

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Caracterização da Cinética de Reação e
Comportamento das Cinzas dos Carvões Minerais
Injetados Através das Ventaneiras dos Altos-Fornos
da CST”

Autor: Guilherme Antonio Defendi
Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Abril/2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Guilherme Antonio Defendi

“Caracterização da Cinética de Reação e
Comportamento das Cinzas dos Carvões Minerais
Injetados Através das Ventaneiras dos Altos-Fornos
da CST”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2006

À minha família por me amar

AGRADECIMENTOS:

O autor agradece a todos aqueles que de alguma forma acreditaram e contribuíram com o desenvolvimento do trabalho. Agradeço em especial à minha mãe que sempre me incentivou e à CST por ter fornecido todos os recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

| | Página |
|---|--------|
| 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 - OBJETIVOS | 3 |
| 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 3.1 – Dependência de Coquerias..... | 5 |
| 3.2 – Injeção de Combustíveis pelas Ventaneiras..... | 6 |
| 3.2.1 – Combustão do carvão pulverizado no alto-forno..... | 10 |
| 3.2.2 – Influência do teor de materiais voláteis na eficiência de combustão do carvão pulverizado | 19 |
| 3.2.3 – Composição maceral..... | 22 |
| 3.2.4 – Influência do material mineral (cinzas) no desempenho do carvão injetado no alto-forno..... | 23 |
| 3.3 – Viscosidade de Escórias de Alto-forno | 24 |
| 3.3.1 – Efeito da temperatura na viscosidade..... | 26 |
| 3.3.2 – Efeito da basicidade na viscosidade..... | 26 |
| 3.3.3 – Efeito dos Teores de Al_2O_3 e MgO na viscosidade | 28 |
| 4 – METODOLOGIA | 31 |
| 4.1 – Introdução | 31 |
| 4.2 – Análise Petrográfica | 34 |
| 4.3 – Ensaio em Termobalança..... | 35 |
| 4.4 – Ensaio de Combustão em Forno de Queda Livre | 36 |
| 4.5 – Teste de Fusibilidade das Cinzas dos Carvões RU e BO | 37 |
| 4.5.1 – Teste do cone de fusão | 37 |
| 4.5.1.1 – Preparação da amostra de cinza | 39 |
| 4.5.1.2 – Preparação dos cones..... | 39 |
| 4.5.1.3 – Condições de ensaio | 40 |
| 4.5.1.4 – Repetibilidade..... | 40 |
| 4.5.1.5 – Reprodutibilidade..... | 40 |
| 4.6 – Teste de Viscosidade das Cinzas dos Carvões | 40 |
| 4.7 – Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 42 |

| | |
|--|----|
| 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 44 |
| 5.1- Análise Químicas dos Carvões e das Cinzas | 44 |
| 5.2 – Análise Petrográfica | 45 |
| 5.3 – Ensaio em Termobalança..... | 46 |
| 5.4 – Ensaio em Forno de Queda Livre | 48 |
| 5.5 – Teste de Fusibilidade das Cinzas dos Carvões RU e BO | 49 |
| 5.6 – Teste de Viscosidade das Cinzas dos Carvões | 50 |
| 5.7 – Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).51 | |
| 5.7.1 – Difração de raios X (DRX) | 51 |
| 5.7.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 54 |
| 5.8 –Mecanismo de Perda de Desempenho do Alto-Forno Relacionado as Características do Carvão Pulverizado Injetado | 56 |
| 6 – SUMÁRIO E CONCLUSÕES | 61 |
| 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 63 |
| 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 64 |
| 9 – BIBLIOGRAFIA..... | 66 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|---|--------|
| Figura 3. 1 – Resumo dos principais fatores que afetam o desempenho do carvão pulverizado injetado no alto-forno segundo Hutny et alii (1991). | 5 |
| Figura 3. 2 - Evolução do consumo de coque no alto-forno segundo Geerdes (2004) .. | 7 |
| Figura 3. 3 – Evolução do número de altos-fornos dotados de sistema de injeção de finos, excluídos China, Leste Europeu e ex-URSS, segundo Assis (2003) | 8 |
| Figura 3. 4 – Representação das zonas de um alto-forno | 9 |
| Figura 3. 5 - Representação das zonas de um alto-forno. Em destaque é mostrado um esboço da zona de combustão de um alto-forno, segundo Mathieson et alii (2003). | 9 |
| Figura 3. 6 – Representação esquemática da zona de combustão do alto-forno, segundo Hutny et alii (1991). | 11 |
| Figura 3. 7 – Variação da composição dos gases na zona de combustão, segundo Biswas (1981). Em a) baixo volume de sopro, em b) alto volume de sopro..... | 12 |
| Figura 3. 8 – Mudança na composição dos gases na zona de combustão, segundo Sakurai et alii (1983). a) sem injeção de carvão, b) injeção de 200Kg/h, C) injeção de 300Kg/h e d) 400Kg/h. | 13 |
| Figura 3. 9 – Zona de combustão do alto-forno com injeção de carvão pulverizado, segundo Hutny et alii (1991). | 13 |
| Figura 3. 10 – Descrição esquemática da combustão de uma partícula de carvão, segundo Weber (1990) | 15 |
| Figura 3. 11 – Variação da temperatura com o tempo durante a desvolatilização do carvão pulverizado, segundo Lassat et alii (1990). | 16 |
| Figura 3. 12 – Grau de gaseificação de coque e carvão (gás: CO/CO ₂ = 3; tamanho das partículas = 100 – 125 µm), segundo Steiler et alii (1996)..... | 16 |
| Figura 3. 13 – Mecanismos de ignição de partículas de carvão, observados experimentalmente, segundo Weber (1990)..... | 17 |
| Figura 3. 14 - Difratoograma reduzido para um carvão alto-volátil e material não queimado (char), segundo Liming et alii (2002). | 18 |
| Figura 3. 15 – Influência do teor de materiais voláteis na eficiência de combustão do carvão pulverizado, segundo Ueno et alii (1993)..... | 21 |

| | |
|--|----|
| Figura 3. 16 – Resultados de testes de combustão obtidos por BHP Minerals Technology Test Facility, segundo Mathieson et alii (2003)..... | 22 |
| Figura 3. 17 – Eficiência de combustão de carvões pulverizados a 700 mm acima do nível da ventaneira, para vários teores de materiais voláteis, segundo Yamagata et alii (1992). | 22 |
| Figura 3. 18 - Esquema da estrutura atômica dos principais constituintes do carvão segundo Álvarez et alii (2004)..... | 23 |
| Figura 3. 19 – Comportamento das cinzas geradas na combustão dentro e próximo à zona de combustão e características do empacotamento da superfície do homem morto, segundo Morimasa et alii (2002). | 23 |
| Figura 3. 20 – Estrutura da sílica. À esquerda, sílica sólida e à direita, sílica líquida segundo Geiger e Poirier (1973). | 25 |
| Figura 3. 21 – Representação esquemática da dissolução de CaO na sílica segundo Geiger e Poirier (1973)..... | 25 |
| Figura 3. 22 – Efeito da temperatura na viscosidade da escória, segundo Urbain (1987). Composição da escória : $\text{SiO}_2 = 34\%$, $\text{CaO} = 42\%$, $\text{MgO} = 8\%$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12\%$.. | 26 |
| Figura 3. 23 – Variação da viscosidade das escórias de alto-forno em função da basicidade binária, segundo Yaroshevskii (1981)..... | 27 |
| Figura 3. 24 – Relação entre viscosidade da escória e temperatura, para vários níveis de basicidade, segundo Pools (1984). | 27 |
| Figura 3. 25 - Variação da viscosidade de escórias com a temperatura para diferentes teores de Al_2O_3 , segundo Farkas (1968). | 28 |
| Figura 3. 26 – Variação da viscosidade de escórias com teor de MgO, segundo Vladescu et alii (1972). | 29 |
| Figura 4.1 – Variação do DP/V e da vazão de sopro no alto-forno 2 da CST. 1 compreende o período de uso da mistura BO + AT, 2 o de RU + AT e 3 o retorno para BO + AT..... | 33 |
| Figura 4. 2 - Representação esquemática de um equipamento usado no ensaio de termobalança. | 36 |
| Figura 4. 3 – Representação da curva de aquecimento do forno e da amostra no ensaio de termobalança. | 36 |
| Figura 4. 4 - Representação esquemática do DTF usado no estudo comparativo entre os carvões RU e BO usados na CST..... | 37 |

| | |
|--|----|
| Figura 4. 5 – Representação esquemática dos pontos críticos de temperatura no ensaio de fusibilidade das cinzas pelo método do Cone de Fusão..... | 38 |
| Figura 4. 6 – Representação do molde usado para confeccionar os cones usados no ensaio (norma ASTM D 1857-87)..... | 39 |
| Figura 4. 7 – Representações do viscosímetro usado para medição da viscosidade das cinzas dos carvões, segundo THETA INDUSTRIES, Inc (2006). | 42 |
| Figura 5. 1 - Conversão, em termobalança com atmosfera de CO ₂ , dos carvões RU e BO. | 47 |
| Figura 5. 2 – Taxa de reação, em termobalança com atmosfera de CO ₂ , dos carvões RU e BO. | 48 |
| Figura 5. 3 – Resultados dos ensaios de combustão, sob várias atmosferas de oxigênio, em forno de queda (DTF) e reatividade em termobalança ao CO ₂ do char gerado pelos carvões RU e BO..... | 49 |
| Figura 5. 4 – Resultados dos testes de viscosidade em função da temperatura, sob atmosfera oxidante, em viscosímetro de rotação, para as cinzas dos carvões RU e BO. | 50 |
| Figura 5. 5 – Difratoograma para amostra do carvão BO “in natura”..... | 52 |
| Figura 5. 6 – Difratoograma para amostra de cinza do carvão BO..... | 53 |
| Figura 5. 7 – Difratoograma para amostra do carvão RU “in natura”..... | 53 |
| Figura 5. 8 – Difratoograma para amostra de cinza do carvão RU..... | 54 |
| Figura 5. 9 – Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 300 vezes) para as cinzas dos carvões BO (a esquerda) e RU (a direita)..... | 55 |
| Figura 5. 10 – Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 500 vezes) para as cinzas dos carvões BO (a esquerda) e RU (a direita) aquecidas a 1300°C e “congeladas”..... | 55 |
| Figura 5. 11 – Fluxograma para análise da perda de desempenho do alto-forno relacionado com as características do carvão mineral injetado através das ventaneiras. | 59 |
| Figura 5. 12 – Ilustração do mecanismo de perda de desempenho do alto-forno relacionado às características do carvão mineral injetado através das ventaneiras..... | 60 |

LISTA DE TABELAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabela IV. 1 – Sumário de variáveis operacionais e consumo de carvão (PCR) durante a utilização de diferentes misturas. | 32 |
| Tabela IV. 2 – Critérios de reprodutibilidade adotados para o teste do Cone de Fusão (norma ASTM D 1857-87)..... | 40 |
| | |
| Tabela V. 1 – Análise imediata para dos carvões RU e BO. | 44 |
| Tabela V. 2 – Análise química elementar dos carvões RU e BO..... | 44 |
| Tabela V. 3 – Análise química das cinzas dos carvões RU e BO..... | 45 |
| Tabela V. 4– Conteúdo de macerais e minerais em % volumétrica..... | 45 |
| Tabela V. 5 – Resultados do ensaio de fusibilidade das cinzas, pelo método do cone de fusão, em atmosfera oxidante. | 49 |
| Tabela V. 6 – Resultados do ensaio de fusibilidade das cinzas, pelo método do cone de fusão, em atmosfera redutora. | 49 |

RESUMO

Este trabalho tem a finalidade de estabelecer um procedimento metódico que sirva como ferramenta básica de predição do comportamento de novos tipos de carvões minerais a serem testados nos altos-fornos da CST. Para isto foram selecionados alguns ensaios e análises que, dentro das limitações encontradas, visaram simular o comportamento de combustão e o comportamento das cinzas de dois carvões utilizados como referência.

Além de análises químicas e petrográficas, foram realizados ensaios termogravimétricos em atmosfera de CO₂ e ensaios em forno de queda livre sob diversas atmosferas de O₂ para simular a reatividade no processo de combustão. Para monitorar a reatividade do char foram realizados ensaios termogravimétricos em atmosfera de ar. Ensaios de fusibilidade, viscosidade em elevadas temperaturas, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram usados para monitorar o comportamento das cinzas dos carvões.

Através dos experimentos realizados, pode-se concluir que os ensaios de combustão não são suficientes para caracterizar o desempenho de um determinado tipo de carvão no alto-forno. Através dos resultados encontrados nos ensaios de viscosidade das cinzas dos carvões, pode-se concluir que esta característica é um dos fatores mais relevantes na determinação do desempenho do carvão no alto-forno, visto que as cinzas de elevada viscosidade vão causar formação de barreiras em determinadas regiões na parte baixa do forno que, possivelmente, deteriorarão o escoamento dos líquidos e gases, provocando instabilidades operacionais. Apesar de ainda não completamente explorados, os resultados obtidos nos ensaios de raios X e microscopia eletrônica das cinzas também fornecem indicações de tendência das cinzas apresentarem maior ou menor temperatura de fusão.

Finalmente, o procedimento de caracterização descrito neste trabalho será usado como complemento no processo de compra para qualificar um novo tipo de carvão mineral usado para injeção nos altos-fornos, em especial o ensaio de viscosidade das cinzas em elevadas temperaturas.

ABSTRACT

Pulverized coal injection (PCI) into blast furnaces became a very important technology in the last twenty years. One of the most relevant aspects for the success of this technology is the appropriate choice of the coals to be injected.

At Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), coals are selected based mainly on their chemical analysis and price. It has been shown that these criteria are not enough to guarantee adequate performance of the blast furnaces where the coals are injected into.

In the present work, two different coals that presented completely different performances when injected into blast furnaces have been characterized in terms of chemical and petrographic analysis, reactivity in CO₂ and O₂ atmospheres and reactivity of the char in air. The behaviour of the ash at high temperatures has been analyzed using X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. The fusibility and the viscosity of the ash have also been determined. The results of these tests have been correlated to the performance of CST blast furnaces during the injection of these coals.

It was demonstrated that the results of the reactivity tests, conventionally used in the selection of coals for injection into blast furnaces, could not explain the differences in the performances of the blast furnaces when those coals were injected.

The results of the analysis indicated that the behavior of the ash at high temperatures, particularly in terms of fusibility and viscosity, plays a significant role in determining the performance of the coals in the blast furnace.

The evaluation procedure proposed in the present work are now being incorporated into CST routine for coal selection.

1 - INTRODUÇÃO

A injeção de carvão pulverizado pelas ventaneiras do alto-forno vem ganhando importância na siderurgia mundial desde a década de 80. Basicamente, esta técnica vem sendo utilizada como forma de substituição do reductor carregado pelo topo do forno nas usinas que apresentam déficit de coque ou coqueiras em vias de serem desativadas ou reformadas. Além disso, a injeção contribui para uma diminuição de problemas ambientais ligados à coqueificação.

O coque é o principal combustível sólido usado nos altos-fornos de grande porte. O preço deste combustível no mercado mundial é cerca de 4 a 5 vezes maior que o carvão mineral injetado pelas ventaneiras, uma vez que os carvões minerais usados como matérias-primas para a produção de coque devem apresentar características especiais que os tornam caros, além do processo produtivo de coqueificação ser muito oneroso. Levando este fato em consideração, hoje se buscam altas taxas de substituição do coque carregado pelo topo do forno por carvão injetado pelas ventaneiras.

Resumidamente, as vantagens mais importantes da injeção de carvão são:

- Redução de custo de combustíveis;
- Redução de investimento em caso de novas instalações de coqueiras;
- Melhoria nas condições ambientais;
- Possível uso de carvão não coqueificável;

Na CST – Companhia Siderúrgica de Tubarão – injeta-se carvão mineral pulverizado pelas ventaneiras dos altos-fornos visando à redução do consumo de coque. Os critérios adotados pelo modelo de compra de carvão baseiam-se apenas em balanço energético e análise química das cinzas. No balanço energético, a relação entre o calor fornecido pela queima do carbono e o calor consumido pelo craqueamento da água e dos voláteis resulta na potencial taxa de substituição do coque pelo carvão. Quanto maior for a taxa de substituição calculada, mais adequado ao processo torna-se o carvão em questão, uma vez que uma menor quantidade de coque será usada para produzir uma tonelada de gusa. Na composição química das cinzas, são analisadas apenas as quantidades de

fósforo e álcalis, fatores que podem prejudicar a qualidade do gusa e a vida útil do alto-forno. Apesar de adequado em relação aos parâmetros energéticos, o presente modelo não prevê possíveis conseqüências na estabilidade do processo produtivo, levando em consideração que, muitas vezes, dois carvões aparentemente idênticos para o presente modelo afetam de maneiras bem distintas a estabilidade do processo. Como atualmente, ainda não se tem conhecimento suficiente sobre as características intrínsecas do carvão que permitam a seleção e, conseqüentemente, a compra adequada, torna-se desejável a realização de um estudo que forneça critérios complementares ao modelo energético utilizado pela CST, focando a investigação de características do carvão que, potencialmente, interfiram na estabilidade do processo produtivo de gusa no alto-forno.

Variações no processo produtivo, devido à variação na qualidade do carvão, ainda não são previsíveis e podem causar sérios transtornos no resultado de uma empresa. Por estes motivos, torna-se desejável um melhor conhecimento das características do carvão que, possivelmente, afetem o desempenho do processo. O fenômeno da combustão do carvão pulverizado na zona de combustão é um assunto já explorado mundialmente e, se analisado de forma isolada, não fornece argumentos suficientes que expliquem, satisfatoriamente, instabilidades operacionais no processo produtivo de ferro-gusa. Outras características dos carvões, tais como a composição química, o comportamento de fusão e a fluidez das cinzas devem ser analisados e considerados em um modelo mais amplo que prediga, de forma mais eficiente, o comportamento de um tipo de carvão no alto-forno.

As técnicas de caracterização de materiais, aliadas ao conhecimento do processo produtivo em questão, podem ser ferramentas importantes de investigação e solução de problemas.

Neste trabalho foi proposto, então, o desenvolvimento de um estudo que permitisse o estabelecimento de critérios para a compra de carvões que viessem complementar os critérios atualmente adotados na CST. Para isto foi realizado um estudo experimental de combustão e de caracterização das cinzas dos carvões utilizados na CST, visando fornecer subsídios para avaliação do desempenho de um determinado tipo de carvão antes mesmo deste ser injetado no alto-forno.

2 - OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a realização de um estudo comparativo entre os carvões minerais utilizados pela CST, buscando determinar critérios complementares ao modelo energético atualmente usado para qualificação da compra de carvões minerais usados para injeção nos altos-fornos.

Para isso foram empregadas técnicas de caracterização de materiais que permitiram realizar um mapeamento das características destes carvões que, potencialmente, afetem a estabilidade do processo produtivo de ferro-gusa.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O carvão mineral é, atualmente, o principal combustível injetado nos altos-fornos de grande porte. As conseqüências da injeção de carvão pulverizado no alto-forno a coque dependem de várias variáveis de processo que são controladas de modo a proporcionar altas taxas de injeção, visando sempre à redução do consumo total de coque. Os principais fatores que afetam o desempenho do carvão injetado no alto-forno (Hutny, 1991) podem ser resumidos em três diferentes aspectos: propriedades dos carvões, condições de combustão e equipamentos usados nas plantas de moagem, transporte e injeção do carvão. Trazendo estes três aspectos para o universo do estudo em questão, pode-se dizer que as condições de combustão e os equipamentos usados para a injeção são exatamente idênticos para os diferentes carvões injetados na CST, uma vez que as comparações entre os carvões são feitas considerando-se um mesmo alto-forno, buscando-se manter praticamente constantes as outras variáveis que poderiam interferir no processo. Logo, torna-se sugestivo dizer que o principal aspecto que interfere no desempenho do carvão injetado na CST está relacionado, principalmente, às propriedades do carvão em questão. A figura 3.1 exhibe os principais fatores, relacionados às propriedades dos carvões, que podem influenciar a eficiência da injeção de carvão no processo de alto-forno.

Atualmente, a maior parte dos estudos científicos tem sido voltada à avaliação da eficiência de combustão do carvão mineral, tanto para fins siderúrgicos quanto para fins energéticos. No caso específico da injeção de carvão pulverizado, acredita-se que a combustão não é o único fator a ser levado em consideração quando se analisa o processo de injeção de forma mais ampla. É importante afirmar que quanto maior a eficiência de combustão do carvão, melhor será seu desempenho no alto-forno, porém na prática operacional observa-se que carvões com reatividades semelhantes, respondem de maneiras distintas no processo. Logo, torna-se interessante a realização de um estudo mais amplo que permita o estabelecimento de outras características do carvão que potencialmente possam interferir no seu desempenho no alto-forno.

A seguir será apresentado um histórico da injeção de combustível nos altos-fornos, e ainda, assuntos relativos às propriedades dos carvões minerais que possivelmente interfiram no processo de injeção no alto-forno e na efetividade de seu uso.

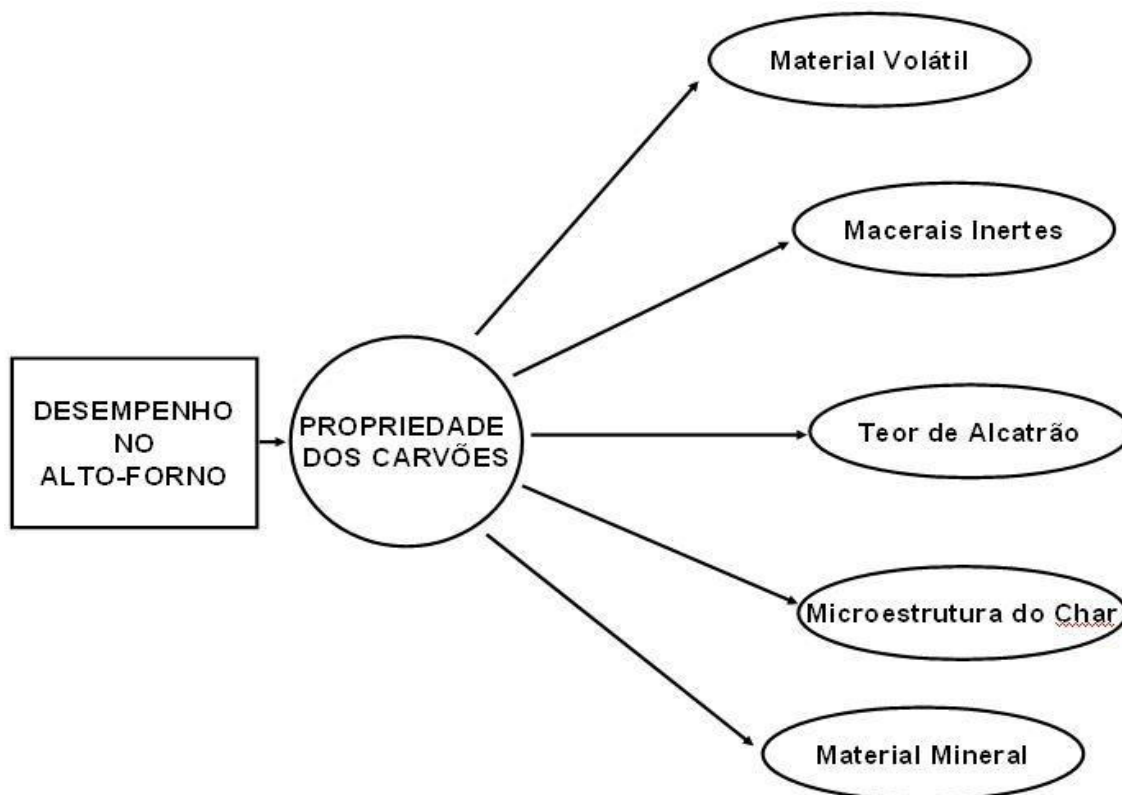


Figura 3.1 – Resumo dos principais fatores que afetam o desempenho do carvão pulverizado injetado no alto-forno segundo Hutny et alli (1991).

3.1 – Dependência de Coquerias

O processo de produção de gusa em alto-forno não pode prescindir do combustível sólido granulado como elemento de sustentação mecânica e permeabilizante da carga, principalmente abaixo da zona de amolecimento e fusão. Esse combustível é o coque metalúrgico (ou carvão vegetal), hoje produzido por coquerias que representam investimentos da mesma ordem de grandeza daquele necessário aos altos-fornos que elas suportam, ou baseados em reflorestamentos de elevado custo. Além disso, as coquerias necessitam de reconstrução periódica para a qual, na maior parte dos casos, o lucro advindo da atividade de produção de aço é insuficiente para prover o capital necessário.

Esses fatos têm feito surgir no mundo inteiro um grande interesse no desenvolvimento e na adoção de tecnologias que permitam reduzir, ou mesmo eliminar, a dependência dos fornos de produção de ferro primário em relação à coqueria convencional. Estas técnicas

compreendem desde tecnologias alternativas ao alto-forno (tecnored, fusão redutora, etc.) ou ao processo convencional de produção de coque. Porém, o desenvolvimento destas tecnologias em larga escala ainda vai demandar tempo para o completo conhecimento dos processos pilotos, e onerosos investimentos em pesquisas para aperfeiçoamento ou criação de novas tecnologias.

3.2 – Injeção de Combustíveis pelas Ventaneiras

As tecnologias de substituição parcial do coque são, portanto, as alternativas de curto/médio prazo. Elas têm tradicionalmente envolvido a injeção de combustíveis auxiliares pelas ventaneiras, podendo atingir, operacionalmente, taxas superiores a 30% das necessidades do processo.

A partir dos anos 50, o óleo, e em alguns casos o gás natural, aparecem como combustíveis ideais para tal finalidade, tendo em vista o seu baixo custo e grande disponibilidade. A injeção de óleo combustível foi inviabilizada pelas crises do petróleo e por problemas ambientais. Durante este período, técnicas de injeção de carvões e de outros combustíveis continuaram a ser testadas e desenvolvidas, sobretudo a injeção de carvões pulverizados. Algumas outras soluções foram ainda propostas visando principalmente ultrapassar os limites de substituição do coque via injeção pelas ventaneiras, como a injeção de gases redutores pela base da cuba, a recirculação do gás de topo, etc. Estas tecnologias ainda não atingiram o desenvolvimento adequado para sua implementação. Dentro de tal panorama econômico, as vantagens da injeção de combustíveis pelas ventaneiras tornam-se evidentes e, juntamente com o desenvolvimento dos processos de moagem e secagem de carvão, bem como o transporte pneumático dos finos, encorajam os altos-fornistas a considerar a injeção de carvões. A figura 3.2 reflete a evolução do consumo de coque nos altos-fornos e a figura 3.3 exhibe o número de altos-fornos no mundo com a tecnologia de injeção de carvões pulverizados instalada.

Quando se injeta carvão pulverizado através das ventaneiras do alto-forno, o tempo disponível para a combustão é de alguns milésimos de segundos.

Considerando que o comprimento da zona de combustão varia em torno de 1,5 m e a velocidade do ar em torno de 200 m/s, o tempo de residência das partículas de carvão na zona de combustão varia de 20 ms a 30 ms. Se o carvão injetado não possuir características que possibilitem uma combustão eficiente nessas condições, as partículas não queimadas, também chamadas de char, formadas por material orgânico (carbono) e inorgânico (material mineral) poderão se misturar à escória e sérios problemas operacionais poderão surgir, como a piora do escoamento gasoso no reator com o aumento do número de engaiolamentos, de arriamentos e falhas catastróficas nas ventaneiras. A figura 3.4 esquematiza uma representação das zonas presentes em um alto-forno e a figura 3.5 enfatiza a zona de combustão e a zona coesiva onde se depositarão as partículas não-queimadas e as cinzas resultantes do processo de combustão do carvão.

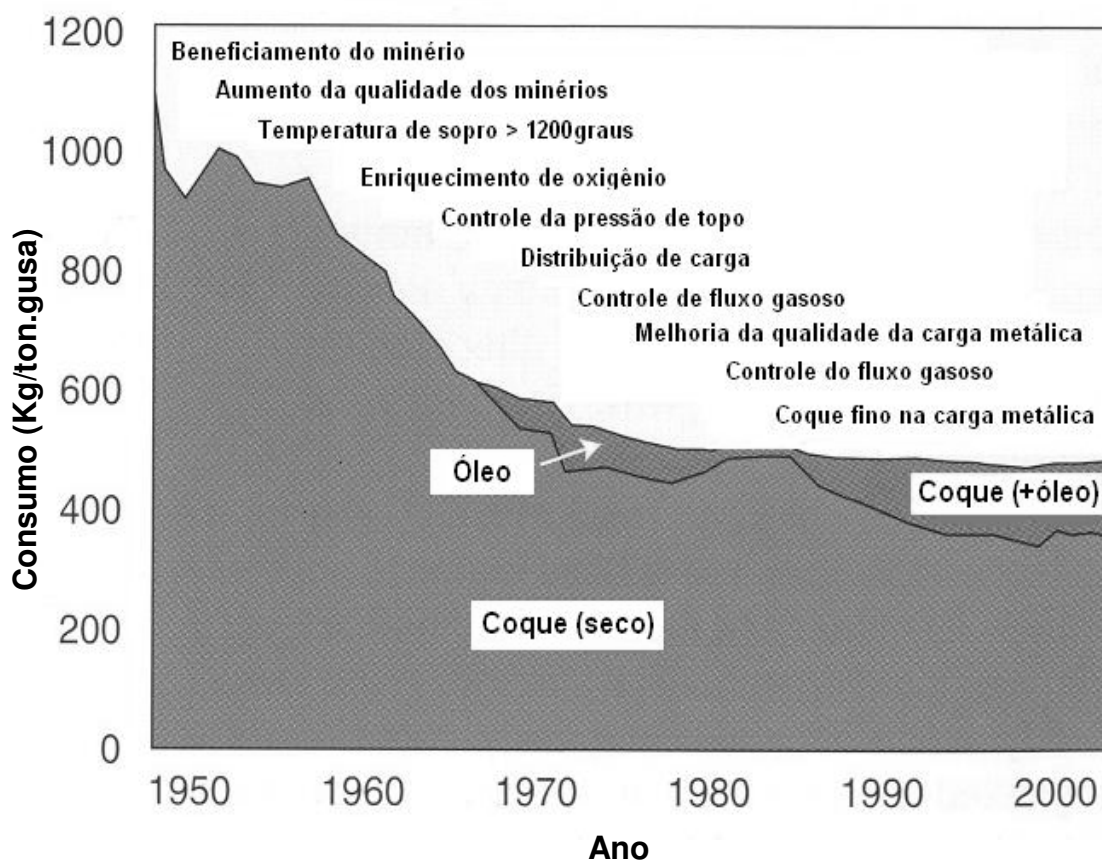


Figura 3. 2 - Evolução do consumo de coque no alto-forno segundo Geerdes (2004)

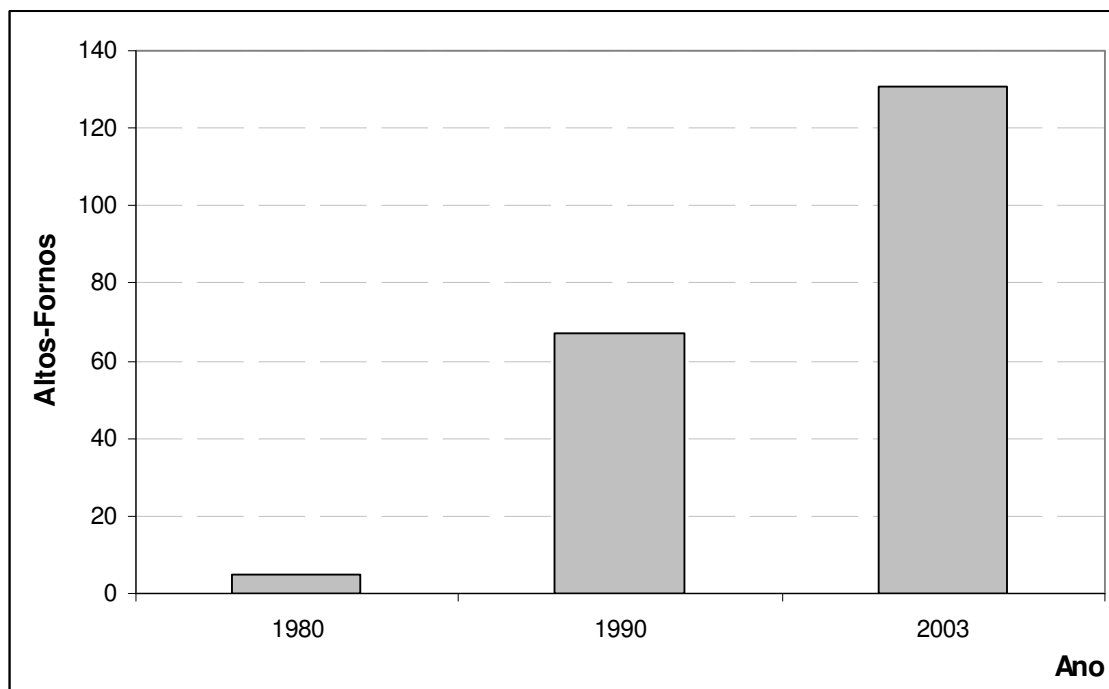


Figura 3. 3 – Evolução do número de altos-fornos dotados de sistema de injeção de finos, excluídos China, Leste Europeu e ex-URSS, segundo Assis (2003)

Segundo Maki et alii (1996), no Japão, consegue-se praticar taxas de injeção de carvão pelas ventaneiras da ordem de 200 kg/ton.gusa sem o aparecimento de problemas operacionais. Apesar das tecnologias para transporte dos finos de carvão das plantas de moagem para os altos-fornos possibilitarem elevadas taxas de injeção, existem algumas restrições de processo para tal prática, que levam a instabilidades operacionais e conseqüente perda de produtividade do equipamento. A redução de permeabilidade da carga é um fator de muita importância, onde os finos de carvão, que não reagiram na zona de combustão, e as cinzas ficam depositados na zona coesiva, entupindo os caminhos livres entre a carga sólida do alto-forno. Esta redução de permeabilidade pode acarretar problemas na redução dos óxidos metálicos, perda de produtividade e acidentes como arriamentos de carga. Para o processo de injeção ser bem sucedido é necessário que o carvão queime completamente na zona de combustão do alto-forno e as cinzas resultantes tenham características favoráveis ao processo. Para isto torna-se necessário o uso de carvões que sejam adequados ao processo.

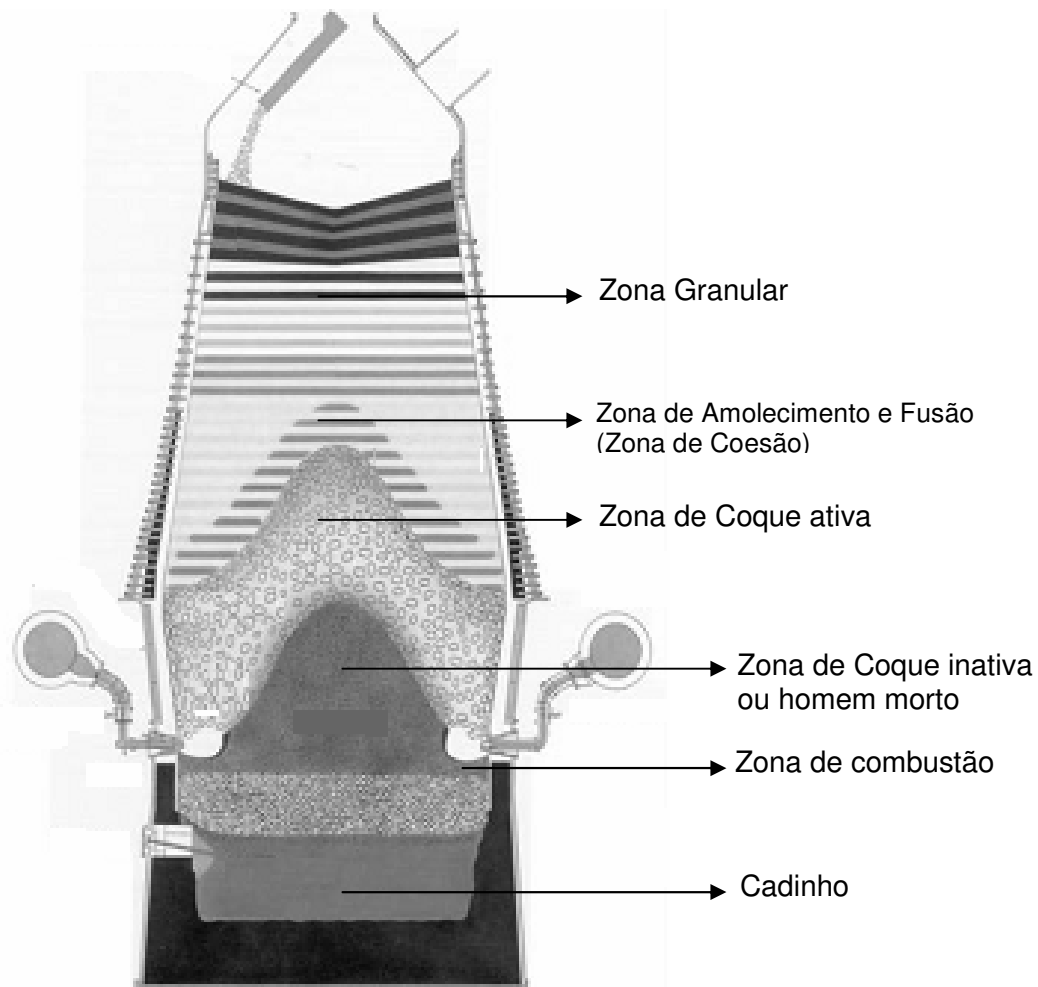


Figura 3. 4 – Representação das zonas de um alto-forno

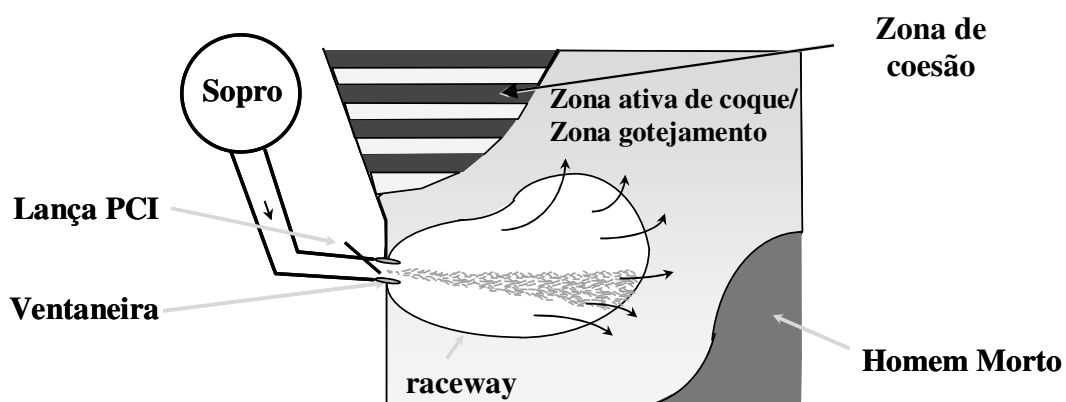


Figura 3. 5 - Representação das zonas de um alto-forno. Em destaque é mostrado um esboço da zona de combustão de um alto-forno, segundo Mathieson et alli (2003).

3.2.1 – Combustão do carvão pulverizado no alto-forno

O alto-forno requer uma grande quantidade de energia para aquecer e fundir a carga sólida, além de calor para suprir as necessidades das reações endotérmicas. As necessidades de calor são supridas através do ar aquecido soprado pelas ventaneiras e pela combustão do combustível (carvão pulverizado e coque). Parte do calor é perdido na forma de calor sensível no gás de topo e nas paredes do alto-forno. O calor necessário para o processo varia na faixa de 2,1 a $2,8 \times 10^6$ Kcal/ton.gusa. O nível térmico do alto-forno é controlado pela temperatura alcançada na zona de combustão. Um dos principais indicadores do nível térmico atingido na zona de combustão é denominado “temperatura de chama”. Esta nada mais é que a temperatura na qual os gases resultantes da combustão do coque e do carvão deixam a zona de combustão. A temperatura de chama está relacionada com a estabilidade operacional do alto-forno, uma vez que este é um dos fatores determinantes da estabilidade de descida da carga carregada pelo topo. Uma temperatura de chama extremamente elevada pode provocar engaiolamentos e subseqüentes arriamentos de carga. A temperatura de chama aumenta com uma maior temperatura de sopro, com um maior enriquecimento de oxigênio ou com um menor teor de umidade no ar. A temperatura de chama deve ser mantida em uma faixa que permita uma operação satisfatória para prevenção de engaiolamentos, arriamentos e outras irregularidades na descida de carga.

Para manter uma elevada temperatura de sopro sem exceder a máxima temperatura de chama, reações endotérmicas devem ocorrer na zona de combustão. Quando se injeta carvão à temperatura ambiente pelas ventaneiras, o aquecimento das partículas e reações endotérmicas resfriam a zona de combustão e reduzem a temperatura dos gases que a deixam. Conseqüentemente, a temperatura do ar soprado pode ser aumentada, para manter uma temperatura de chama constante, sem ocasionar dificuldades operacionais.

A combustão do carbono contido no coque carregado pelo topo ou no carvão pulverizado injetado pelas ventaneiras ocorre como descrito pelas equações 3.1, 3.2 e 3.3. A figura 3.6, segundo Hutny et alii (1991), esquematiza a zona de combustão de um alto-forno que utiliza somente coque como combustível. Para esta condição, estão

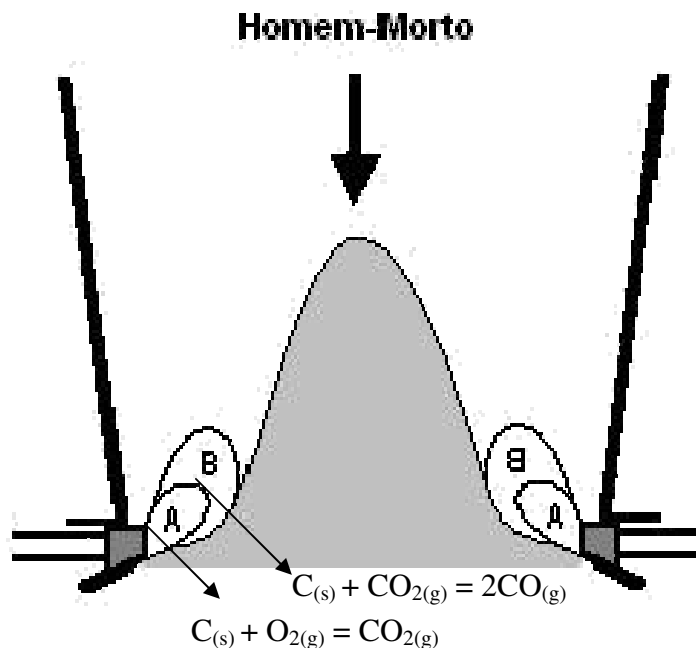
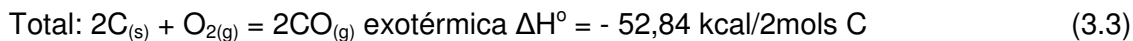
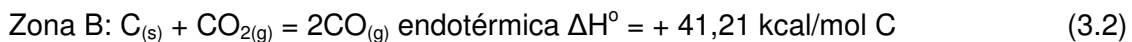
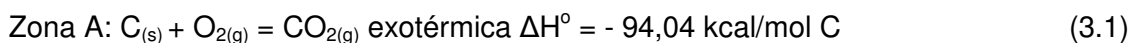


Figura 3. 6 – Representação esquemática da zona de combustão do alto-forno, segundo Hutny et alii (1991).

mostradas na figura 3.7, segundo Biswas (1981), as variações axiais nos teores de oxigênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono na zona de combustão.



Quando o carvão pulverizado injetado pelas ventaneiras é usado como fonte auxiliar de combustível, o processo de combustão no alto-forno se torna bem mais complexo, como pode ser visualizado na figura 3.8 (Sakurai et alii, 1983). O comportamento da variação axial no teor de oxigênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono na zona de combustão é similar, alterando apenas as posições e os valores de máxima e mínima concentração dos gases. Percebe-se, através da figura 3.13, que quanto maior a taxa de

injeção de carvão, mais rápido ocorre a reação entre o oxigênio e o carbono para formar o dióxido de carbono. Uma partícula de carvão deixa a lança de injeção e rapidamente eleva sua temperatura pela ação do ar quente soprado, iniciando o processo de desvolatilização e queima, como esquematizado na figura 3.10 (Hutny et alii, 1991). Este processo iniciado na ventaneira deve ser completado até o final da zona de combustão. O produto da combustão incompleta (char) pode obstruir a zona de combustão, diminuindo a permeabilidade dos gases e conduzindo carbono para a escória ou para o sistema de limpeza de gases. A obstrução das zonas ativa e inativa de coque pode causar um fluxo periférico de gases e líquido, provocando um formato de W na zona coesiva, o que normalmente resulta em baixa produtividade e elevadas perdas de calor através das paredes do alto-forno.

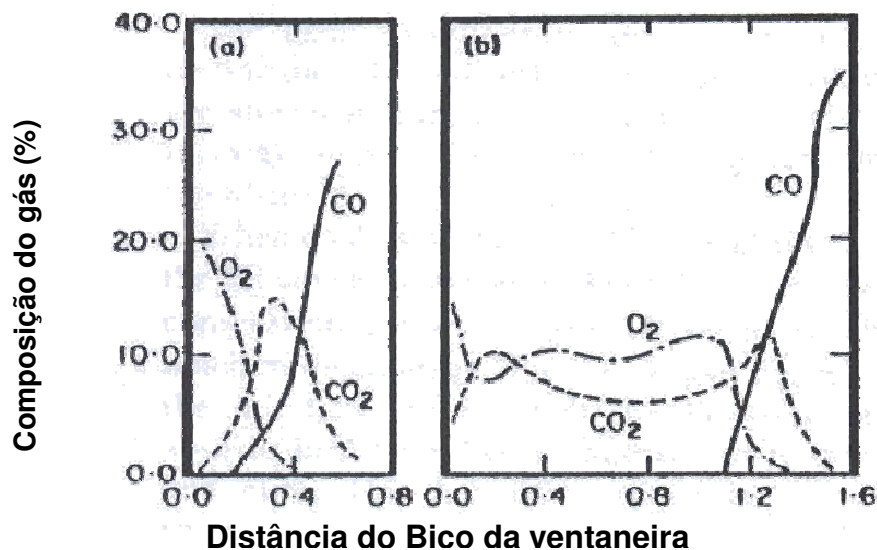
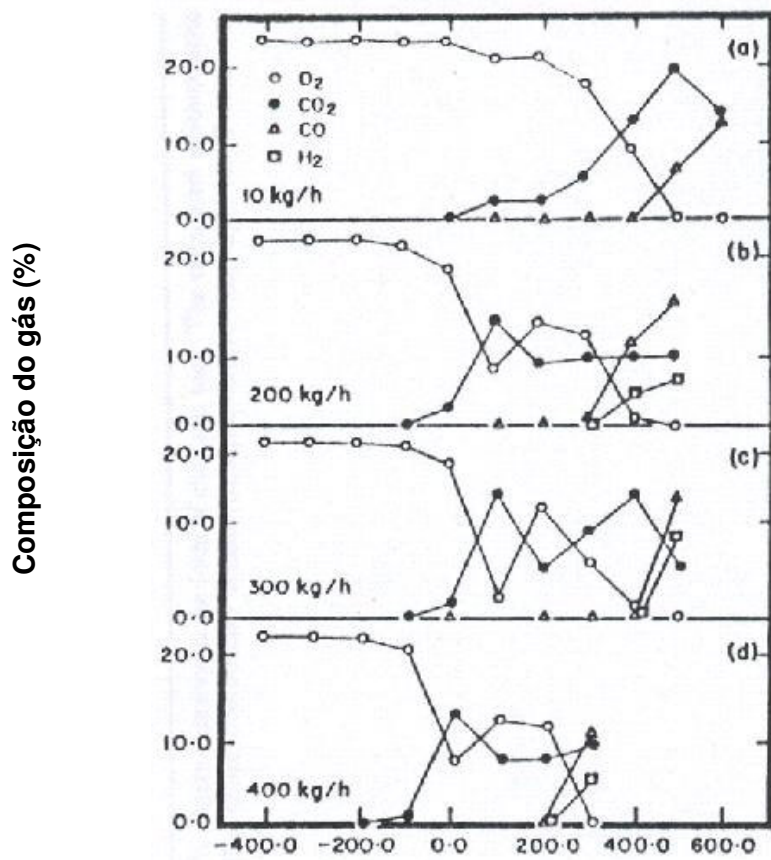


Figura 3. 7 – Variação da composição dos gases na zona de combustão, segundo Biswas (1981). Em a) baixo volume de sopro, em b) alto volume de sopro.



Distância do Bico da ventaneira

Figura 3. 8 – Mudança na composição dos gases na zona de combustão, segundo Sakurai et alii (1983). a) sem injeção de carvão, b) injeção de 200Kg/h, C) injeção de 300Kg/h e d) 400Kg/h.

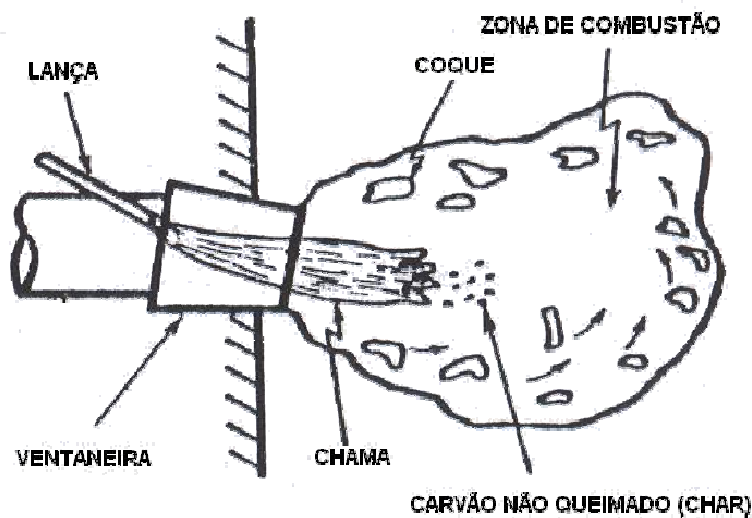


Figura 3. 9 – Zona de combustão do alto-forno com injeção de carvão pulverizado, segundo Hutny et alii (1991).

Segundo Weber (1990), a combustão de uma partícula de carvão pode ser dividida em três etapas:

Etapa A – desgaseificação e ignição das matérias voláteis;

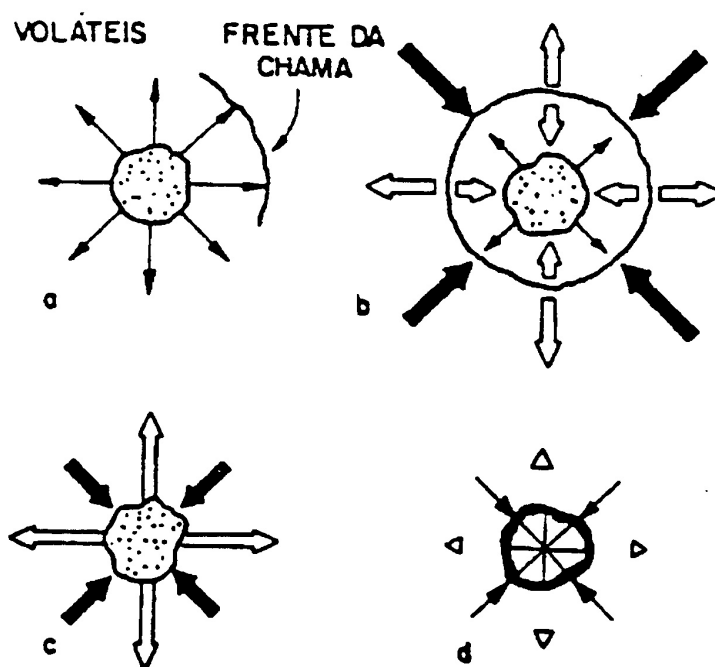
Etapa B – queima das matérias voláteis;

Etapa C – queima do char.

Estas três etapas estão mostradas, esquematicamente, na figura 3.10. Após a etapa C restam apenas as cinzas (material mineral) inerentes ao processo. Caso a combustão não se complete restarão partículas contendo cinzas (material mineral) e carbono (material orgânico), também chamado de char.

As etapas podem ocorrer em seqüência, isoladamente ou simultaneamente. Isto será determinado por parâmetros tais como: tamanho das partículas, composição do carvão, taxa de aquecimento e quantidade de oxigênio disponível para a combustão.

O Laboratoire d'Energétique et Combustion in Mulhouse, na França, tem pesquisado a combustão de vários combustíveis e no caso específico do carvão, Lassat et alii (1990), determinou, experimentalmente, duas etapas de combustão: uma etapa muito rápida (~10 ms) de combustão dos voláteis seguida pela etapa de combustão do char (muito mais lenta), como mostrado na figura 3.11. O tempo da segunda etapa é muito maior do que o tempo de residência do carvão na zona de combustão (~20 ms), o que tem como consequência a queima parcial do carvão pulverizado, que passa a se incorporar à carga (ou ao gás) do alto-forno. Porém as partículas são muito mais reativas (na reação com o CO_2) do que o coque, e são, portanto, gaseificadas preferencialmente e são consumidas efetivamente dentro do alto-forno. A figura 3.12 mostra, comparativamente, as reatividades de dois carvões (A e B) e do coque (C).



- a) Desgaseificação e ignição dos materiais voláteis;
- b) Queima dos materiais voláteis;
- c) Queima do carvão restante (char).

Legenda:

⇨ Produtos da combustão

⇨ Ar (Oxigênio)

Figura 3. 10 – Descrição esquemática da combustão de uma partícula de carvão, segundo Weber (1990)

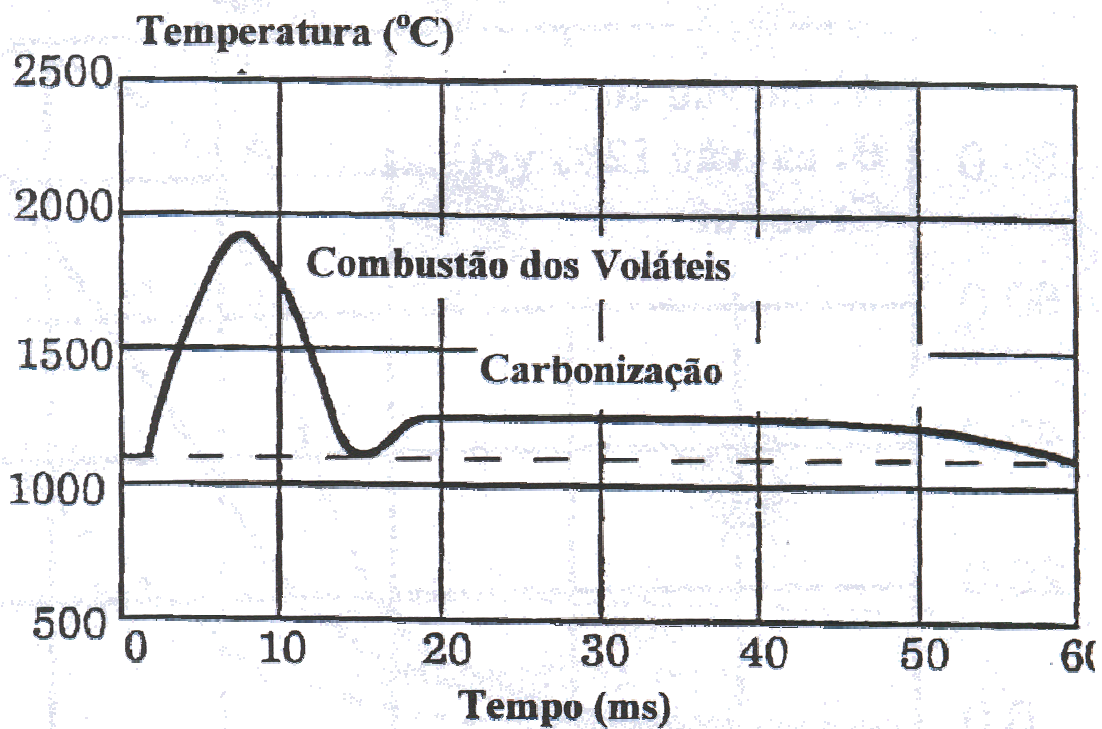


Figura 3. 11 – Variação da temperatura com o tempo durante a desvolatilização do carvão pulverizado, segundo Lassat et alii (1990).

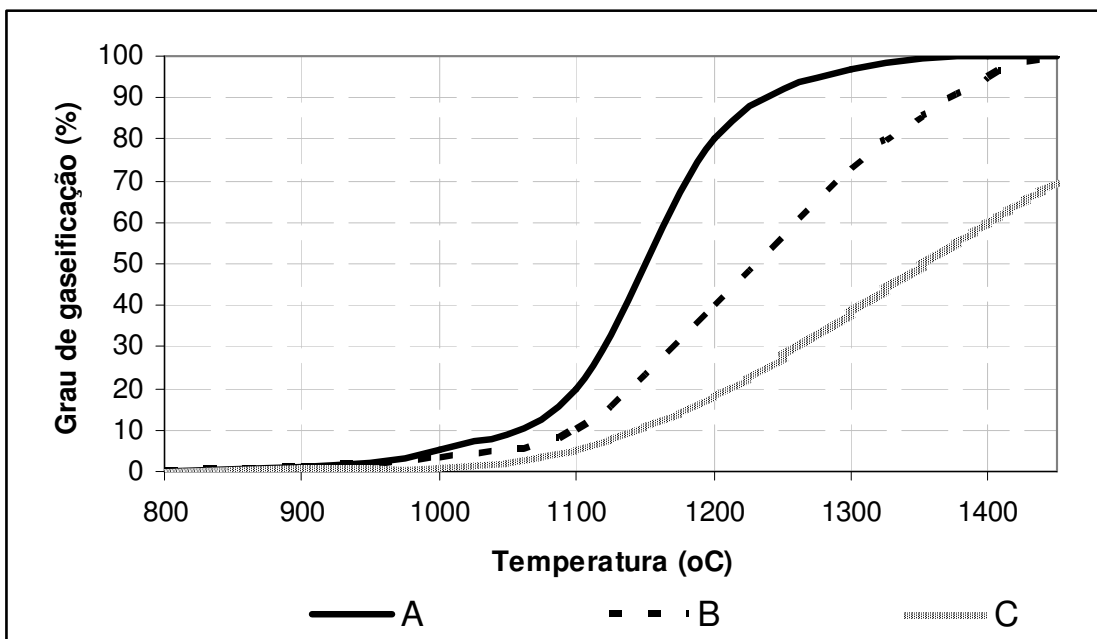
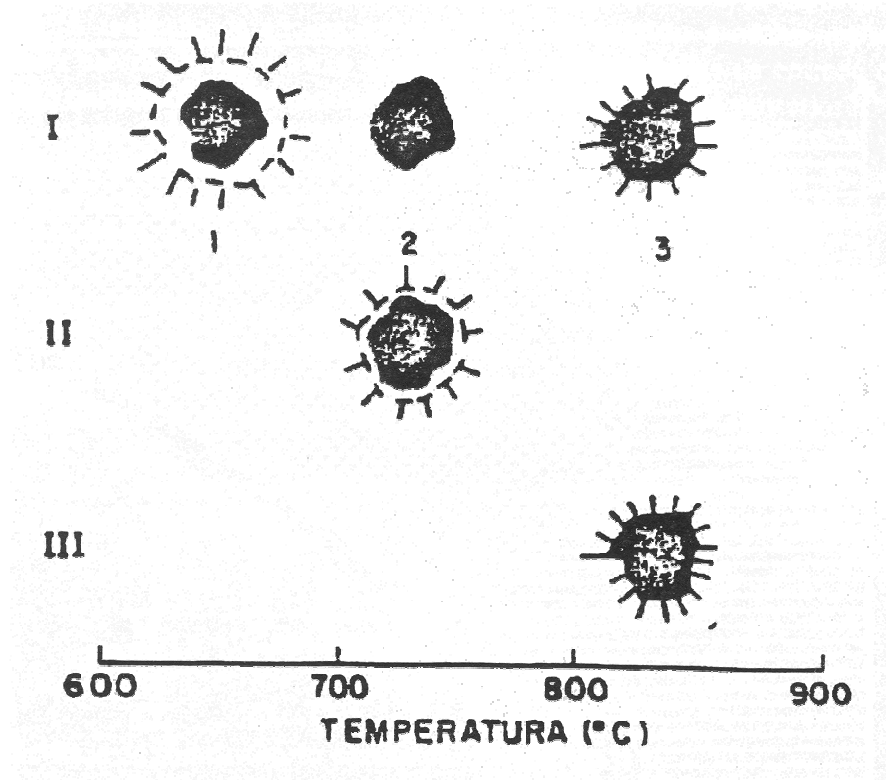


Figura 3. 12 – Grau de gaseificação de coque e carvão (gás: $\text{CO}/\text{CO}_2 = 3$; tamanho das partículas = 100 – 125 μm), segundo Steiler et alii (1996).

Com relação à ignição, três tipos podem ocorrer. Eles são vistos, esquematicamente, na figura 3.13.

A predominância de um ou outro mecanismo vai depender essencialmente da taxa de aquecimento e do tamanho da partícula. Partículas muito pequenas tendem a apresentar uma combustão do tipo III. Taxas de aquecimento muito elevadas favorecem o mecanismo II, ou seja, ignição das matérias voláteis e da partícula simultaneamente. Para partículas de tamanho muito elevado há um predomínio de mecanismo I.

No caso de injeção de carvão no alto-forno, a taxa de aquecimento é muito elevada, da ordem de 10^5 °C/s, e desse modo o mecanismo II deve ser o que predomina.



I – 1 Ignição e queima dos materiais voláteis

2 Aumento da temperatura

3 Ignição da partícula

II – Ignição dos materiais voláteis e da partícula simultaneamente;

III – Ignição da partícula.

Figura 3. 13 – Mecanismos de ignição de partículas de carvão, observados experimentalmente, segundo Weber (1990).

Liming et alii (2002) mostraram experimentalmente que variáveis como temperatura de sopro e taxa de aquecimento do carvão durante a pirólise e queima podem resultar em modificações da estrutura do carbono do char e, conseqüentemente, alterar a reatividade do carvão não queimado na zona de combustão. Trabalhos experimentais realizados por Liming et alii (2002) sugerem que, geralmente, quanto maior a temperatura de sopro e menor a taxa de aquecimento do carvão, mais ordenada se torna a estrutura do carbono, resultando em menor reatividade do char. Como pode ser visto na figura 3.14, os picos em (002) no difratograma se referem à parte cristalina do carvão e, quanto maior e mais estreito for o pico, mais ordenada é a estrutura cristalina em questão. Percebe-se que, para uma temperatura de carbonização de 1773K, o pico em (002) é maior e mais estreito em relação ao pico (002) para 1473K, sugerindo menor reatividade do char.

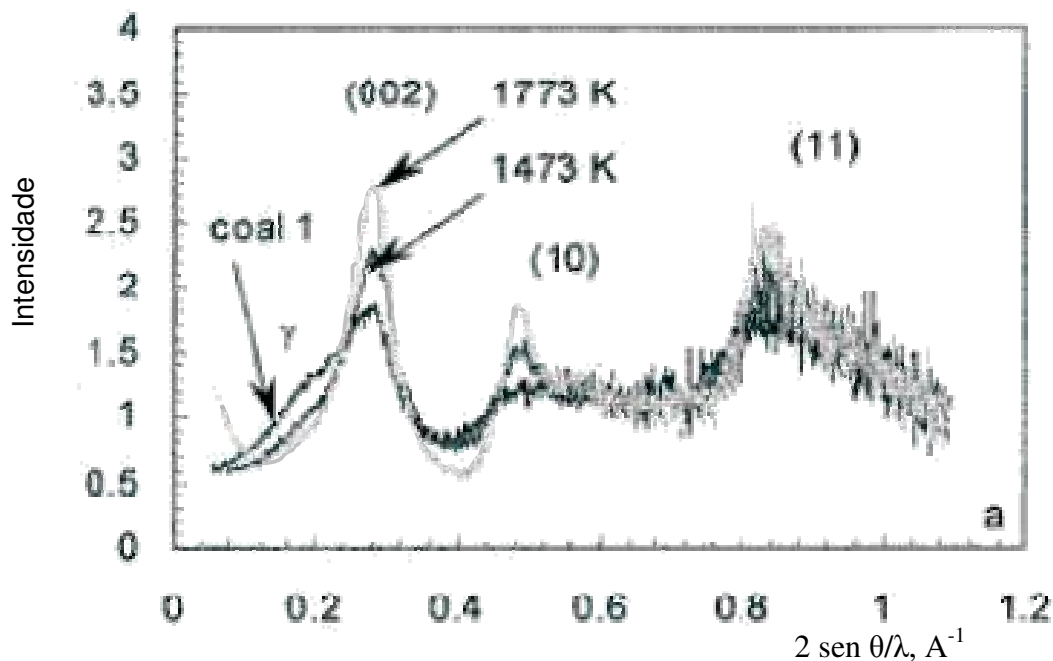


Figura 3. 14 - Difratograma reduzido para um carvão alto-volátil e material não queimado (char), segundo Liming et alii (2002).

3.2.2 – Influência do teor de materiais voláteis na eficiência de combustão do carvão pulverizado

Pelo que se definiu anteriormente com relação aos mecanismos de queima de carvão pulverizado, é de se esperar que uma parte do carvão deixe a zona de combustão sem ser queimado. A avaliação dessa eficiência de queima é muito importante para minimizar a parcela de carvão não queimado.

São várias as variáveis que afetam a queima do carvão na zona de combustão: teor de materiais voláteis, tamanho das partículas, temperatura do ar soprado, porcentagem do oxigênio no ar soprado, taxa de injeção, tipo de lança, posicionamento dessa lança, quantidade de macerais inertes, microestrutura do char, quantidade e natureza do material mineral.

Para a avaliação da eficiência de combustão, em função das diversas variáveis, foram realizados muitos trabalhos a partir de montagens experimentais, tais como descritos por Yamagata et alii (1992), Yamaoka et alii (1992), Ueno et alii (1993), Suzuki et alii (1990), Ponghis et alii (1993). A eficiência de combustão foi definida e calculada de maneira diferente nos diversos trabalhos. Um exemplo é a equação proposta por Ueno et alii (1993), apresentada na relação 3.4:

$$\text{Eficiência de combustão} = \left\{ 1 - \left(\frac{A}{100 - A} \right) * \left(\frac{100 - B}{B} \right) \right\} * 100 \quad (3.4)$$

onde:

A = teor de cinzas (%) presentes no carvão;

B = teor de cinzas (%) presentes no carvão não queimado (char).

Pelo mecanismo de queima do carvão pulverizado na zona de combustão, que depende inicialmente da desvolatilização do carvão, é de se esperar que carvões com maior teor de materiais voláteis tenham uma maior eficiência de combustão quando comparados com carvões de baixo teor de voláteis.

Isso foi comprovado por Ueno et alii (1993) em testes de queima de carvão. A figura 3.15 mostra que realmente a eficiência de combustão do carvão pulverizado na zona de combustão do alto-forno é sempre maior para carvões de teor mais alto de materiais voláteis. Por outro lado, estudos recentes realizados na BHP Minerals Technology - Newcastle Laboratories (Mathieson et alii, 2003) - mostram um menor efeito do teor de material volátil na eficiência de combustão do carvão pulverizado, como mostrado na figura 3.16. A configuração geométrica do aparato usado foi modificada de modo a aproximar as condições experimentais das condições reais que prevalecem na zona de combustão. Basicamente, foi aumentado o diâmetro do tubo que confina a pluma de carvão, simulando a zona de combustão, dando condições para que esta se expanda durante a combustão.

Levando em consideração que o teor de voláteis realmente tenha influência na eficiência de combustão, a utilização de carvões com baixo teor de voláteis deverá ser acompanhada de outras modificações operacionais, no sentido de se aumentar a eficiência de combustão e evitar, assim, uma entrada muito grande de carvão pulverizado não queimado para dentro do alto-forno.

Porém, Yamagata et alii (1992) mostraram que, após uma determinada distância da ventaneira, a eficiência de combustão é alta (em torno de 95%) para todos os carvões, independente dos seus teores de materiais voláteis. Isso é observado na figura 3.17, que mostra que não é uma situação muito crítica a utilização de carvões de baixo teor de voláteis, do ponto de vista de eficiência de combustão.

Levando em consideração os resultados obtidos por Mathieson et alii (2003) e por Yamagata et alii (1992), é de se esperar que o teor de material volátil dos carvões tenha pouca interferência em sua eficiência de combustão.

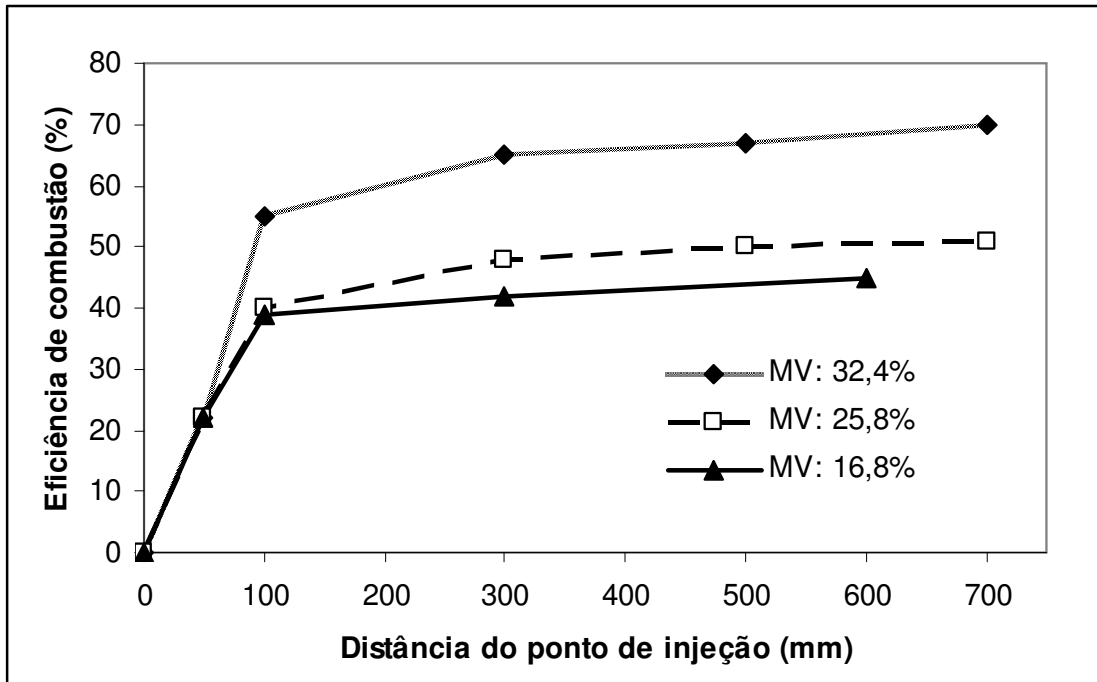


Figura 3. 15 – Influência do teor de materiais voláteis na eficiência de combustão do carvão pulverizado, segundo Ueno et alii (1993).

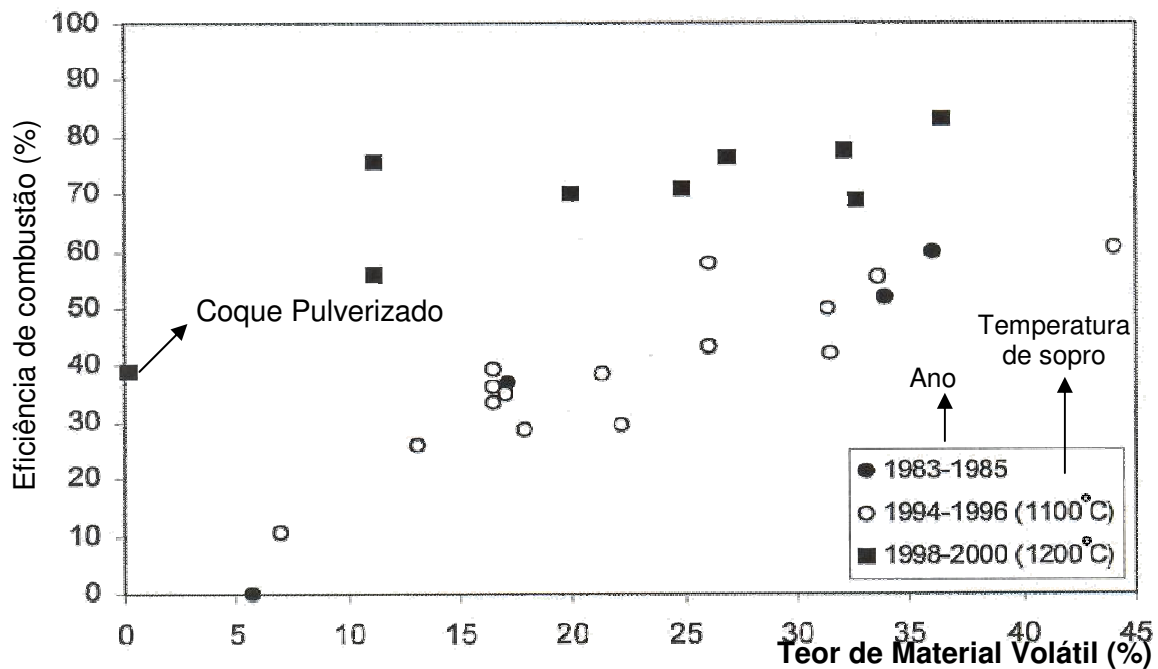


Figura 3. 16 – Resultados de testes de combustão obtidos por BHP Minerals Technology Test Facility, segundo Mathieson et alli (2003).

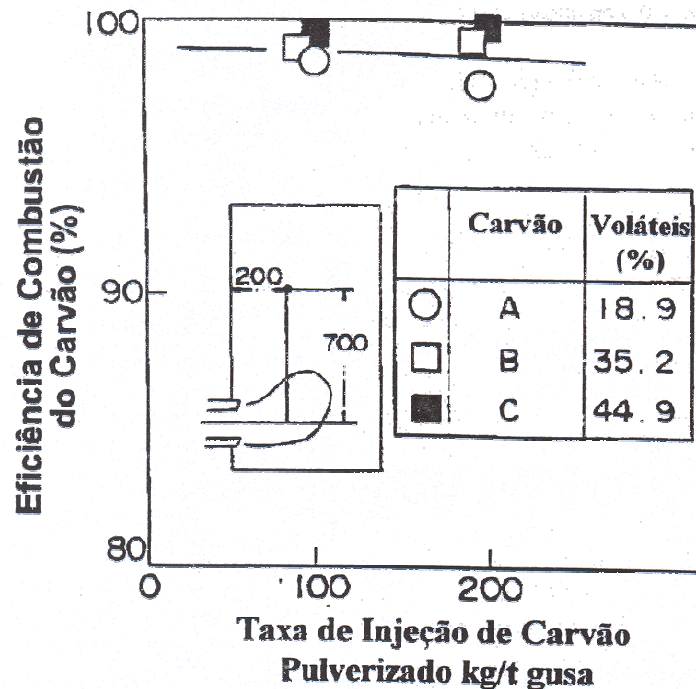


Figura 3. 17 – Eficiência de combustão de carvões pulverizados a 700 mm acima do nível da ventaneira, para vários teores de materiais voláteis, segundo Yamagata et alii (1992).

3.2.3 – Composição maceral

As características da combustão do carvão são geralmente atribuídas à composição maceral do carvão. Existem vários tipos diferentes de macerais. Normalmente, em ensaios de reatividade, são monitorados os teores de vitrinita, inertinita e liptinita. Em particular, um alto teor de macerais inertes (inertinita), formados por cadeias carbônicas aromáticas, tem sido relacionado a uma alta quantidade de carbono não queimado em ensaios de combustão. Um comportamento diferente na combustão é observado durante a desvolatilização e durante a combustão da fase gasosa quando carvões ricos em vitrinita são queimados. O grupo das vitrinitas é formado por estruturas cicloaromáticas, proporcionando maior eficiência de combustão quando comparados com carvões com elevado teor de inertinita (Hutny et alii, 1991).

A figura 3.18 exibe imagens de vitrinitas e inertinitas capturadas em um microscópio óptico de luz polarizada.

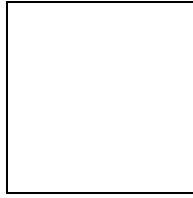


Figura 3. 18 - Esquema da estrutura atômica dos principais constituintes do carvão segundo Álvarez et alii (2004).

3.2.4 – Influência do material mineral (cinzas) no desempenho do carvão injetado no alto-forno

O material mineral presente no carvão deve influenciar o desempenho do carvão pulverizado injetado no alto-forno. Atualmente, a bibliografia sobre este assunto ainda é escassa. Morimasa et alii (2002) investigaram o comportamento das cinzas do carvão pulverizado e suas interações com a escória sob condições operacionais da injeção de carvão nos altos-fornos. Estes autores relatam que, para elevadas taxa de injeção de carvão, a viscosidade da escória, numa faixa de 2 a 3 metros do nariz da ventaneira, aumenta devido à ação das cinzas geradas pela combustão do carvão. A interação das cinzas do carvão, ou mesmo dos finos de carvão não queimados, com a escória gotejante do homem morto pode ser uma das principais causas da deterioração da permeabilidade dos gases e líquidos no homem morto, o que provocaria um abaixamento do nível térmico nesta região, favorecendo o aparecimento de barreiras (“hold-up”) para o escoamento dos gases e líquidos. Este mecanismo foi denominado de empacotamento da superfície do homem morto, e está esquematizado na figura 3.19.

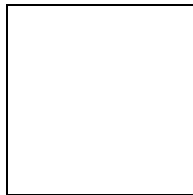


Figura 3. 19 – Comportamento das cinzas geradas na combustão dentro e próximo à zona de combustão e características do empacotamento da superfície do homem morto, segundo Morimasa et alii (2002).

3.3 – Viscosidade de Escórias de Alto-forno

A viscosidade é uma propriedade física dos fluidos que caracteriza a sua resistência ao escoamento. No caso do alto-forno, a viscosidade da escória é uma característica importante, pois afeta a drenagem de líquidos deste reator e interfere na eficiência do processo.

A viscosidade é uma propriedade intrínseca de uma determinada escória, sendo que o conhecimento de sua estrutura, ou do arranjo de suas moléculas, ajuda no entendimento dos vários fatores que afetam sua viscosidade. Em geral, escórias são formadas por cátions e ânions resultantes de ionização de óxidos básicos e ácidos em solução líquida. Pode-se considerar que óxidos ácidos são aqueles que, quando dissolvidos em escória, adquirem íons de oxigênio adicionais formando complexos aniônicos, enquanto os óxidos básicos fornecem os íons e o seu cátion passa a se mover livremente. Os óxidos ácidos mais comuns são SiO_2 e Al_2O_3 que se comportam de maneira similar. Tomando-se SiO_2 pura, que tem as ligações entre os átomos muito fortes e direcionais, e que só escoa se essas ligações forem quebradas, pode-se examinar o que acontece se for adicionado um óxido, CaO por exemplo.

A estrutura tetraédrica da sílica líquida pura é similar à da sólida, formada por um arranjo cristalino regular de grupos SiO_4^{4-} . Quando a sílica é fundida o arranjo continua, mas não em toda sua extensão, sendo que algumas ligações são rompidas, como mostrado na figura 3.20. Mesmo assim, continua existindo muitas ligações Si-O e a viscosidade do líquido SiO_2 é muito elevada ($1,5 \times 10^5$ Poise a 1940°C).

Quando CaO , ou outro óxido bivalente similar, é dissolvido na sílica líquida, os cátions Ca^{2+} são acomodados nos interstícios da estrutura da sílica e os íons O^{2-} entram dentro da rede cristalina. Cada íon O^{2-} de óxido de CaO causa a separação de dois tetraedros. Assim, o aumento da dissolução de CaO resulta numa quebra progressiva da rede tridimensional original, implicando numa queda acentuada da viscosidade da solução, como mostra a figura 3.21.

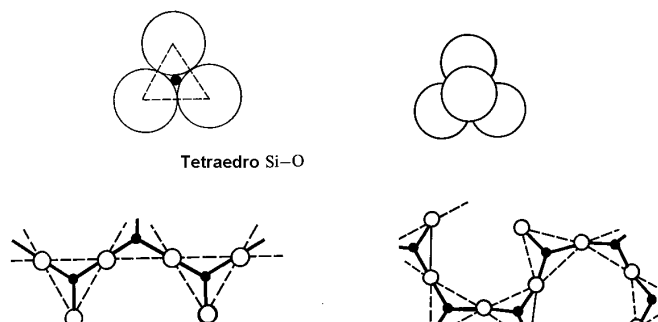


Figura 3. 20 – Estrutura da sílica. À esquerda, sílica sólida e à direita, sílica líquida segundo Geiger e Poirier (1973).

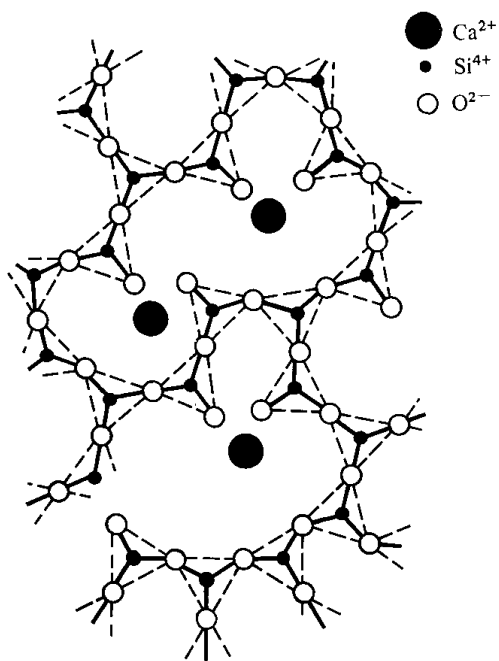


Figura 3. 21 – Representação esquemática da dissolução de CaO na sílica segundo Geiger e Poirier (1973).

3.3.1 – Efeito da temperatura na viscosidade

O aumento da temperatura contribui para uma maior quebra das ligações e, conseqüentemente, diminui a viscosidade da escória. O que se nota em relação a escórias industriais é que a viscosidade aumenta muito rapidamente com a diminuição da temperatura. Isso é devido ao aparecimento de cristais sólidos em quantidades crescentes assim que a superfície liquidus for tocada com o decréscimo da temperatura.

Uma premissa básica para se obter uma escória fluida é manter a sua composição dentro de uma faixa em que ela estará totalmente líquida na temperatura de trabalho desejada. A figura 3.22 representa o comportamento da viscosidade de uma escória típica de alto-forno em função da temperatura, segundo Urbain (1987). Mas mesmo que a escória esteja completamente líquida, existem outros fatores que afetam a viscosidade, tais como: basicidade, teor de MgO e teor de alumina.

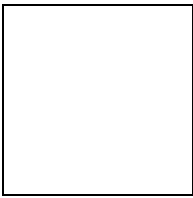


Figura 3. 22 – Efeito da temperatura na viscosidade da escória, segundo Urbain (1987).
Composição da escória : $\text{SiO}_2 = 34\%$, $\text{CaO} = 42\%$, $\text{MgO} = 8\%$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12\%$.

3.3.2 – Efeito da basicidade na viscosidade

A figura 3.23 mostra que a viscosidade diminui com o aumento da basicidade binária (relação CaO/SiO_2), dentro dos limites de temperatura onde a escória esta completamente líquida. Isso já era de se esperar pela discussão feita anteriormente.

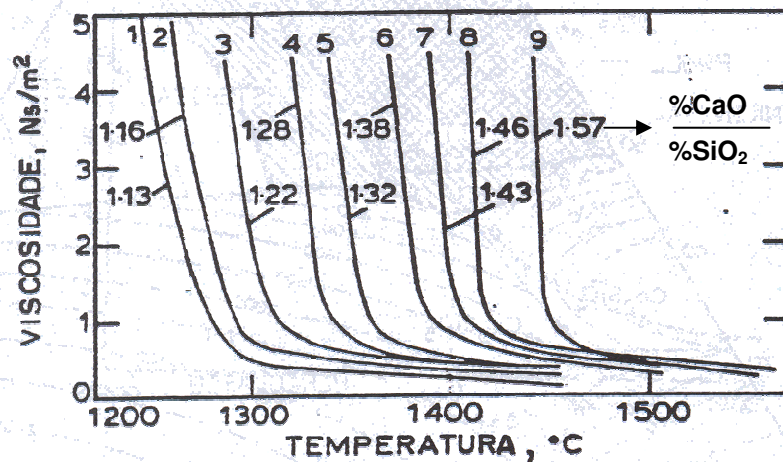


Figura 3. 23 – Variação da viscosidade das escórias de alto-forno em função da basicidade binária, segundo Yaroshevskii (1981).

As escórias com alta basicidade logo que ficam líquidas têm uma baixa viscosidade. Já as escórias de baixa basicidade ficam líquidas e a viscosidade vai diminuindo progressivamente com o aumento da temperatura. A curva A da figura 3.24 corresponde a escórias ácidas líquidas em torno de 1250°C, porém a viscosidade atinge valores pequenos somente a 1500°C. A curva B é para uma escória com a temperatura liquidus em torno de 1375°C. A curva C corresponde a uma escória de elevada basicidade ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$), apresentando uma baixa viscosidade a altas temperaturas. Observa-se também na curva C que esta escória possui a propriedade de assumir valores baixos de viscosidade poucos graus (25°C) além da temperatura liquidus que esta em torno de 1415°C.

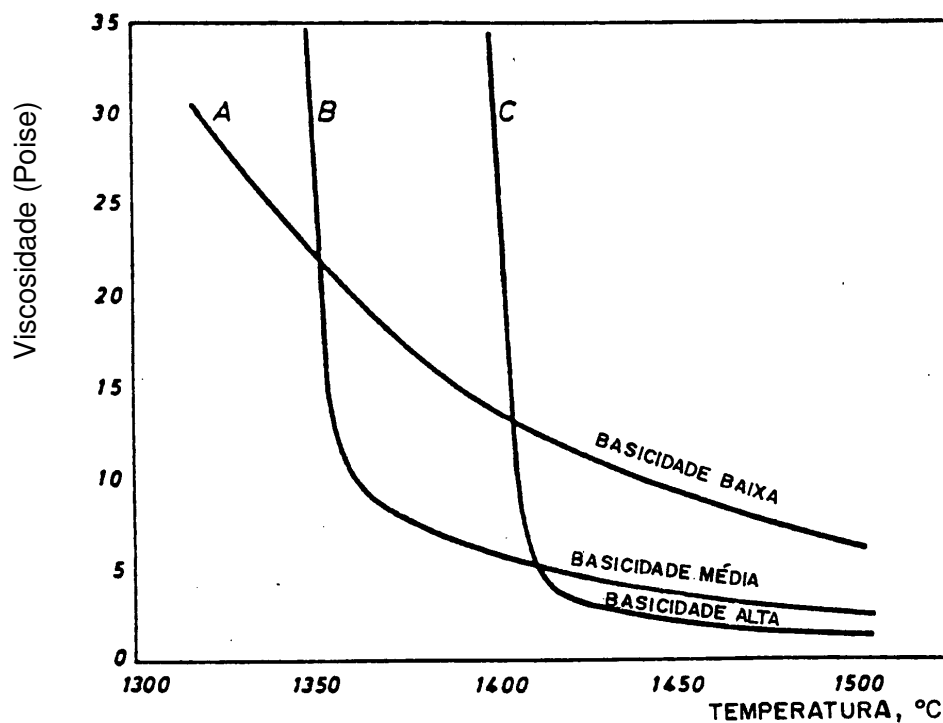


Figura 3. 24 – Relação entre viscosidade da escória e temperatura, para vários níveis de basicidade, segundo Pools (1984).

3.3.3 – Efeito dos Teores de Al_2O_3 e MgO na viscosidade

Para qualquer basicidade, a viscosidade aumenta com o aumento do teor de Al_2O_3 , apesar das variações não serem muito significativas. A figura 3.25 mostra a variação da viscosidade de escórias de alto-forno com a temperatura, para diferentes teores de Al_2O_3 .

Um dado muito importante é que a variação de Al_2O_3 altera bastante o tamanho do campo onde a escória está totalmente líquida para uma determinada temperatura, isto é, a temperatura liquidus varia com a concentração de Al_2O_3 . Logicamente, esse fator influencia nos valores de viscosidade das escórias e na variação da viscosidade com a temperatura.

Através de medidas em um viscosímetro, Vladescu et alii (1972) analisaram a variação de viscosidade de escórias de alto-forno com o teor de MgO . Os resultados estão apresentados na figura 3.26. Para as faixas testadas, independente do teor de Al_2O_3 ou da basicidade (CaO/SiO_2), a viscosidade diminui com o aumento do teor de MgO .

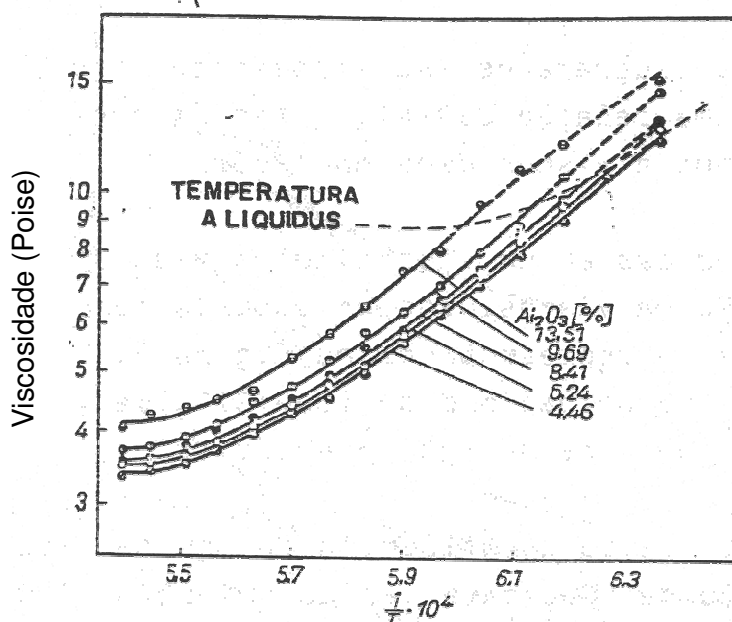


Figura 3. 25 - Variação da viscosidade de escórias com a temperatura para diferentes teores de Al_2O_3 , segundo Farkas (1968).

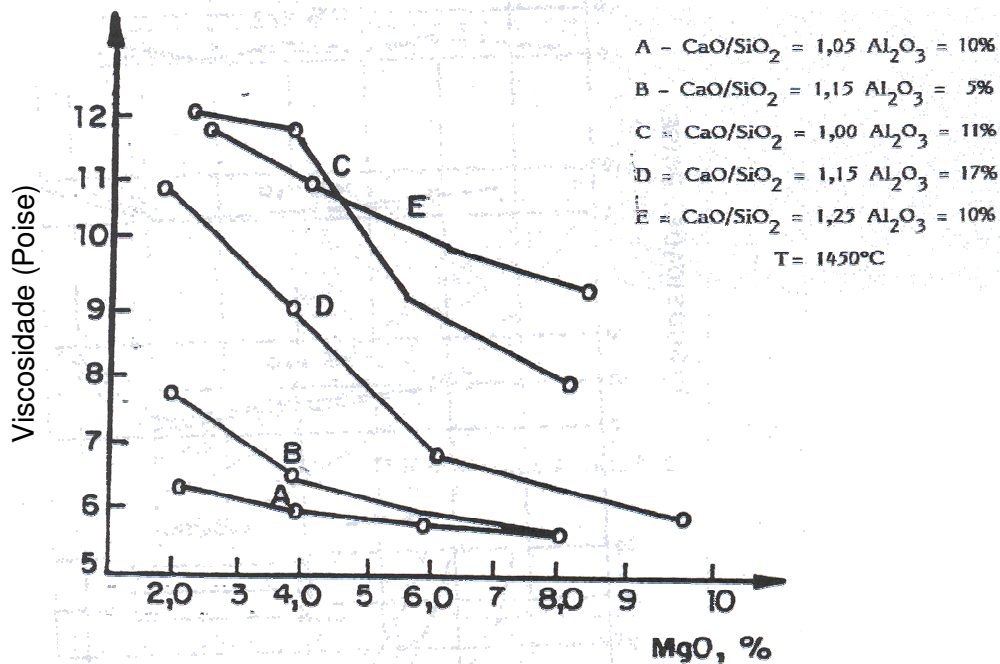


Figura 3. 26 – Variação da viscosidade de escórias com teor de MgO, segundo Vladescu et alii (1972).

Levando em consideração os itens apresentados anteriormente, o carvão mineral que é injetado através das ventaneiras deve possuir algumas características essenciais garantir o bom desempenho deste no processo de alto-forno. Neste contexto, podem ser citados dois principais requisitos de qualidade: o primeiro em relação à cinética de combustão das partículas de carvão na zona de combustão e o segundo em relação ao comportamento das cinzas no interior do alto-forno. É de se esperar que uma grande quantidade de finos sejam introduzidos dentro do alto-forno, caso as partículas de carvão não queimem completamente na zona de combustão, deteriorando a permeabilidade do reator. Portanto, inicialmente o carvão deve possuir uma elevada eficiência de combustão. Porém, mesmo que carvão queime totalmente, uma grande quantidade de cinzas inerente ao processo será depositada na parte baixa do forno. Logo, estas cinzas assumem o comportamento de escórias e devem possuir características adequadas em relação à

fluidez e fusão. Estes aspectos foram considerados na proposição da metodologia apresentada a seguir.

4 – METODOLOGIA

4.1 – Introdução

Na CST – Companhia Siderúrgica de Tubarão – injeta-se carvão mineral pulverizado pelas ventaneiras dos altos-fornos visando à redução do consumo de coque. Normalmente, a injeção é feita utilizando-se uma mistura de diferentes carvões, visando obter a qualidade demandada pelo processo produtivo vinculada ao menor custo. A mistura de carvões torna-se interessante também por fatores estratégicos de fornecimento e logística de abastecimento em momentos de demanda elevada desta matéria-prima.

O alto-forno é um equipamento complexo, cuja operação é dependente de inúmeras variáveis, tais como: consumo de coque ("coke-rate"), qualidade da carga metálica, produtividade, distribuição de carga, qualidade e quantidade de carvão injetado, etc. A moderna instrumentação presente nos fornos permite o estabelecimento de parâmetros de controle que norteiam o processo produtivo.

A permeabilidade do reator é um dos principais parâmetros de controle usado como referência na qualificação da estabilidade da operação do alto-forno. Um dos principais índices de permeabilidade usado na CST é o "DP/V", que é uma simplificação da equação de Ergun, e pode ser quantificado através da equação 4.1.

$$DP/V = \frac{PS - PT}{VS} \quad (4.1)$$

Onde:

PS = pressão de ar soprado pelas ventaneiras (gf/cm²);

PT = pressão do topo do Alto-forno (gf/cm²);

VS = Vazão de sopro (Nm³/min).

Quanto maior este índice, maior a diferença entre a pressão de sopro e a pressão de topo do forno, sugerindo uma menor permeabilidade da carga. Quanto menor a permeabilidade do meio, maior será a dificuldade para o gás gerado na zona de combustão percorrer o

leito e reduzir os óxidos metálicos. Quando este parâmetro assume um valor elevado, uma das contramedidas normalmente adotadas é a redução da vazão de ar soprado pelas ventaneiras com a finalidade de diminuir a quantidade de gás gerado no interior do forno. A consequência da redução da vazão de sopro é a redução da produtividade do alto-forno, uma vez que menos gás por unidade de tempo será disponibilizado para as reações de redução dos óxidos metálicos.

A Tabela IV.1 mostra dados operacionais referentes ao uso de três diferentes misturas de carvões usadas nos altos-fornos da CST. A primeira é composta pelos carvões BO e Antracito (AT), a segunda pelos carvões RU e BO (em duas diferentes concentrações) e a terceira pelos carvões RU e AT.

Tabela IV. 1 – Sumário de variáveis operacionais e consumo de carvão (PCR) durante a utilização de diferentes misturas.

| BLEND | | | Produção | Coque Rate | PCR | "Small Coque" | "Fuel Rate" | Ar Sopro | Taxa de O2 | Umidade do Ar |
|-------|-----|------|----------|------------|------|---------------|-------------|----------|------------|-------------------|
| RU | AT | BO | t/dia | kg/t | kg/t | kg/t | kg/t | ° C | % | g/Nm ³ |
| 0% | 55% | 45 % | 4.066 | 265 | 190 | 23,86 | 479 | 1.253 | 5,73 | 24,32 |
| 20% | 0% | 80 % | 4.002 | 263 | 196 | 23,64 | 482 | 1.254 | 5,80 | 24,19 |
| 40% | 0% | 60 % | 4.026 | 266 | 200 | 23,93 | 490 | 1.257 | 5,80 | 24,48 |
| 48% | 52% | 0 % | 3.953 | 267 | 196 | 24,02 | 486 | 1.252 | 5,74 | 23,36 |

Analisando a tabela IV.1 percebe-se que, com a participação do carvão RU, há uma tendência de aumento do consumo de carvão (taxa de injeção de carvão ou PCR) para manter o mesmo nível térmico alto-forno. A Figura 4.1 exhibe resultados de acompanhamento do índice de permeabilidade do alto-forno durante a mudança da mistura injetada de BO + AT para RU + AT e, de RU + AT para BO + AT. Percebe-se que, durante o uso da mistura onde o RU estava presente, ocorreram instabilidades operacionais, refletidas no índice DP/V e, conseqüentemente, contramedidas de reduções na vazão de sopro. Com a substituição do carvão RU pelo BO, o processo torna-se mais estável e o DP/V tende à estabilidade em patamares inferiores. Levando em consideração

que outras variáveis que afetam o desempenho do processo permaneceram constantes (ou variando em quantidades não significativas), atribui-se, preferencialmente, as instabilidades acima relatadas ao uso do carvão RU. Teoricamente, pelo modelo usado na CST, não deveriam ocorrer grandes variações no processo com a alteração das misturas usadas, uma vez que, os carvões RU e BO apresentam características químicas e energéticas bem similares.

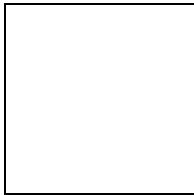


Figura 4.1 – Variação do DP/V e da vazão de sopro no alto-forno 2 da CST. 1 compreende o período de uso da mistura BO + AT, 2 o de RU + AT e 3 o retorno para BO + AT.

1 2 3
 BO + AT RU + AT BO + AT

Buscando determinar as causas da diferença de desempenho dos carvões, foi realizado um estudo comparativo entre os dois carvões denominados RU e BO, visando encontrar diferenças nas propriedades destes que, potencialmente, forneçam indícios do comportamento diferente no processo produtivo, já que, o primeiro respondeu de maneira negativa e o segundo de maneira positiva, respectivamente, quando usados no alto-forno da CST.

Ambos os carvões são provenientes da América do Sul e possuem características aparentemente satisfatórias para a injeção em altos-fornos, com elevado teor de materiais voláteis e baixo teor de cinzas. Do ponto de vista químico, estes dois carvões possuem propriedades bem semelhantes, tais como umidade, teor de cinzas, poder calorífico e análise química. Os carvões RU e BO também possuem propriedades físico-químicas bem semelhantes, o que sugere um comportamento similar no alto-forno. Entretanto, na prática operacional nota-se o aparecimento de instabilidades operacionais quando se usa o carvão RU em elevadas concentrações na mistura de carvões que é injetada no alto-forno.

Como já mencionado anteriormente, acredita-se que o desempenho da injeção de carvão pulverizado no alto-forno esteja relacionado à eficiência de combustão do material orgânico e ao comportamento da cinza no interior do reator.

Para melhor entender quais fatores interferem no desempenho do carvão pulverizado no alto-forno, foi realizado neste trabalho um estudo de combustão e reatividade dos carvões RU e BO, além de um estudo de caracterização das cinzas, que são obtidas após a completa combustão dos referidos carvões.

Para avaliar o comportamento de combustão do carvão RU e do carvão BO foram empregadas técnicas convencionais de petrografia, além de ensaios em termobalança e forno DTF (“drop tube furnace” ou forno de queda).

Na caracterização das cinzas foram realizados testes de fusibilidade, testes de viscosidade em altas temperaturas, ensaios de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

As análises imediata dos carvões e química das cinzas não estão descritas na metodologia deste trabalho, uma vez que estas já são requisitos básicos para o atual procedimento adotado para a avaliação da qualidade dos carvões.

4.2 – Análise Petrográfica

A análise dos microconstituintes (petrografia) pode ser, em grande parte dos casos, um forte indício do comportamento do carvão durante sua combustão. Normalmente, carvões com maior quantidade de vitrinita são mais reativos, uma vez que as cadeias carbônicas presentes neste material proporcionam maior afinidade pelo O_2 e CO_2 , quando comparadas com os arranjos carbônicos presentes na inertinita.

As análises petrográficas quantitativas dos carvões RU e BO foram realizadas seguindo o procedimento sugerido por Arantes (1981), onde através de microscopia óptica obtem-se as quantidades, em porcentagem volumétrica, dos microconstituintes macerais. Foram quantificados os teores de vitrinita, inertinita e liptinita dos carvões em questão.

4.3 – Ensaio em Termobalança

A termobalança é um equipamento amplamente utilizado para analisar a perda de massa de uma amostra em função do tempo durante o aquecimento. Uma representação esquemática do equipamento pode ser visualizada na figura 4.2.

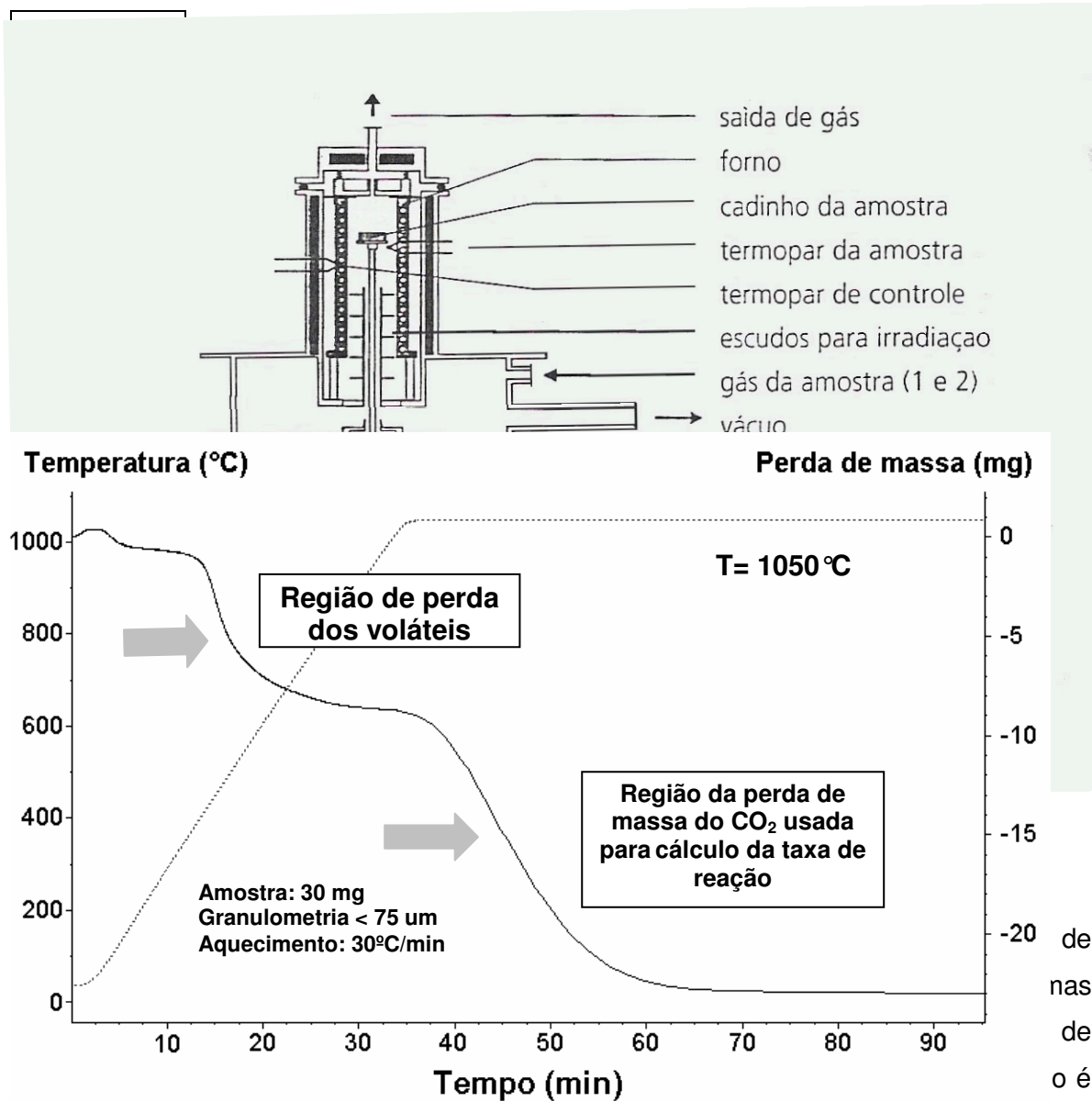
Foram analisadas amostras dos carvões RU e BO a fim de comparar os resultados de reatividade máxima, em termobalança com atmosfera de CO₂ (este teste é também chamado de TGA) e a taxa de conversão foi avaliada conforme descrito na equação 3.4.

As amostras foram preparadas usando 30 mg dos carvões com granulometria inferior a 75 µm. A taxa de aquecimento é de 30 °C/min, partindo da temperatura ambiente até atingir uma temperatura de 1050°C, que é mantida durante o restante do ensaio. A figura 4.2 exibe uma representação esquemática da curva de aquecimento da amostra de carvão e da correspondente perda de massa no ensaio de termobalança.

A reatividade máxima atingida pelo carvão pode ser obtida pela máxima inclinação da curva de perda de massa com o tempo obtida através da derivação da curva experimental.

A conversão, ou “burnout”, representa o quanto de carbono foi convertido em produtos. Quanto maior este número, mais carbono foi convertido em produtos e melhor eficiência de combustão do material.

Existe um conhecimento prévio sobre o comportamento da curva de perda de massa no tempo para diversos tipos de carvão. A curva mostrada na figura 4.3 apresenta duas perdas de massa acentuadas: a primeira, logo nos momentos iniciais do ensaio, é atribuída à perda dos voláteis, e a segunda perda de massa acentuada é atribuída à reação do carbono com dióxido de carbono. Logo, é de se esperar que o comportamento dos carvões RU e BO seja similar ao descrito acima.



ajustada em 1300°C, a taxa de alimentação de finos de carvão (20 a 125 μm) e de 1g/min, o fluxo de gases é 900l/h e as atmosferas apresentaram teores de oxigênio de 20%, 10%, 5%, 2,5% e 0%. A figura 4.3 exhibe, esquematicamente, o forno de queda usado para a realização dos experimentos com os carvões RU e BO. Para cada atmosfera de oxigênio testada, foi coletada uma amostra de char e medida sua conversão segundo a equação 3.4. Para o ensaio de reatividade das amostras de char, geradas sob diferentes atmosferas de O₂, foi usada atmosfera de ar e temperatura de 1050°C na termobalança. Desse modo, foi monitorada, além da eficiência de combustão dos carvões RU e BO, a reatividade do chargerado por estes carvões.

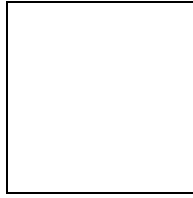


Figura 4. 4 - Representação esquemática do DTF usado no estudo comparativo entre os carvões RU e BO usados na CST.

4.5 – Teste de Fusibilidade das Cinzas dos Carvões RU e BO

VÁLVULA

MEDIDOR
DE VAZÃO

Vários testes e métodos analíticos são utilizados para avaliar o comportamento das cinzas do carvão nos processos de combustão. Os mais comuns são testes de fusibilidade de cinzas, análise química dos óxidos e estimativa de índices baseados na razão entre os teores destes óxidos e medidas de viscosidade das cinzas. Neste trabalho foi utilizado o método do Cone de Fusão para avaliar a fusibilidade das cinzas dos dois carvões em questão. Estes testes são apresentados a seguir.

4.5.1 – Teste do cone de fusão

Este método permite a observação das temperaturas de amolecimento das cinzas do carvão, quando aquecidas a uma taxa específica, em atmosfera levemente redutora ou oxidante. A descrição abaixo é apenas um resumo da metodologia completa para a realização do experimento, que está apresentada na Norma ASTM D 1857-87 - Método para Teste Padrão para Fusibilidade das Cinzas do Carvão e do Coque.

Neste ensaio são monitoradas quatro diferentes temperaturas durante o aquecimento das cinzas dos carvões:

Temperatura de Deformação Inicial (IT): temperatura na qual ocorre o primeiro arredondamento da ponta do cone. A contração ou deformação (entortamento) do cone é ignorada, se a extremidade permanecer rígida (aguda). Na Figura 4.4, o primeiro cone não está aquecido; o segundo é um típico cone no estágio inicial de deformação.

Temperatura de amolecimento (ST): temperatura em que o cone funde, formando uma peça esférica com altura igual à largura da base, nº 3 na figura 4.4.

Temperatura de semi-esfera (HT): temperatura na qual o cone fundido forma um hemisfério e a altura é metade da largura da base, nº 4 na figura 4.4.

Temperatura de fluidez (FT): temperatura em que a massa se espalha, formando uma camada de altura próxima a 1/16 polegada (1,6mm), nº 5 na figura 4.4.

Os equipamentos necessários para a realização do ensaio com segurança estão listados e descritos a seguir.

Forno de combustão a gás ou elétrico (mufla) – deve manter uma taxa de 8 ± 3 °C/min durante todo aquecimento até 1600°C, uma zona de temperatura uniforme e a atmosfera desejada ao redor dos cones; e, permitir a observação dos cones durante o aquecimento, no mesmo plano da superfície do suporte dos cones.

Instrumentos de medida da temperatura - pirômetro de radiação ou termopar Pt-PtRh, situado no centro do forno, imediatamente atrás dos cones, acoplado a um milivoltímetro de alta resistência ou potenciômetro. No caso de utilização do pirômetro, o filamento é dirigido para os cones até atingir a temperatura de amolecimento, sendo depois dirigido para a base dos cones.

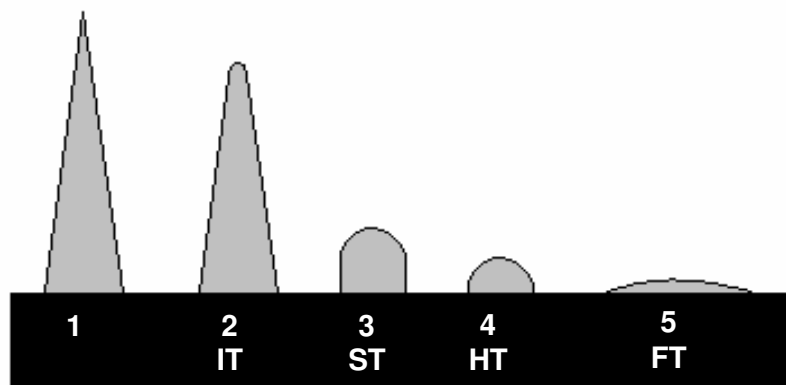


Figura 4. 5 – Representação esquemática dos pontos críticos de temperatura no ensaio de fusibilidade das cinzas pelo método do Cone de Fusão.

4.5.1.1 – Preparação da amostra de cinza

A amostra de carvão preparada de acordo com a norma ASTM D 2013, a uma granulometria menor que 250 μm , é colocada num cadinho de porcelana e queimada num forno de mufla com circulação de ar para obtenção das cinzas. A amostra é aquecida a uma taxa que evite perdas mecânicas pela saída de voláteis até a completa conversão (800-900°C) , conforme norma ASTM D 3174 modificada.

As cinzas são, então, moídas em gral de ágata até a granulometria de -75 μm e novamente colocadas num cadinho apropriado, para serem queimadas a 800-850°C, num forno com um fluxo de oxigênio de 1/5 do volume forno por minuto, durante 1h30min, assegurando assim a oxidação completa e uniforme das cinzas.

4.5.1.2 – Preparação dos cones

Adiciona-se às cinzas previamente misturadas, algumas gotas de solução de dextrina a 10%,contendo 0,1% de ácido salicílico. O material é, então, misturado com uma espátula até formar uma massa plástica (geralmente 3 a 5 g de cinzas são suficientes para várias determinações). A massa é, então, colocada e pressionada no molde, que é mostrado na figura 4.5. O cone retirado do molde deve secar o suficiente para evitar deformações no manuseio e ser queimado para remover todo o material carbonáceo. Para o teste, os cones devem ser posicionados sobre um suporte refratário plano especificado pela norma.

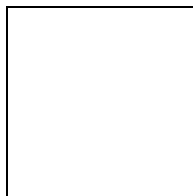


Figura 4. 6 – Representação do molde usado para confeccionar os cones usados no ensaio (norma ASTM D 1857-87).

4.5.1.3 – Condições de ensaio

Em forno elétrico, as seguintes condições devem ser observadas: o suporte com os cones deve ser colocado no forno a uma temperatura inferior a 400°C. Nos testes em atmosfera redutora, a composição do fluxo gasoso deve ser mantida em 60%CO – 40±5% vol. CO₂; tanto em atmosfera redutora como oxidante (ar), a vazão de gás deve corresponder a 1,3-1,5 volumes do forno por minuto.

4.5.1.4 – Repetibilidade

Para cada medição, a diferença entre as temperaturas obtidas em dois testes diferentes, com o mesmo operador e equipamento, não deve exceder a 30°C.

4.5.1.5 – Reprodutibilidade

Para cada medição, a diferença entre as temperaturas obtidas em dois testes, com operador e equipamentos diferentes, não deve exceder aos valores da tabela IV.2.

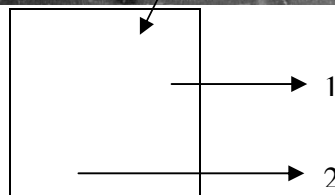
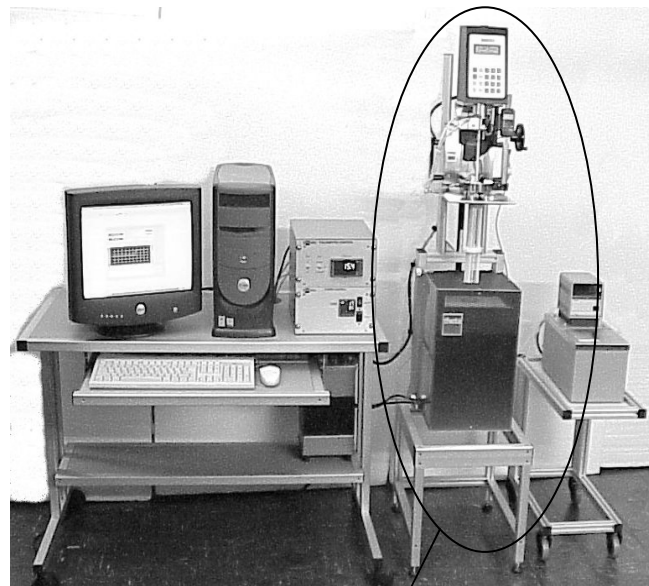
Tabela IV. 2 – Critérios de reprodutibilidade adotados para o teste do Cone de Fusão (norma ASTM D 1857-87)

| Temperatura | em atmosfera redutora (°C) | em atmosfera oxidante (°C) |
|-------------|----------------------------|----------------------------|
| IT | 70 | 55 |
| ST | 55 | 55 |
| HT | 55 | 55 |
| FT | 85 | 55 |

4.6 – Teste de Viscosidade das Cinzas dos Carvões

O equipamento utilizado possibilita a medição da viscosidade das cinzas dos carvões em altas temperaturas. Desse modo, pode-se monitorar a evolução da viscosidade das cinzas líquidas em função da temperatura.

As cinzas do carvão são obtidas conforme descrito no item 4.4.1.1, carregadas em um cadinho de alumina e devidamente posicionadas em um forno de fusão. Um torquímetro é posicionado verticalmente e uma haste de alumina (alto ponto de fusão $\sim 2100^{\circ}\text{C}$) liga o cilindro medidor (fica posicionado dentro do cadinho) ao torquímetro, como mostrado na Figura 4.6. O sistema é, então, aquecido à 1650°C , ficando neste patamar durante 20 minutos. O torquímetro é acionado iniciando a medição contínua registrada no microcomputador. O sistema é enclausurado em atmosfera de CO_2 e a taxa de resfriamento é de 2°C por minuto até a temperatura de 1250°C . Ao final do ensaio é obtida uma curva de viscosidade, em Poise, em função da temperatura (dentro da faixa de 1650°C à 1250°C).



- 1 – Torquímetro digital;
- 2 – Haste de Alumina;
- 3 – Cilindro Medidor;
- 4 – Cinzas de Carvão Mineral Pulverizado (PCI);

- 5 – Cadinho de alumina eletrofundida;
- 6 – Forno de aquecimento por resistência elétrica.

Figura 4. 7 – Representações do viscosímetro usado para medição da viscosidade das cinzas dos carvões, segundo THETA INDUSTRIES, Inc (2006).

4.7 – Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O objetivo do teste de DRX, neste trabalho, é verificar as possíveis diferenças na composição mineralógica das cinzas dos carvões estudados, bem como as fases presentes nas cinzas destes carvões. Os componentes mineralógicos das cinzas dos carvões podem ser os principais responsáveis por possíveis diferenças no comportamento de fusão e viscosidade das cinzas.

Inicialmente, as amostras de cinzas foram preparadas conforme as normas ASTM D2013, Método de Preparação de Amostras para Análise e ASTM D 3174, Método de Análise de Cinzas. As amostras foram, então, moídas até uma granulometria menor que 74 μm , aquecidas para a oxidação completa e moídas novamente à mesma granulometria, conforme a norma ASTM D1857, Método de Teste para Fusibilidade de Cinzas (AFT).

A identificação dos componentes mineralógicos das cinzas dos carvões foi realizada através de um difratômetro de raios X, para pó (<74 μm), da marca SIEMENS modelo D 5000 de processamento, interpretação e alimentação automáticos, com monocromador de níquel e radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$. O software do equipamento permite comparar os difratogramas coletados na varredura da amostra com cerca de 70.000 difratogramas-padrão do banco de dados. Os resultados da análise semi-quantitativa podem ser obtidos pela integração das áreas das intensidades relativas aos principais picos de difração característicos de cada mineral, identificando as razões entre as áreas sendo normalizadas para um total de 100%, como %vol. na matéria cristalina. Os resultados obtidos por este método são estimativas aproximadas das proporções reais e estão susceptíveis a erros principalmente devido a fatores tais como efeito da matriz de absorção.

Foram realizados ensaios de difração de raios X para os carvões RU e BO “in natura”. Os resultados foram comparados com difratogramas obtidos das amostras das cinzas dos mesmos carvões citados.

Para completar a caracterização foram preparados os cones/cilindros de cinzas, segundo a norma ASTM D1857 ou DIN 51730. Os cones/cilindros foram aquecidos até uma temperatura de 1300°C, em atmosfera oxidante, quando, então, foram resfriados rapidamente (>100°C/min,) para que não houvesse tempo para a ocorrência de transformação das fases presentes (amostra “congelada”). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM_580 de voltagem de aceleração de 0,3 a 30 kV, resolução de imagem de ponto de 3,5 nm, aumento de 18 a 300000X, com detector para raios X, para visualização da morfologia das amostras de cinzas aquecidas a 1300°C e “congeladas”.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir são provenientes da metodologia proposta neste trabalho para caracterização de carvões minerais injetados através das ventaneiras nos altos-fornos da CST.

5.1- Análise Químicas dos Carvões e das Cinzas

Na tabela V.1 é apresentada a análise imediata dos carvões RU e BO. Observa-se que ambos possuem, praticamente, o mesmo valor para os teores de material volátil, cinzas e umidade. Os resultados de análise química elementar, mostrados na tabela V.2, são bem similares para os dois carvões e não são suficientes para explicar o diferente comportamento dos carvões no alto-forno. As análises químicas das cinzas estão mostradas na tabela V.3.

Tabela V. 1 – Análise imediata para dos carvões RU e BO.

| Item | Carvão BO | Carvão RU |
|----------------------------|-----------|-----------|
| Umidade de Higroscopia (%) | 3,92 | 6,1 |
| Cinza (%) | 10,33 | 9,58 |
| Materiais Voláteis (%) | 36,73 | 37,94 |

Tabela V. 2 – Análise química elementar dos carvões RU e BO.

| Item | Carvão BO | Carvão RU |
|-------------------------------------|-----------|-----------|
| Enxofre total, base seca (%) | 0,99 | 0,78 |
| Enxofre pirítico | 0,3 | 0,26 |
| Enxofre sulfático | 0,12 | 0,15 |
| Carbono, base seca (%) | 73,7 | 72,87 |
| Hidrogênio, base seca (%) | 4,62 | 4,57 |
| Nitrogênio, base seca (%) | 1,49 | 1,62 |
| Oxigênio + halogênio, base seca (%) | 8,87 | 10,58 |

Tabela V. 3 – Análise química das cinzas dos carvões RU e BO.

| Componentes | BO % | RU % |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 59,13 | 70,7 |
| Al ₂ O ₃ | 20,97 | 18,47 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,66 | 5,87 |
| MgO | 2,7 | 0,86 |
| CaO | 2,68 | 0,92 |
| Na ₂ O | 0,44 | 0,33 |
| K ₂ O | 1,81 | 1,41 |
| TiO ₂ | 0,82 | 0,61 |
| P ₂ O ₅ | 0,1 | 0,26 |

5.2 – Análise Petrográfica

Foram realizadas as análises petrográficas dos carvões BO e RU, segundo os procedimentos descritos no item 4.2. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela V.4. Tais resultados mostram que os dois carvões apresentaram reatividades bem similares, não sendo possível estabelecer um discernimento concreto em relação aos grupos macerais e os resultados obtidos no alto-forno. Os teores dos microconstituintes macerais encontrados não apresentam diferenças significativas a ponto de alterar a reatividade dos carvões em questão.

Tabela V. 4– Conteúdo de macerais e minerais em % volumétrica.

| TIPO DE MATERIAL | CARVÃO RU | CARVÃO BO |
|------------------|-----------|-----------|
| VITRINITA TOTAL | 78,4 | 84,5 |
| LIPTINITA TOTAL | 1,0 | 0,4 |
| INERTINITA TOTAL | 20,6 | 14,8 |
| MINERAIS TOTAIS | 3,0 | 4,0 |

5.3 – Ensaio em Termobalança

De acordo com o experimento realizado como descrito no item 4.3, o carvão RU apresenta uma conversão um pouco mais acentuada, resultando em maior reatividade como mostrado na figura 5.1. Apesar de muito parecidos, estes comportamentos foram inesperados, uma vez que o carvão RU, quando utilizado no alto-forno, provoca instabilidades de processo, sugerindo pior eficiência de combustão, quando comparado com o carvão BO.

Outra forma de analisar a reatividade dos carvões testados é diferenciando a curva obtida no ensaio de termobalança. A figura 5.2 mostra que o carvão RU apresenta maior reatividade que o carvão BO neste tipo de ensaio.

Seria imprudente estender estes resultados para o alto-forno, uma vez que as condições de tempo de residência do carvão e composição dos gases na zona de combustão são muito diferentes das condições testadas no experimento. Baseando-se apenas nos resultados obtidos em termobalança, pode-se dizer que os carvões RU e BO apresentam reatividades ao CO_2 semelhantes, com leve tendência de maior reatividade para o carvão RU.

Como grande parte dos autores relata (Lassat et alii, 1990 e Yamagata et alii, 1992) que, para altas taxas de injeção, nem todo o carvão é completamente queimado até o final da zona de combustão, a reatividade do carvão não reagido torna-se importante do ponto de vista cinético, uma vez que este é um material fino (char) que irá entrar em competição com o coque carregado pelo topo do alto-forno. Uma maneira de simular a combustão dos carvões é através da realização de ensaios no forno de queda. Os resultados destes ensaios são apresentados a seguir.

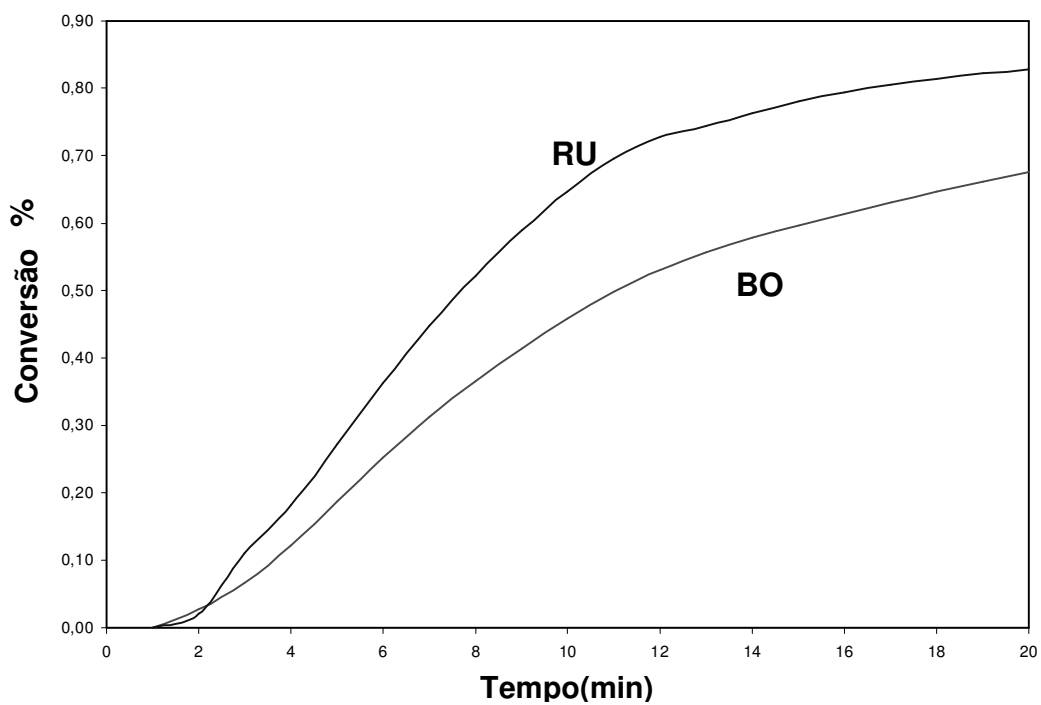


Figura 5. 1 - Conversão, em termobalança com atmosfera de CO_2 , dos carvões RU e BO. Amostra de 30mg, granulometria $<75\mu\text{m}$ e taxa de aquecimento de $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

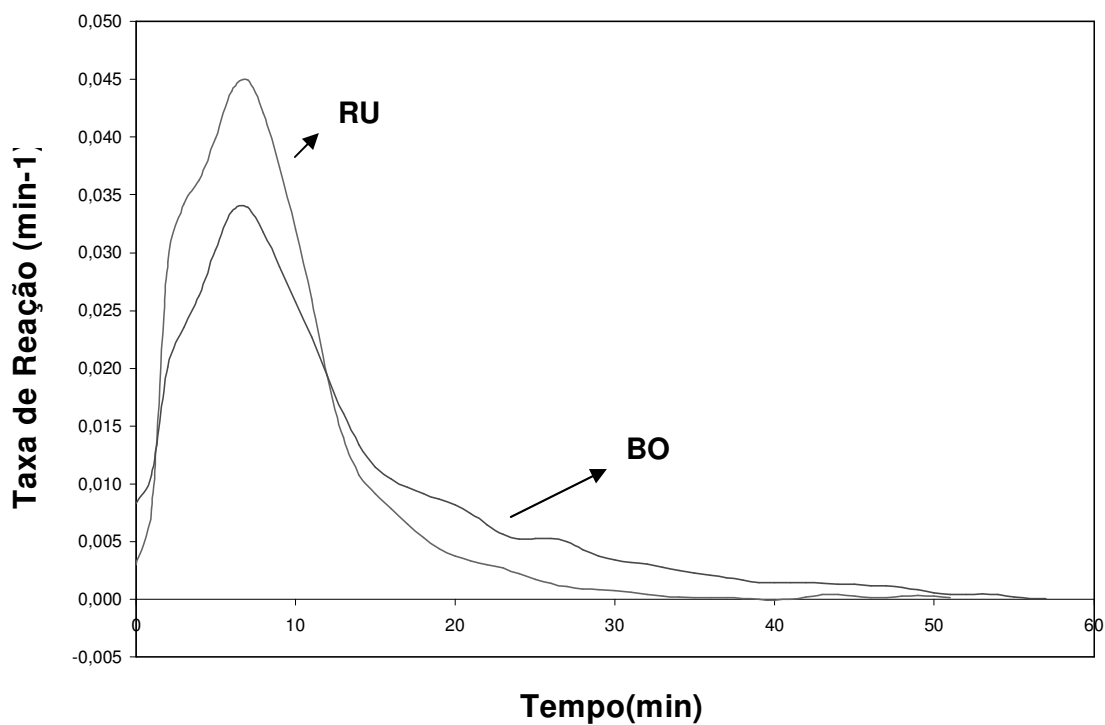


Figura 5. 2 – Taxa de reação, em termobalança com atmosfera de CO₂, dos carvões RU e BO. Amostra de 30mg, granulometria <75µm e taxa de aquecimento de 30°C/min.

5.4 – Ensaio em Forno de Queda Livre

Para quantificar a eficiência de combustão dos carvões RU e BO, foram realizados experimentos em forno de queda, conforme descrito no item 4.3. A figura 5.3 mostra os resultados obtidos. Nota-se que os dois carvões possuem uma eficiência de combustão bem similar nas atmosferas de O₂ testadas. O char gerado em uma atmosfera de 20% de O₂ não apresentou diferença de reatividade ao ar. Para atmosferas com menos de 20% de oxigênio no DTF, foi observado que o char gerado pelo carvão RU apresentou uma reatividade maior ao ar, quando comparada com o char gerado pelo carvão BO. Tais resultados sugerem que ambos os carvões possuem eficiências de combustão bem semelhantes, porém o char gerado pelo carvão RU possui uma maior facilidade de reagir com o ar. Novamente, estes resultados não eram esperados, uma vez que, foram observadas dificuldades operacionais quando se injetou mistura com elevada quantidade do carvão RU, o que sugeria que tal carvão tivesse uma menor eficiência de combustão ou uma menor reatividade do char. Talvez, a composição química das cinzas pudesse estar influenciando os resultados de reatividade do char em termobalança, uma vez que estes são obtidos no DTF à 1300°C. O carvão RU deve apresentar cinzas com temperatura de fusão mais elevada, e ainda, um maior intervalo entre a temperatura de amolecimento e completa fusão. Possivelmente, por estas características, os poros e fissuras da superfície das partículas do char gerado pelo carvão RU não ficam obstruídos, facilitando o contato do O₂ com o carbono remanescente. Já o char gerado pelo carvão BO deve ficar envolvido por uma camada pouco porosa de cinza, impedindo o contato do O₂ do ar com o material orgânico remanescente.

O estudo comparativo de combustão entre os carvões RU e BO não foram suficientes para explicar o comportamento observado na operação dos altos-fornos da CST, citado anteriormente no item 4.1, uma vez que ambos os carvões testados apresentaram resultados bem semelhantes nos experimentos termogravimétricos e nos experimentos de combustão em forno de queda livre.

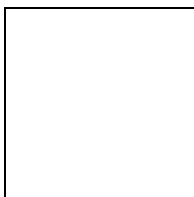


Figura 5. 3 – Resultados dos ensaios de combustão, sob várias atmosferas de oxigênio, em forno de queda (DTF) e reatividade em termobalança ao CO₂ do char gerado pelos carvões RU e BO. Tamanho das partículas entre 20 e 125 μm.

5.5 – Teste de Fusibilidade das Cinzas dos Carvões RU e BO

Os resultados dos ensaios de fusibilidade das cinzas dos carvões RU e BO são apresentados nas tabelas V.5 e V.6.

Tabela V. 5 – Resultados do ensaio de fusibilidade das cinzas, pelo método do cone de fusão, em atmosfera oxidante.

| Temperaturas Características | Unidade | Cinzas do Carvão BO | Cinzas do Carvão RU |
|-------------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| T inicial de Deformação | °C | 1240 | 1280 |
| T Amolecimento | °C | 1280 | 1380 |
| T Hemisfera | °C | 1380 | 1520 |
| T Fluidiez | °C | 1440 | 1600 |
| ΔT (Fluidiez-Amolecimento) | °C | 160 | 220 |

Tabela V. 6 – Resultados do ensaio de fusibilidade das cinzas, pelo método do cone de fusão, em atmosfera redutora.

| Temperaturas Características | Unidade | Cinzas do Carvão BO | Cinzas do Carvão RU |
|-------------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| T inicial de Deformação | °C | 1225 | 1330 |
| T Amolecimento | °C | 1270 | 1370 |
| T Hemisfera | °C | 1300 | 1410 |
| T Fluidiez | °C | 1385 | 1505 |
| ΔT (Fluidiez-Amolecimento) | °C | 115 | 135 |

Percebe-se que os resultados apresentam uma tendência das cinzas do carvão RU serem mais refratárias que as do carvão BO em ambas as atmosferas testadas. Isto significa que as cinzas do carvão RU fundem completamente em temperaturas mais elevadas, acima de 1500°C e, além disso, possuem um maior intervalo entre o início de amolecimento e completa fluidez. Levando os resultados para o ambiente interno do alto-forno, deseja-se que as cinzas do carvão possuam uma baixa temperatura inicial de deformação e um baixo ponto de fusão. Desta forma, espera-se que as cinzas sejam mais facilmente drenadas através da zona ativa de coque e do homem morto, possuindo desta forma uma menor tendência à formação de fenômeno de retenção (“hold up”), que prejudicaria o fluxo ascendente de gases e o fluxo descendente de líquidos. Apesar dos resultados sugerirem que as cinzas do carvão RU são menos adequadas ao alto-forno, somente os resultados de fusibilidade não são suficientes para caracterizarem o comportamento das cinzas em elevadas temperaturas. Os valores de viscosidade são também de suma importância para descrever a facilidade ou dificuldade das cinzas líquidas escoarem por entre as partículas de coque na parte baixa do alto-forno.

5.6 – Teste de Viscosidade das Cinzas dos Carvões

Os resultados dos testes de viscosidade das cinzas são apresentados em forma gráfica na figura 5.4.

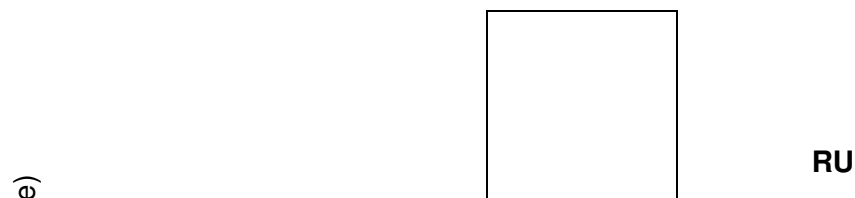


Figura 5.4 – Resultados dos testes de viscosidade em função da temperatura, sob atmosfera oxidante, em viscosímetro de rotação, para as cinzas dos carvões RU e BO.

O comportamento das cinzas do carvão BO apresenta uma forma típica característica de escórias completamente fluidas, onde a viscosidade possui uma relação moderada com a temperatura, até uma dada temperatura. Para valores inferiores a 1425°C, ocorre uma elevação brusca da viscosidade, sugerindo o início do aparecimento de fase sólida na estrutura da cinza. Porém, para valores mais elevados de temperatura (na ordem de 1600°C), a viscosidade apresenta valores que variam de 10 a 12 Poise.

O comportamento das cinzas do carvão RU é bem diferente do carvão BO. Para toda faixa de temperatura testada, os valores de viscosidade são extremamente elevados, sendo que, mesmo para temperaturas mais altas (na ordem de 1600°C), a viscosidade não é inferior a 300 Poise. A curva de viscosidade do carvão RU é típica de um material ácido, tal como aluminossilicatos e borossilicatos, sendo que, possivelmente, ainda existam fases sólidas na estrutura do material.

Segundo Campos (1980), para o alto-forno, admite-se trabalhar com valores de viscosidade de até 15 Poise para a escória final de cadinho. Esta escória final é resultado da interação dos óxidos após vários estágios, sendo que a escória primária é formada na zona de coesão, a escória secundária é formada pela escória primária e pela incorporação de fundentes ao longo da zona de gotejamento, e a escória final é resultado da incorporação das cinzas do PCI pela escória secundária. Apesar das cinzas do PCI contribuírem diretamente para a formação escória final, pequenas diferenças entre as composições das cinzas dos carvões, que compõem a mistura de carvões injetados, não alteram significativamente a composição da escória final, visto que estas representam apenas 7% do total da massa de escória (kg/t gusa). Dessa forma, quando se injeta um carvão com cinzas de elevada viscosidade, esta não se reflete diretamente na viscosidade da escória final. Apesar desta característica, o mecanismo de perda de desempenho talvez esteja relacionado com o comportamento das cinzas do carvão em elevadas temperaturas, agindo localizadamente na parte baixa do alto-forno, em especial na periferia da zona de combustão, ou até mesmo na zona de coque ativo e na superfície do homem morto provocando instabilidades na fluxo gasoso ascendente e no fluxo de líquidos descendentes.

5.7 – Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os ensaios de difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura foram realizados conforme descrito no item 4.7.

5.7.1 – Difração de raios X (DRX)

Inicialmente foram obtidos os difratogramas para os carvões “in natura”, visto que esta é a melhor alternativa para conhecer os minerais cristalinos presentes na matéria mineral do carvão. Estes foram, então, comparados com os difratogramas obtidos das estruturas das cinzas dos carvões testados. A principal finalidade da determinação dos difratogramas é de obter dados que auxiliem na predição do comportamento das cinzas em elevadas temperaturas.

A figura 5.5 exibe o difratograma obtido para o carvão BO “in natura” e a figura 5.6 exibe o difratograma para as cinzas do mesmo carvão.

O difratograma do carvão BO “in natura” revela a presença de quartzo, caulinita e dolomita. Já o difratograma das cinzas deste carvão apresentou, além do quartzo, a presença de hematita, anidrita e do argilomineral ilita $-K(Al,Mg,Fe)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ - na fase vítrea a baixa temperatura (cinzas obtidas a 850°C).

A figura 5.7 exibe o difratograma obtido para o carvão RU “in natura” e a figura 5.8 exibe o difratograma para as cinzas do mesmo carvão.

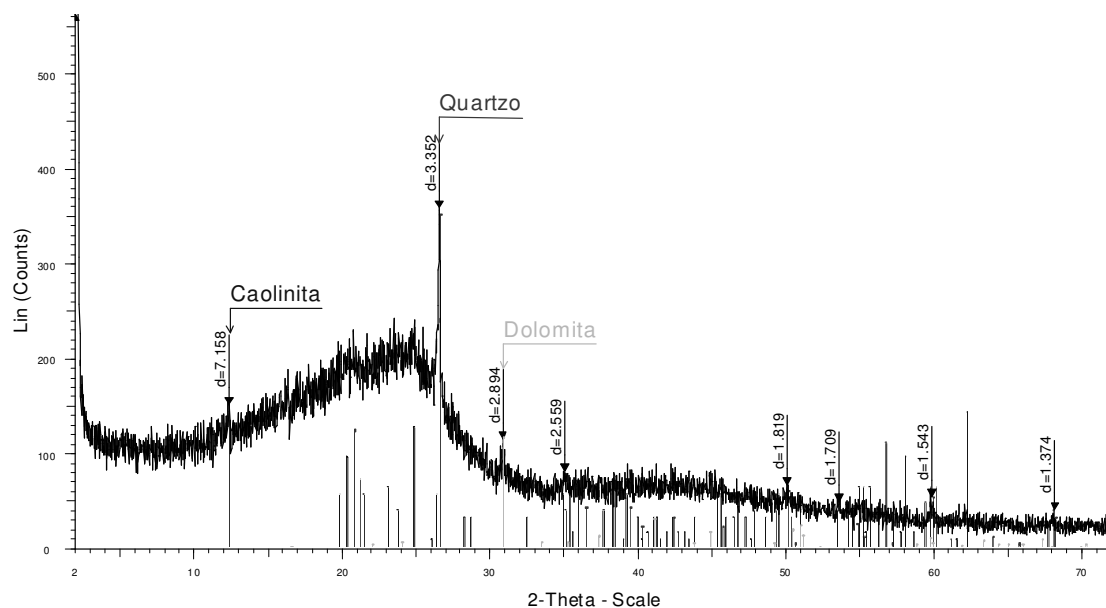


Figura 5. 5 – Difratograma para amostra do carvão BO “in natura”.



Figura 5. 6 – Difratoograma para amostra de cinza do carvão BO.

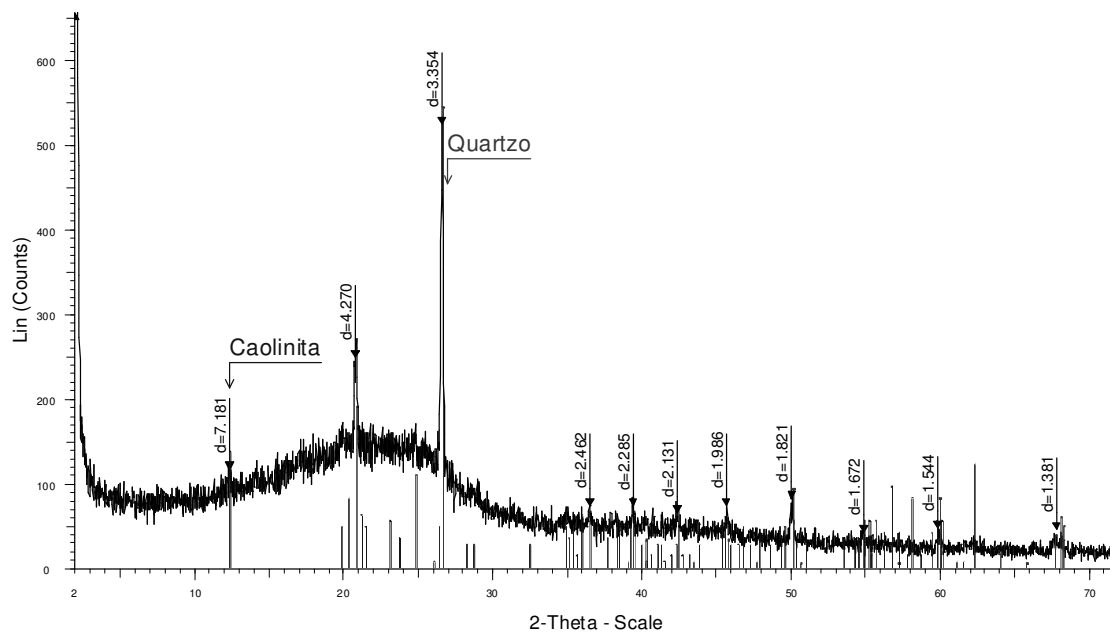


Figura 5. 7 – Difratoograma para amostra do carvão RU “in natura”.

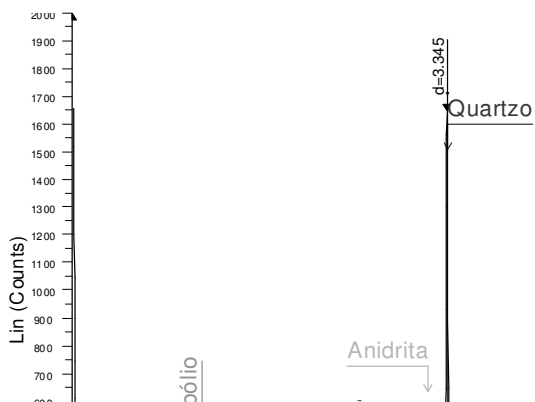


Figura 5. 8 – Difratoograma para amostra de cinza do carvão RU.

Comparando os padrões de difração das cinzas dos dois carvões testados pode ser observado que a maior intensidade de reflexão do pico do quartzo nas cinzas do carvão RU, quando comparada com as do carvão BO, indica que as primeiras apresentam um maior teor em quartzo. A presença do argilomineral illita, formador de fase vítrea líquida à baixa temperatura, indica uma maior tendência para menores temperaturas de fusibilidade das cinzas do carvão BO do que as do carvão RU.

5.7.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Inicialmente foi realizada análise morfológica das cinzas dos dois carvões utilizando um aumento de 300 vezes. Como era de esperar, não foram encontradas diferenças visíveis entre as imagens obtidas para as duas diferentes amostras, como mostra a figura 5.9.

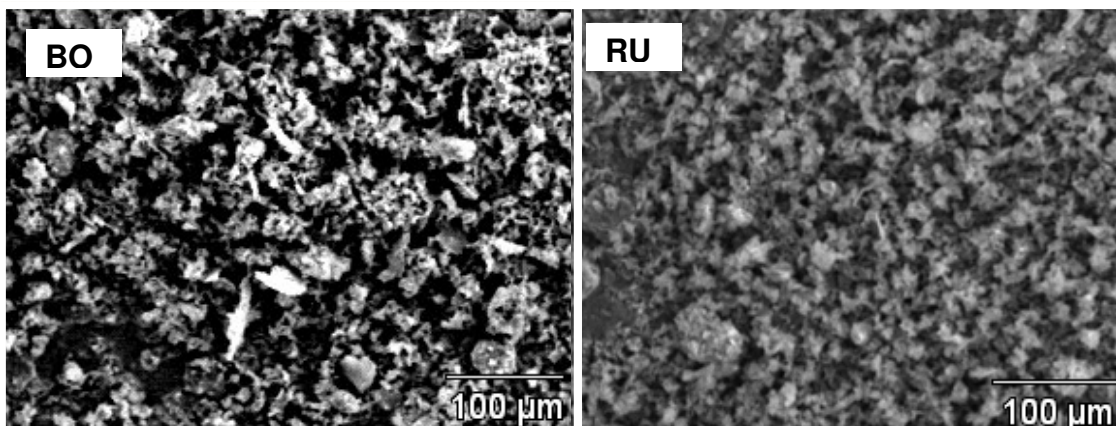


Figura 5. 9 – Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 300 vezes) para as cinzas dos carvões BO (a esquerda) e RU (a direita).

Para as cinzas aquecidas a 1300°C e “congeladas”, nota-se que a amostra do carvão BO apresenta uma superfície sólida relativamente homogênea com algumas partículas de morfologia diferenciada, indicando que houve fusão em grande parte da superfície com a formação de fase vítrea. Já a amostra das cinzas do carvão RU apresenta uma superfície sólida não homogênea com grande quantidade de grãos contornados ou envolvidos por uma fase líquida que foi ressolidificada durante o resfriamento, indicando apenas o início do amolecimento e do aparecimento da fase vítrea, como mostra a figura 5.10.

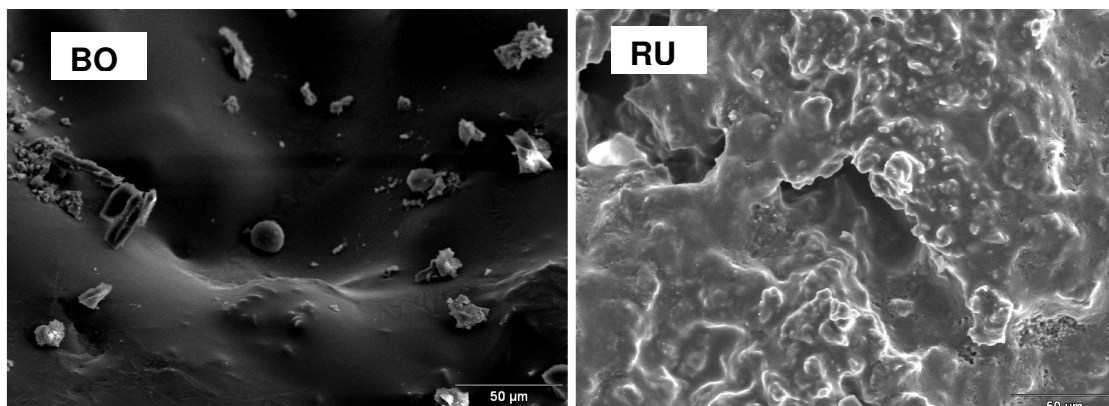


Figura 5. 10 – Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (aumento de 500 vezes) para as cinzas dos carvões BO (a esquerda) e RU (a direita) aquecidas a 1300°C e “congeladas”.

Os resultados obtidos apontam grandes diferenças entre os carvões RU e BO principalmente no que se refere ao comportamento das cinzas. Aliando os resultados experimentais obtidos neste trabalho com o os resultados da injeção dos citados carvões foi possível estabelecer um mecanismo de perda de desempenho do alto-forno relacionado as características do carvão pulverizado, que esta apresentado a seguir.

5.8 – Mecanismo de Perda de Desempenho do Alto-Forno Relacionado as Características do Carvão Pulverizado Injetado

A maior parte dos estudos relacionados à injeção de carvão pulverizado nos altos-fornos concentra-se na avaliação de combustão do material orgânico dos carvões, visto que este é o principal requisito para este combustível. Caso um determinado tipo de carvão apresente características inadequadas de combustão de tal forma que este não queime completamente na zona de combustão, uma grande quantidade de finos permanecerá no interior do alto-forno. Estas partículas finas são uma mistura de carbono com cinzas (char) que, caso não sejam consumidas por reação com CO_2 (“solution loss”), deteriorariam a permeabilidade do alto-forno, resultando em instabilidades operacionais. Por outro lado, mesmo que o material orgânico queime completamente na zona de combustão, cerca de 10% do total de carvão injetado será introduzido no interior do reator na forma de cinzas. É de se esperar que esse material mineral exerça também influência no desempenho do carvão injetado e do alto-forno. De uma forma geral, para uma completa caracterização deste material, é necessária a realização de experimentos que forneçam indícios tanto das características de combustão quanto das características das cinzas em elevadas temperaturas.

Para simular e comparar a cinética de combustão dos carvões RU e BO, foram utilizadas no presente estudo as seguintes análises e experimentos:

1. Análise química elementar;
2. Análise petrográfica quantitativa;
3. Reatividade dos carvões ao CO_2 , medida em termobalança;
4. Reatividade dos carvões, em diversas atmosferas de O_2 , medida em DTF (“Drop Tube Furnace”);
5. Reatividade do char ao ar, em termobalança.

Para caracterizar o comportamento das cinzas em elevadas temperaturas, foram selecionadas as seguintes análises:

1. Análise químicas das cinzas dos carvões, via fluorescência de raios X;
2. Fusibilidade das cinzas dos carvões, medida através do método do cone pirométrico;
3. Viscosidade das cinzas das cinzas dos carvões, medida através do viscosímetro de rotação;

4. Difração de raios X (DRX);
5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Apesar das limitações dos experimentos selecionados para simular a “queima” dos carvões na zona de combustão, os resultados de combustão não mostraram diferenças significativas que expliquem o pior desempenho do RU no alto-forno. O char gerado pelo carvão RU apresentou um comportamento anômalo de diminuição da reatividade (em atmosfera de ar) à medida que se aumenta o teor de O_2 no DTF. Apesar de tal comportamento, quando se compara os resultados do RU com o BO, pode-se notar que, em todas as atmosferas de O_2 usadas no DTF, o char gerado pelo carvão RU possui reatividade superior ao BO. Como ambos os carvões possuem reatividades semelhantes ao CO_2 e, o char gerado pelo carvão RU é mais reativo em relação ao BO, não se pode atribuir o pior desempenho do carvão RU no alto-forno às suas características de combustão.

Os ensaios realizados para caracterização das cinzas em elevadas temperaturas mostraram resultados bem distintos. As cinzas do carvão RU, além de serem mais refratárias, possuem um maior intervalo entre o início de amolecimento e completa fusão (ensaio do cone pirométrico). Outro resultado muito importante é a elevada viscosidade das cinzas do carvão RU, apresentando o menor valor de 300 Poise a $1600^\circ C$, contra 10 Poise das cinzas BO na mesma temperatura. Os resultados dos ensaios de fusibilidade e viscosidade indicam uma maior dificuldade das cinzas geradas pelo carvão RU tanto para fundir quanto para escoar na parte baixa do alto-forno.

Levando em consideração os resultados obtidos nos experimentos e nas constatações de processo, foi criado um fluxograma para explicar a perda de desempenho do alto-forno relacionado com as características dos carvões minerais injetados pelas ventaneiras. Este fluxograma é mostrado na figura 5.11.

Caso o carvão injetado não queime completamente na zona de combustão, os finos serão introduzidos no interior do alto-forno (zona ativa de coque ou mesmo no homem morto). Como parte do carvão não queima (menor entrada de calor), a ação mais imediata normalmente adotada é o aumento da taxa de injeção para suprir o déficit térmico, elevando o consumo total de combustíveis por unidade de tempo. Com o aumento da taxa

de injeção e, como o carvão possui baixa reatividade, o ciclo se repete de tal forma que uma elevada quantidade de finos ficará depositada na parte baixa do forno, deteriorando a permeabilidade do homem morto. Dependendo da intensidade da impermeabilização, os líquidos que descem passam a ter um fluxo periférico no cadinho, trocando menos calor com o homem morto, como ilustrado na figura 5.12.

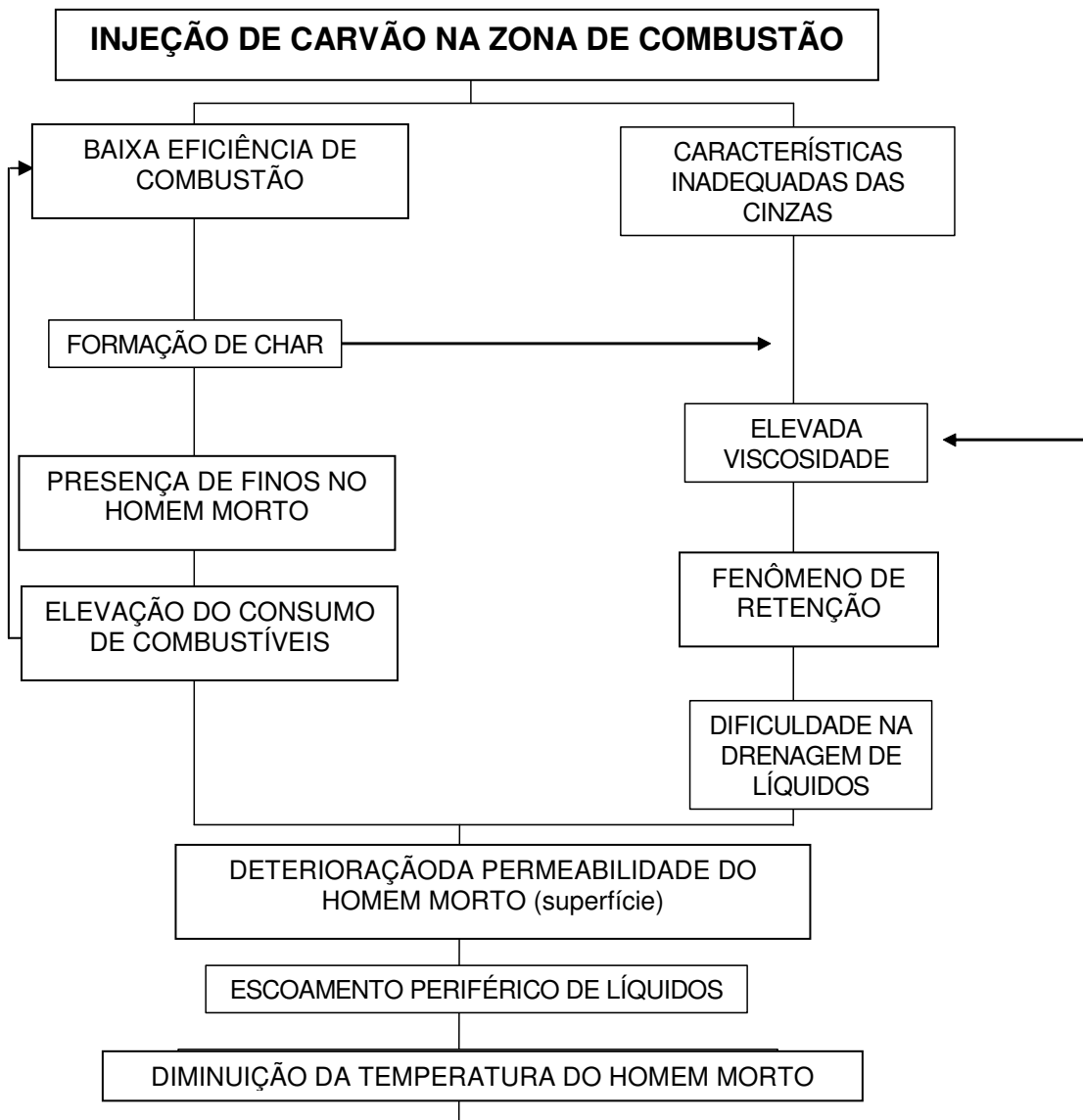


Figura 5. 11 – Fluxograma para análise da perda de desempenho do alto-forno relacionado com as características do carvão mineral injetado através das ventaneiras.

Por outro lado, caso as cinzas do carvão (aqui consideradas como produto de combustão) possuam características inadequadas, potencialmente também serão geradas instabilidades operacionais. Cinzas que tenham elevadas temperaturas de início e final de fusão e elevada viscosidade, tais como as do carvão RU, possuem dificuldade em escoar, formando barreiras ou “hold up” em determinadas partes localizadas na superfície do homem morto ou na zona ativa de coque. Tais barreiras dificultam o escoamento dos líquidos descendentes pelo interior do homem morto, como ilustrado na figura 5.12, provocando fluxo periférico, menor troca de calor e menor temperatura no interior do homem morto. Como a viscosidade é dependente da temperatura, o ciclo volta a se repetir. A situação extrema de injeção seria onde o carvão injetado possuísse baixa eficiência de combustão (com grande tendência para formação de char) e ainda cinzas de elevada viscosidade.

No caso específico do estudo realizado neste trabalho, o baixo desempenho do carvão RU no alto-forno foi atribuído à elevada viscosidade de suas cinzas em altas temperaturas, quando se utiliza misturas com participações superiores a 40% do citado carvão.

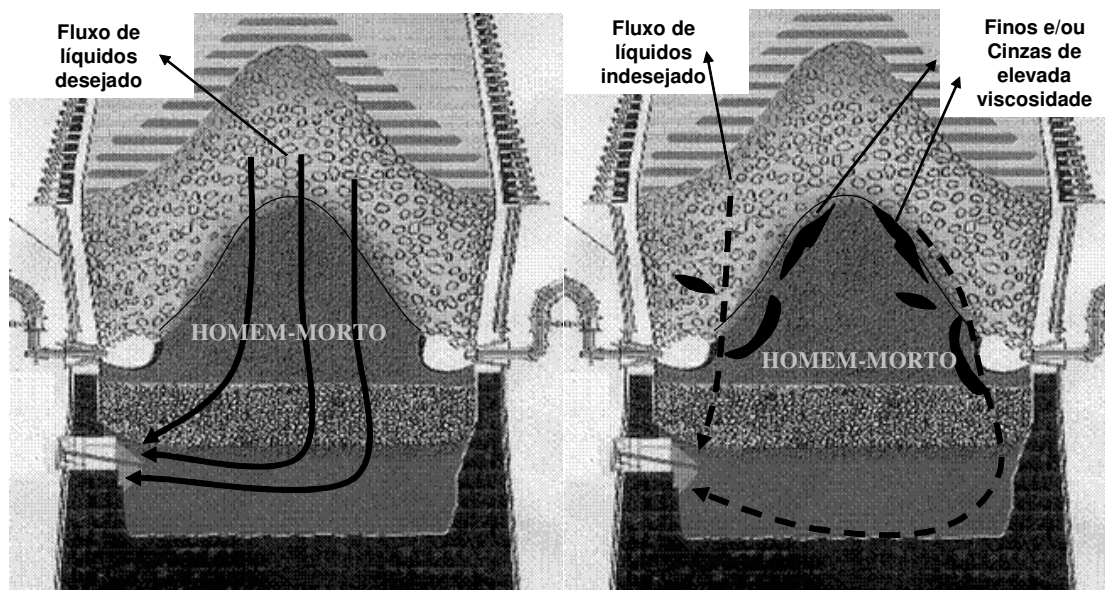


Figura 5. 12 – Ilustração do mecanismo de perda de desempenho do alto-forno relacionado às características do carvão mineral injetado através das ventaneiras.

6 – SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Este trabalho teve a finalidade de estabelecer um procedimento metódico que servisse como ferramenta básica para seleção dos carvões e também de predição do comportamento de novos tipos de carvões minerais a serem testados nos altos-fornos da CST. Para isto foram selecionados alguns ensaios e análises que, dentro das limitações encontradas, visam simular o comportamento de combustão e o comportamento das cinzas dos carvões em elevadas temperaturas. Foram selecionados dois tipos de carvões alto volátil que apresentam comportamentos distintos no alto-forno. O carvão RU apresenta uma tendência de deterioração da estabilidade operacional do alto-forno quando injetado em elevadas participações na mistura, enquanto o carvão BO, apesar de muito parecido, proporciona resultados bem satisfatórios.

Além de análises químicas e petrográficas, para simular a reatividade no processo de combustão foram realizados ensaios termogravimétricos em atmosfera de CO_2 , ensaios em forno de queda livre sob diversas atmosferas de O_2 e, para monitorar a reatividade do char foram realizados ensaios termogravimétricos em atmosfera de ar. Ensaios de fusibilidade, viscosidade em elevadas temperaturas, difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura foram usados para monitorar o comportamento das cinzas em elevadas temperaturas. Os ensaios acima citados foram feitos para os carvões RU e BO a fim de averiguar quais características são responsáveis pelo desempenho do carvão no processo de alto forno.

Atrav

és dos experimentos realizados pode-se concluir que os ensaios de combustão não são suficientes para caracterizar o desempenho de um determinado tipo de carvão no alto-forno. Apesar de limitados para simular a zona de combustão, os ensaios de reatividade são extremamente importantes para caracterizar o requisito básico do processo de injeção de finos e seus resultados devem ser usados no processo de compra, principalmente, quando se pretende adquirir carvões baixo volátil. Através dos resultados encontrados nos ensaios de viscosidade, pode-se concluir que as cinzas do carvão RU possuem elevada viscosidade mesmo em elevadas temperaturas enquanto que as cinzas do carvão BO possuem viscosidade baixa. Esta característica pode ser bastante relevante

na determinação do desempenho do carvão no alto-forno visto que as cinzas de elevada viscosidade vão proporcionar formação de barreiras em determinadas regiões na parte baixa do forno que, possivelmente, deteriorarão o escoamento dos líquidos e gases, provocando instabilidades operacionais. Apesar de ainda não completamente explorados, os resultados obtidos nos ensaios de raios X e microscopia eletrônica sugerem tendência das cinzas do carvão RU possuírem maior temperatura de fusão em relação as cinzas do carvão BO.

Na CST já são realizadas as análises Imediata, química das cinzas, poder calorífico, umidade e moabilidade para alimentar o presente modelo de avaliação dos carvões. O roteiro final para avaliação e seleção dos novos tipos de carvão, descrito a seguir, é um procedimento complementar ao atual modelo. Os resultados serão comparados quantitativamente com o carvão BO, adotado como referência.

1. Ensaio de reatividade do carvão em termobalança sob atmosfera de CO_2 ;
2. Ensaio de combustão no forno de queda livre (DTF) sob atmosferas de 0%, 2,5%, 5%, 10% e 20% de O_2 ;
3. Ensaio de reatividade do char, gerado no ensaio DTF, em termobalança sob atmosfera de ar;
4. Teste de fusibilidade das cinzas do carvão;
5. Teste de viscosidade das cinzas dos carvões em elevadas temperaturas.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O método de difração de raios X para investigação de fases como ferramenta preditiva ao comportamento das cinzas em elevadas temperaturas deve ser mais explorado.

Os resultados apresentados são válidos para os carvões individuais, sendo que um estudo mais aprofundado deve ser realizado focando em diferentes misturas de carvões minerais. Ensaios de difração de raios X podem também ser úteis para fornecer indícios sobre as causas fundamentais dos diferentes comportamentos das cinzas e, a partir daí, serem sugeridas alternativas para adequar o carvão às exigências do alto-forno.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIS, P. S. *Injeção de Materiais Pulverizados em Altos-fornos*. São Paulo: ABM, 2003.

ÀLVAREZ, D. et alii. Caracterização de carvões e seus Subprodutos para Uso Termelétrico e Siderúrgico. . In: SEMINÁRIO DE CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES, 1, 2004, Porto Alegre.

CAMPOS, V. F. *Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido*. Belo Horizonte, UFMG, v.1, 259p, 1980.

FARKAS, O. *Study on Viscosity Properties of Blast Furnace Slags*. Acta Technica Academiae Scientiarum Hungaricae, 1968.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VLIET, C. V. *Modern Blast Furnace Ironmaking; an Introduction*. 1.ed. Dusseldorf: Stahl Eisen, 2004. 118p.

GEIGER, G.H., POIRIER, D.R. *Transporte Phenomena in Metallurgy*, 3. ed. Addison-Wesley Inc, 1973. 616p.

HUTNY, W. P., LEE, G. K., PRICE, J. T. *Fundamentals of Coal Combustion during Injection into a Blast Furnace*. Prog. Energy Combust. Sci., v.17, p373-395, 1991.

LIMING, L. U. et alii. *Chemical Structure of Chars Prepared under Conditions Prevailing in the Blast Furnace PCI Operation*. ISIJ international, v.42, n. 8, p816-825, 2002.

MAKI, A., SAKAI, A., TAKAGAKI, N., MORI, K., ARIAMA, T. *High Rate Coal Injection of 218 kg/t at Fukuyama No. 4 Blast Furnace*. ISIJ International, v.36, n.6, p650-657, 1996.

MATHIESON, J. G., TRUELOVE, J., ROGERS, H. *Toward an understanding of Coal Combustion in Blast Furnace Tuyere Injection*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON UTILIZATION OF COAL AND BIOMASS, 1, 2003, Newcastle.

MORIMASA, I., ORIMOTO, T., TANAKA, T., SAKATANI, S., UENO, H. Behavior of Pulverized Coal Ash and Physical Property of Dripping Slag under High Pulverized Coal Injection Operation. *ISIJ International*, v.41, n.4, p325-332, 2001.

POOLS, A., VIDAL, R. Slag Volume and Composition for Optimal Blast Furnace Operation. In: *MACMASTER SYMPOSIUM ON IRON AND STEELMAKING*, Hamilton, 1984.

UENO, H. et alii. Coal Combustion in the Raceway and Tuyere of a Blast Furnace. *ISIJ International*, v. 33, n.6, p640-645, 1993.

THETA INDUSTRIES, Inc. Disponível em <http://www.theta-us.com/vischart/vischart.html>. Acesso em 23 jan. 2006.

URBAIN, G. Viscosity Estimation of slags. *Steel Research*, v.58, p111-116, 1987.

VLADESCU, M. et alii. Contribution to the Study of the Viscosity of Blast Furnace Slags. *Metalurgia*, v.4, p1-7, 1972.

WEBER, S.H.J.V. *Caracterização de Misturas de Finos de Carvão Vegetal e Mineral para Injeção nas Ventaneiras do Alto-Forno*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1990. 89p (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

YAMAGATA, C. et alii. Fundamental Study on Combustion of Pulverized Coal Injected into Coke Bed at High Rate. *ISIJ International*, v.32, n.6, p725-732, 1992.

YAROSHEVSKII, S. L. Use of Fluorspar in Blast Furnace Burden. *Steel in the USRR*, p132-133, 1981.

9 – BIBLIOGRAFIA

CASTRO, L. F. A., FIGUEIRA, R. M., TAVARES, R. P. Princípios Básicos e Processos de Fabricação do Gusa ao Aço Líquido. Belo Horizonte.

KEATING, J. et alii. Combustion Testing of Pulverized Coal for Blast Furnace Tuyere Injection. In: JOINT CONFERENCE OF ACENZ/FEAN/EMG, 1, 2001.

KHAIRIL, KAMIHASHIRA, D., NAKAYAMA, K. NARUSE, I. Fundamental Reaction Characteristics of Pulverized Coal at High Temperature. ISIJ International, v.41, n.2, p136-141, 2001.

MEHTA, A. S., SAHAJWALLA, V. Coal/Char Interactions during Pulverized Coal Coal Injection in a Blast Furnace: Reaction Kinetics and Wetting Investigations. ISIJ International, v.43, n.10, p1512-1518, 2003.

SAUSMIKAT, G. R., Características de Combustão de Misturas de Coque e Carvão Vegetal visando a Injeção através das Ventaneiras do Alto-Forno. Belo Horizonte: Escola de Engenharia de UFMG, 1994. 68p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica)