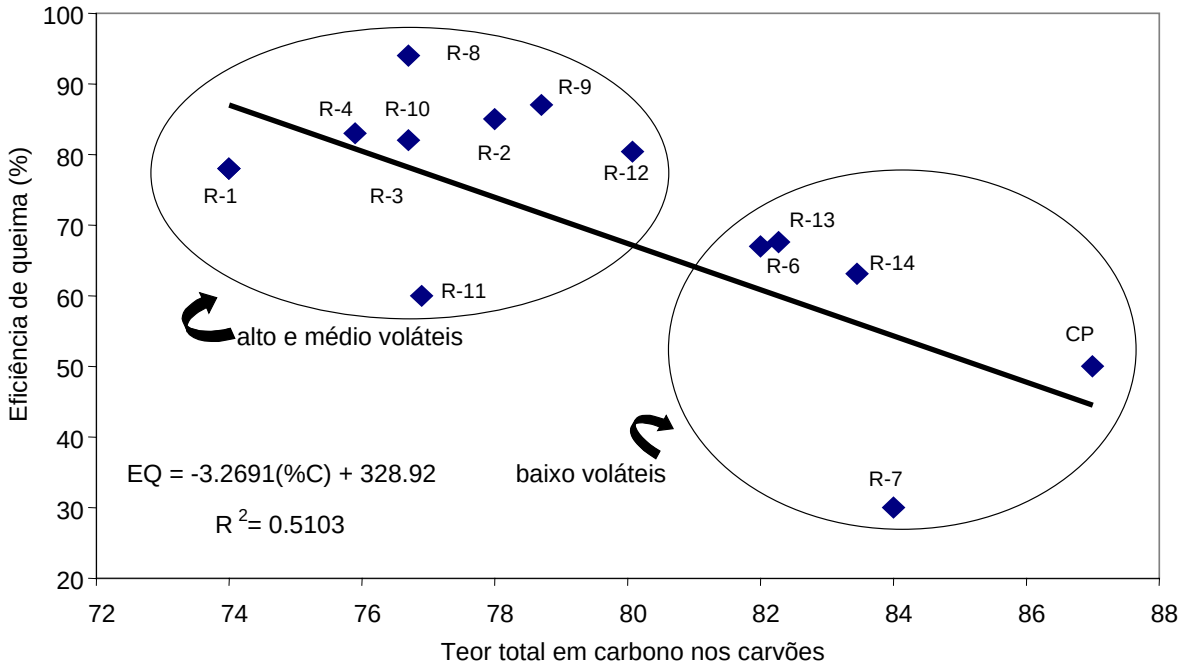


Figura 4.1 – Eficiência de queima como função do teor total de carbono.

Considerando a mistura de carvões de alto e baixo voláteis, foi constatado, através dos resultados obtidos, que à medida em que se aumentou a participação do carvão de alto volátil na mistura, a eficiência em queima foi aumentando significativamente, conforme mostra a Figura 4.2.

A influência da taxa de injeção do carvão no alto forno na eficiência de queima é mostrada na Figura 4.3, na qual se verifica que, para um mesmo carvão, a elevação da taxa de

injeção resulta na redução da eficiência de queima, sendo mais acentuada para o carvão do tipo baixo volátil, fato esse também confirmado no estudo de Carneiro et al. (24).

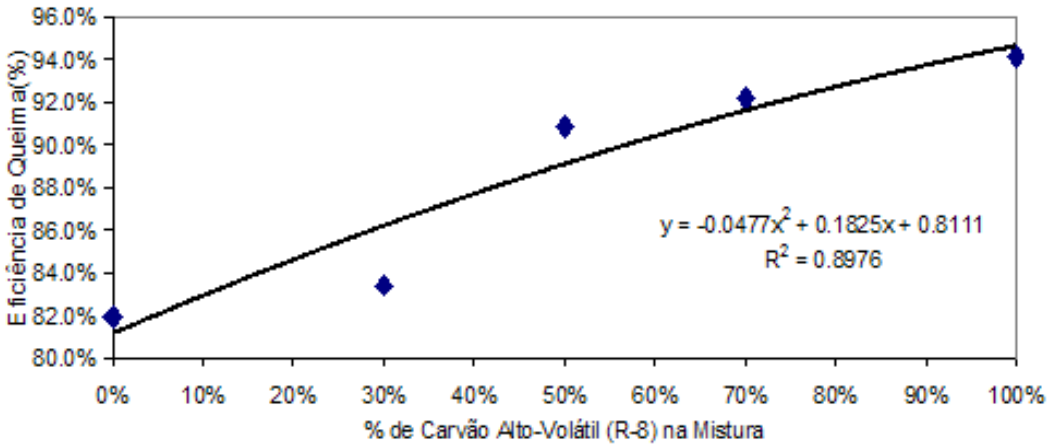


Figura 4.2 – Eficiência de queima como função da porcentagem de carvão com alto teor de voláteis.

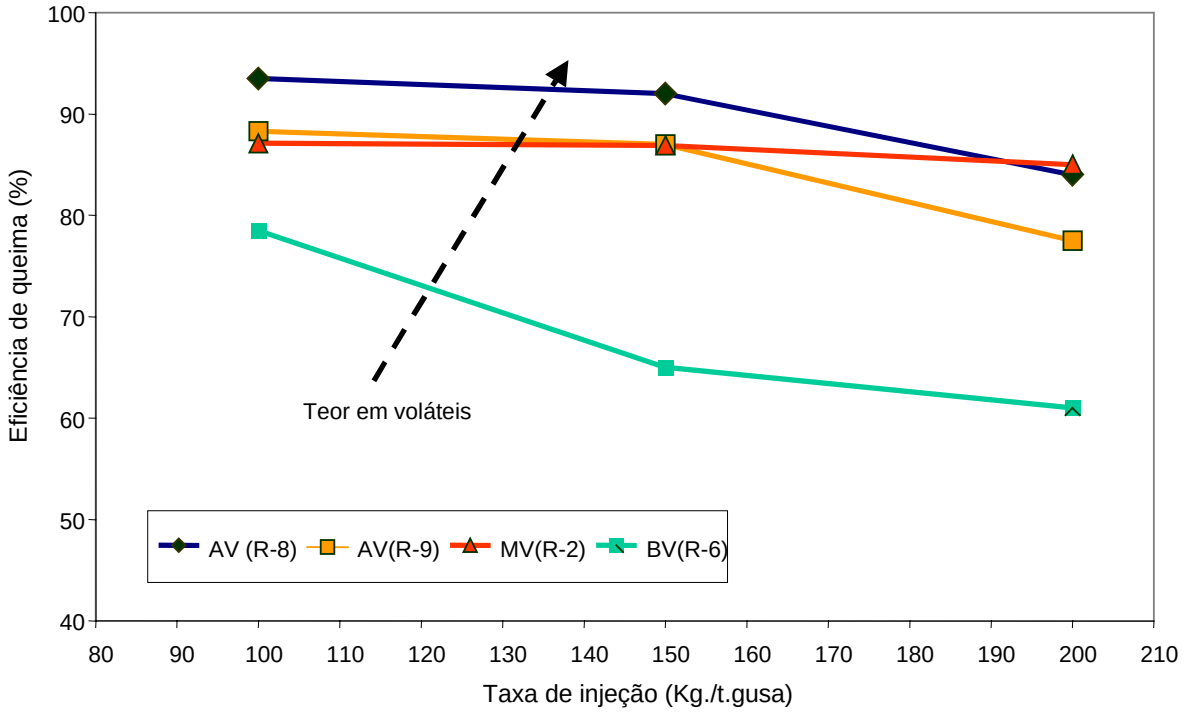


Figura 4.3 – Variação da eficiência de queima com a taxa de injeção.

As misturas com a participação do coque de petróleo com percentuais entre 30 e 50% apresentaram um aumento na eficiência de queima à medida que o percentual de carvão alto volátil foi aumentando. A Figura 4.4 mostra esse comportamento.

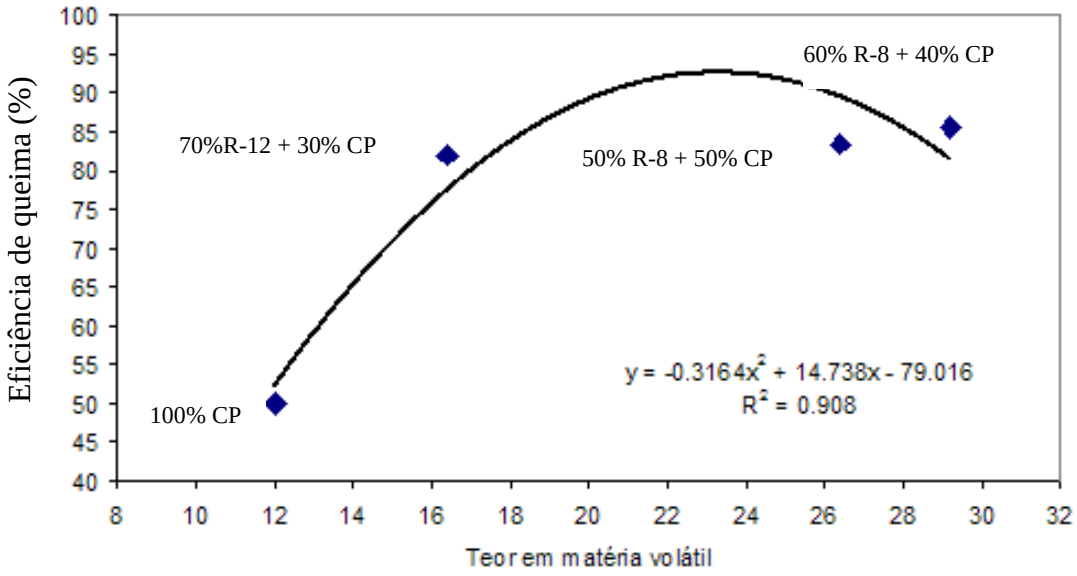


Figura 4.4 – Eficiência de queima em função da matéria volátil das misturas contendo coque verde de petróleo (CP).

4.2 – Resultados Obtidos da Queima dos Carvões e Misturas na Termo-balança.

Os carvões individuais queimados na termo-balança apresentaram resultados diversos, tanto na primeira fase quanto na segunda fase do teste. Assim, para cada teste, foi construído um gráfico com os dados de taxa de reação do carbono na primeira e segunda fases, como também o percentual de carbono reagido após a queima. A Tabela 4.2 contém todos os resultados obtidos. Os carvões do tipo alto volátil foram os que apresentaram a melhor taxa de reação do carbono, em especial o carvão C-2, cujo valor atingido foi de 94,5 %; os carvões baixo voláteis e o antracito foram os que obtiveram os menores resultados. Para os carvões individuais ficou comprovado que as taxas de reação do carvão aumentou com a elevação do teor em matéria volátil, conforme mostra a Figura 4.5.

A influência da relação oxigênio/carbono contida no carvão na taxa de reação é mostrada na Figura 4.6, mostrando proporcionalidade direta. Hutney et al. (11) confirmaram o mesmo comportamento em seu estudo. O aumento no teor de oxigênio no carvão favorece a sua taxa de reação e, conseqüentemente, a sua queima no interior do alto forno. Observou-se que o carvão R-2 (alto volátil) é o que teve a maior taxa de reação, ao passo que os carvões baixo voláteis com elevado teor em carbono e baixo teor em oxigênio resultaram em baixa taxa de reação.

Tabela 4.2 – Resultados dos testes dos carvões e misturas queimados na termo balança.

	Carvão/Mistura	Taxa de reação 1ª fase (mg/s)	Perda 1ª fase (%)	Taxa de reação 2ª fase (mg/s)	Perda 2ª fase (%)	Taxa de reação total (mg/s)	Carbono reagido (%)
	C-1	**0,0031**	**0,365**	**0,0045**	**0,530**	**0,00761**	**0,896**
	C-2	**0,0035**	**0,411**	**0,0030**	**0,534**	**0,00652**	**0,945**
	C-3	**0,0030**	**0,357**	**0,0022**	**0,516**	**0,00521**	**0,873**
	C-4	**0,0022**	**0,258**	**0,0023**	**0,534**	**0,00446**	**0,792**
	C-5	**0,0021**	**0,244**	**0,0034**	**0,601**	**0,00546**	**0,845**
	C-6	**0,0011**	**0,138**	**0,0018**	**0,421**	**0,00292**	**0,559**
	C-7	**0,0014**	**0,167**	**0,0019**	**0,443**	**0,00331**	**0,610**
	C-8	**0,0006**	**0,075**	**0,0025**	**0,593**	**0,00318**	**0,668**
M-1	C-6(80%)+C-2(20%)	**0,0015**	**0,183**	**0,0020**	**0,470**	**0,00353**	**0,652**
M-2	C-6(70%)+C-2(30%)	**0,0020**	**0,235**	**0,0020**	**0,475**	**0,00396**	**0,709**
M-3	C-6(60%)+C-2(40%)	**0,0021**	**0,244**	**0,0020**	**0,475**	**0,00405**	**0,719**
M-4	C-6(50%)+C-2(50%)	**0,0023**	**0,268**	**0,0021**	**0,497**	**0,00436**	**0,765**
M-5	C-6(40%)+C-2(60%)	**0,0025**	**0,288**	**0,0022**	**0,511**	**0,00466**	**0,799**
M-6	C-6(30%)+C-2(70%)	**0,0027**	**0,327**	**0,0021**	**0,506**	**0,00486**	**0,833**
M-7	C-7(80%)+C-1(20%)	**0,0018**	**0,207**	**0,0020**	**0,478**	**0,00380**	**0,685**
M-8	C-7(70%)+C-1(30%)	**0,0019**	**0,222**	**0,0021**	**0,490**	**0,00396**	**0,712**
M-9	C-7(50%)+C-1(50%)	**0,0021**	**0,283**	**0,0022**	**0,512**	**0,00430**	**0,796**
M-10	C-7(40%)+C-1(60%)	**0,0024**	**0,327**	**0,0021**	**0,504**	**0,00458**	**0,831**
M-11	C-7(30%)+C-1(70%)	**0,0023**	**0,272**	**0,0022**	**0,527**	**0,00455**	**0,799**
M-12	C-3(50%)+C-6(50%)	**0,0021**	**0,253**	**0,0037**	**0,443**	**0,00586**	**0,696**
M-13	C-3(40%)+C-6(60%)	**0,0018**	**0,216**	**0,0039**	**0,461**	**0,00572**	**0,677**
M-14	C-3(30%)+C-6(70%)	**0,0016**	**0,186**	**0,0041**	**0,479**	**0,00567**	**0,665**
M-15	C-7(70%)+C-2(20%)+C-4(10%)	**0,0019**	**0,219**	**0,0021**	**0,487**	**0,00396**	**0,706**
M-16	C-7(60%)+C-2(20%)+C-4(20%)	**0,0020**	**0,241**	**0,0020**	**0,480**	**0,00408**	**0,721**
M-19	C-7(60%)+C-2(30%)+C-4(10%)	**0,0022**	**0,260**	**0,0021**	**0,497**	**0,00436**	**0,757**
M-17	C-7(50%)+C-2(20%)+C-4(30%)	**0,0020**	**0,239**	**0,0022**	**0,511**	**0,00418**	**0,750**
M-20	C-7(50%)+C-2(30%)+C-4(20%)	**0,0021**	**0,245**	**0,0022**	**0,508**	**0,00425**	**0,753**
M-18	C-7(40%)+C-2(20%)+C-4(40%)	**0,0021**	**0,250**	**0,0023**	**0,530**	**0,00439**	**0,780**
M-21	C-7(40%)+C-2(30%)+C-4(30%)	**0,0022**	**0,261**	**0,0022**	**0,519**	**0,00443**	**0,779**
M-22	C-7(70%)+C-2(20%)+C-5(10%)	**0,0018**	**0,216**	**0,0022**	**0,510**	**0,00400**	**0,726**
M-23	C-7(60%)+C-2(20%)+C-5(20%)	**0,0022**	**0,253**	**0,0022**	**0,518**	**0,00439**	**0,771**
M-24	C-7(50%)+C-2(20%)+C-5(30%)	**0,0019**	**0,226**	**0,0022**	**0,529**	**0,00410**	**0,755**
M-25	C-7(40%)+C-2(20%)+C-5(40%)	**0,0021**	**0,243**	**0,0024**	**0,498**	**0,00447**	**0,740**
M-26	C-7(60%)+C-2(20%)+C-5(10%)	**0,0021**	**0,246**	**0,0022**	**0,516**	**0,00430**	**0,762**
M-27	C-7(50%)+C-2(30%)+C-5(20%)	**0,0023**	**0,274**	**0,0023**	**0,547**	**0,00468**	**0,820**
M-28	C-7(40%)+C-2(30%)+C-5(30%)	**0,0022**	**0,261**	**0,0024**	**0,561**	**0,00459**	**0,822**
M-29	C-7(70%)+C-1(20%)+C-4(10%)	**0,0017**	**0,201**	**0,0023**	**0,533**	**0,00400**	**0,735**
M-30	C-7(60%)+C-1(20%)+C-4(20%)	**0,0021**	**0,242**	**0,0022**	**0,501**	**0,00423**	**0,743**
M-31	C-7(50%)+C-1(20%)+C-4(30%)	**0,0021**	**0,245**	**0,0022**	**0,517**	**0,00431**	**0,762**
M-32	C-7(40%)+C-1(20%)+C-4(40%)	**0,0021**	**0,246**	**0,0023**	**0,540**	**0,00443**	**0,787**
M-33	C-7(60%)+C-1(30%)+C-4(10%)	**0,0019**	**0,224**	**0,0022**	**0,526**	**0,00408**	**0,750**
M-34	C-7(50%)+C-1(30%)+C-4(20%)	**0,0021**	**0,248**	**0,0030**	**0,352**	**0,00506**	**0,600**

A Figura 4.7 mostra a influência da relação hidrogênio/carbono na taxa de reação. Verificamos o mesmo comportamento para os carvões com alto teor em hidrogênio, pois quanto maior essa relação, maior a taxa de reação do carbono. O mesmo comportamento foi observado por Hutney et al. (11).

Conforme já comentado, a taxa de substituição é o principal fator a ser melhorado no processo de injeção de carvão/misturas em alto forno, utilizando a equação desenvolvida por Brouwer e Toxopeus (31) (equação 2.30 pg. 32) e aplicada na usina da Hoogovens (Holanda) e na CSN, foi possível calcular os valores para as misturas testadas na termo-balança e correlacionar com os resultados obtidos nos testes.

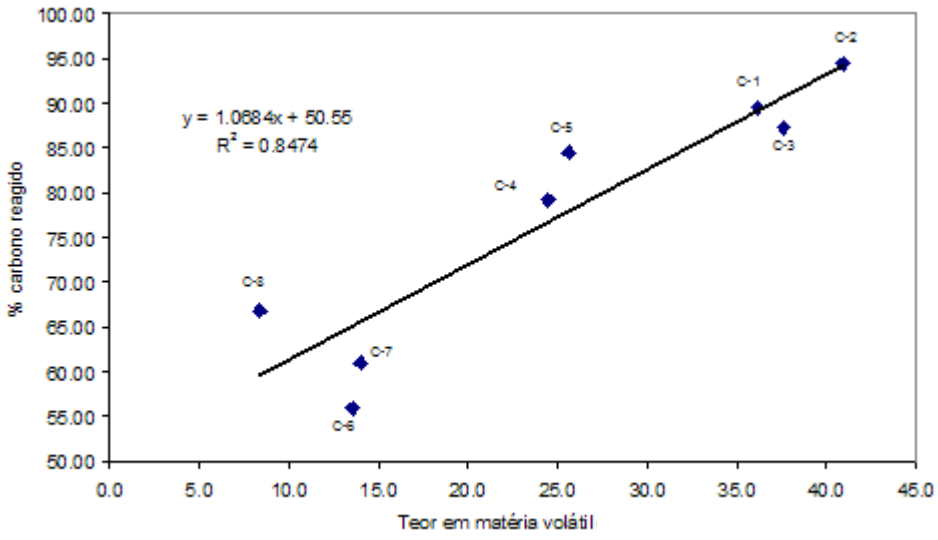


Figura 4.5 – Percentual de carbono reagido como função do teor de voláteis.

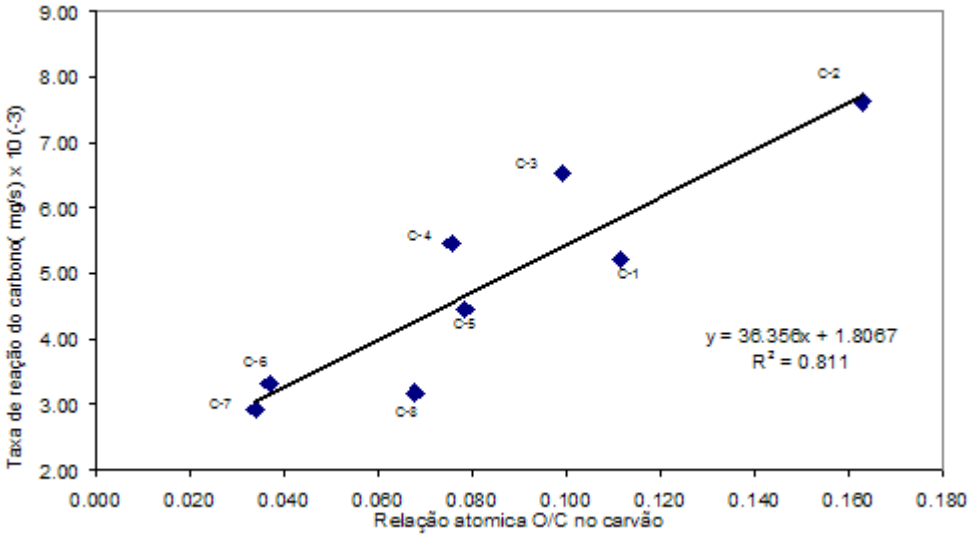


Figura 4.6 – Variação da taxa de reação do carbono com a relação atômica O/C no carvão.

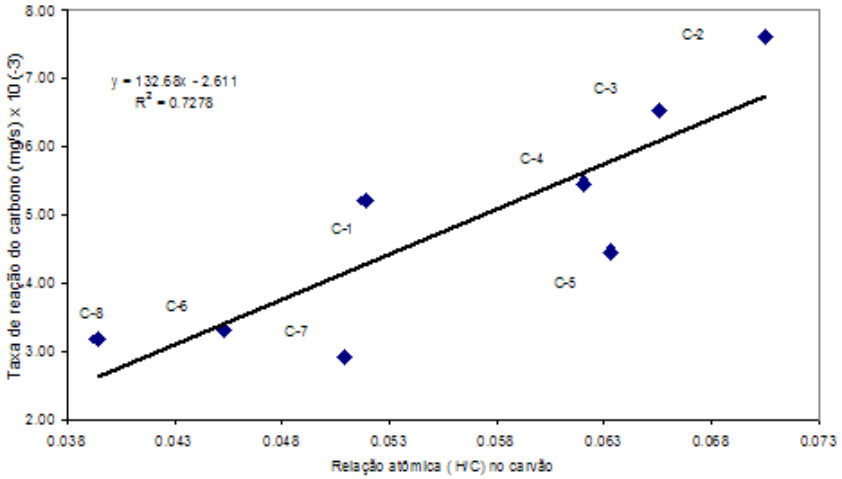


Figura 4.7 – Variação da taxa de reação do carbono com a relação atômica H/C no carvão.

A Figura 4.8 mostra a correlação entre a taxa de substituição calculada e a taxa de reação do carbono para as misturas binárias M-1 a M-14. Observa-se que nas misturas com elevada taxa de substituição, a taxa de reação obtida foi baixa, exceto para as misturas M-14, M-13 e M-12, as quais apresentaram taxa de substituição elevada com alta taxa de reação. O comportamento dessas misturas ficaram posicionadas na região em que favorece a sua aplicação em escala industrial, pois é a região com alta taxa de reação do carbono e elevada taxa de substituição. A causa para esse comportamento deve se ao fato do carbono no carvão alto volátil possuir reatividade elevada e o seu conteúdo ser maior do que os demais carvões do mesmo tipo, tendo como resultado final a elevação do teor em carbono da mistura.

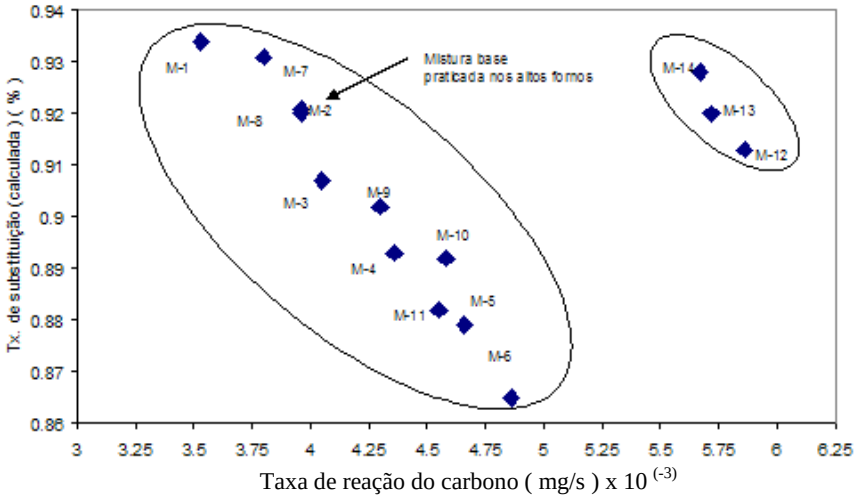


Figura 4.8 – Variação da taxa de substituição calculada com a taxa de reação do carvão para as misturas binárias.

Para as misturas ternárias testadas (M-15 a M-34), os resultados obtidos mostraram que, com o aumento da taxa de reação, ocorreu redução na taxa de substituição, conforme a Figura 4.9.

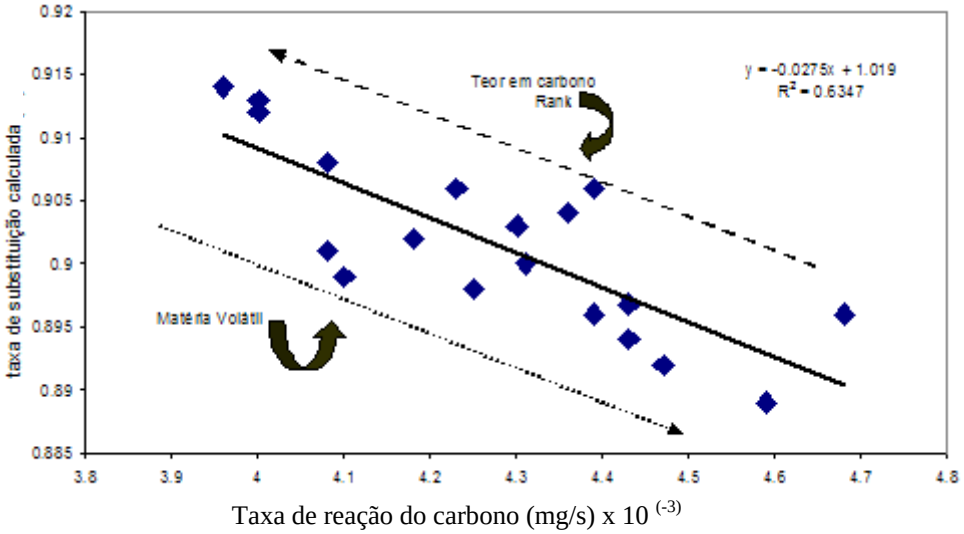
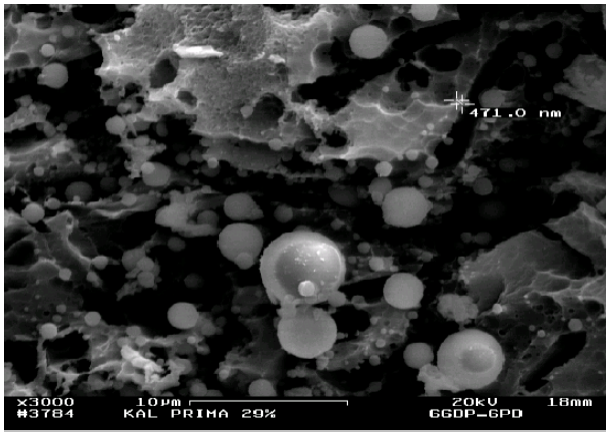


Figura 4.9 – Variação da taxa de substituição calculada com a taxa de reação do carbono contido nas misturas ternárias.

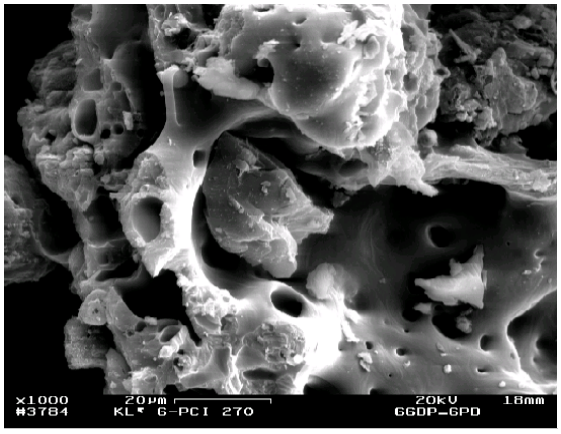
4.3 – Análise Microscópica – MEV e MO

As amostras queimadas no simulador foram preparadas para a análise do *char* formado. Os equipamentos utilizados foram o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio ótico (MO). Os carvões alto voláteis R-8 e R-9 apresentaram um *char* bastante reativo, com grande incidência de orifícios, provocados pelo processo de desvolatilização que ocorre em forma de esferas. As esferas mostradas no *char* do carvão R-8 possuem dimensões variáveis, pois esse carvão foi o que apresentou elevada eficiência em queima e elevada taxa de reação (C-2 ⇔ R-8). O carvão R-9, após a queima, mostrou um *char* também reativo, visto que também apresentou alta eficiência em queima e alta reatividade. As Figuras 4.10 (a) (carvão R-8, ampliado em 3000 x), 4.10 (b) (carvão R-9, ampliado em 1000 x) e 4.10 (c) (carvão R-9, ampliado em 2000 x) mostram o *char* gerado após a queima desses carvões. Tem-se, na Figura 4.10 (d) (carvão R-6, ampliado em 200 x) um detalhe da esfera formada no processo de desvolatilização. Verifica-se que o interior da esfera é oco e a superfície é

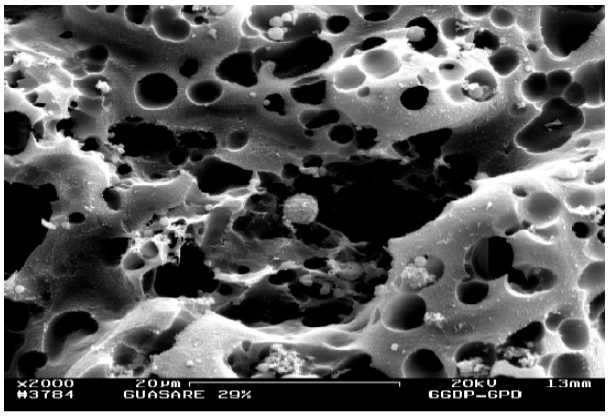
formada por várias camadas, cuja composição química ficou em torno de 99 % de carbono, resultado esse obtido na análise feita no MEV.



(a)



(b)



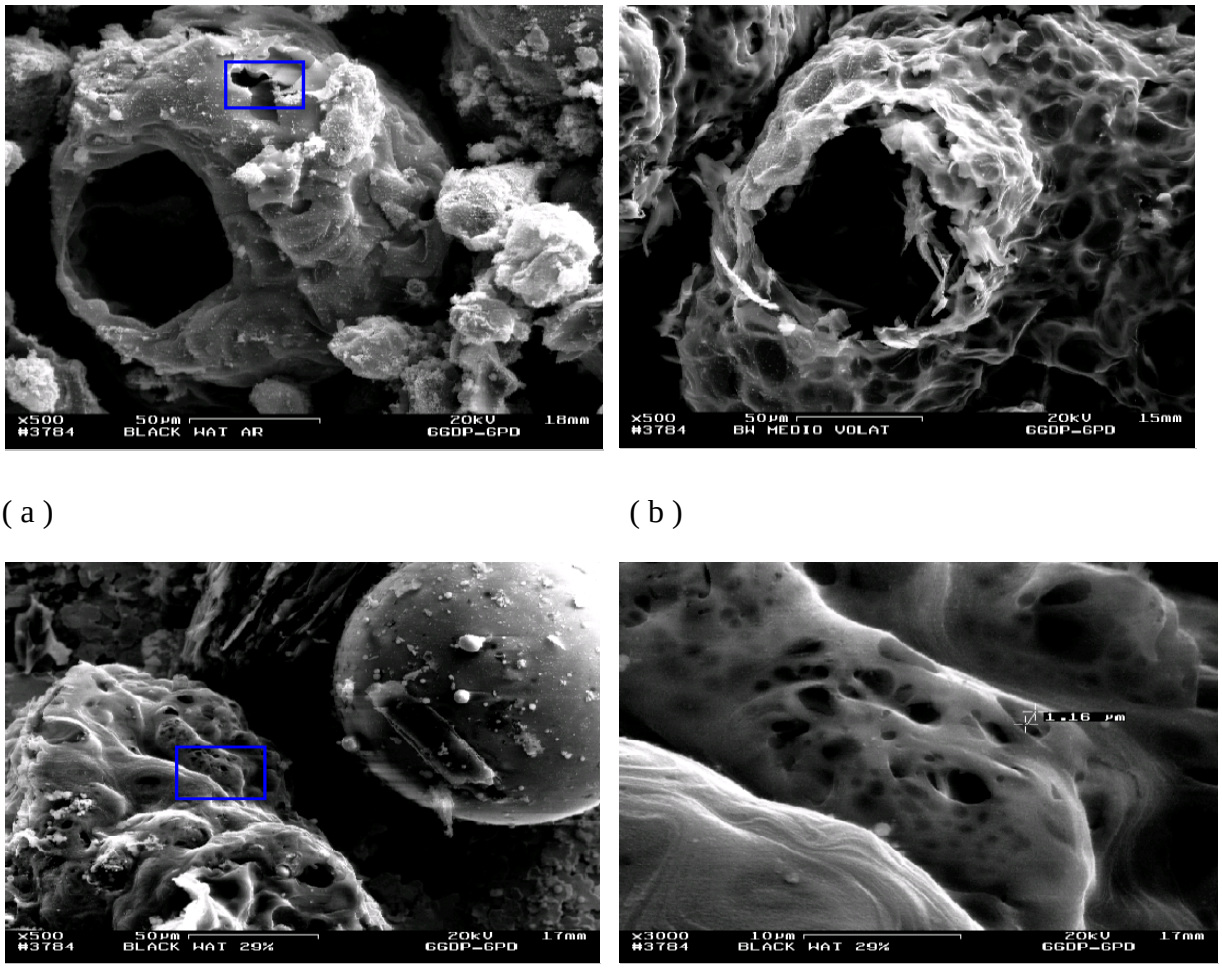
(c)

(d)

Figuras 4.10 – *Char* formado após a queima parcial de carvões. (a) carvão R-8, ampliado em 3000 x; (b) carvão R-9, ampliado em 1000 x; (c) carvão R-9, ampliado em 2000 x; (d) carvão R-6, ampliado em 200x.

Para o carvão do tipo médio volátil R-2, o *char* obtido após a queima no simulador mostrou uma espessura superior ao *char* obtido no carvão do tipo alto volátil. As Figuras 4.11 (a) (aumento no MEV em 500 x), 4.11 (b) (aumento no MEV em 500 x), 4.11 (c) (aumento no MEV 500 x) e 4.11 (d) (aumento no MEV em 3000 x) mostram grande presença de material não queimado. Na Figura 4.11 (b), a superfície do *char* praticamente não apresentou

porosidade, pois na queima foi utilizado ar sem enriquecimento em oxigênio. Alvares et al. (4) obtiveram resultado semelhante em seu estudo.



(a) (b)

(c) (d)

Figuras 4.11 – *Char* formado após a queima parcial do carvão tipo médio teor em matéria volátil R-2. (a) ampliado em 500x; (b) detalhe da seção ampliada em 500x; (c) ampliado em 500x; (d) ampliado em 3000x.

O carvão do tipo baixo teor em matéria volátil R-6 apresentou *char* com espessura superior aos demais carvões. Isso mostra a compatibilidade entre a queima dos carvões, pois aqueles que são mais reativos e têm maior eficiência de queima deram origem a um *char* mais poroso e menos espesso, enquanto os carvões menos reativos e com baixa eficiência deram origem a um *char* mais espesso.

A Figura 4.12 (aumento no MEV em 1000x) mostra o *char* gerado na amostra do carvão baixo volátil queimado em atmosfera inerte. A Figura 4.13 (aumento no MEV em 500x) mostra o *char* gerado após a queima do antracito.

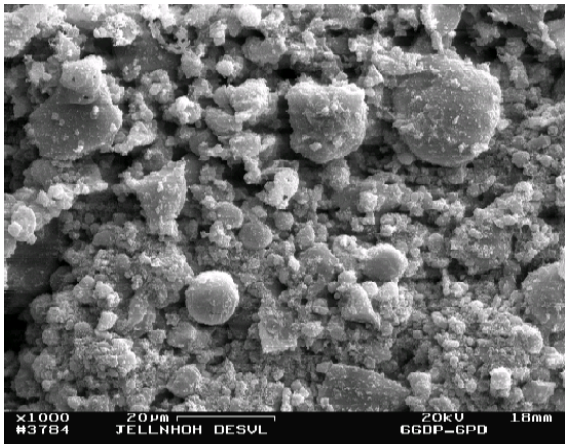


Figura 4.12 – *Char* do carvão baixo volátil R-6, aumentado 1000 x.

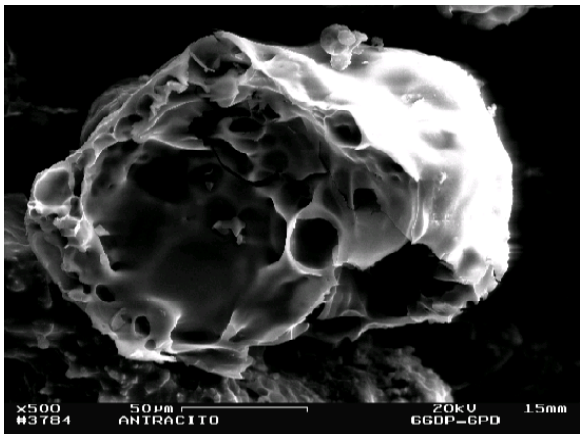


Figura 4.13 – *Char* do antracito R-7, aumentado 500 x.

O coque de petróleo também apresentou um *char* espesso, em função da sua baixa eficiência em queima, conforme pode ser observado nas Figuras 4.14 (ampliação de 1000 x) e 4.15 (ampliação de 500 x). Alvares et al. (4) mostraram, em seu estudo com a queima do coque de petróleo, um *char* com o mesmo aspecto, ou seja, bem poroso e com quantidade de material não queimado predominante.

Foram feitas análises do *char* gerado após a queima das misturas com o coque de petróleo e as mesmas indicaram uma redução na espessura do *char* à medida que a participação do carvão alto volátil foi aumentando. As fotomicrografias 4.16 e 4.17 mostram os *char* obtido após a queima das misturas.

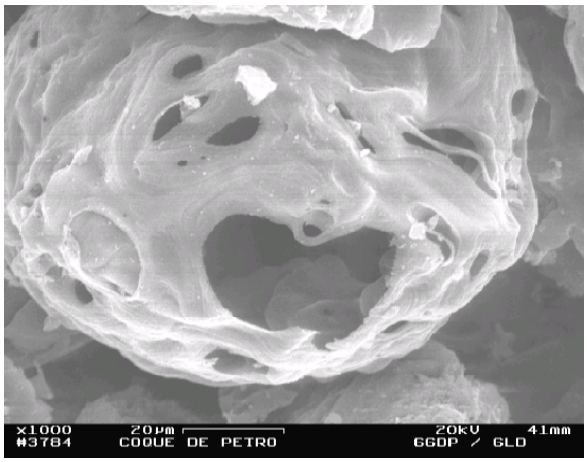


Figura 4.14 – *Char* gerado após a queima de coque de petróleo (ampliação de 1000 x).

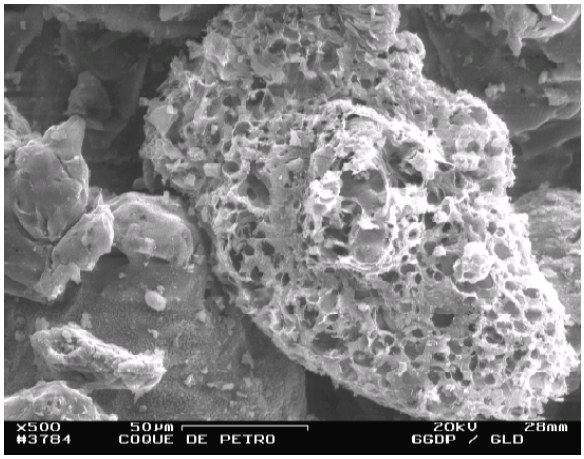


Figura 4.15 – *Char* gerado após a queima de coque de petróleo (ampliação de 500 x).

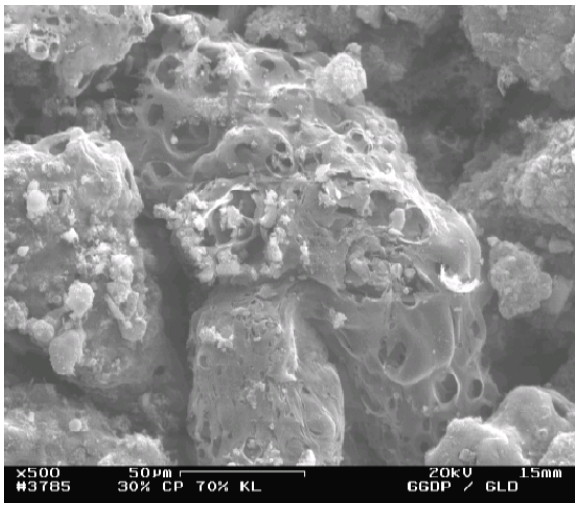


Figura 4.16 – *Char* da mistura com 30 % de coque de petróleo.

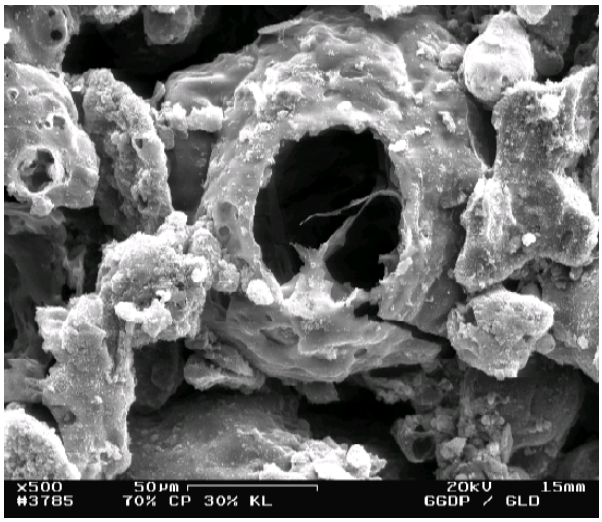


Figura 4.17 – *Char* da mistura com 50 % de coque de petróleo.

Foi feita análise no microscópio ótico nos carvões do tipo alto volátil (carvão R-8, com ampliação de 800 x), médio volátil (carvão R-2, com ampliação de 800 x), baixo volátil (carvão R-13, com ampliação de 800 x) e antracito (com ampliação de 800 x), onde se verificou o aumento da espessura do *char* com a diminuição da matéria volátil do carvão ou com o aumento do *rank* do carvão, seguindo a seqüência do carvão R-8 para o antracito. A Figura 4.18 mostra a espessura do *char* desses carvões, seguindo a seqüência do alto volátil para o antracito. O estudo de Alvares et al. (4) confirma o aumento da espessura do *char* com o aumento do *rank* do carvão.

4.4 – Análise técnica do processo de transporte das misturas com o coque verde de petróleo dos vasos de injeção até a queima no Alto Forno 3 da CSN .

Após a moagem da mistura nos moinhos, o material é enviado para os silos de carvões finos e em seguida para os vasos de injeção. O coque verde de petróleo é um combustível de utilização consolidada na planta da coqueria em misturas de carvões, e não havia histórico de utilização em misturas injetadas em altos fornos. A preocupação era a ocorrência de entupimentos e bloqueios no transporte pneumático entre os vasos de injeção até as lanças de injeção que ficam conectadas nas ventaneiras dos altos fornos, o que certamente seria prejudicial para a operação dos equipamentos. Quando se iniciou o processo de injeção, foi feito um acompanhamento diário desse material e observou-se que a mistura fluiu com facilidade pelas tubulações, pois não apresentou elevação de pressão e nem interrupção no processo.

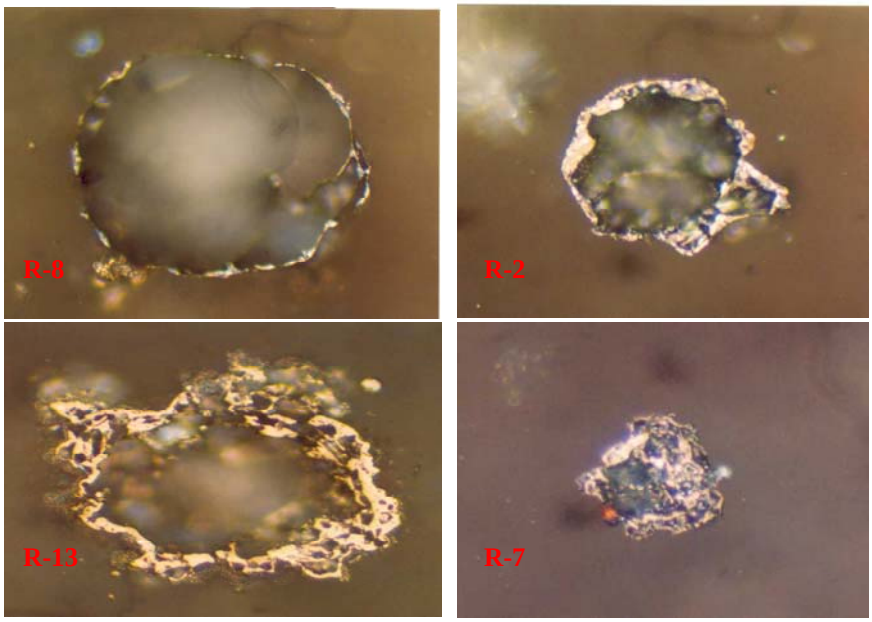


Figura 4.18 – Espessura do *char* para os carvões alto, médio, baixo teor de voláteis e antracito, com ampliação de 800 x.

Através do levantamento dos dados, foi possível observar nos dois períodos de injeção, com e sem a participação do coque verde de petróleo, que a variação da pressão nas

linhas de injeção ficaram menores no período em que injetou as misturas com a participação do coque verde de petróleo, conforme mostra a Figura 4.19.

4.5 – Análise comparativa das taxas de substituição obtidas no Alto Forno e no simulador

Misturas e carvões individuais são injetados em altos fornos visando à redução no consumo de coque no processo de fabricação do ferro gusa. O nível de redução do consumo do coque no alto forno dependerá fortemente das características de qualidade do combustível que está sendo injetado. A utilização do coque verde de petróleo na mistura injetada nos altos fornos iniciou na usina siderúrgica COSIPA na cidade de Cubatão no estado de São Paulo, com o objetivo de reduzir o consumo de coque nos altos fornos. A participação inicial do coque de petróleo foi de 10% e ao atingir o nível de 20%, ocorreram vários entupimentos nas linhas de injeção, prejudicando a operação dos altos fornos, sendo necessário retornar para o nível de 15% de participação. Esse fato não ocorreu na CSN, mesmo quando se atingiu o nível de 50% de participação do coque verde de petróleo nas misturas injetadas.

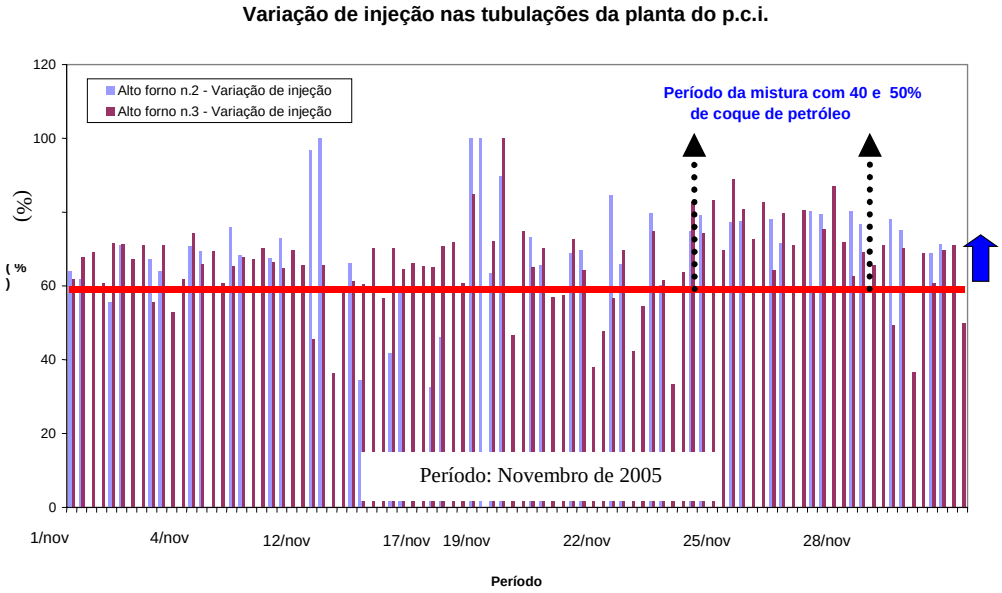


Figura 4.19 – Percentual de variação de pressão nas linhas de injeção dos altos fornos.

Para a determinação real da taxa de substituição do coque pelo carvão injetado nos altos fornos, utiliza-se a seguinte equação:

$$RR = \frac{CR_r - CR - (0{,}96\,SR)}{TI}, \qquad (4.1)$$

Na qual CR_r é a taxa de referência de coque (alto forno operando com 100% de coque) (kg/t de gusa), CR é a taxa de coque (kg/t de gusa) , SR é o consumo em kg de *small coke* no alto forno por tonelada de ferro gusa produzido e TI é a taxa de injeção (kg/t de gusa).

Com a aplicação da equação acima, foram obtidos os valores da taxa de substituição para os carvões do tipo alto teor em matéria volátil (R-8, R-1, R-3, R-10), médio volátil (R-12) e misturas com os carvões R-8 e R-13, R-9 e R-13, R-8 e R-5 injetados nos altos fornos. Os resultados obtidos nos altos fornos mostraram um baixo nível de taxa de substituição para os carvões alto voláteis, o mesmo não ocorrendo para os carvões do tipo médio, baixo e misturas contento alto e baixo voláteis. Para o cálculo da taxa de substituição real obtida no alto forno, foi utilizado o consumo dos combustíveis: coque metalúrgico, *small coke*, carvão injetado e *coke rate* referência (o coque metalúrgico consumido no alto forno operando com 100% de coque).

A Tabela 4.3 mostra o comparativo dos resultados obtidos da taxa de substituição dos carvões e misturas injetadas no alto forno n.3 da CSN com a eficiência de queima obtida no simulador. Foi confirmada à redução da taxa de substituição com a elevação da eficiência de queima para os carvões alto voláteis e as misturas com maior participação desse tipo de carvão. Em alguns casos foi considerada a participação do gás natural para o cálculo da taxa de substituição, pois esse combustível iniciou a injeção no alto forno 3 somente a partir do ano de 2005. Com a utilização do gás natural como combustível injetado no processo do alto forno a equação utilizada a seguinte equação para o cálculo da taxa real de substituição:

$$RR = \frac{CRr - CR - 0{,}96SR - 1{,}3GR}{TI} \qquad 4.2$$

na qual GR é o *gás rate*

A Tabela 4.3 mostra o comparativo dos resultados obtidos da taxa de substituição dos carvões e misturas injetadas no alto forno n.3 da CSN com a eficiência de queima obtida no simulador. Ficou confirmado a redução da taxa de substituição com a elevação da eficiência de queima para os carvões alto voláteis e as misturas com maior participação desse tipo de carvão. Em alguns casos foi considerada a participação do gás natural para o cálculo da taxa de substituição, pois esse combustível iniciou a injeção no alto forno 3 somente a partir do ano de 2005.

Tabela 4.3 – Resultados da taxa de substituição real e da eficiência em queima dos carvões e misturas injetados no alto forno 3 da CSN.

Identificação do carvão	Tipo de redutor	R.R. real	E.Q.	Consumo de combustível no alto forno n.3				
		(%)	(%)	CR (kg/t.gusa)	SR(kg/t.gusa)	TI (kg/t.gusa)	GR (kg./t.gusa)	CRr(kg/t.gusa)
R-8	Alto volátil	0,83	94	337	44	127	0	485
R-12	Médio volátil	0,89	84	294	54	141	0	485
R-3	Alto volátil	0,80	78	369	45	127	0	(**)515
R-1	Alto volátil	0,80	78	362	44	135	0	(**)515
R-10(*)	Alto volátil	0,69	82	337	26	139	0	(**)515
(*) Carvão com elevado teor em umidade (inerente + superficial) (16 %)								
(**) Coque rate referência antes da reforma do alto forno n.3								
Identificação da mistura	Tipo de mistura							
MP1	30% (R-13)+70% (R-8)	0,85	92	332	31	147	0	485
MP2	50% (R-13)+50% (R-8)	0,89	91	332	28	145	0	485
MP3	70%(R-13)+30% (R-8)	0,92	83	285	62	154	0	485
MP6	30%CP+ 70% (R-12)	0.98	82	272	56	147	13	485
MP7	40% CP + 60% (R-8)	0.98	86	274	54	151	10	485
MP8	50% CP + 50% (R-8)	0.97	83	276	55	148	11	485

O comparativo entre a taxa de substituição real e a taxa de reação do carbono contida no carvão e na mistura feita na termo-balança encontra-se na Tabela 4.4. Os resultados confirmaram a redução da taxa de reação com a elevação da taxa de substituição, exceto para as misturas M12, M13 e M14, cuja relação se mostrou proporcional, visto que o carvão R-9, participante dessas misturas, além de possuir elevada reatividade do carbono, tem taxa de substituição maior do que os demais carvões alto voláteis.

Tabela 4.4 – Resultados da taxa de substituição real e da taxa de reação do carvão R-8 e misturas injetadas no alto forno 3 da CSN.

Comparativo entre os resultados obtidos na termo balança com a taxa de substituição real no alto forno n.3								
Identificação	Carvão /Mistura	R.R. real (%)	T.R. $x10^{(-3)}$(%)	TI (kg/t.gusa)	CR (kg/t.gusa)	SR (kg/t.gusa)	GR (kg/t.gusa)	CRr (kg/t.gusa)
C-2/R8	Alto volátil	0,83	6,52	127	337	44	0	485
M-2	C-6(70%)+C-2(30%)	0,92	3,96	152	285	62	0	485
M-3	C-6(60%)+C-2(40%)	0,91	4,05	142	286	73	0	485
M-4	C-6(50%)+C-2(50%)	0,88	4,36	144	332	28	0	485
M-5	C-6(40%)+C-2(60%)	0,86	4,66	124	344	35	0	485
M-6	C-6(30%)+C-2(70%)	0,85	4,86	145	332	31	0	485
M-12	C-3(50%)+C-6(50%)	0,95	5,86	178	250	55	8	485
M-13	C-3(40%)+C-6(60%)	0,93	5,72	132	309	50	6	485
M-14	C-3(30%)+C-6(70%)	0,92	5,67	135	290	55	15	485

4.6 – Análise Técnica da Queima das Misturas com Coque Verde de Petróleo no Interior do Alto Forno 3 da CSN

As misturas com a participação do coque verde de petróleo apresentaram bons resultados no desempenho dos altos fornos. Existia uma grande preocupação em relação à eficiência de queima e, conseqüentemente, à taxa de substituição, visto tratar-se de um processo inédito para a empresa, pois nunca havia sido injetado esse tipo de mistura nos altos fornos. A análise dos resultados da queima das misturas no simulador mostraram que o coque verde de petróleo tinha baixa eficiência de queima, porém à medida em que se aumentou a participação do carvão (R-8 ou C-2 carvão de elevada reatividade e eficiência em queima), o resultado melhorou significativamente, conforme mostra a Figura 4.20. Nos altos fornos foi feito o mesmo procedimento através da injeção das misturas MP6, MP7 e MP8. Os altos fornos não apresentaram variações e nem tão pouco perda de temperatura ou marcha operacional. O efeito obtido nos altos fornos foi a queda no consumo de combustível, conforme era esperado, onde o *coke rate* e o *fuel rate* reduziram conforme mostram as figuras 4.21 e 4.22.

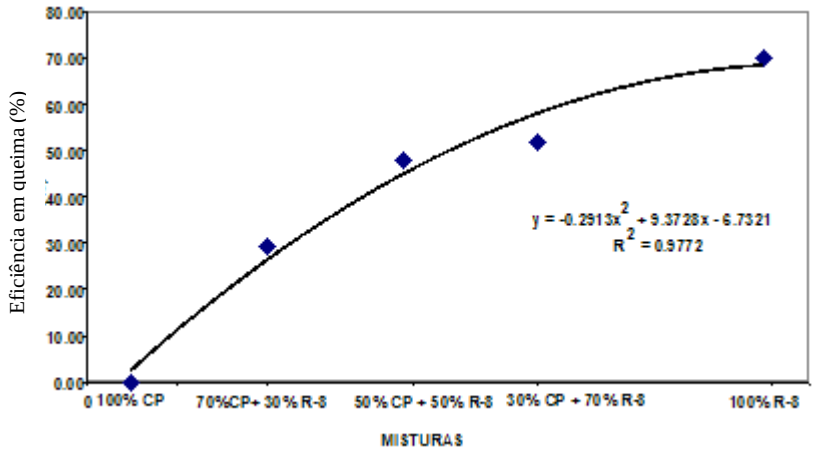


Figura 4.20 - Aumento da eficiência em queima das misturas do coque de petróleo com a participação do carvão R-8.

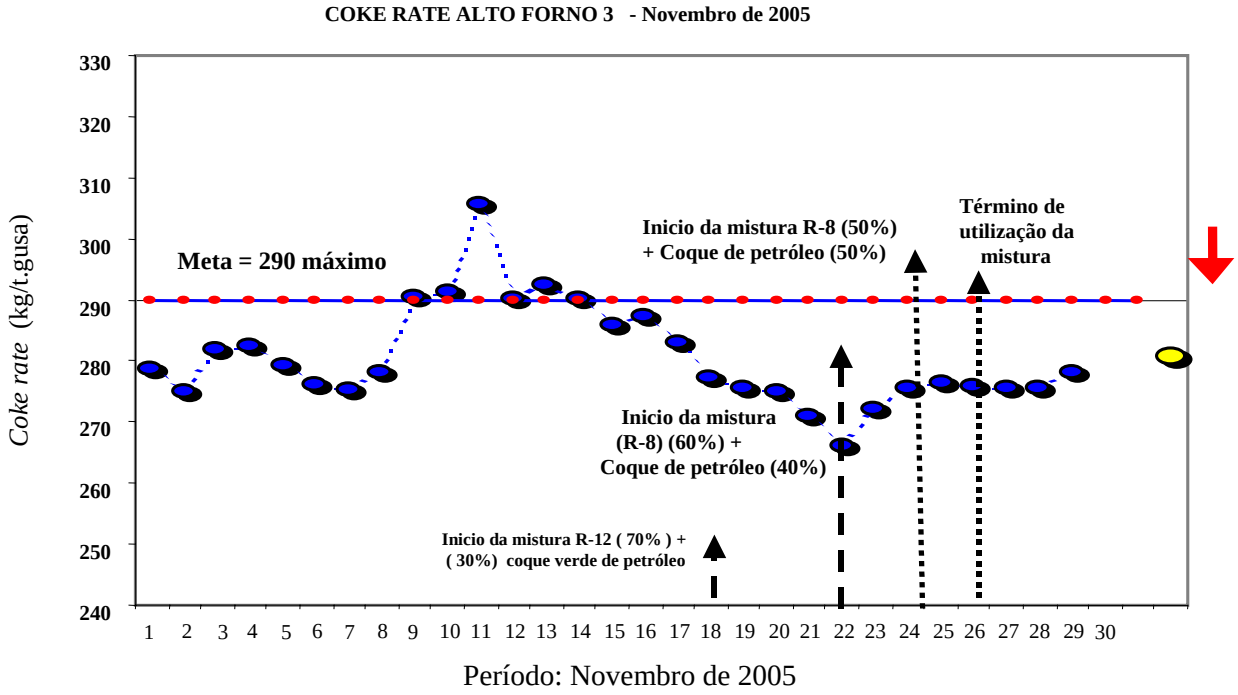


Figura 4.21 – Redução do *coke rate* do alto forno 3 após a utilização do coque verde de petróleo nas misturas injetadas.

Em termos de qualidade do ferro gusa, cujos principais parâmetros são os teores de enxofre e silício, os resultados obtidos mostraram que não houve efeito colateral negativo, conforme mostra a Figura 4.23. No período de utilização do coque verde de petróleo, os valores obtidos permaneceram dentro da faixa especificada.

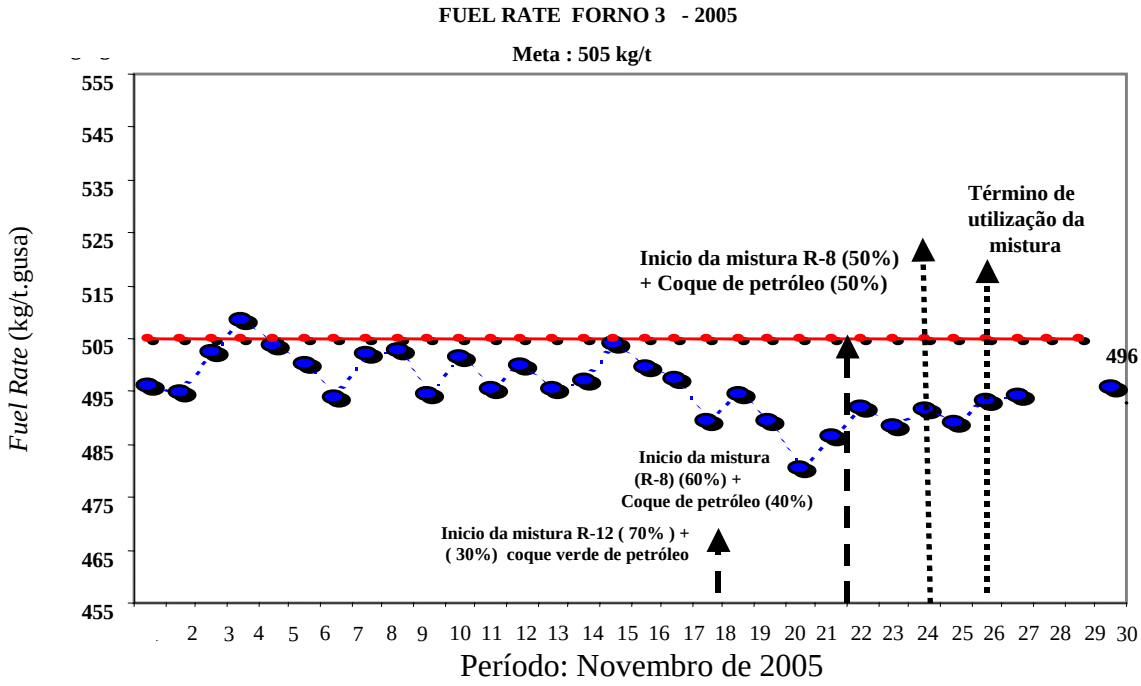


Figura 4.22 – Redução do *fuel rate* no alto forno 3 da CSN com a utilização do coque de petróleo nas misturas injetadas.

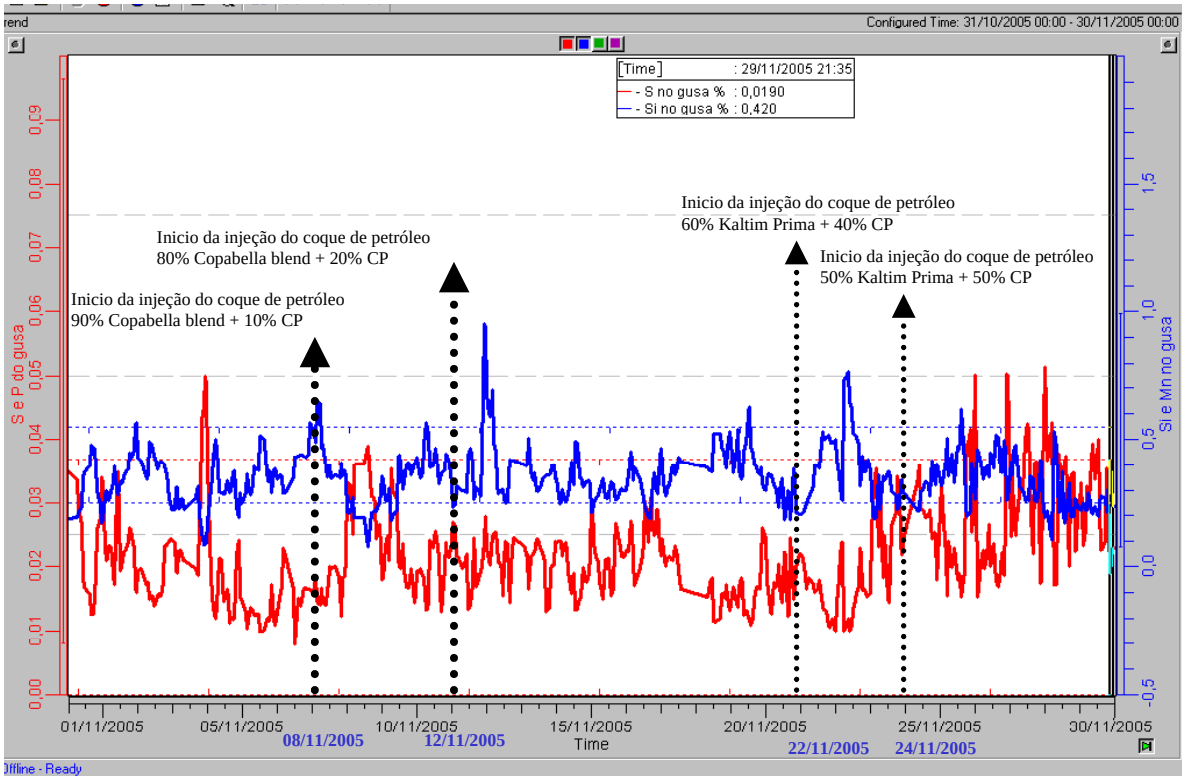


Figura 4.23 – Qualidade do ferro gusa produzido antes e após a injeção das misturas com a participação do coque verde de petróleo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Considerando que existam vários parâmetros que influenciam o consumo de combustíveis em um alto forno, foram abordadas as condições de queima do carvão e misturas injetadas com e sem a participação do coque verde de petróleo. Primeiramente, foram feitas simulações em escala piloto utilizando um simulador de queima e uma termo-balança, para a determinação do comportamento desses combustíveis. Em seguida, com os resultados obtidos em escala piloto, passou-se para a aplicação em escala industrial, na qual obtiveram-se resultados expressivos. As conclusões obtidas desse estudo foram:

(a) Análise do comportamento dos carvões queimados no simulador e termo balança

- Os carvões do tipo alto teor em matéria volátil queimam com maior intensidade e, portanto, possuem maior eficiência de queima e maior taxa de reação do carbono, visto que os voláteis proporcionam maior queima devido ao abaixamento da temperatura de início de fusão do carvão. Por outro lado, devido ao baixo teor em carbono, esse tipo de carvão apresentou baixa taxa de substituição, fato esse confirmado em escala industrial.

- O carvão do tipo baixo teor em matéria volátil apresentou baixa eficiência de queima e baixa taxa de reação do carbono, devido ao mesmo possuir menor teor em voláteis. Por outro lado, esse tipo de carvão, quando misturado ao carvão alto volátil, proporciona melhora significativa na sua queima e, conseqüentemente, na taxa de substituição.

- O coque verde de petróleo apresentou baixo índice de queima, devido ao baixo nível de voláteis que o mesmo apresenta em sua composição química. A sua eficiência melhora significativamente quando passou a misturar com o carvão (R-8 ou C-2) de elevada reatividade e eficiência de queima.

- As misturas binárias apresentaram melhores resultados de compatibilidade entre a taxa de substituição, eficiência de queima e reatividade do carbono, principalmente as misturas M-12, M-13 e M-14, tanto em escala piloto quanto em escala industrial.

- As misturas ternárias não apresentaram taxas de reação do carbono superiores as misturas binárias.

(b) Avaliação dos resultados obtidos através da análise microscópica utilizando o MEV e o MO

- O *char* obtido com a queima parcial do carvão alto volátil de elevada reatividade (R-8 ou C-2) apresentou elevada porosidade. O processo de desvolatilização ocorre em forma de esferas e as mesmas estão mais presentes no carvão alto volátil, sendo essa uma das razões pela qual esse tipo de carvão queima e reage mais.

- Os carvões médio e baixo voláteis e antracito queimaram menos do que o alto volátil. O *char* produzido por esses carvões apresentaram espessuras mais grossas.

- O *char* produzido pela queima do coque verde de petróleo apresentou baixo nível de porosidade, que é o indicativo da pequena eficiência de queima que o mesmo possui.

- As misturas com a participação do coque de petróleo apresentaram um *char* mais poroso, o que compatibiliza com os resultados obtidos nas taxas de substituição obtidas nos altos fornos.

(c) Quanto à operação da planta do PCI e a qualidade do ferro gusa produzido

- A injeção de misturas com a participação do coque verde de petróleo nos altos fornos da CSN foi um fato inédito para a empresa. Os resultados da variação de pressão nas linhas de transporte pneumático entre os vasos de injeção e as lanças nas ventaneiras ficaram mais estáveis, quando comparados com o período de injeção de misturas com carvões metalúrgicos. Não houve obstruções e nem quedas no sistema de injeção.

- Quanto à qualidade do ferro gusa produzido no período de injeção (os principais itens de qualidade são os teores de silício e enxofre), os resultados obtidos permaneceram dentro da especificação.

- Quanto ao consumo de combustíveis nos altos fornos, houve a redução no *coke rate* e no *fuel rate*, fato esse já esperado. Considerando os testes em escala industrial com as misturas M-12, M-12, M-14 e com a participação do coque verde de petróleo, a economia gerada no processo de fabricação do ferro gusa no período foi de 2,5 milhões de dólares. Considerando a aquisição de 210.000 t. de coque verde de petróleo ao preço praticado ano de 2005, o potencial de redução no custo anual no processo de fabricação do ferro gusa seria em torno de 18 milhões de dólares.

- Neste estudo não foi abordado a utilização de lança dupla e nem a coaxial no processo de injeção de carvão nas ventaneiras do alto forno. Esses tipos de lanças promovem a melhora na eficiência de queima quando comparado com a lança simples. Fica como sugestão para a continuidade desse trabalho o estudo da combustibilidade de redutores injetados em função desses tipos de lanças.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) ASSIS, P.S., Injeção de Materiais Pulverizados em Altos Fornos, curso ABM – associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2004.

(2) ABM, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Carvão e Coque Aplicados à Siderurgia, Curso, Capítulo 1, 2000.

(3) BALTAZAR, AW.S., Modelamento Matemático e Simulação de um Ensaio de Combustão de carvão Pulverizado, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Sul Fluminense, 2002.

(4) ALVARES, D.; Borrego, AG.; Menendez, R., Char no Contexto da combustão de Carvão Pulverizado, Seminário da Caracterização de Carvões e seus Subprodutos para Uso Térmico e Siderúrgico, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Instituto Nacional del Carbon, Oviedo, Espanha. Porto Alegre, RS, 2004.

(5) CASTRO, A L. F., Preparação de carga para Alto Forno – Curso ministrado na CSN – 2001. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

(6) FERRO, C.A., Coke verde de Petróleo – Apostila da Petrobrás Distribuidora – 2004.

(7) NOBLAT, J.X., Curso de Alto Forno – Aplicado na Companhia Siderúrgica Nacional - 2003.

(8) BALTAZAR, AW.S. et al., Modelamento Matemático e Simulação computacional de um Ensaio de Combustão de Carvão Pulverizado, Anais do XXXV Seminário de Redução e Matérias Primas da ABM, Florianópolis, DV, pp. 56-65, 2005.

(9) CABRAL, C.A O ., Modelamento Cinético da Queima de Carvões Pulverizados, dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.

(10) BENNETT, P., Using a Blast Furnace Model for the Selection of PCI Coals, Second International Meeting on Iron making and First International Symposium on Iron Ore, Vitória, ES, 2004.

(11) HUTNY, W.P.;GIROUX, L.; MACPHEE, J.A; PRICE, J.T., Evaluation and Selection of Coals for Blast Furnace Injection, CANMET Energy Technology Centre/Natural Resources Canada, 2003.

(12) JAMALUDDIN, A S.; WALL, T.F,; TRUELOVE, J.S., Mathematical Modelling of Combustion in Blast Furnace Raceway Including Injection of Pulverized Coal, Iron making and Steel making, 13(2), pp. 91-99, 1986

(13) ISHII, K., Advanced Pulverized Coal Injection technology Blast Furnace Operation, Pergamon Press, UK, 2001.

(14) SAITO, M. et al., Combustion Behavior of Pulverized Coal Particles in a High Temperature and Oxygen Concentration Atmosphere, Fuel, 709 – 712, 1991.

(15) JUNK, K. W., BROWN, R.C., A Model of Coal Combustion Dynamics in a Fluidized Bed Combustor, Combustion and Flame, 95, pp. 219-228, 1993.

(16) LAU, C.W. e NIKSA, S.. The Combustion of Individual Particles of Various Coal Types. *Combustion and Flame*, 90 , pp. 45-70, 1992.

(17) UENO, H., YAMAGUCHI, K. e TAMURA, K.. Coal Combustion in the Raceway and Tuyere of a Blast Furnace. *ISIJ International*, V.33, n. 6, pp. 640-645, 1993.

(18) AOKI, H., NOGAMI, H., TSUGE, H., MIURA, T. e FURUKAWA, T.. Simulation of the Transport Phenomena arround the Raceway Zone in the Blast Furnace with the Blast Furnace with and without Pulverized Coal Injection. ISIJ International, V.33, n. 6, pp. 646-654.

(19) SUZUKI, T., UEHARA, T. e AKEDO, H.. Combustion Characteristics of Pulverized Coal for Blast Furnace Injection. Iron making Conference Proceedings, pp. 465-471, 1990.

(20) JAMALUDDIN, A S., WALL, T.F. e TRUELOVE, J.S.. Mathematical Modeling of Combustion in Blast Furnace Raceways, Including Injection of Pulverized Coal. Iron making and Steel making, V.13, n.2 pp. 91-99, 1986.

(21) YAGI, J.I., INABA, S.. Outlook of Kinetic Studies on the Combustion of Pulverized Coal in a Blast Furnace. Tetsu to Hagane, 78, pp. 1281-1293, 1982.

(22) HE, J.C., KUWABARA, M. e MUCHI, I.. Theoretical Analysis of Combustion in Raceway of Blast Furnace at Pulverized Coal Injection Operation. Transaction ISIJ, vol.25, pp. B5, 1995.

(23) GUO, Y. C., CHAN, C.K., LAU, K.S., Numerical Studies of Pulverized Coal Combustion in a Tubular Coal Combustor with Slanted Oxygen Jet, Fuel, Vol. 82, pp. 893-907, 2003.

(24) CARNEIRO, R.T.S.; GIUDICE, F.D.P.: CASTRO, J.B., Metodologia de Seleção de Carvões para Injeção em Altos Fornos, 2nd Congresso Internacional de Tecnologia Metalurgia e de Materiais, São Paulo, SP, 1997.

(25) PHILLIP, R.G., BENNET, A , Advantages of Low Volatile Coals for PCI, Report – Department of Mines and Energy – Q Therm Project, Brisbane QLD, 1997.

(26) HUTNY, W.P.; LEE, G.K.; PRICE, J.T., Fundamental of Coal Combustion During Injection into a Blast Furnace, Progress in Energy and Combustion Science, 17, pp. 373-395, 1991.

(27) YOSHIDA, Y.; TANAKA, K.; TADA, S.; KUWANO, K., High Coal Injection Rate Operation in Kobe n.3 BF, Iron making Conference Proceedings, pp. 517-522, 1991.

(28) REIS, H.M.B. et al. Influência da Composição maceral de carvão pulverizado na eficiência de combustão no raceway do alto forno, XXXIII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias – Primas, Ouro Preto, MG, 2003.

(29) GOMES, M.L.I.: OSÓRIO, E.; VILELA, A C.F., Estudos Preliminares da Combustibilidade da Utilização de Carvões Gaúchos para uso no PCI, Anais do XXXII Seminário de Redução de Minério de Ferro, Vitória, ES, 2002.

(30) HUTNY, W.P.: PRICE, J.T.; GRANSDEN, J.F., Evaluation of Coals for Blast Furnace Injection Using a Compute Model, Iron making Conference Proceedings, pp. 323-329, 1990.

(31) BRONWER, R.C., TOXOPEUS, H.L., Massimo Coal Injection at Hoogovens Ijmuden Blast Furnaces, Revue de Metallurgies Cashiers Information Techniques, V88, N4, April 1991.

APÊNDICE A

Alto forno n.3 da Companhia Siderúrgica Nacional

APÊNDICE B

Planta do Sistema de Injeção de finos de carvão da Companhia Siderúrgica Nacional

APÊNDICE C

Injeção e queima da mistura de carvão pulverizado na ventaneira do alto forno n.3