

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

Estudo de Reatividade e Combustão de Carvões Minerais, Carvão Vegetal e
Misturas

Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

Estudo de Reatividade e Combustão de Carvões Minerais, Carvão Vegetal e
Misturas

Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral

Porto Alegre
2009

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora

Dr. Paulo Freitas Nogueira – Vale - MG

Prof. Dr. José Adilson de Castro – UFF - RJ

Prof. Dr. Eduardo Osório – UFRGS - RS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Este trabalho é dedicado a
minha mãe, Vera e, em
especial, ao meu esposo,
André.

Agradecimentos

À Deus pela seu amor, cuidado e presença constante na minha vida.

À minha família pelo carinho e apoio nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Antonio Cezar Faria Vilela pela orientação e estímulo.

Ao Prof. Dr. Eduardo Osório pelo incentivo e apoio.

Aos Profs. Dieter Senk e Heinrich Wilhelm Gudenau pela oportunidade de realizar parte desse trabalho no Instituto IEHK.

Ao Dr. Alexander Babich pela orientação e supervisionamento de trabalhos experimentais.

À Capes e ao DAAD pelo apoio financeiro.

Ao colega André Machado pelo excelente trabalho para por em funcionamento o microscópio de aquecimento.

À colega Luiza Guiggi pelo apoio técnico e sugestões apresentadas na elaboração deste trabalho.

À colega Juliana Pohmann pela ajuda nas análises em termobalança.

Aos colegas Wagner Bielefeldt, Ernesto Nadalon, Mauricio Bagattini, Paulo Schilling e Magda Galant François pela amizade, apoio e incentivo.

Ao bolsista Marcelo pelo excelente trabalho de preparação das amostras para a etapa de caracterização.

Aos bolsistas Manassés, Bruno e Jackson pela contribuição na realização deste trabalho.

Aos demais colegas do Laboratório de Siderurgia pela cooperação.

A todos aqueles que de alguma forma, colaboraram para que este trabalho se realizasse.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | xiii |
| RESUMO | xiv |
| ABSTRACT | xv |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISAO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1 O processo AF | 5 |
| 2.1.1 Principais reações no interior do AF | 8 |
| 2.2 Injeção de combustíveis nas ventaneiras dos AFs | 11 |
| 2.2.1 Efeito da injeção dos combustíveis nos principais parâmetros do processo AF | 13 |
| 2.2.2 Aspectos do carvão e sua injeção nas ventaneiras dos AFs | 16 |
| 2.2.3 Aspectos da biomassa e sua utilização nos AFS..... | 35 |
| 2.2.4 Estudo da injeção de combustíveis sólidos através de simuladores da zona de combustao do AF | 42 |
| 2.2.5 Avaliação da combustão e/ou gaseificação dos combustíveis sólidos em outros equipamentos | 51 |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL | 61 |
| 3.1 Matérias-primas | 61 |
| 3.2 Caracterização das matérias-primas | 61 |
| 3.2.1 Análise elementar | 61 |
| 3.2.2 Análise imediata..... | 62 |
| 3.2.3 Poder calorífico | 62 |
| 3.2.4 Índice de moabilidade - HGI (Hardgrove Grindability Index) | 63 |
| 3.2.5 Determinação do tamanho de partículas por difração a laser..... | 63 |
| 3.2.6 Análise dos macerais e poder refletor da vitrinita | 64 |
| 3.2.7 Composição química das cinzas..... | 64 |
| 3.2.8 Difração de raios-X (DRX) | 65 |
| 3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por dispersão de energia (EDS) | 66 |
| 3.2.10 Fusibilidade das cinzas | 67 |
| 3.3 Desmineralização | 69 |

| | |
|---|-----|
| 3.4 Ensaio experimental para avaliar a reatividade e combustão dos carvões em escala laboratorial | 70 |
| 3.4.1 Termogravimetria | 70 |
| 3.4.1.1 Avaliação da influência da matéria mineral na gaseificação | 73 |
| 3.4.2 Forno Tammann | 74 |
| 3.4.3 Simulador da zona de combustão | 77 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 82 |
| 4.1 Caracterização das matérias-primas | 82 |
| 4.1.1 Carvões individuais | 82 |
| 4.1.2 Misturas | 97 |
| 4.2 Ensaio termogravimétrico | 103 |
| 4.2.1 Carvões individuais | 103 |
| 4.2.2 Misturas | 111 |
| 4.3 Avaliação da influência da matéria mineral na gaseificação da mistura BC-CC | 125 |
| 4.3.1 Testes em termobalança com o carvão BC desmineralizado | 125 |
| 4.3.2 Testes em termobalança com as misturas: BC_{HCl-CC} e $BC_{HCl/HF-CC}$ | 128 |
| 4.3.3 Análise da microestrutura da mistura BC-CC gerada na gaseificação | 130 |
| 4.4 Forno Tammann | 136 |
| 4.5 Simulador da zona de combustão do AF | 142 |
| 5 DISCUSSÃO GERAL | 151 |
| 6 CONCLUSÕES | 157 |
| 7 CONTINUAÇÃO DO TRABALHO | 162 |
| 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 164 |
| 9 PUBLICAÇÕES | 173 |
| APÊNDICE A | 174 |
| APÊNDICE B | 179 |
| APÊNDICE C | 184 |
| APÊNDICE D | 194 |
| APÊNDICE E | 196 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Consumo de agentes redutores no AF | 1 |
| Figura 2 – Esquema da rota da biomassa na industria do ferro-gusa à carvão vegetal | 3 |
| Figura 3 – Zonas do AF | 7 |
| Figura 4 – Esquema representando a zona de combustão..... | 9 |
| Figura 5 – Efeitos da injeção nos parâmetros do processo AF: PC-carvão pulverizado; NG-gás natural; oil-óleo | 14 |
| Figura 6 – Etapas básicas que o carvão passa ao ser injetado na zona de combustão | 18 |
| Figura 7 – Representação física da combustão do carvão | 19 |
| Figura 8 – Reações do carvão na zona de combustão | 23 |
| Figura 9 – Produção de ferro-gusa e consumo de carvão vegetal..... | 39 |
| Figura 10 – Fluxo de materiais no processo convencional AF e processo com carvão vegetal..... | 42 |
| Figura 11 – Simulador da zona de combustão desenvolvido na Universidade Técnica de Aachen (RWTH), no Instituto de Siderurgia (IEHK) por Yang e Korthas..... | 46 |
| Figura 12 – Simulador da zona de combustão desenvolvido na RWTH-IEHK e colocado na posição vertical nos anos 90..... | 47 |
| Figura 13 – Comportamento de conversão do carvão pulverizado alto volátil (HVC) e baixo volátil (LVC), sucata shredder (SLF), resíduo de carbono não queimado de estação elétrica (UBC) e resíduo plástico (WP) | 50 |
| Figura 14 – Esquema do forno DTF | 52 |
| Figura 15 – Parte de uma termobalança mostrando entrada do gás reagente | 58 |
| Figura 16 – Curva típica obtida durante ensaio de gaseificação em termobalança | 60 |
| Figura 17 – Perfis de imagens obtidas no teste de fusibilidade com um cone de cinza | 68 |
| Figura 18 – Principais componentes da termobalança. | 71 |
| Figura 19 – Esquema mostrando o forno Tammann..... | 75 |
| Figura 20 – Foto do experimental utilizado nos testes com forno Tammann..... | 75 |

| | |
|---|-----|
| Figura 21 – Perfil de aquecimento do forno Tammann utilizado nos experimentos | 76 |
| Figura 22 – Simulador da zona de combustão do AF | 78 |
| Figura 23 – Foto do simulador da zona de combustão utilizado nos experimentos | 79 |
| Figura 24 – Difractogramas de DRX do carvão BC in natura, tratado com HCl e tratado com HCl+HF | 91 |
| Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura do carvão CC. Aumento de 1000X..... | 92 |
| Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura do carvão BC. Aumento de 1000X..... | 93 |
| Figura 27 – Curvas obtidas nos ensaios termogravimétricos para os carvões individuais | 103 |
| Figura 28 – Curvas da DTG dos carvões individuais | 105 |
| Figura 29 – Curva de conversão dos carvões individuais | 105 |
| Figura 30 – Taxa de reação dos carvões individuais versus conversão | 109 |
| Figura 31 – Curvas de perda de massa da mistura BC-CC e dos respectivos carvões individuais | 111 |
| Figura 32 – Curvas de perda de massa da mistura BC-ICA e dos respectivos carvões individuais..... | 112 |
| Figura 33 – Curvas de perda de massa da mistura BC-ICB e dos respectivos carvões individuais..... | 112 |
| Figura 34 – Curvas de perda de massa da mistura CC-ICA e dos respectivos carvões individuais..... | 113 |
| Figura 35 – Curvas de perda de massa da mistura CC-ICB e dos respectivos carvões individuais..... | 113 |
| Figura 36 – Curvas de perda de massa da mistura ICA-ICB e dos respectivos carvões individuais..... | 114 |
| Figura 37 – Curva de conversão da mistura BC-CC. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada..... | 116 |
| Figura 38 – Curva de conversão da mistura BC-ICA. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada..... | 116 |

| | |
|---|-----|
| Figura 39 – Curva de conversão da mistura BC-ICB. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada..... | 117 |
| Figura 40 – Curva de conversão da mistura CC-ICA. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada..... | 117 |
| Figura 41 – Curva de conversão da mistura CC-ICB. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada..... | 118 |
| Figura 42 – Curva de conversão da mistura ICA-ICB. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada..... | 118 |
| Figura 43 – Taxa de reação das misturas versus conversão..... | 124 |
| Figura 44 – Curvas de reatividade para o carvão BC não-tratado e tratado com ácido HCl e HCl/HF..... | 125 |
| Figura 45 – Curvas de conversão para o carvão BC não-tratado e tratado com ácido HCl e HCl/HF..... | 126 |
| Figura 46 – Curvas de conversão das misturas do BC in natura, BC(HCl) e BC(HCl+HF) com o carvão vegetal..... | 128 |
| Figura 47 – Microscopia eletrônica de varredura da cinza do CC aquecida a 1050°C com N ₂ e posteriormente mantida nessa temperatura por 2 min. com CO ₂ . Aumento de 1000X..... | 130 |
| Figura 48 – Microscopia eletrônica de varredura da cinza do BC aquecida a 1050°C com N ₂ e posteriormente mantida nessa temperatura por 2 min. com CO ₂ . Aumento de 250X..... | 131 |
| Figura 49 – Microscopia eletrônica de varredura da cinza do BC-CC aquecida a 1050°C com N ₂ e posteriormente mantida nessa temperatura por 2 min. com CO ₂ . Aumento de 1000X..... | 131 |
| Figura 50 – Microestruturas da mistura BC-CC aquecida a 1050°C com N ₂ , mantida por 10 min. nesse atmosfera e posteriormente mantida por 2 min. com CO ₂ . Aumento de 1500X..... | 133 |
| Figura 51 – Microscopia eletrônica de varredura da mistura BC-CC aquecida a 1050°C com N ₂ , mantida por 10 min. nesse atmosfera e posteriormente mantida por 4 min. com CO ₂ . Aumento de 1500X..... | 134 |
| Figura 52 – Mecanismo simples que ilustra o bloqueio completo ou parcial dos poros do char durante a gaseificação (1) temperatura abaixo do ponto de fusão, (2) temperatura acima do ponto de fusão..... | 135 |

| | |
|---|-----|
| Figura 53 – Curva obtida no experimento no forno Tammann para os carvões individuais contendo as etapas de pirólise e gaseificação | 136 |
| Figura 54 – Curva obtida no experimento no forno Tammann para os carvões individuais referente a etapa de gaseificação | 137 |
| Figura 55 – Perda de massa das misturas obtidas nos experimentos no forno Tammann. Linha pontilhada se refere a perda de massa das misturas calculada | 139 |
| Figura 56 – Perdas de massa durante a etapa da gaseificação das misturas... | 140 |
| Figura 57 – Grau de combustão dos carvões individuais obtidos no simulador da zona de combustão..... | 142 |
| Figura 58 – Relação entre O/C e taxa de injeção para os carvões individuais .. | 143 |
| Figura 59 – Dados para os carvões individuais de relações O/C e taxa de injeção para um grau de combustão de 50% | 145 |
| Figura 60 – Grau de combustão para os carvões individuais em três taxas de injeção, 100, 150 e 200 kg/tHM | 146 |
| Figura 61 – Grau de combustão das misturas BC-CC e BC-ICB e dos respectivos carvões individuais para efeito de comparação | 147 |
| Figura 62 – Relação entre O/C e taxa de injeção para as misturas..... | 147 |
| Figura 63 – Dados para as misturas de relações O/C e taxas de injeção para um grau de combustão de 50% | 148 |
| Figura 64 – Grau de combustão para as misturas BC-CC, BC-ICB em três taxas de injeção, 100, 150 e 200 kg/tHM | 149 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Carvões usados para PCI | 30 |
| Tabela 2 – Características de diferentes simuladores utilizados no estudo da combustão em condições próximas a da zona de combustão dos AFs..... | 43 |
| Tabela 3 – Caracterização química dos combustíveis estudados no trabalho de Bern Korthas | 48 |
| Tabela 4 – Parâmetros utilizados no estudo da reatividade de carvões e chars . | 53 |
| Tabela 5 – Resultados das análises imediata, elementar, poder calorífico, HGI, poder refletor da vitrinita, petrográfica e composição dos macerais | 82 |
| Tabela 6 – Análise imediata dos carvões minerais tratados com ácidos HCl/HF | 84 |
| Tabela 7 – Composição química das cinzas dos carvões minerais e vegetal..... | 85 |
| Tabela 8 – Fases encontradas nos difratogramas dos carvões individuais | 86 |
| Tabela 9 – Fases encontradas nos difratogramas das cinzas dos carvões individuais | 88 |
| Tabela 10 – Temperaturas características do teste de fusibilidade | 95 |
| Tabela 11 – Distribuição granulométrica dos carvões individuais testados em termobalança | 97 |
| Tabela 12 – Análise imediata das misturas..... | 98 |
| Tabela 13 – Composição química das cinzas das misturas..... | 99 |
| Tabela 14 – Resultado do teste de fusibilidade das cinzas das misturas | 100 |
| Tabela 15 – Distribuição granulométrica das misturas | 102 |
| Tabela 16 – Taxa máxima de reação dos carvões minerais e carvão vegetal... | 106 |
| Tabela 17 – Tempo para atingir a conversão de 50% dos carvões individuais.. | 108 |
| Tabela 18 – Dados experimentais e calculados referentes a taxa máxima de reação e tempo das misturas..... | 119 |
| Tabela 19 – Tempo para atingir 50% de conversão para as misturas | 123 |
| Tabela 20 – Taxa máxima experimental e calculada das misturas entre carvão vegetal e carvão mineral desmineralizado | 128 |
| Tabela 21 – Equação da reta da linha de tendência que representa o comportamento de cada carvão na gaseificação..... | 138 |
| Tabela 22 – Equações e R2 das linhas de tendência das curvas de perda de massa referente a etapa de gaseificação das misturas | 141 |

RESUMO

Há cerca de 10 anos, a indústria siderúrgica implantou a técnica de injeção de carvão pulverizado (PCI – pulverized coal injection) nos altos-fornos (AFs) e esta se baseia na utilização de carvões importados. Visando diminuir a dependência dos mesmos, o uso do carvão vegetal e/ou nacional é uma alternativa interessante. O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica é uma das tecnologias chaves para contribuir com a minimização das emissões de CO₂, desde que ele represente uma fonte renovável de energia. O objetivo principal desse trabalho foi avaliar em escala de laboratório a viabilidade técnica de utilização do carvão vegetal, carvão mineral nacional, importados e misturas nas ventaneiras dos AFs. A reatividade dos carvões e misturas ao CO₂ foi avaliada por termobalança e forno Tammann. A combustibilidade dos carvões e misturas foi avaliada em um simulador da zona de combustão dos AFs. De acordo com os resultados de caracterização obtidos verificou-se que o carvão vegetal apresenta características que são benéficas ao processo de injeção como baixo teor de cinzas e enxofre. Misturas entre carvão nacional e vegetal são atrativas, devido aos altos teores desses constituintes no carvão nacional. Os resultados obtidos por termobalança e Tammann apresentaram considerável convergência, confirmando assim os comportamentos observados. Foi verificado que o carvão vegetal apresentou a maior reatividade em CO₂, seguido pelo carvão nacional, importados A e B. Para as misturas, foi verificado um comportamento não-aditivo na gaseificação quando da presença do carvão vegetal com os carvões minerais. O efeito da matéria mineral no caso específico da mistura entre o carvão nacional e vegetal foi analisado. Possivelmente ocorreu a formação de um composto eutético de baixo ponto de fusão e esse amolecido ou fundido dificultou a gaseificação da mistura. Na análise do comportamento dos carvões e misturas em condições que simulam a zona de combustão determinou-se que o carvão vegetal é caracterizado por um maior grau de combustão, seguido pelo carvão nacional, importado A e B. Em relação às misturas estudadas, em todas as taxas de injeção testadas, a combustão da mistura do carvão nacional com o vegetal (BC-CC) foi maior em relação à mistura do carvão nacional com o importado B (BC-ICB).

ABSTRACT

For about 10 years the steel industry in Brazil is using pulverized coal injection (PCI) technology in the blast furnaces based on imported coals. In order to decrease the dependence on imported coals, Brazilian coal, which has limited use due to high ash content, was suggested to be mixed with imported coal and charcoal. The aim of this study was characterize the coals and charcoal and to examine the reactivity and combustion behavior of mentioned materials. The charcoal use in the steel industry contributes to the CO₂ emission reduction, since it represents a renewable source of carbon. Simultaneous thermal analyses and Tammann furnace experimental set were used to evaluate the reactivity of Brazilian and imported coals as well as charcoal. To provide a useful insight into the practice of PCI in BFs, a laboratory rig at RWTH Aachen University that simulates the behavior of fines injected into the raceway was used. It was verified that Brazilian coal is characterized by high ash and sulphur contents. Besides the known environment advantage of the use of charcoal in terms of CO₂ emission, its chemical composition (low ash and sulphur content) makes its injection attractive in BFs, especially when blending with Brazilian coal. It was observed that the behavior of reactivity as depicted from TGA studies reflected in the Tamman furnace, i.e, a higher reactivity of charcoal followed by Brazilian coal, imported coal A and imported coal B. For the mixtures, the trend of TGA reactivity was reflected in Tamman tests. The blend between Brazilian coal and charcoal presented a non-additive behavior, i.e, a less reactivity of the blend than the ones of the individual components. For the other blends with charcoal it was also verified through the TGA tests a non-additive behavior. The influence of the mineral matter in the non-additive behavior of the blend between Brazilian coal and charcoal was examined. Probably, in this case a lower melting point aluminosilicate was formed and the molten phases ash may restricted the accessibility of the gas to the carbon char. According to the results of the injection rig, charcoal was characterized by a high combustion degree followed by Brazilian coal, imported coal A and imported coal B. Over the whole range of the injection rates used, the burnout level of the blend between Brazilian coal and charcoal was higher than the one between Brazilian coal and imported coal B.

1 INTRODUÇÃO

O alto-forno (AF) é a principal tecnologia de redução no mundo empregada para a produção de aço. Conforme informação disponível no site da worldsteel (www.worldsteel.org), cerca de 65% da produção mundial de aço é realizada pela rota tecnológica alto-forno/conversor LD (BF/BOF–Blast Furnace/Basic Oxygen Furnace). Na Europa em 2005, 61% do aço foi fabricado por esta rota, sendo que na Alemanha esse percentual correspondeu a 69%. Já no Brasil, a produção de aço bruto baseada na rota BF/BOF encontra-se em torno de 76%. A produção de aço através da rota BF/BOF tem suas necessidades energéticas atendidas principalmente através do carvão.

O processo AF consome grande quantidade de coque metalúrgico. Ao longo dos anos, o consumo de coque vem diminuindo nos AFs (Figura 1) através de melhorias que foram sendo implantadas no processo. Mesmo com a grande diminuição de coque nos AFs, ele é uma das matérias-primas que mais pesa no custo total de fabricação do ferro-gusa. Isto ocorre, pois o coque é produzido com carvão importado.

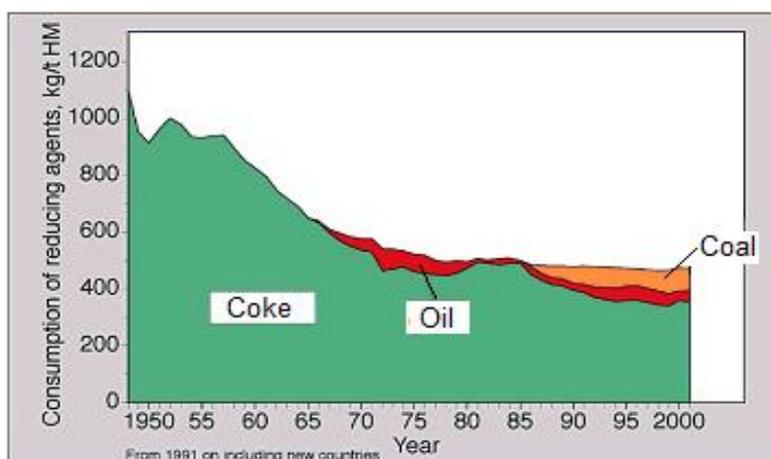


Figura 1 - Consumo de agentes redutores no AF (meveus.iehk.rwth-aachen.de)

Hoje sabe-se que através da injeção de combustíveis auxiliares nas ventaneiras dos AFs é possível reduzir significativamente o consumo de coque e aumentar a produtividade do AF. Existem cerca de 40 a 50 possíveis substitutos parciais para o coque, mas na prática somente gás natural (GN), óleos, carvão pulverizado e gás de coqueria (eventualmente) são usados em escala industrial. O uso de um ou outro combustível depende de fatores como preço, reservas e das peculiaridades de cada tecnologia. A injeção de combustíveis líquidos e gasosos no alto-forno teve seu auge nos anos 50 e 60 (Figura 1). Devido à crise do petróleo nos anos 70, a injeção de carvão foi revivida e nos últimos 20 anos foi acelerada significativamente.

O Brasil é um dos maiores importadores de carvão. O carvão coqueificável é um item de grande importância em quantidade e valor nas importações. São importados cerca de 17 milhões t/ano de carvão, incluindo 13 milhões para fabricação de coque e 4 milhões para PCI, (www.dnmp.gov.br).

As reservas provadas de carvão no Brasil são da ordem de 10 Gt sendo que as maiores reservas estão localizadas na região Sul do Brasil, (www.dnmp.gov.br). Devido aos aspectos deposicionais, a qualidade dos carvões aumenta do sul do Rio Grande do Sul para o norte do país. Como característica geral, os carvões da região sul são carvões de baixo grau de carbonificação (rank), denominados comercialmente como alto-voláteis, e apresentam um elevado teor de cinzas (cerca de 50%) e teor variável de enxofre. No Rio Grande do Sul as jazidas se distribuem ao longo da direção sudoeste-nordeste. Nessa direção ocorre um aumento do rank do carvão e um aumento da profundidade dos depósitos. O carvão de Candiota, por exemplo, apresenta poder refletor (Ro) de 0,40% (sub-betuminoso) e o carvão da Jazida de Santa Terezinha Ro=0,88% (betuminoso alto-volátil), (Osório et al., 2008).

O principal uso do carvão explorado no Brasil é para geração de energia elétrica. Estudos nas propriedades desse carvão têm mostrado que ele tem potencial para ser injetado nas ventaneiras dos AFs em misturas com carvões importados (Kalkreuth et al., 2005 e Osório et al., 2006).

Além do carvão mineral, outro combustível atrativo para o Brasil é a biomassa. Nos últimos anos diversas ações têm sido propostas visando à diminuição das emissões de dióxido de carbono (CO₂) que é um dos gases responsável pelo aquecimento global ou efeito estufa. Nas indústrias siderúrgicas integradas o AF é o principal gerador de CO₂. Por esta razão, siderúrgicas em todo o mundo estão comprometidas com projetos de pesquisa para redução desta emissão. Dentre as medidas que podem ser tomadas para minimização das emissões de CO₂ tem-se a injeção de combustíveis auxiliares nas ventaneiras dos AFs como biomassas. A biomassa é uma matéria-prima energética importante, renovável e pouco poluente comparada a outros tipos de combustíveis. O Brasil por possuir grande disponibilidade de luz solar, terra e água destaca-se na produção desta matéria-prima. Não é por acaso que ele possui o maior parque siderúrgico vegetal do mundo. É um dos poucos países no mundo onde pequenos altos-fornos utilizam como agente redutor o carvão vegetal (Figura 2).

Rota da biomassa



Figura 2 – Esquema da rota da biomassa na indústria do ferro-gusa à carvão vegetal

O uso de carvão vegetal contribui significativamente para redução da emissão de CO₂, desde que ele representa uma fonte renovável de energia proveniente do plantio de novas florestas. No ciclo de crescimento da biomassa tem-se a fixação do carbono existente no CO₂ da atmosfera através do processo de fotossíntese.

A possibilidade de se injetar nas ventaneiras do AF um combustível mais limpo ou misturas de biomassa com carvão mineral é de grande importância para as usinas siderúrgicas com AFs à coque. A injeção de misturas com um carvão mineral, como o carvão nacional também ocasiona importantes vantagens para o setor carbonífero no Brasil.

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar em escala de laboratório a viabilidade técnica de utilização do carvão vegetal, carvão mineral nacional, importados e misturas nas ventaneiras dos AFs.

Como objetivos específicos podem ser citados os seguintes itens:

- Realizar uma ampla caracterização dos carvões e misturas sob o ponto de vista do processo PCI;
- Avaliar a reatividade dos carvões individuais e misturas em presença de CO₂ em escala de laboratório;
- Verificar a influência da matéria mineral na gaseificação da mistura entre o carvão vegetal e o carvão mineral nacional;
- Estudar o comportamento dos carvões e misturas em condições que simulam a zona de combustão dos AFs.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O processo AF

A literatura sobre o processo AF é extensa. A seguir será apresentado um resumo com os principais aspectos. Maiores informações podem ser obtidas em Peacey (1979), Walker (1986) e Mourão (2007).

O processo AF domina o cenário mundial na produção de ferro-gusa líquido para produção de aço. Ele ainda é o processo mais barato para a produção de ferro primário em grande escala e tem mostrado uma alta flexibilidade para adaptação às novas exigências da siderurgia.

O alto-forno é um reator que opera continuamente baseado no princípio de contracorrente. No topo do forno as matérias-primas sólidas são carregadas em diferentes camadas. A carga sólida consiste de:

a) minérios de ferro: usualmente hematita, Fe_2O_3 , ocasionalmente magnetita Fe_3O_4 . Os minérios de ferro são carregados na forma de sinter e/ou pelotas e minério granulado ou misturas destes.

b) coque metalúrgico (90%C 10% cinza, 0,5-1% S): o coque é o produto obtido da pirólise, carbonização do carvão metalúrgico. No AF o coque atua como (i) gerador de calor através da sua reação com o sopro de ar quente na região das ventaneiras, (ii) fornecedor de carbono e monóxido de carbono (CO) para redução dos óxidos à ferro metálico e (iii) age como um sustentador da carga, já que nas zonas inferiores do forno o coque é o único material sólido presente. Sua presença é importante no forno para prover um leito poroso aos gases ascendentes e ao fluxo descendente de metal e escória fundidos.

c) fundentes ou fluxantes: calcário (CaCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) são adicionados a carga para reter as impurezas do minério e do coque e produzir uma

escória de baixo ponto de fusão (1600K). Algumas siderúrgicas empregam a cal (CaO) e a magnésia (MgO) como fluxantes principais. Tem um efeito benéfico secundário de remover parte do enxofre presente no processo.

A carga sólida desce no AF por influência da gravidade. Na parte inferior do forno, ar quente (1000-1300°C), produzido pelos regeneradores, é injetado através das ventaneiras. Em frente às ventaneiras o O₂, presente no ar, reage com o coque formando monóxido de carbono (CO) que ascende no forno reduzindo o óxido de ferro presente na carga que desce em contra corrente. Na parte inferior do forno o gusa e a escória (200 a 350 kg por tonelada de ferro-gusa produzido) são separados por diferença de densidade no canal principal. O gusa é coletado em carros torpedos e destinado para a aciaria. A escória é drenada em potes ou transformada em material granulado por meio de jato de água em alta pressão e comercializada. Também tem-se a geração de um gás (1750 a 2300 Nm³ por tonelada de ferro-gusa produzido) que flui para a parte superior do forno juntamente com poeira. Após limpeza, parte do gás gerado é direcionado para os regeneradores. Normalmente os fornos são equipados com 3 a 4 regeneradores em formato cilíndrico. O tempo de descida da carga sólida até a base do forno, onde serão coletados os produtos é de cerca de 6 a 8 horas. AFs podem operar por vários anos sem interrupção e apenas parar em caso de manutenção ou remodelamento.

O alto-forno possui zonas características internas (Figura 3) que foram definidas com base em estudos de dissecação realizados na década de 70 no Japão.

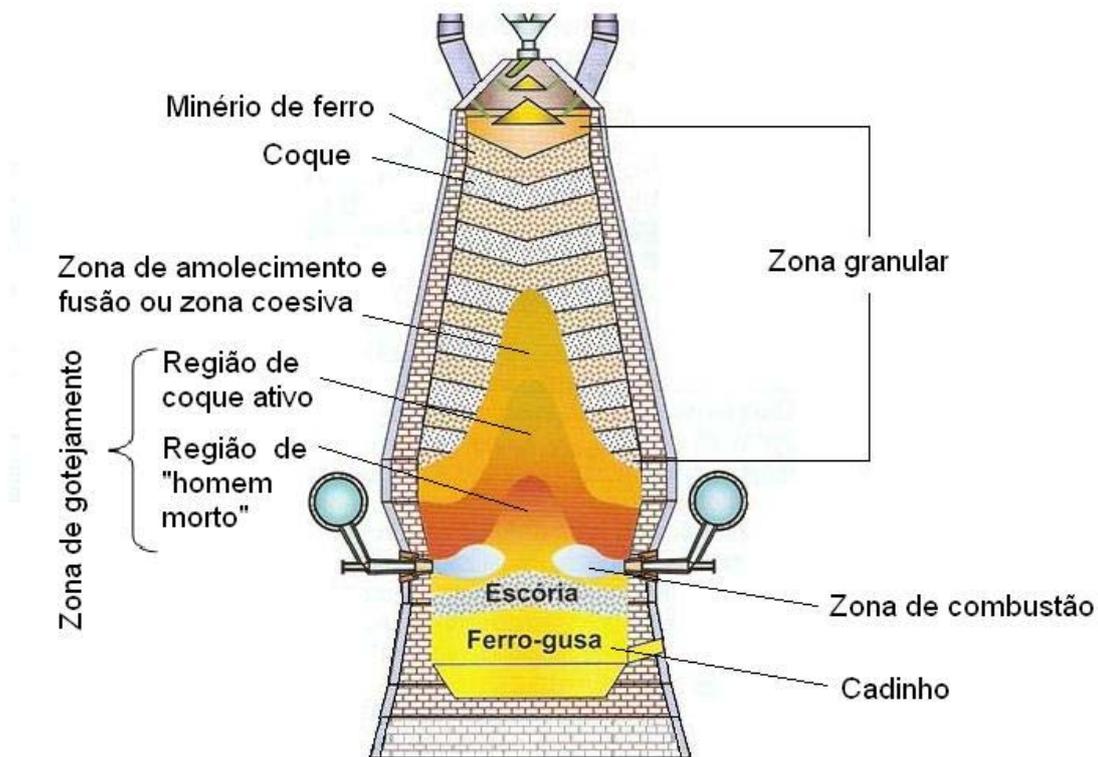


Figura 3 – Zonas do AF

As características principais de cada zona interna são:

- Zona granular: nesta zona, o minério e o coque mantêm a sua configuração em camadas, tais como foram carregados, ou seja, em camadas alternadas de coque e de minérios.
- Zona coesiva ou de amolecimento e fusão: é constituída de camadas de coque e camadas coesivas que consistem de minério de ferro semifundido, praticamente impermeáveis ao fluxo gasoso. O perfil, posição e dimensões desta zona dependem da distribuição de fluxo gasoso no interior do AF, que por sua vez, depende da relação minério/combustível ao longo do diâmetro do forno, da prática de carregamento e distribuição da carga, do consumo específico de combustível e das características das matérias-primas.
- Zona de gotejamento: esta região contém coque na forma sólida, em cujos interstícios gotejam o gusa e a escória. Esta zona é dividida em duas subzonas: a zona de coque ativo, que compreende a porção de coque que

rola em direção às ventaneiras para ser queimado, e a zona de coque estagnado ou “homem morto”, cujo coque não rola em direção as ventaneiras e é consumido basicamente pela incorporação de carbono ao gusa. Durante a descida das gotas de gusa para o cadinho, acontecem importantes reações que incorporam os elementos de liga ao gusa.

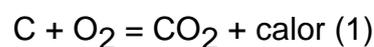
- Zona de combustão: é uma região parcialmente vazia em frente às ventaneiras, devido a elevada energia cinética do sopro de ar quente. À medida que as partículas de coque circulam, vão sendo queimadas gerando gás redutor e energia. Na zona de combustão estão presentes as maiores temperaturas, até 2200°C, (6). Carvão pulverizado é injetado diretamente na zona de combustão junto com o sopro de ar quente.

2.1.1 Principais reações no interior do AF

O processo AF é basicamente um processo de redução. Devido a diversidade e complexidade das reações que ocorrem no AF, somente quatro principais reações serão abordadas aqui. Estas reações são mostradas abaixo.

- Reação de oxidação do carbono

Esta reação ocorre em frente às ventaneiras:



- Reação de Boudouard ou solution loss

É uma reação fortemente endotérmica do CO₂ com o carbono para produzir CO, o principal gás redutor do processo:



A reação (2) é conhecida como reação de Boudouard. Algumas vezes é chamada de reação de *solution loss* ou reação de “gaseificação do carbono”.

Na zona de combustão (Figura 4), as reações (1) e (2) ocorrem nas subzonas A e B respectivamente.

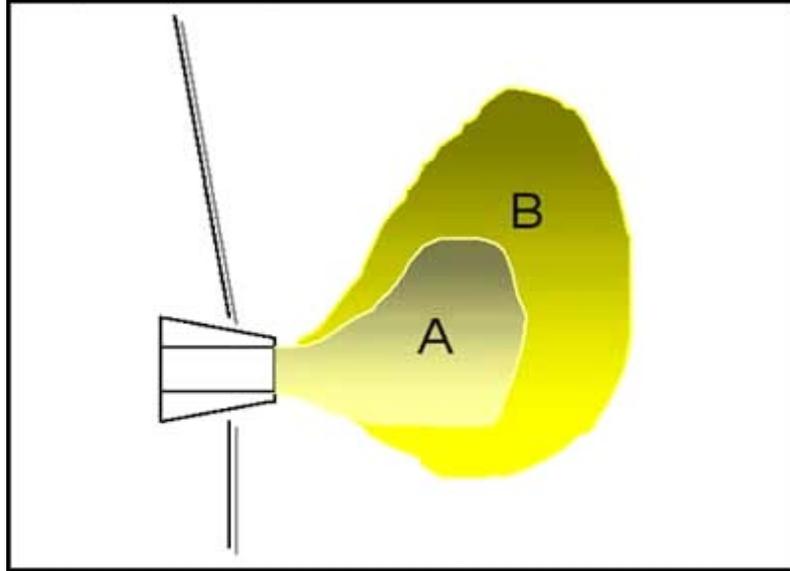


Figura 4 - Esquema representando a zona de combustão (Babich et al., 2008)

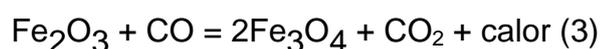
A reação total de conversão do carbono na zona de combustão pode ser escrita como:

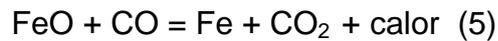


A zona de combustão tem possivelmente a forma de uma elipse. Atualmente, informações sobre a forma e dimensões das zonas de combustão não é ainda clara apesar de numerosas medidas e cálculos. A profundidade da zona de combustão aumenta com o aumento do volume e velocidade do sopro. Um aumento no diâmetro da ventaneira reduz a profundidade da zona de combustão. A zona de combustão se estende à cerca de 0,6-1,6 m na direção do sopro.

- Reação redução dos óxidos de ferro

As reações dos óxidos de ferro com o monóxido de carbono são conhecidas como reações de redução indireta. As seguintes reações ocorrem:





Quando o óxido de ferro é reduzido diretamente ou com consumo de carbono, essa reação é chamada de redução direta.



As reações de redução dos óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 com o CO ocorrem no AF em faixas de temperatura de 600 a 900°C e a redução do FeO ocorre em faixas de temperatura de 950°C +/- 100°C

Uma comparação entre as reações (5) e (6) mostra que a redução direta é econômica em termos de gás redutor, mas resulta em um déficit térmico. O coque é fonte de calor e gases redutores. Para suprir a energia consumida pela reação direta endotérmica, uma quantidade extra de carbono deverá ser queimada nas ventaneiras, a qual irá produzir uma quantidade extra de CO. Todo esse excesso de CO irá passar pelo forno sem ser usado. Por outro lado, para produzir os gases redutores para a redução indireta, uma quantidade extra de carbono deverá também ser queimada, a qual gerará energia desnecessária. Portanto um balanço adequado entre as necessidades térmicas e redutoras, ou entre outras palavras, entre a redução direta e indireta, deve ser mantido com o objetivo de assegurar um mínimo consumo de coque, (Babich et al., 2008). Alguns fatores influenciam as necessidades térmicas e redutoras do AF. A qualidade da carga (teor de ferro, basicidade, finos), parâmetros do sopro (temperatura, injeção de combustível auxiliar) e fluxo de gases no processo. Em um AF com operação somente de coque, a taxa de redução direta corresponde a cerca de 50%. No caso do AF funcionar também com injeção de combustível auxiliar, a taxa fica em torno de 20-30%. No item 2.2.1 serão abordados com mais detalhes os efeitos da injeção dos

combustíveis nos principais parâmetros do processo AF.

2.2 Injeção de combustíveis nas ventaneiras dos AFs

A idéia de injetar combustíveis e outros aditivos pelas ventaneiras dos AFs foi primeiramente sugerida no início do século 19, (mevus.iehk.rwth-aachen.de). A primeira patente desenvolvida foi na Inglaterra em 1831 por John Samuel Dawes. Na Alemanha, um processo para injeção de combustível sólido foi patenteado em 1872 por Carl Alberts, (mevus.iehk.rwth-aachen.de). Os testes operacionais realizados neste período foram sem sucesso devido a inadequabilidade dos equipamentos utilizados. Em 1950 a aplicação da tecnologia de injeção de redutores auxiliares pelas ventaneiras se tornou uma realidade industrial, e se intensificou nos anos 60. Gás natural e óleo eram os redutores mais utilizados. Com a crise do petróleo nos anos 70 cresceu o interesse pela injeção de carvão em várias regiões. Além do gás natural, óleo e carvão pulverizado, gás da coqueria e gás do BOF são usados ocasionalmente (Babich et al., 1999). Atualmente carvão é o principal redutor injetado nos AFs. Tipicamente seu custo é menor do que gás natural e óleo e seu fornecimento é mais estável. Embora os custos de capital associados com a injeção de gás natural sejam menores do que para o carvão, o uso desse possibilita que maiores quantidades de coque sejam substituídas. Isto acontece simplesmente porque maiores taxas de injeção podem ser utilizadas.

A injeção de resíduos sólidos e materiais não combustíveis (plásticos, fração leve do *shredder*, pó de balão, escória do conversor, materiais contendo TiO_2 , etc.) tem se tornado atraente devido aos benefícios trazidos por esses materiais na qualidade do metal, vida do forno e outros efeitos econômicos e ambientais, (Senk et al, 2006). Alguns materiais não combustíveis e resíduos aceleram a conversão de agentes redutores auxiliares na zona de combustão. Portanto a injeção combinada

de agentes redutores com tais materiais se mostra atrativa sob certos aspectos.

Com relação à injeção de plástico, desde os anos 90 tem-se realizados estudos sobre sua injeção nas ventaneiras de AFs na Alemanha, Japão e na Áustria. As taxas de injeção alcançadas foram de 60 a 75 kg/tH, (Babich et al., 2008). Em relação ao carvão e óleo, a composição química dos plásticos tem vantagens e desvantagens. O carvão pulverizado tem alto teor de cinza e álcalis, mas baixo teor de hidrogênio. O enxofre é o principal problema do óleo. Os resíduos plásticos têm baixo enxofre e álcalis, mas os teores de cloro são altos. O cloro está ligado à formação de dioxinas e furanos.

A co-injeção, isto é a injeção simultânea de dois ou mais tipos de combustíveis, também é praticada por algumas siderúrgicas. Nos Estados Unidos, a siderúrgica United Steel atingiu um consumo de coque de 281 kg/tHM utilizando co-injeção de 190 kg/tHM de carvão, 35 kg/tHM de óleo e 7,5 kg/tHM de gás natural, (Babich et al, 2008). Na América do Norte em 2005, 21 AFs operaram com co-injeção: carvão + gás natural – 10 fornos; carvão + gás natural + alcatrão – 3 fornos; gás natural + óleo – 7 fornos e gás natural + alcatrão – 1 forno.

Atualmente, tecnologias com injeção de gás de topo, biomassas, etc. objetivando a minimização das emissões de CO₂ estão sendo desenvolvidas. De acordo com Babich et al (2002), a injeção de combustíveis fósseis é limitada devido a queda da temperatura de chama, problemas no homem-morto e zona coesiva. A injeção de gases redutores quentes (GRQ) nos AFs (hot reducing gases – HRG) possibilitará uma considerável diminuição da quantidade de coque, um homem-morto limpo assim como um aumento da produtividade e minimização do impacto ambiental devido ao decréscimo das emissões de CO₂. Conforme Korthas et al., (2005), os GRQ podem ser produzidos de combustíveis fósseis, da gaseificação de

resíduos, da regeneração do gás de topo ou ainda serem provenientes de outros processos (ex. O gás de saída do processo COREX depois da remoção do CO₂). O uso da tecnologia de injeção dos GRQ em combinação com altas taxas de injeção de carvão e sopro enriquecido com oxigênio poderá possibilitar que a competitividade do processo AF seja mantida e até aumentada. Cálculos mostraram que a injeção de GRQ em combinação com a injeção de carvão com baixo teor de cinza, alto teor de matéria volátil e enriquecimento do sopro com 80 a 100% de oxigênio podem levar a um aumento da taxa de injeção de carvão. Taxas de 300 a 400 kg/tHM podem ser obtidas e também um aumento na produtividade de 50 a 100%, (Babich et al, 2008). No caso de se usar GRQ provenientes do gás de topo do AF depois de remover o CO₂, os cálculos mostraram que foi obtido um aumento na produtividade de 25% e um decréscimo na taxa de redutor de cerca de 20%, (Babich et al, 2008).

2.2.1 Efeito da injeção dos combustíveis nos principais parâmetros do processo AF

O efeito da injeção de agentes redutores auxiliares nos parâmetros do processo AF, como temperatura de chama, volume de gases da rampa e taxa de redução direta pode ser visto na Figura 5.

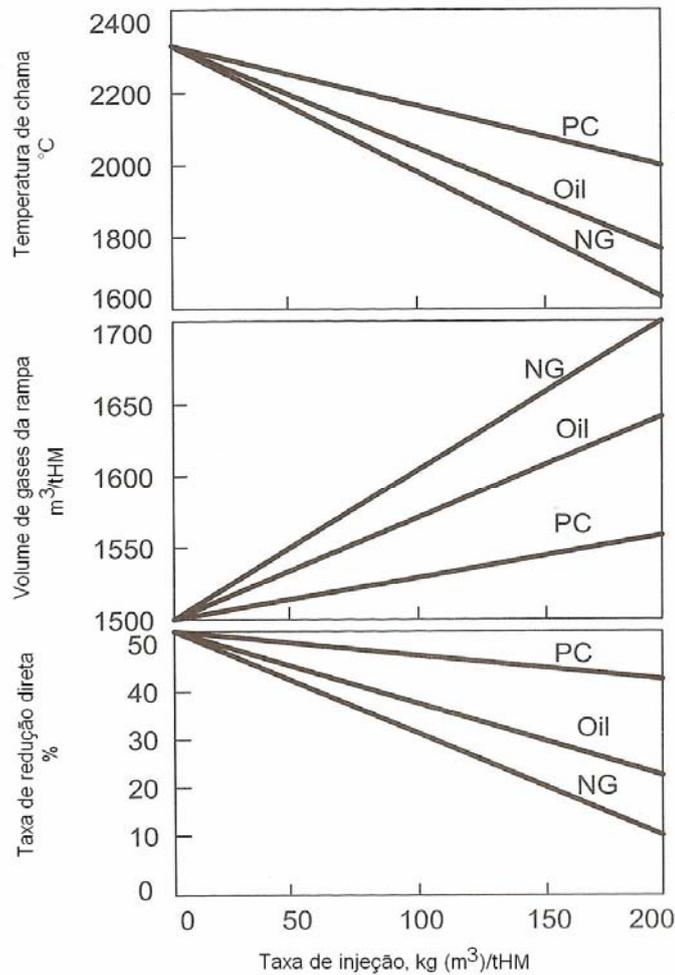


Figura 5 - Efeitos da injeção nos parâmetros do processo AF: PC-carvão pulverizado; NG-gás natural; oil-óleo, (Babich et al, 2008)

Uma diminuição da temperatura de chama ocorre quando da injeção de agentes redutores auxiliares. No caso do carvão, a temperatura de chama diminui pelas seguintes razões: primeiro, na combustão do carvão menos calor é liberado (1517 kcal/kg de C em um carvão alto volátil versus 2202 kcal/kg do C no coque); segundo, o carbono do coque pré-aquecido é substituído pelo carbono frio do carvão, portanto se necessitará de uma quantidade extra de calor para aquecer o carvão. Finalmente a decomposição dos hidrocarbonetos do carvão é endotérmica e, portanto diminui a temperatura de chama. Na operação atual dos BFs, objetivando uma operação estável do processo, a temperatura de chama é mantida constante pela compensação da temperatura com um aumento da temperatura do sopro,

enriquecimento de oxigênio e diminuição da umidade, (Babich et al., 2008). No controle da temperatura de chama, de acordo com Zhang e Bi (2003), uma maior temperatura de sopro é uma medida chave para uma operação do AF com altas taxas de injeção de carvão. O enriquecimento em oxigênio tem um significado mais importante como meio de controle do fluxo gasoso do que como meio para melhorar a combustão. De acordo com os autores, o efeito de aumentar 100°C a temperatura do sopro tem o mesmo efeito do que aumentar a temperatura do sopro em 50-60°C acrescido de um enriquecimento em oxigênio de 1% em volume. O custo de aumentar a temperatura em 100°C é cerca da metade daquele relacionado ao enriquecimento de oxigênio em 1%, de acordo com os preços praticados na China. O principal efeito do enriquecimento do oxigênio está na redução do volume dos gases da rampa que atuaria na restrição do fenômeno *flooding* na operação do AF.

A influência do carvão pulverizado na temperatura, volume e composição dos gases na zona de combustão é semelhante ao óleo, mas um pouco menor devido à maior relação C/H do carvão, (Babich et al., 2008). O volume de gases aumenta de 10-25% quando da queima de 1 mol do carbono do carvão pulverizado comparado à 1 mol do carbono do coque. O teor dos gases CO+H₂ aumenta em média de 1-2% e a temperatura de chama diminui de 80-200°C por 100 kg de carvão injetado. Essas variações dependem principalmente do teor de matéria volátil dos carvões injetados e das condições de operação do AF, (Babich et al., 2008).

Quando da comparação entre a combustão do coque e do gás natural, tem-se que o volume dos gases aumenta em 70%. A temperatura de chama diminui em 320-420°C para cada 100 m³ de gás natural injetado. A injeção de óleo também aumenta o volume dos gases da rampa e diminui a temperatura de chama devido ao alto teor de hidrogênio comparado com coque (10-14% H₂, 84-88% C). A temperatura de

chama diminui de 270-320°C por 100 kg de óleo, (Babich et al., 2008).

Quando um agente redutor é injetado, a taxa de redução direta diminui por vários fatores, entre eles: um aumento no volume de gases redutores; um aumento no teor de hidrogênio, que é mais ativo do que o monóxido de carbono na redução do ponto de vista da cinética; uma diminuição do teor de carbono nas matérias-primas; um aumento do tempo de residência da carga no forno.

A diminuição do consumo de coque no AF, quando agentes redutores são utilizados, depende do tipo de redutor, sua composição, taxa de redução e outros parâmetros. A taxa de substituição de um determinado agente redutor é a razão entre a quantidade de coque economizada e a quantidade de redutor injetado. Ela é dada em kg/kg ou kg/m³. Para o carvão, a taxa de substituição é de 0,8-1,0, para o gás natural 0,8 - 0,9, para o gás da coqueria 0,4 - 0,5, para o óleo é de 1,2 - 1,4 e para o antracito é de 1,0 – 1,1. A taxa de substituição corrigida é calculada levando em consideração outras mudanças no balanço de massa e energia do AF que influenciam o consumo de coque, tais como a temperatura do sopro. Para o caso do carvão, sua taxa de substituição dependerá do seu teor de carbono e do poder calorífico. Quando carvão é injetado em baixas a moderadas taxas de injeção, a taxa de substituição tende a ser maior do que para altas taxas. Neste caso as perdas de calor são reduzidas e a eficiência de redução aumenta, (Babich et al., 2008).

2.2.2 Aspectos do carvão e sua injeção nas ventaneiras dos AFs

A injeção de carvão pulverizado (PCI – pulverized coal injection) nas ventaneiras dos AFs apresenta benefícios, tais como redução do consumo de coque, aumento da produtividade e melhoramento da eficiência total do processo. Atualmente a técnica de PCI é utilizada por cerca de 60% dos AF na Alemanha, 100% no Japão, 80% na China e 35% na América do Norte. A taxa média de injeção

de carvão pulverizado pelas siderúrgicas é de 130 a 150 kg/t gusa com um máximo de 200 a 220 kg/t gusa, sendo que no Japão já foi alcançada uma taxa recorde de 266 kg/t gusa, (meveus.iehk.rwth-aachen.de).

A primeira planta comercial na Europa de preparação do carvão pulverizado e injeção foi construída na Ucrânia na Donetsk Steel, (Babich et al., 2002). Atualmente mais de 100 AFs no mundo utilizam PCI. A taxa média de injeção é de 130-160 kg/tHM . Vários AFs injetam taxas de 200-220 kg/tHM. No Brasil a técnica de PCI foi adotada pelas indústrias siderúrgicas na década de 90 e as taxas utilizadas estão em torno de 120 a 150 kg/tHM (IBS, 2008).

- Combustão do carvão no AF

A combustão do carvão na zona de combustão é um parâmetro importante já que afeta a quantidade de carvão que pode ser injetada. Ela produz, junto com a combustão do coque, calor e gases redutores para o processo. Carvões com fraca combustibilidade podem ocasionar problemas operacionais tais como diminuição da permeabilidade e distribuição não desejável dos gases e temperatura no forno. Em geral, a quantidade de char não queimado que sai na zona de combustão aumenta com o aumento da taxa de injeção (Carpenter, 2006).

A combustão do carvão no AF ocorre sob condições extremamente difíceis. A distância entre a saída da lança de injeção e a parede da zona combustão é de cerca de 0,7 a 2m. Em condições de altas temperaturas (1400 a 2200°C), elevada pressão (cerca de 450kPa) e tempos de residência curtos (10 a 40ms) é que a combustão deve ocorrer. O tempo de residência das partículas de carvão dentro do sistema *blowpipe*-ventaneira-zona de combustão é o mais curto do que qualquer outro forno queimador de carvão pulverizado (Hutny et al., 1996). O carvão passa pelas seguintes etapas básicas ao ser injetado na zona de combustão: aquecimento,

desvolatilização e ignição, queima dos voláteis e queima do char, (Figura 6). A combustão das fases sólidas e gasosas não pode ser claramente dividida em dois processos sucessivos independentes. O carbono fixo pode começar a queimar durante a combustão dos voláteis com a extensão da sobreposição dependente de vários fatores como o tipo de carvão e tamanho de partícula. Entretanto a combustão do char se torna o processo dominante depois que todos os voláteis foram liberados e queimados. A taxa de combustão do char é relativamente lenta quando comparada com a evolução da matéria volátil e combustão. Assim o tempo total para combustão do carvão é principalmente dependente do tempo para a queima do char.

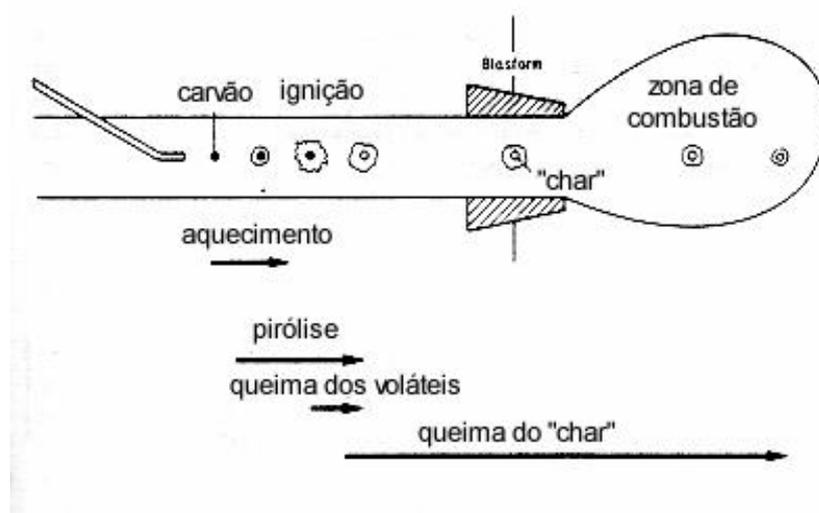


Figura 6 – Etapas básicas que o carvão passa ao ser injetado na zona de combustão, (Gudenau et al., 1990)

A Figura 7 ilustra com mais detalhes as diferentes etapas da combustão do carvão.

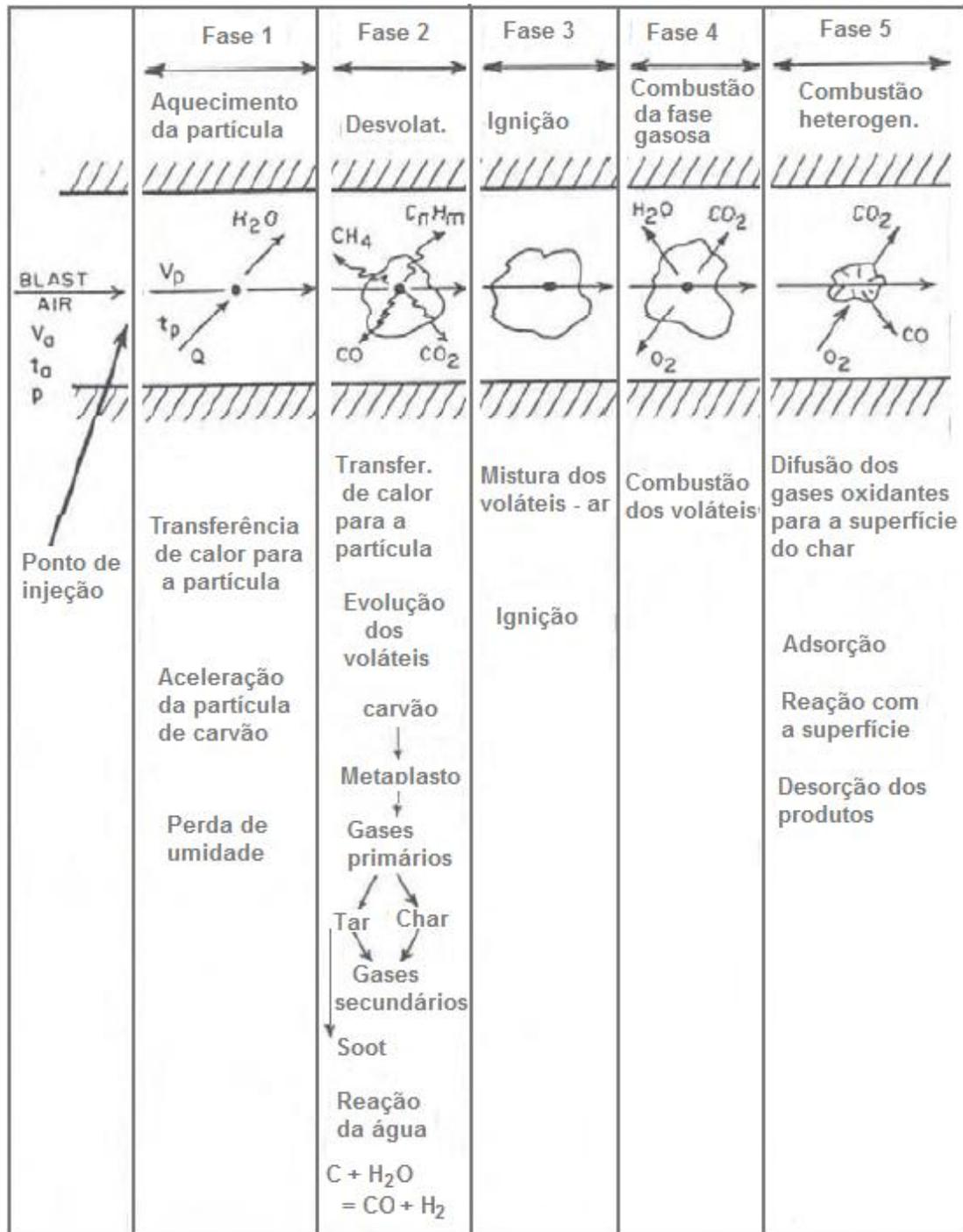


Figura 7 – Representação física da combustão do carvão, (Hutny et al., 1996)

As partículas de carvão são rapidamente aquecidas quando entram junto com o sopro e ar aquecido e enriquecido em oxigênio. A taxa de aquecimento é determinada pelas condições operacionais, mas é em torno de 10^5 - 10^6 °C/s. A temperatura do sopro é tipicamente 1000-1200°C e a velocidade do sopro é de

cerca de 180-250 m/s, (Carpenter, 2006).

A desvolatilização do carvão é um processo de liberação dos voláteis sob altas temperaturas. É um processo complexo governado pelas condições de operação e propriedades do carvão. A extensão de liberação dos voláteis e sua composição dependem de muitos fatores como o tipo de carvão, taxa de aquecimento, temperatura final, pressão, tamanho de partícula, atmosfera e duração da decomposição. Quando o carvão é submetido a um ambiente aquecido, as ligações entre as moléculas começam a quebrar. A decomposição do carvão produz voláteis gasosos e tar líquido conforme a equação abaixo:



Umidade evapora a baixa temperatura, tar e hidrogênio são produzidos depois dos 400°C, monóxido de carbono necessita temperaturas acima de 900°C. Portanto a decomposição do carvão pode ser dividida em diferentes estágios, cada estágio dependente da forma dos gases liberados. Leva de 2-20 ms para a completa desvolatilização do carvão, (Hutny et al., 1996). As partículas de carvão passam por mudanças físicas e químicas durante o processo de desvolatilização. A liberação dos voláteis altera a estrutura química orgânica assim como a morfologia do char e a porosidade. Carvões betuminosos e alguns sub-betuminosos passam por um estágio plástico durante a desvolatilização. Entretanto o comportamento de plasticidade é relacionado com a petrografia do carvão, (Hutny et al., 1996).

A ignição é uma propriedade importante do carvão pulverizado, já que ela inicia a combustão e favorece a estabilidade da chama. A ignição homogênea dos voláteis liberados ocorre provavelmente antes da ignição heterogênea do char. A partícula de char é aquecida devido à combustão da fase gasosa ao redor da partícula por condução e assim a combustão começa, (Carpenter, 2006).

Na combustão parcial do char pelo oxigênio tem-se a liberação de grande quantidade de calor. Diferentemente da combustão dos voláteis, na qual os voláteis difundem em direção a uma atmosfera rica em oxigênio (resultando em uma grande área de reação), o oxigênio para a oxidação do char deve ser transportado para uma superfície relativamente pequena da partícula. Como resultado, esta etapa é mais lenta em relação à combustão dos voláteis, (Carpenter, 2006). Oxigênio da atmosfera ao redor da partícula de char é transferido para o exterior da superfície do char e para dentro dos poros. Então ele é adsorvido para os locais onde ele irá reagir principalmente com o carbono. A combustão começa assim que a reação entre o oxigênio adsorvido e o carbono é iniciada. Depois os produtos gasosos são transportados para fora da partícula de char. Os poros do char contribuem com a maior parte da área superficial total do char e ajudam a difusão do oxigênio e produtos para dentro e fora dos poros. Portanto a porosidade do char pode ser um passo determinante no processo total de combustão do char (Laurendau, 1978).

A combustão do char (oxidação) pode ser dividida em diferentes regimes dependentes dos passos que limitam a taxa de reação. Em temperaturas abaixo de 600°C, a combustão do char é controlada pela taxa das reações químicas desde que existe tempo para a difusão do oxigênio nos poros das partículas de char e assim reagir com o carbono (Regime I). Em temperaturas entre 600-800°C, a oxidação do char é controlada por ambas as etapas de reação química e pela difusão do oxigênio nos poros das partículas (Regime II). A combustão do char é controlada pela difusão externa do oxigênio em temperaturas acima de 800°C (Regime III), isso porque as reações químicas são tão rápidas que todo oxigênio que é transportado para a superfície das partículas é consumido. Nas altas temperaturas da zona de combustão, a combustão do char é principalmente controlada pela difusão, enquanto

na cuba do AF será mais quimicamente controlada, (Carpenter, 2006).

Outra reação que também ocorre é a gaseificação do char residual pelo CO_2 e H_2O para produzir CO e H_2 . Esta etapa é a mais lenta de todo o processo e irá acontecer principalmente fora da zona de combustão. A Figura 8 mostra alguns passos do processo de combustão do carvão. A figura também mostra como a composição do gás varia dentro da zona de combustão. Estes dados foram obtidos em um AF no Japão com uma taxa de injeção de 190 kg/tHM, (Kamijou e Shimizu, 2000). A maior parte do oxigênio é consumido perto do nariz da ventaneira, enquanto uma atmosfera rica em CO_2 é produzida no meio e uma atmosfera rica em CO no fim. Observa-se neste esquema da Figura 8 que a combustão do carvão (oxidação) ocorre dentro de uma curta distância na zona de combustão.

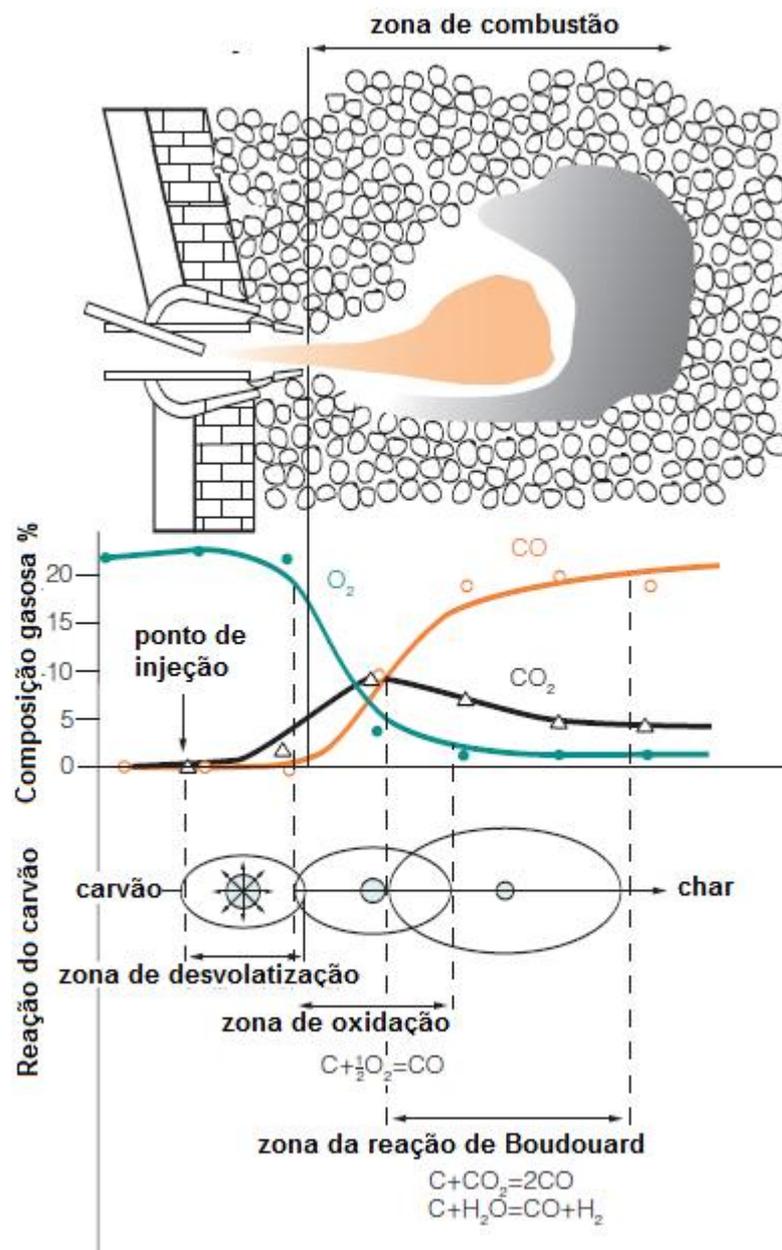


Figura 8 – Reações do carvão na zona de combustão, (Kamijou e Shimizu, 2000)

Segundo Hutny et al., 1996, os fatores que afetam a eficiência de combustão dos carvões no AF estão relacionados com as propriedades do carvão, as condições de combustão e o design do sistema de injeção. Alguns parâmetros só podem ser alterados até certo limite tecnológico como, por exemplo, a temperatura do ar soprado. Restrições também existem na variação do modo de injeção. Por outro lado uma vez que os carvões possuem diferentes propriedades de combustão uma

considerável melhora pode ser atingida na queima através de uma seleção apropriada dos mesmos. As propriedades comumente usadas para avaliar carvões para PCI são: matéria volátil, teor de carbono e hidrogênio, poder calorífico, umidade, cinzas, composição das cinzas, enxofre e moagem. A seguir serão comentadas algumas propriedades com mais detalhes, conforme Carpenter (2006) e Hutny et al.,(1996).

- Matéria volátil: liberada durante a pirólise do carvão, consiste de gases combustíveis (H_2 , CH_4 e CO), gases incombustíveis (CO_2 e vapor d'água) e voláteis condensáveis (tar). O rendimento da matéria volátil e a proporção de gases incombustíveis aumentam com a diminuição do rank do carvão. A composição dos macerais também afeta o rendimento da matéria volátil e composição. Liptinita produz mais matéria volátil do que vitrinita que por sua vez produz mais do que inertinita. A formação do tar, que ocorre a baixas temperaturas, é prejudicial desde que fuligem é gerada, a qual apresenta baixa combustibilidade, contribuindo para bloqueio da zona de combustão, diminuição da permeabilidade e outras dificuldades operacionais no AF. Carvões baixo voláteis proporcionam maior taxa de substituição e conseqüentemente menor consumo de coque, associada com mínimo resfriamento (decomposição da matéria volátil é endotérmica). Eles produzem um menor volume de gases de topo com menor poder calorífico, proporcionam uma maior temperatura de chama e menor eficiência de combustão em relação aos altos voláteis, embora haja exceções. Os carvões altos voláteis tem geralmente uma superior performance de combustão. Eles geralmente produzem char mais reativos e com melhor queima. Boa combustibilidade é particularmente desejável quando altas taxas de injeção

são utilizadas, devido ao curto tempo de residência disponível para a queima na zona de combustão. Carvões com alto teor de voláteis também contribuem com mais hidrogênio para a redução do minério de ferro. O maior volume de gases pode, entretanto levar a problemas de pressão nas ventaneiras. Carvões alto voláteis são tradicionalmente injetados devido às questões de combustibilidade e conseqüente efeito na permeabilidade do AF. Nos últimos anos a proporção de carvões baixo voláteis em misturas vem aumentando devido ao conhecimento de que o char pode ser consumido fora da zona de combustão.

- Carbono: geralmente quando o teor de carbono aumenta, aumenta a taxa de substituição. As necessidades de enriquecimento em oxigênio para manter a temperatura na zona de combustão diminuem quanto maior o teor de carbono dos carvões.
- Hidrogênio: têm-se alguns benefícios na operação do AF quando o hidrogênio está presente. (i) físicos: um aumento no teor de hidrogênio no gás da rampa ocasiona a diminuição da densidade do gás e, portanto reduz a queda de pressão ou permite um maior fluxo gasoso para uma mesma pressão. (ii) termoquímico: em altas taxas de injeção, uma quantidade significativa de carvão é consumido na redução do FeO. A extensão da reação de Boudouard ou *solution loss* diminui quando o teor de hidrogênio no gás da rampa aumenta. Desde que a redução pelo hidrogênio é menos endotérmica do que a reação C-FeO, tem-se um decréscimo das necessidades energéticas na zona de redução. Além disso, as reações com o hidrogênio são consideravelmente mais rápidas, o que potencialmente favorece que as reações aconteçam em temperaturas menores. Assim o valor da temperatura

adiabática de chama em fornos que operam com alto teor de hidrogênio pode ser menor em relação aqueles que operam com inferior teor de hidrogênio.

(iii) cinético: a habilidade do H_2 e H_2O de difundir para dentro e fora de pelotas individuais e do sínter é significativamente maior do que o CO e CO_2 . Maior difusibilidade promove maiores taxas de redução, particularmente em baixas temperaturas. Entretanto altos teores de hidrogênio pode levar a grande quantidade de finos de coque na cuba do AF. Em geral o teor de hidrogênio do carvão aumenta com a diminuição do rank. Embora o uso de carvões altos voláteis possa ser traduzido como menos carbono, o maior teor de hidrogênio pode ajudar a compensar este efeito.

- Poder calorífico: O poder calorífico (PC) dos carvões afeta a taxa de substituição. Geralmente esta aumenta quanto maior o PC dos carvões. Quanto maior o *rank* do carvão, maior o PC. A estabilidade do AF também é influenciada pelo PC. Carvões com alto PC aumentam o fluxo de calor na zona de combustão e conseqüentemente a temperatura adiabática de chama.
- Umidade: A umidade aumenta os custos de transporte e afeta o manuseio dos carvões. Usualmente quanto maior a umidade superficial, maior a dificuldade para manuseio, especialmente quando combinada com alto teor de finos. Chuvas fortes e outros processos climáticos podem aumentar o teor de umidade em pilhas de carvões estocadas ao ar de tal forma que podem ocorrer problemas para o manuseio desses carvões. A umidade adicionalmente afeta o consumo de energia dos pulverizadores, pelo aumento do volume e temperatura do ar necessária para uma adequada secagem do carvão. A máxima taxa de injeção dos carvões pode ser limitada pela capacidade da planta de pulverização. Bloqueios durante o transporte para as

lanças de injeção têm sido ligados ao teor de umidade dos carvões. Alta umidade tende a baixar a temperatura adiabática de chama e irá necessitar de mais energia para evaporação da umidade. Assim, menor teor de umidade favorece altas taxas de injeção em uma determinada temperatura de chama. Embora carvões alto voláteis possam ter uma melhor combustibilidade do que os baixo voláteis, ele tipicamente tem maiores teores de umidade. Eles, portanto necessitam que uma secagem antes de serem pulverizados ou podem ser misturados com carvões com baixa umidade. Em geral um conteúdo de umidade inferior a 10% é desejável.

- Cinzas: ao contrário de combustíveis líquidos ou gasosos, o carvão contém quantidade substancial de impurezas. Um baixo teor de cinzas, tipicamente menor que 10%, é normalmente desejável. A cinza desempenha um papel crítico na injeção devido ao seu teor, composição e temperatura de fusão. Um aumento no teor de cinzas leva a um aumento no consumo de carbono, o que reduz a taxa de substituição, aumenta as necessidades de fluxantes e conseqüentemente diminui a produção. A redução na taxa de substituição é de cerca de 0,01-0,05 para cada 1% de aumento no teor de cinzas. A cinza do carvão afeta a quantidade de escória produzida no AF. A quantidade de escória é também uma função da composição da cinza. Usualmente 1,5 a 1,86 kg de escória é formada para 1 kg de cinza no carvão. Desde que os carvões contém uma mistura de minerais, ele tem uma ampla faixa de pontos de fusão durante a combustão e, portanto existe chance de se formar o clinker (uma mistura de cinza fundida e não-fundida em presença de carbono não-queimado). O AF pode tolerar carvões contendo uma ampla variedade de minerais devido as altas temperaturas. É preferível que a cinza do carvão seja

compatível com a escória do forno. Uma importante característica da cinza é a sua temperatura inicial de deformação (IDT – initial deformation temperature). A IDT é um reflexo da composição do carvão. Os óxidos alcalinos (CaO , MgO , Fe_2O_3 , FeO) atuam como fluxantes, abaixando a temperatura de fusão, especialmente em presença de excesso de SiO_2 . Alto teor de enxofre (pirítico) pode resultar em baixa IDT. Cinzas de carvões de baixo rank, como as cinzas do linhito, são frequentemente alcalinas e conseqüentemente suas temperaturas de fusão são menores do que as das cinzas dos carvões betuminosos. Conseqüentemente estes carvões são mais suscetíveis de ocasionarem problemas de deposição de cinzas do que carvões de alto rank.

- Composição das cinzas: Os constituintes presentes nas cinzas dos carvões (isso também no caso das cinzas do coque) podem influenciar a operação do AF e a qualidade do ferro-gusa. Os principais componentes são: (1) sílica, carvões com baixo teor de sílica favorecem que a escória formada possa se facilmente vazada do forno. Um baixo teor de sílica carregado nas ventaneiras também resulta em baixos teores de monóxido de silício gasoso (SiO) e assim baixo teor de silício no ferro-gusa; (2) alumina que é considerada responsável pelo maior aumento na demanda de fluxantes; (3) álcalis, compostos contendo sódio e potássio derivados dos minerais dos carvões podem contribuir para a degradação do coque e deterioração dos refratários do forno. Eles podem também contribuir para a desintegração do sínter. Remoção dos álcalis pela escória requer baixa basicidade da mesma e baixa temperatura adiabática de chama, condições estas opostas aquelas necessárias para um produto com baixo enxofre. O limite superior para os

óxidos de potássio e sódio é usualmente 0,1; (4) cloretos, usualmente na forma de cloretos alcalinos, podem circular no forno. Está associado com a deterioração dos refratários. Cloreto, tipo HCl, sai no gás de topo. Este gás de topo é ácido e muito corrosivo. O resto dos cloretos é removido na escória. A partição do cloreto entre o gás de topo e a escória dependerá das condições do processo. O limite para os cloretos é tipicamente 0,05%; (5) fósforo, afeta a qualidade do produto. Um baixo teor de fósforo, usualmente abaixo de 0,08% é preferível.

- Enxofre: o teor de enxofre é importante devido ao seu efeito no ferro-gusa. A escória do AF tem boas propriedades dessulfurantes. Se a injeção de carvão aumenta a quantidade de enxofre no forno, têm-se custos adicionais de operação associados com maior volume de escoria, modificação da basicidade da escória e/ou a ocorrência de uma medida adicional de dessulfuração do ferro-gusa fora do forno. É difícil remover enxofre e álcalis ao mesmo tempo no AF, pois a remoção do enxofre requer uma escória básica enquanto que para remoção dos álcalis esta deve ser ácida. O limite para o enxofre é usualmente abaixo de 0,8%.
- HGI (Hardgrove Grindability Index): este índice tipicamente avalia a capacidade de moagem do carvão. É usado para predizer a capacidade, desempenho e necessidades energéticas dos pulverizadores. Geralmente quanto maior o HGI, mais facilmente o carvão é moído e menor o consumo de energia. O HGI aumenta até um valor máximo quando o *rank* do carvão aumenta de sub-betuminoso até carvões de médio *rank* e depois diminui com o posterior aumento do *rank* até antracito. A máxima taxa de injeção pode ser limitada pela capacidade dos pulverizadores. O uso de carvões macios (com

alto HGI) pode aumentar a produtividade dos pulverizadores e assim a taxa de injeção. Entretanto carvões macios podem produzir uma grande proporção de finos os quais ocasionam problemas nos transmissores pneumáticos nas plantas de PCI. Carvões duros (baixo HGI) podem ser difíceis de moer e levam a maiores custos de operação e manutenção. Carvões com HGI entre 40 e 70 são preferíveis.

Exemplos de carvões usados para PCI e dados de alguns parâmetros utilizados pelas usinas podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1 – Carvões usados para PCI (Carpenter, 2006)

| | Usiminas (Brasil) | Kumba coal (África do Sul) | Port Kembla (Austrália) | Great Lakes Works (USA) | Thyssen Krupp Stahl (Alemanha) | Kobe Steel (Japão) |
|---------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Umidade (%) | <1,0 | 6-8 | 1,85 | <10 | 0,9 | <13 |
| Matéria volátil (%) | 20±2 | 20-38 | 26,9 | 32-38 | 19-23 | 10-45 |
| Cinzas (%) | <11,50 | 8 max. | 10 | <10 | 8,55 | <10 |
| Enxofre (%) | <0,63 | 0,8 max. | 0,47 | <1 | 0,38 | |
| Fósforo | | 0,05 | | <0,025 | 0,03 | |

| | | | | | | |
|---|-------|---------|-------------|-----------|-----------------|---|
| (%) | | max | | | | |
| Álcalis (%) Na ₂ O, K ₂ O | <0,20 | 0,2 max | | <0,35 | 0,14 | Depende do teor de álcalis total de todas as fontes |
| HGI | >55 | 45-70 | 57 | 40-60 | 50-60 | >30 (individual) >40 (mistura) |
| Temp. das cinzas, °C | | | >1550 (IDT) | 1315-1482 | 1350-1650 (IDT) | >1375 (HT) |

Outro aspecto importante na combustão dos carvões refere-se a sua reatividade. De acordo com Martinez-Alonso e Tascón (1991), a reatividade do char usualmente depende de três fatores principais:

1. Da acessibilidade da matéria carbonosa ao gás reagente (estrutura física).
2. Da concentração de sítios ativos de carbono (estrutura química).
3. Da presença de agentes catalíticos.

Além dos fatores citados por Martinez-Alonso e Tascón (1991), a reatividade do char depende ainda das condições de operação.

A taxa de queima e a reatividade do char dependem do tamanho da partícula

e da sua porosidade. A estrutura porosa controla o fornecimento de gases reativos para o interior da partícula de carvão. A superfície do char varia durante a combustão. Tipicamente ela aumenta rapidamente durante o estágio inicial da combustão devido ao crescimento dos poros. Depois ela decresce gradualmente devido à coalescência dos mesmos. A eficiência de combustão geralmente aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, já que uma maior área superficial está disponível para reação. Desde que uma completa combustão do carvão na zona de combustão não é possível em altas taxas de injeção, alguns operadores estão introduzindo práticas que não são usuais para obtenção de alta taxa de queima, como a utilização de carvões com uma maior granulometria. O char não queimado será consumido em outras partes do forno, (Carpenter, 2006).

Em geral a reatividade do char aumenta com o teor de matéria volátil, embora existam exceções devido à morfologia do char produzido. A composição de macerais também pode influenciar a reatividade da combustão. Os macerais do tipo inertinita são menos reativos do que a vitrinita. Entretanto essa classificação não é tão simples. Nem todas inertinitas são de fato não-reativas e nem todas vitrinitas são reativas. Kalkreuth et al., (2005) encontrou que char de carvões sub-betuminosos ricos em inertinita foram intrinsecamente menos reativos em relação a carvões do mesmo tipo porém ricos em vitrinita na temperatura de 500°C. Em temperatura maior, 1300°C este comportamento não foi mantido. Provavelmente as diferenças de combustibilidade dos carvões seriam grandemente reduzidas sob as intensas condições de combustão na zona de combustão.

A performance de combustão dos carvões pode ser aumentada devido aos efeitos catalíticos dos minerais do carvão ou retardada pela excessiva concentração de minerais. Sílica e alumina podem diminuir a taxa de reação enquanto cálcio,

magnésio, ferro e espécies alcalinas podem aumentar, sendo que o efeito catalítico é mais pronunciado em carvões de baixo rank. Méndez et al., (2003) abordou o efeito positivo na matéria mineral na reatividade da combustão atribuindo isto não ao efeito catalítico, mas a uma mistura física de macerais e minerais que favorecem a difusão do gás reativo.

A estrutura atômica do char tem sido relacionada com a sua reatividade. No trabalho de Lu et al., (2001) foi utilizada a técnica de difração de Raios-x para diferenciar e quantificar os tipos de carbono presentes. Foi encontrado que a estrutura do char se torna mais ordenada durante a pirólise e a combustão. O ordenamento estrutural do char foi mostrado como sendo responsável pela perda da reatividade intrínseca durante a combustão. De acordo com Carpenter (2006) esta técnica pode ser usada para prever o desempenho do char e ajudar a aperfeiçoar o processo de PCI.

Algumas medidas para intensificar a combustão do carvão nas ventaneiras e zona de combustão e assim aumentar as taxas de injeção, incluem: aumentar a quantidade de oxigênio nas ventaneiras; ajuste da temperatura do sopro e umidade; pré-aquecimento do carvão; uso de misturas de carvões; utilização de aditivos, (Babich et al 1996).

O enriquecimento de oxigênio no sopro de ar quente produz uma redução do gás da rampa e um aumento da temperatura adiabática de chama, Um aumento da RAFT é benéfico, pois ajuda a compensar o efeito de resfriamento causado pela decomposição dos voláteis do carvão. O poder calorífico do gás de topo usualmente aumenta com o enriquecimento de oxigênio. Babich et al., (1996) argumenta que o enriquecimento local da concentração de oxigênio favorece ainda mais a combustão do carvão. O design das ventaneiras não favorece uma mistura efetiva do sopro de

ar com o combustível. Portanto aumentando a concentração de oxigênio numa região próxima ao fluxo do carvão pulverizado tem-se um aumento na eficiência de gaseificação. Lanças tipo co-axial podem ser utilizadas para este fim.

Outra estratégia para melhorar a combustão e assim possibilitar que maiores taxas sejam usadas é o pré-aquecimento do carvão (abaixo da temperatura de ignição) antes da sua injeção. Desta forma tem-se a remoção da água de superfície e a geração de mais monóxido de carbono e hidrogênio, (Babich et al., 1996).

A utilização de misturas é uma medida atualmente utilizada pela maior parte das siderúrgicas para melhorar a combustibilidade. Um carvão com alto teor de voláteis é mais combustível. Por outro lado um carvão baixo volátil traz para o processo maior conteúdo energético. Entretanto a desempenho de combustão das misturas é mais complexa do que o carvão individual. Uma mistura de alto e baixo volátil irá sofrer combustão em diferentes temperaturas e tempos e irá queimar em diferentes taxas. Além disso, podem ocorrer interações entre os carvões, complicando o predito comportamento de combustão da mistura, (Babich et al., 1996).

A utilização de diferentes substâncias químicas tem sido usada para intensificar a combustão do carvão. Aditivos como nitrato de sódio, sínter, pelota, lama e resíduos com ferro foram misturados com carvão pulverizado e testados em um reator tipo termobalança. O tempo total de combustão para misturas de carvão e 10% de nitrato de sódio diminuiu de 15 a 23% quando aquecidas a 7,5 e 20°C/min respectivamente. A incorporação do aditivo na mistura gera um aumento na concentração local de oxidante na zona inicial de combustão e causa uma aceleração na combustão do carvão. O uso de aditivo também intensifica a combustão do carvão porque produz um aumento na sua área superficial. É um fato

conhecido que a área superficial específica de um combustível finamente pulverizado diminui significativamente devido a formação de conglomerados nas partículas. A liberação simultânea de matéria volátil do aditivo e do carvão garante a destruição destes conglomerados (Babich et al., 1996).

2.2.3 Aspectos da biomassa e sua utilização nos AFs

A queima de combustíveis fósseis acarreta problemas de poluição relacionados ao aquecimento global e a chuva ácida. Dentre as alternativas propostas para redução das emissões tem-se a queima de um combustível renovável, isto é, biomassa. Por biomassa entende-se toda a matéria de origem vegetal, seja ela a floresta nativa ou plantada, as culturas agrícolas e seus resíduos, como bagaço de cana, casca de arroz ou de café, galhos de árvores, além do lixo urbano e do esterco de animais. O Brasil é um país naturalmente rico em biomassa.

As principais emissões envolvidas na queima de combustíveis fósseis são os SO_x, NO_x, CO₂, CH₄ etc. A chuva ácida é um dos principais problemas ambientais nos países industrializados. Os poluentes causadores da chuva ácida são os SO_x, NO_x. Quando caem em forma de chuva ou neve, estes compostos provocam danos no solo, plantas, construções históricas, animais marinhos e terrestres etc. Com relação ao aquecimento global, a queima de combustíveis fósseis tem levado à acumulação na atmosfera de gases propícios ao efeito estufa, tais como o CO₂ e CH₄. Esforços para reduzir a emissão de CO₂ deram origem ao Protocolo de Kyoto. Percebe-se que cada vez mais as maiorias dos países vêm estabelecendo ou aperfeiçoando suas legislações acerca da emissão de poluentes. A EPA, órgão de proteção ambiental dos EUA, por exemplo, antigamente exigia nível de SO₂ nas emissões de 520g SO₂/Gjthermal. Atualmente este órgão exige que esse nível seja reduzido para 50%, ou seja, 260g SO₂/Gjthermal. Na Suécia e em algumas partes

dos EUA a exigência já está em 50g SO₂/Gjthermal. Para o NO_x a norma exige valores de 260g No_x/Gjthermal, (Sami et al., 2001).

As vantagens de um sistema multi-combustível, isto é a queima da biomassa em conjunto com outro combustível primário, são diversas, (Sami et al., 2001, Easterly e Burnham 1996, Bain et al., 1998)

- Emissões de SO₂, NO_x reduzem na maior parte das misturas. Muitas biomassas apresentam pequena ou nula quantidade de S. Portanto o SO₂ pode ser reduzido pela co-queima de biomassa e carvão. Isto é particularmente desejado quando o carvão apresenta alto enxofre. As cinzas alcalinas da biomassa também capturam SO₂ produzidos durante a combustão. Com relação aos NO_x, por exemplo, biomassa de madeira contém pequena quantidade de nitrogênio comparada ao carvão. Além disso, a maior parte do nitrogênio é convertido em radicais NH (principalmente amônia) durante a combustão. A amônia reduz o NO para nitrogênio molecular. Assim a co-queima de biomassa e carvão resulta em menores teores de NO_x;
- O CO₂ também diminui porque a biomassa é considerada neutra em CO₂;
- A queima de resíduos de biomassa atenua a geração de gases do efeito estufa, evitando o CH₄, liberado de aterros de biomassa. Resíduos armazenados de biomassa liberam anaerobicamente (na presença de bactérias e umidade) CH₄, NH₃, H₂S, ácidos orgânicos voláteis, ésteres e outros químicos. Na queima da biomassa a emissão destes poluentes para o meio-ambiente fica reduzida. Por exemplo, se esterco de boi é usado como biomassa a poluição do solo, ar e água é reduzida.

Biomassa e carvão apresentam diferentes propriedades (Sami et al., 2001, Easterly e Burnham 1996). A quantidade de cinzas é menor no caso da biomassa (1% ou menos). As densidades também são consideravelmente diferentes. No caso do carvão a densidade é de 1100 a 2330 kg/m³ e para a biomassa esse valor é de 100 a 500 kg/m³. O poder calorífico da biomassa é menor do que o do carvão. Por exemplo, o carvão betuminoso tem um conteúdo energético de aproximadamente 30,2 kJ/kg (13000 Btu/lb). Já a madeira apresenta em base seca um conteúdo de 19,8 kJ/kg (8500 Btu/lb). Considerando ainda que a biomassa contém um alto teor de umidade (40 a 50%), o conteúdo energético reduz, no caso da madeira, para 9900 kJ/kg (4250 Btu/lb). A energia de ativação do carvão é consideravelmente maior do que da biomassa.

Em uma comparação entre carvão e biomassa, com relação a pirólise, ignição e combustão os seguintes aspectos foram sumarizados, (Sami et al 2001):

- A pirólise da biomassa começa mais cedo em comparação com o carvão;
- O teor de matéria volátil da biomassa é maior comparado com o do carvão;
- O calor específico dos voláteis em kJ por kg é menor na biomassa comparada com os carvões;
- A fração de contribuição do calor pelos voláteis na biomassa é da ordem dos 70% comparada a 36% para o carvão;
- O char de biomassa apresenta maior conteúdo de oxigênio comparado ao do carvão;
- Na pirólise do char da biomassa tem-se a liberação de principalmente CO, CO₂ e H₂O;
- A cinza da biomassa é mais alcalina o que pode levar ao agravamento de problemas relacionados à incrustações;

- A estrutura grafitica não se desenvolve no char de biomassa como no char de carvão betuminoso. A desordem estrutural pode levar a reatividades maiores na biomassa nos últimos estágios da combustão.

A composição das cinzas da biomassa é geralmente diferente da cinza do carvão. A alcalinidade é usualmente maior nas cinzas da biomassa. Uma razão base/ácida típica é calculada da seguinte forma:

$$\frac{\text{Base}}{\text{Ácido}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}$$

A razão para biomassa freqüentemente excede 1,0 e pode até ser maior que 2,0. Para o carvão esta razão é usualmente menor do que 1,0, (Haykiri-Acmma e Yaman, 2008). O potássio é um elemento chave na maior parte das espécies de biomassa. Ele pode levar a problemas de formação de depósitos, incrustações não desejadas na superfície dos trocadores de calor. Entretanto, no caso de misturas de biomassa com carvões, o enxofre do carvão pode reagir com o potássio e formar produtos menos nocivos. Além disso, o potássio na forma gasosa pode reagir com silicatos de alumina provenientes do carvão (Amand et al., 2006).

Um exemplo bastante conhecido de biomassa utilizada para geração de energia é a madeira. A produtividade normal de uma floresta nativa é na faixa de 5 t/ha/ano. Com o desenvolvimento de novas tecnologias de plantio (preparo do solo, adubação, melhoramentos na produção de mudas, adequação de espaçamento entre árvores, idade de corte, etc) é possível obter de 10 a 15 t/ha/ano em área temperadas como no Oeste da Europa e 15 a 25 t/ha/ano em países tropicais. Conforme Korthas et al., 2005, um rendimento recorde de 40 t/ha/ano (massa seca) foi obtido com a espécie eucalyptus no Brasil e na Etiópia.

O carvão vegetal é um tipo de biomassa obtido quando da queima ou

aquecimento da madeira em ausência de ar. O Brasil tem o maior parque siderúrgico vegetal do mundo. Em 2005 o setor industrial consumiu 8,7 milhões de toneladas de carvão vegetal. As atividades industriais que mais consumiram carvão vegetal em 2005 foram à produção de ferro-gusa – 7,4 milhões de toneladas (84,9%), a produção de ferro-liga – 883 mil toneladas (10,1%) e a fabricação de cimento – 385 mil toneladas (4,4%), (www.sindifer.com.br).

A utilização de carvão vegetal na indústria siderúrgica é uma atividade importante no Brasil e como esperado o consumo de carvão vegetal segue a produção de ferro-gusa, Figura 9.

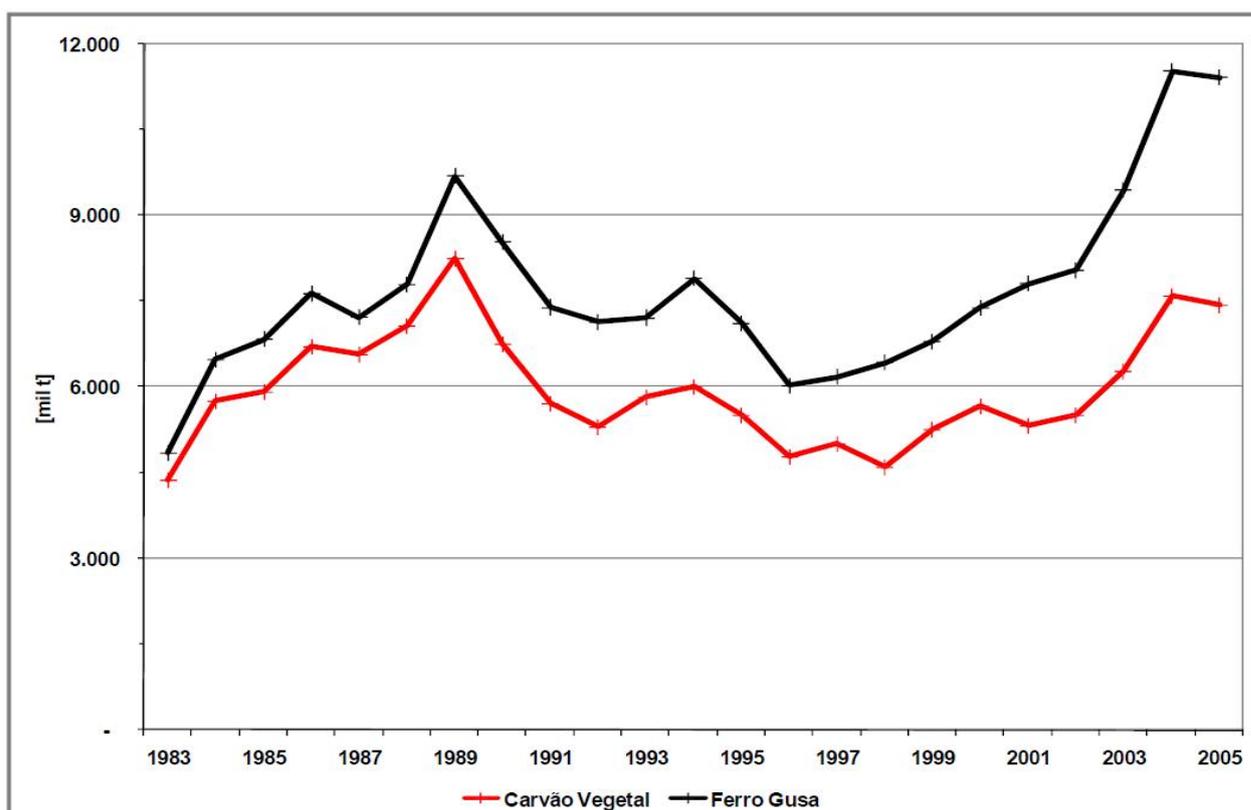


Figura 9 – Produção de ferro-gusa e consumo de carvão vegetal, (www.sindifer.com.br)

Há tempos atrás o segmento siderúrgico foi considerado o vilão do setor florestal principalmente quando produzia o carvão vegetal a partir de madeira nativa. Nos dias atuais esse panorama tem mudado favoravelmente com a utilização de

madeira oriunda de florestas plantadas, na sua grande maioria de espécies do gênero eucalyptus.

No Brasil há dois importantes pólos siderúrgicos, um no Maranhão e Pará na região Norte, conhecido como Pólo Siderúrgico de Carajás e outro em Minas Gerais, na região Sudeste, (XXXVI Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas: 'Workshop sobre produção sustentável).

Em 2007, foi fabricada 10,2 milhões de toneladas de ferro-gusa em AFs à carvão vegetal, o que corresponde a cerca de um terço da produção total de ferro-gusa no Brasil. Aproximadamente 94% deste ferro-gusa foi produzido pelos produtores independentes (são empresas que produzem somente o ferro-gusa) e 6% pelas usinas integradas à carvão vegetal (IBS, 2008). Existem cerca de 153 mini AFs a carvão vegetal, com produtividade entre 100 a 500 toneladas de gusa/dia/forno, (XXXVI Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas: 'Workshop sobre produção sustentável). A injeção de finos de carvão vegetal nestes mini AFs é parcial. Esta prática é mais usada pelas usinas integradas do que pelos produtores independentes. Menos da metade dos AFs a carvão vegetal injetam finos³³. Em 2005 foram injetadas cerca de 193.000 t de finos de carvão vegetal³¹. As taxas de injeção variam de 100 a 150 kg/t gusa. A injeção de finos de carvão vegetal como combustível auxiliar nestes fornos, com taxas de 120 kg/t gusa, reduz a dependência do energético principal em 20%. A injeção de finos de carvão vegetal é importante, pois é gerada grande quantidade de finos durante o sistema de peneiramento do carvão vegetal (cerca de 7 a 10% em peso de finos - moinha, fração abaixo de 6 mm). A utilização deste subproduto, denominado "moinha", no próprio forno através da sua injeção pelas ventaneiras, permite o reuso deste material de forma nobre, que muitas vezes acaba sendo desperdiçado no meio

ambiente.

É impossível a utilização de somente carvão vegetal em AFs com grandes dimensões, como os que utilizam coque. Isto se deve principalmente a sua alta reatividade e baixa resistência mecânica. Dentre as possíveis medidas que podem ser adotadas para ampliar o uso de carvão vegetal em grandes AFs está a sua injeção nas ventaneiras.

A injeção de biomassa nas ventaneiras dos AFs apresenta várias vantagens metalúrgicas e ambientais. Uma vantagem importante do carvão vegetal é seu baixo teor de enxofre. Seu baixo teor de cinzas (1,5 a 3% para o carvão vegetal versus 9 a 12% para o coque) possibilita uma operação do forno com uma menor utilização de fundentes o que implica em menor geração de escória³⁴. As desvantagens são sua baixa densidade específica (aproximadamente metade da do carvão) e alto teor de álcalis.

Conforme trabalho de Silveira et al., 2002, através de uma simulação com o software OptmumV&M foi avaliada a influência da injeção de diferentes redutores na redução das emissões de CO₂ no processo AF. Para o caso onde foi simulada uma injeção de 160 kg de carvão obteve-se uma redução de aproximadamente 70 kg de CO₂ por tonelada de gusa. Esta redução foi devido a menor entrada de carbono total no sistema e devido a presença de hidrogênio no carvão mineral injetado, já que este possui 25% de matéria volátil. Com a injeção de gás natural ocorreu uma redução maior já que este possui uma maior quantidade de hidrogênio em relação ao carvão mineral. Com a injeção de biomassa pelas ventaneiras obtiveram-se índices maiores de redução da emissão de CO₂. A injeção de 210 kg/tHM de biomassa no AF a coque levou a uma redução nas emissões de aproximadamente 40%. O carvão vegetal tem por definição zero de emissão, por toda a origem de

suas fontes de carbono ter sido obtida do seqüestro (fixação) do CO₂ da atmosfera.

A Figura 10 exemplifica este conceito.

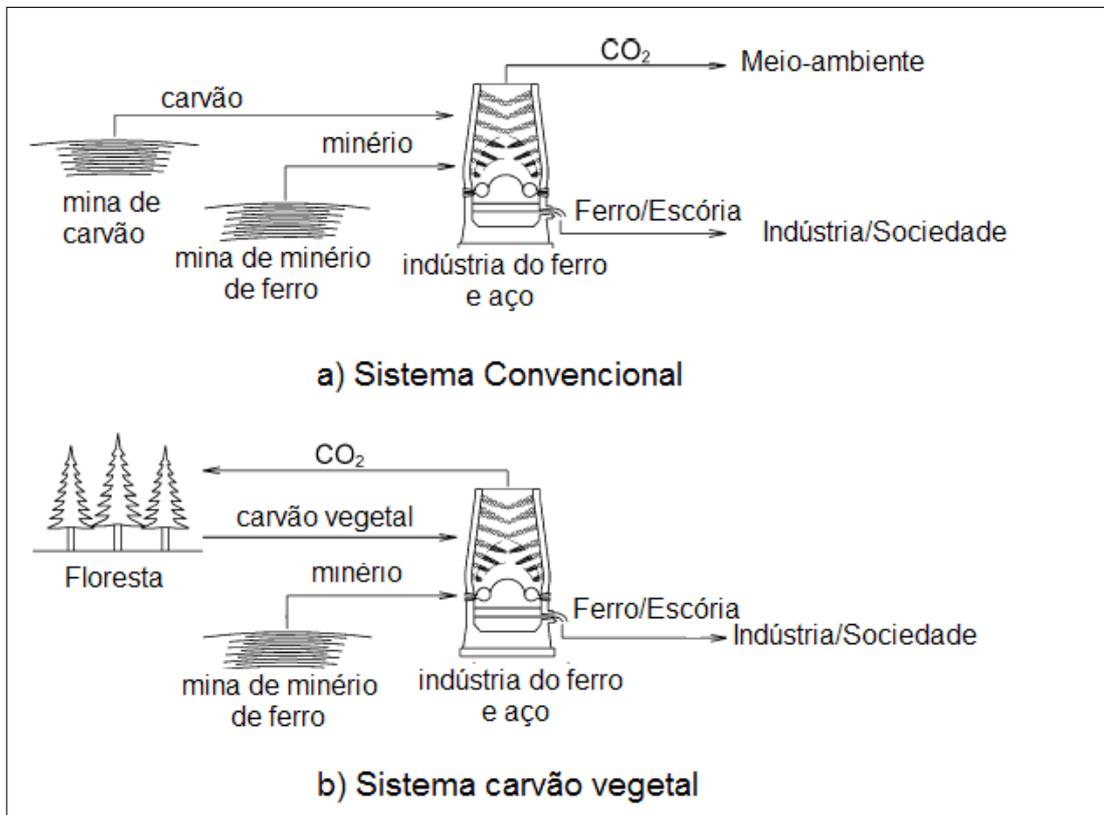


Figura 10 – Fluxo de materiais no processo convencional AF e processo com carvão vegetal (Nogami et al., 2004)

O desafio hoje é o desenvolvimento de tecnologia de co-injeção de carvão vegetal com outros redutores de importância estratégica em modernos AFs. Uma maior utilização do carvão vegetal pelas usinas siderúrgicas é tecnologia chave para contribuir com uma significativa redução das emissões de CO₂.

2.2.4 Estudo da injeção de combustíveis sólidos através de simuladores da zona de combustão do AF

A investigação da combustão de materiais sólidos nas ventaneiras e zona de combustão do AF é difícil devido as condições hostis que prevalecem nessas áreas.

Medidas diretas em fornos em operação são custosas e requerem sofisticados equipamentos. Simuladores da zona de combustão dos AFs são importantes para avaliar a combustão em condições próximas às existentes nos fornos. Estes equipamentos muitas vezes não reproduzem todas as condições de operação. Por exemplo, devido aos custos, simuladores podem não trabalhar em pressões próximas às existentes nas ventaneiras (cerca de 450 kPa). Existe uma variedade de simuladores e procedimentos em diversos institutos de pesquisa no mundo para avaliar a combustão do carvão. A Tabela 2 mostra algumas informações de simuladores utilizados em diferentes países para investigar a combustão em condições semelhantes à da zona de combustão do AFs.

Tabela 2 – Características de diferentes simuladores utilizados no estudo da combustão em condições próximas a da zona de combustão dos AFs

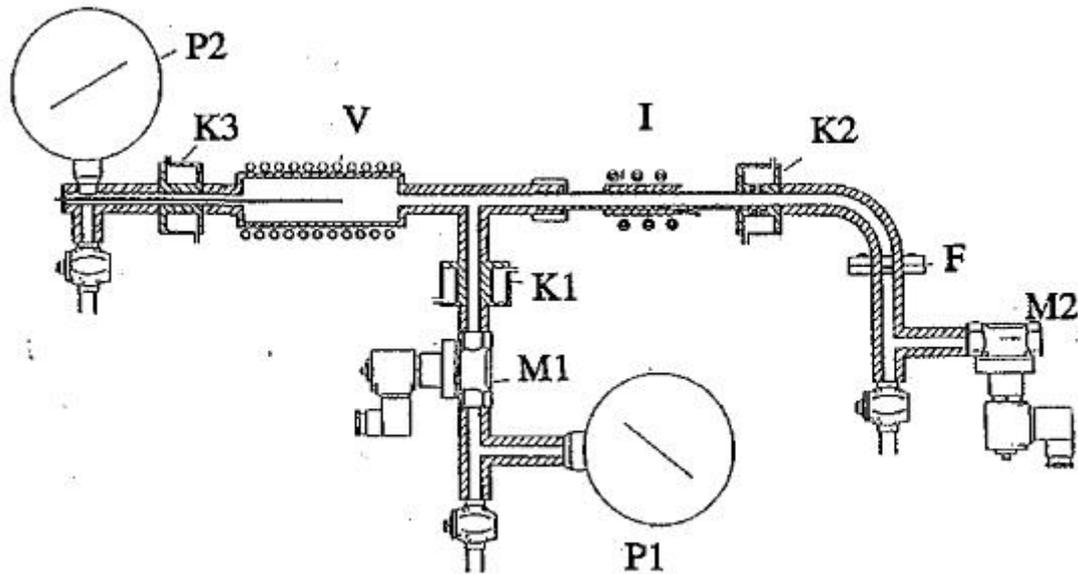
| País | Características |
|-----------|--|
| Austrália | Broken Hill Proprietary Company” e outras empresas desenvolveram em conjunto com “Company’s Newcastle Laboratories” uma sucessão de simuladores. Na sua primeira versão a raceway era simulada através de uma câmara de combustão contendo coque de área 1,2m x 1,2m e 2,0 m de altura. Vários pontos estavam disponíveis para a injeção de carvão. Nos testes de combustão ar era soprado há uma temperatura de 950°C e a temperatura do gás e partículas eram determinadas por um pirômetro de sucção (Mathieson et al., 2005) |

| | |
|------------|---|
| Japão | <p>Os experimentos de combustão do carvão pulverizados foram estudados numa câmara de combustão cilíndrica de 100 mm de diâmetro e 800 mm de comprimento. O carvão era injetado com um gás aquecido por um aquecedor de arco de plasma. Nos experimentos a temperatura do sopro foi variada de 1150 a 1450°C e o teor de O₂ de 0 a 21% (Ueno et al., 1993). A eficiência de combustão do carvão pulverizado também foi analisada num reator com coque e minério de ferro (Yamaguchi et al., 1992). Num trabalho mais recente foi utilizado um reator de combustão horizontal com uma câmara de pré-combustão para produção de ar à alta temperatura e alta concentração de oxigênio. As dimensões do reator são: 2,1m de comprimento de 0,12m de diâmetro, (Khairil et al 2001).</p> |
| Inglaterra | <p>Um reator do tipo “wire mesh” foi utilizado para investigar as reações das partículas de carvão nas ventaneiras e zona de combustão. Nos experimentos a temperatura e pressão parcial de O₂ foi limitada pela oxidação do molibdênio. Entretanto os testes forneceram conhecimento das extensão das reações em condições próximas à da zona de combustão dos AFs, (Wu et al., 2001).</p> |
| Ucrânia | <p>Um simulador horizontal foi desenvolvido na Universidade Donetsk Técnica Nacional (DNTU) (Babich et al., 2002). Esse simula a influência dos parâmetros do sopro na operação do AF e a quantidade de pó injetado na taxa de combustão. Podem ser utilizadas misturas de O₂/Ar ou O₂/N₂ neste simulador.</p> |

| | |
|----------|--|
| Alemanha | <p>No começo dos anos 80 foi construído um simulador da zona de combustão na Universidade Técnica de Aachen (RWTH), no Instituto de Siderurgia (IEHK) para investigar a injeção de combustíveis sólidos em detalhes (Korthas, 1987). O carvão era injetado juntamente com um gás aquecido a 1100°C e passava por uma zona de alta temperatura a 1700°C que simulava a zona de combustão. Este simulador opera somente com O₂.</p> <p>Outro equipamento de combustão foi desenvolvido no IEHK com o objetivo de avaliar em presença do coque a influencia da injeção do carvão e outros redutores no comportamento da zona de combustão. O COBESI (coke bed simulator) em conjunto com medidas usando laser permitem a obtenção de informações sobre a temperatura e composição dos gases na zona de combustão, (IEHK – Report 2007-2008).</p> |
| Brasil | <p>Empresas como Usiminas e CSN dispõem de um simulador da zona de combustão que é utilizado para estudos de interesse da empresa (Reis, 2003). O mesmo é composto por dois fornos, um para pré-aquecimento do oxigênio até a temperatura de sopro no alto-forno e outro para simular as condições térmicas na zona de combustão.</p> <p>A UFOP também construiu um simulador para estudar a injeção de redutores sólidos no AF, (Assis et al., 2004).</p> |

O simulador construído na Universidade Técnica de Aachen (RWTH), no Instituto de Siderurgia (IEHK) foi desenvolvido para estudar a injeção do carvão em detalhes. A Figura 11 mostra um esquema do simulador construído por Yang e

Korthas.



K1, K2, K3: resfriamento

M1, M2: válvulas magnéticas

V: forno de pré aquecimento

I: forno de indução

F: coletor do resíduo

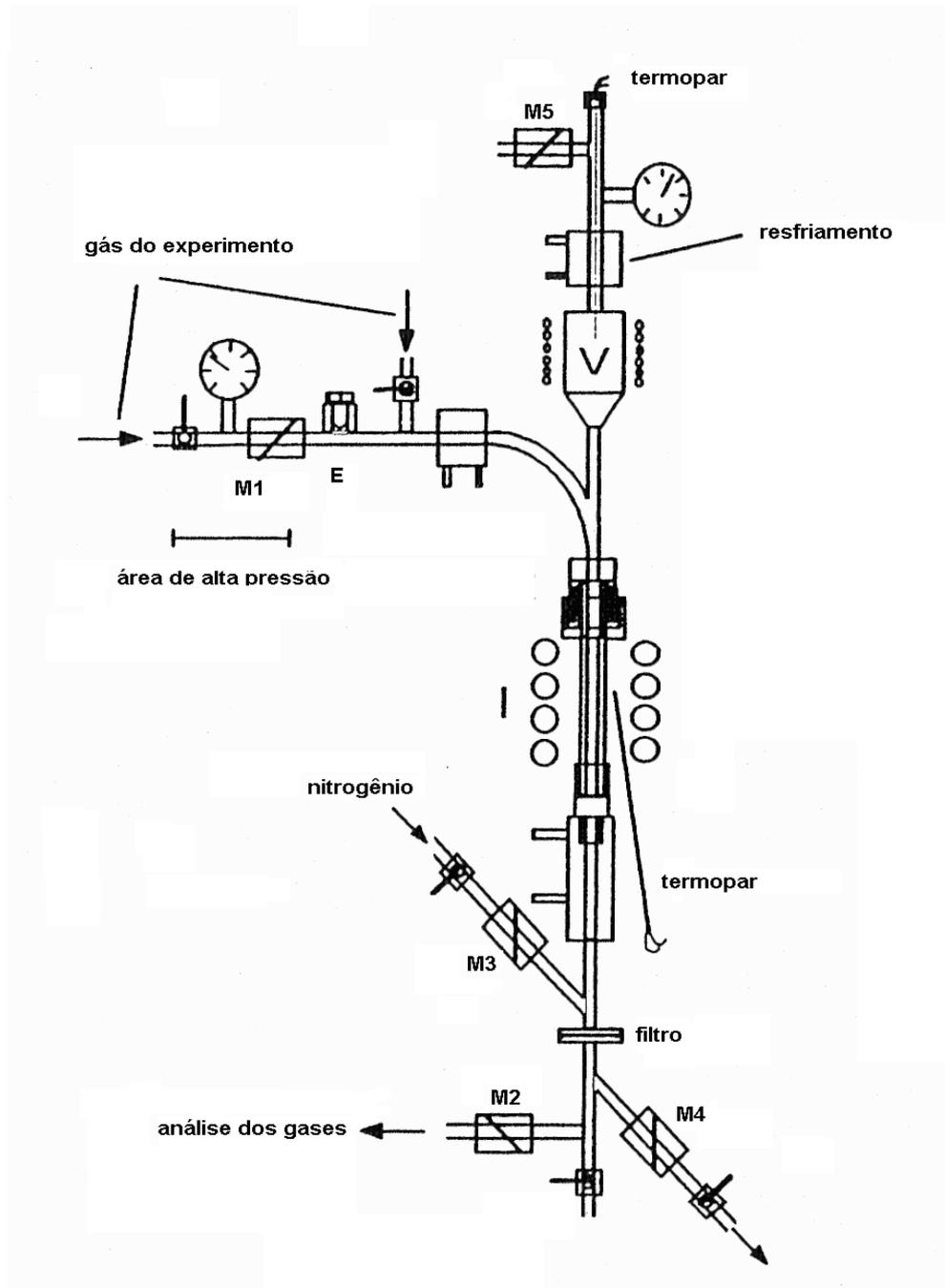
P1, P2: manômetros

Figura 11 – Simulador da zona de combustão desenvolvido na Universidade Técnica de Aachen (RWTH), no Instituto de Siderurgia (IEHK) por Yang e Korthas (Korthas, 1987)

O forno de pré-aquecimento opera na temperatura de 1100°C enquanto no forno de indução a temperatura é de 1700°C. A amostra é injetada por uma diferença de pressão entre a zona de alta pressão (4 bar) e uma zona de baixa pressão (1,6 bar). Os gases da combustão são analisados com relação aos teores de CO, CO₂, O₂, H₂ e CH₄ e o grau de combustão é analisado. O resíduo sólido, resfriado com nitrogênio, é coletado depois de cada experimento.

Nos anos 90, o simulador foi colocado na posição vertical (Fig. 12) para evitar a permanência de partículas no forno de pré-aquecimento ou de indução e também

evitar a aglomeração de partículas fundidas dentro do equipamento (Wippermann, 1996).



M1-M5: válvulas magnéticas; V: forno de pré aquecimento; I: forno de indução

Figura 12 – Simulador da zona de combustão desenvolvido na RWTH-IEHK e colocado na posição vertical nos anos 90, (Wippermann, 1996)

Vários trabalhos foram realizados com o simulador desenvolvido na RWTH-IEHK. O efeito do tipo de carvão e da granulometria foi avaliado por Bern Korthas. Os tipos de carvões estudados no trabalho de Korthas (1987) são mostrados na

Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização química dos combustíveis estudados no trabalho de Bern Korthas

| Tipo de combustível | Umidade (%) | Cinzas (%) | Matéria volátil (%) | C fixo (%) | Análise elementar | | | | |
|---------------------------------|-------------|------------|---------------------|------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | C (%) | H (%) | N (%) | O (%) | S (%) |
| Coque de petróleo | 0,3 | 0,46 | 0,70 | 8,54 | 98,8 | 0,2 | 0,0 | 0,2 | 0,0 |
| <i>Carborat</i> (C. B. BV) | 1,3 | 8,59 | 10,17 | 79,94 | 81,7 | 3,6 | 1,3 | 2,7 | 0,9 |
| <i>Magerkohle</i> (C. B. BV) | 1,4 | 7,07 | 12,33 | 79,2 | 82,3 | 3,8 | 1,3 | 3,4 | 0,8 |
| Carvão energético | 1,0 | 23,2 | 19,6 | 56,2 | 64,5 | 3,7 | 1,2 | 5,2 | 1,2 |
| <i>Fettkohle</i> (C. B. MV) | 4,1 | 7,42 | 24,17 | 64,31 | 76,6 | 4,5 | 1,2 | 5,3 | 0,9 |
| Gaskohle (C. B. AV) | 3,0 | 4,71 | 30,07 | 52,22 | 76,4 | 4,0 | 1,5 | 8,3 | 1,1 |
| Flammkohle (C. B. AV) | 7,3 | 1,00 | 36,9 | 54,8 | 71,0 | 5,2 | 1,2 | 13,8 | 0,5 |
| Braunkohle (linhito) | 12,2 | 4,98 | 44,95 | 37,87 | 53,2 | 4,6 | 0,5 | 24,4 | 0,2 |

C. B. BV: Carvão betuminoso baixo volátil; MV: médio volátil; AV: alto volátil

Os resultados mostraram que o grau de combustão é dependente da granulometria, quantidade de matéria volátil, teor de cinzas, volume dos poros e da estrutura carbonosa resultante da pirólise. No caso de um alto grau de combustão, o efeito da granulometria constitui-se como principal fator, o qual aumenta com a diminuição do tamanho do grão. Com os experimentos, 3 faixas características foram diferenciadas: granulometrias abaixo de 0,1 mm; região com granulometria entre 0,1 e 1 mm; granulometrias acima de 1 mm. Para granulometrias inferiores a 0,1 mm é determinante na combustão o teor de matéria volátil. Nessa faixa o efeito das cinzas e da porosidade não foi observado. Com o aumento da granulometria o efeito da matéria volátil foi sobreposto pelo efeito das cinzas e do volume dos poros.

Posteriormente teve início testes com injeção de carvão em misturas com diferentes materiais. A injeção adicional de finos de minério de ferro foi investigada visando substituir as pelotas ou sinter e assim reduzir a aglomeração, os custos e economizar energia, (Wippermann, 1996 e Fröhling, 2005).

Foi visto que usando carvão com baixo teor de matéria volátil em misturas com minério de ferro, obteve-se maiores graus de redução. Os resultados mostraram que o grau de redução depende do comportamento de ignição e conversão do carvão. Outros experimentos foram realizados visando analisar o efeito do tamanho de partícula no grau de redução. Observou-se que uma completa redução da hematita a ferro metálico é possível dentro do curto tempo de residência de 10-20 ms. Em continuação, foram testados pó de AF, resíduos da aciaria e carepa. A injeção destes materiais no AF parece ser possível.

Mais pesquisa foi realizada posteriormente visando avaliar o comportamento de outros materiais na zona de combustão. Diferentes materiais como coque de petróleo, carepas, lamas, carbono ativado, etc. foram testados no simulador (Geimer,

2002 e Denecke, 1999). A Figura 13 mostra o comportamento de diferentes resíduos e carvões.

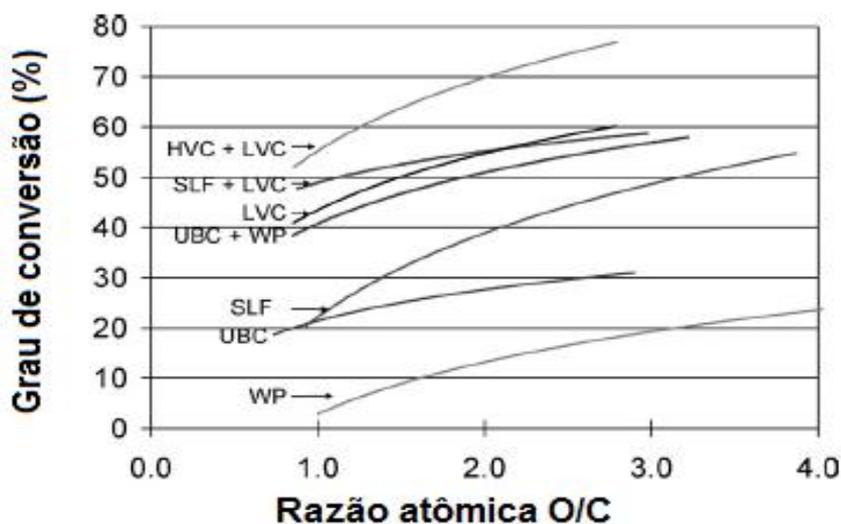


Figura 13 – Comportamento de conversão do carvão pulverizado alto volátil (HVC) e baixo volátil (LVC), sucata shredder (SLF), resíduo de carbono não queimado de estação elétrica (UBC) e resíduo plástico (WP), (Geimer, 2002 e Denecke, 1999)

Schwanekamp (1997) investigou o uso no simulador de frações de sucata *shredded* com carvão betuminoso e linhito. O aumento da fração de sucata na mistura resultou numa diminuição do grau de combustão. Objetivando atingir um alto grau de conversão, que é necessário para uma operação estável do AF, e ao mesmo tempo atingir isto a uma razão oxigênio/carvão abaixo da razão estequiométrica, é possível o uso de resíduos automobilísticos em proporções até 30% em mistura com o carvão Lohberg e até 10% com linhito, (Vamvuka et al., 1996).

A injeção de carvão vegetal no simulador da Universidade Técnica de Aachen foi inicialmente pesquisada por Assis (1991). O objetivo era estudar os parâmetros que influenciam a injeção do mesmo visando sua utilização em AFs a carvão vegetal. Os seguintes parâmetros foram analisados: taxa de injeção, teor de cinzas, umidade e granulometria. O grau de combustão diminuiu com o aumento da taxa de injeção. A razão para este efeito é a menor oferta relativa de oxigênio para cada

partícula de carvão. Na análise do efeito das cinzas observou-se que quanto maior o teor de cinzas menor foi o grau de combustão. De acordo com os autores isto se deve a uma inibição térmica e mecânica que as partículas sofrem no processo de combustão. Com relação a umidade, observou-se que até 4% o grau de combustão aumentou com o aumento do teor de água no carvão vegetal. Acima deste valor verificou-se um efeito contrário. Durante o aquecimento do carvão nas condições existentes no AF, um certo teor de água presente no grão é responsável por elevar a pressão interna do mesmo causando a explosão da partícula. Em consequência ocorre uma redução do tamanho real do grão e a geração de uma maior superfície de reação. A baixa resistência física e a ausência de *swelling* é a razão para este efeito observado no carvão vegetal. Acima de um certo teor de umidade o grau de combustão diminuiu devido a efeitos térmicos. Testes de injeção foram realizados em uma planta piloto de injeção na antiga siderúrgica Mannesmann, hoje V&M do Brasil. Os testes se mostraram positivos e deixaram como desafio a busca por maiores taxas de injeção.

2.2.5 Avaliação da combustão e/ou gaseificação dos combustíveis sólidos em outros equipamentos

A reatividade do char é uma propriedade importante que influencia o comportamento do carvão durante a combustão ou gaseificação. Normalmente são usados fornos de queda livre (DTF – Drop Tube Furnace) para produzir os chars, enquanto que reatores termogravimétricos são utilizados para determinar sua reatividade. Entretanto, existe a possibilidade de se realizar a pirólise do carvão e a combustão ou gaseificação do char consecutivamente através da análise termogravimétrica.

O DTF é um forno de tubo vertical em escala de laboratório, operado a altas temperaturas. A Fig. 14 mostra um esquema de um forno DTF.

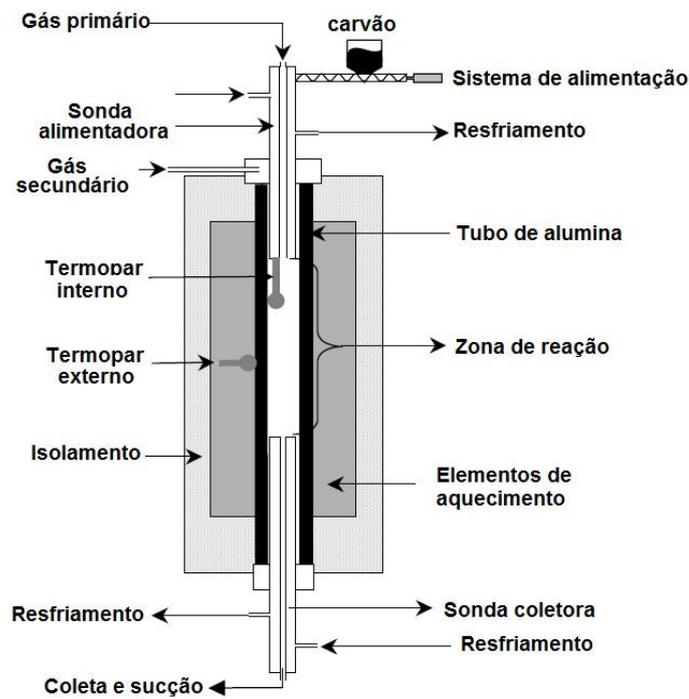


Figura 14 – Esquema do forno DTF, (Al-Omari, 2005)

Um tubo de alumina de 50 mm de diâmetro interno e 1 m de comprimento é usado como o reator do tubo. Ele é aquecido externamente por resistências com condições de operar a 1500°C. A taxa de aquecimento das partículas passando ao longo da zona aquecida é da ordem de 104 °C/seg, (Al-Omari, 2005). A temperatura do tubo é controlada por diferentes termopares conectados a um programa. O princípio de operação do DTF é geralmente o seguinte: carvão pulverizado é introduzido via um dispositivo de alimentação mecânico, com taxa controlada. As partículas de carvão são arrastadas em um fluxo de gás composto de gás inerte ou reativo, através da sonda de alimentação e passam em uma zona aquecida isotermicamente. As partículas passam por altas taxas de aquecimento e a pirólise e/ou combustão acontece por um tempo específico, dependente da altura da zona

quente pré-determinada. Depois disso o resíduo sólido é resfriado e recolhido pela sonda coletora.

A termogravimetria (TGA - thermogravimetric analysis) é uma técnica em que a massa da amostra é monitorada contra o tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, numa atmosfera específica, é programada (Zolin et al., 1998). A TGA é uma ferramenta útil para explorar a influência de vários parâmetros que afetam a reatividade, incluindo tamanho de partícula, peso da amostra, taxa de aquecimento e gás reagente.

A Tabela 4 mostra dados de alguns trabalhos usando a TGA para investigar a reatividade de diferentes redutores sólidos.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados no estudo da reatividade de carvões e chars

| | Tamanho de partícula (µm) | Peso da amostra (mg) | Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹) | T. de medida da reatividade (°C) | 1) Atmosfera na pirólise 2) Atmosfera na gaseificação ou combustão | 1) Material 2) Parâmetros examinados |
|---------------------|---------------------------|----------------------|---|----------------------------------|---|--|
| Osório et al., 2006 | <75 | 30 | 30 | 1050 | 1) N ₂ 2) CO ₂ | 1) carvão nacional, carvões importados e misturas 2) Rank |

| | | | | | | |
|-------------------------------|--------|------|----|---|--|--|
| Beamish et al., 1998 | <212 | 15,5 | 50 | 900 | 1) N ₂ 2) CO ₂ | 1) Carvões da Nova Zelândia 2) Rank, matéria mineral |
| Salatino et al., 1998 | 75-125 | 2 | 50 | 380-460 (com O ₂) 750-900 (com CO ₂) | 1) N ₂ 2) CO ₂ / O ₂ | 1) Carvão sub- betuminoso 2) Comparação entre gaseificação com O ₂ e CO ₂ |
| Naredi e Pisupati, 2008 | 74-90 | 5 | 50 | 400-850 | 2) Ar | 1) Carvão betuminoso alto volátil 2) Comparação entre char preparado em TGA e em DTF |

| | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|----|-----------------------|----------------------------|---|
| Yoon et al., 2007 | 20-50 | 19-20 | 15 | 1100, 1200, 1300,1400 | 1) N ₂ 2) Ar | 1) Antracito, coque de petróleo e misturas 2) Tipo de redutor e ocorrência de interação na mistura |
| Haykiri-Acma et al., 1999 | 250 | 40 | 40 | 1000 | 2) Ar | 1) 25 amostras de linhito 2) Efeito da matéria mineral na reatividade |

| | | | | | | |
|-----------------------|---------------------|-------|----|------------------------|---|--|
| Tancredi et al., 1996 | 200 | 10-20 | 10 | 1000 | 1) N ₂ 2) CO ₂ | 1) Eucaliptos 2) Influência da temperatura de pirólise e efeito catalítico do Na e K na gaseificação. |
| Zhu et al 2008 | <120 | 9 | 40 | 900 | 1) N ₂ 2) CO ₂ | 1) Carvão, biomassa e misturas 2) Influência dos álcalis no char e da temperatura de pirólise |
| Ndaji et al 1999 | 212 (lama e carvão) | 5 | 15 | Temperatura programada | 2) 20%O ₂ /Argônio | 1) Lama, carvão, polietileno e misturas 2) Ocorrência de interação nas misturas |

| | | | | | | |
|--------------------------------------|------|----|----|-----|-------|--|
| Haykiri- Acma e Yaman, 2008 | <250 | 40 | 20 | 900 | 2) Ar | 1) Linhito, biomassa e misturas 2) Ocorrência de interação nas misturas |
|--------------------------------------|------|----|----|-----|-------|--|

Os testes de gaseificação do char em termobalança envolvem o transporte do gás reagente e calor da fase gasosa ao interior da superfície da partícula, onde as reações químicas acontecem. Nos testes de gaseificação em TGA o processo de difusão pode afetar seriamente a taxa de gaseificação. Assim os efeitos devem ser considerados quando da interpretação dos resultados dos estudos de laboratório e também na determinação dos parâmetros cinéticos.

Tipicamente os testes de gaseificação em TGA são realizados pelo carregamento de um cadinho com poucas miligramas de um char moído e pré-pirolizado. A Figura 15 mostra uma parte de uma termobalança onde o gás contendo o agente gaseificante flui através da boca do cadinho a uma concentração e temperatura fixa. Observa-se que a reação de gaseificação pode ser limitada pela provisão de CO₂ às superfícies internas das partículas de char.

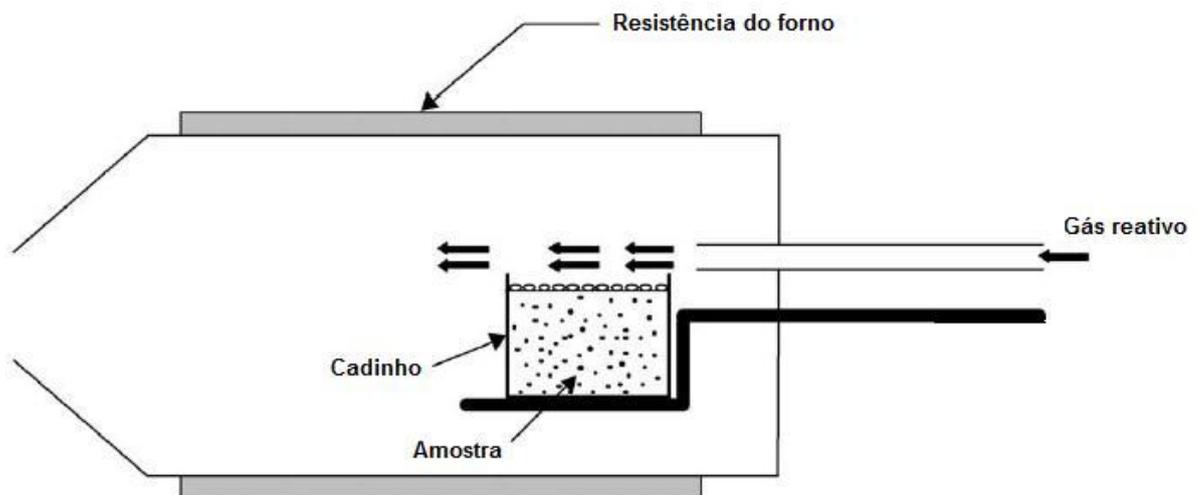


Figura 15 – Parte de uma termobalança mostrando entrada do gás reatante (Ollero et al., 2002)

Existe uma região de gás estagnado entre a massa de gás e parte superior da amostra. Também existe um leito constituído de pequenas partículas rodeadas de espaços vazios ou macroporos através dos quais o CO_2 tem que difundir para alcançar a superfície externa das partículas de char. Além disso, como a reação é endotérmica, se o processo de transferência de calor não é rápido o suficiente, a temperatura da camada externa do leito da amostra pode ser menor do que do que da massa de gás. Da mesma forma se a condutividade térmica para a transferência de calor através do leito de partículas não é grande o suficiente, a temperatura dentro das camadas internas do leito pode ser menor do que aquela da superfície. Finalmente o CO produzido pode limitar a taxa da reação devido ao seu conhecido efeito inibitório (Molina e Mondragon, 1998). Assim os passos fundamentais envolvidos nos experimentos de gaseificação na TGA podem ser listados, (Ollero et al., 2002):

- Transferência do CO_2 e calor da massa de gás para a camada externa do leito de partículas contido no cadinho (transferência de calor e massa externa).

- Difusão do CO_2 e calor através do leito de partículas de char (transferência de calor e massa interna).
- difusão do CO_2 e calor para o interior das partículas de char (difusão do CO_2 e efetiva condução de calor através dos poros das partículas).
- Reação química na superfície envolvendo adsorção do CO_2 e dessorção do CO nas superfícies externas e internas das partículas de char.
- Difusão contrária (poro, interna e externa) do CO.

Ambos os efeitos de transferência de calor e de massa se tornam mais proeminentes em maiores temperaturas, já que a taxa de reação é aumentada, e sem um adequado fornecimento de CO_2 e calor, significantes diferenças de pressão parcial de gás reatante e temperatura deverão existir entre a massa de gás e os sítios de reação.

Uma curva típica obtida quando do ensaio de gaseificação em termobalança é mostrado na Figura 16.

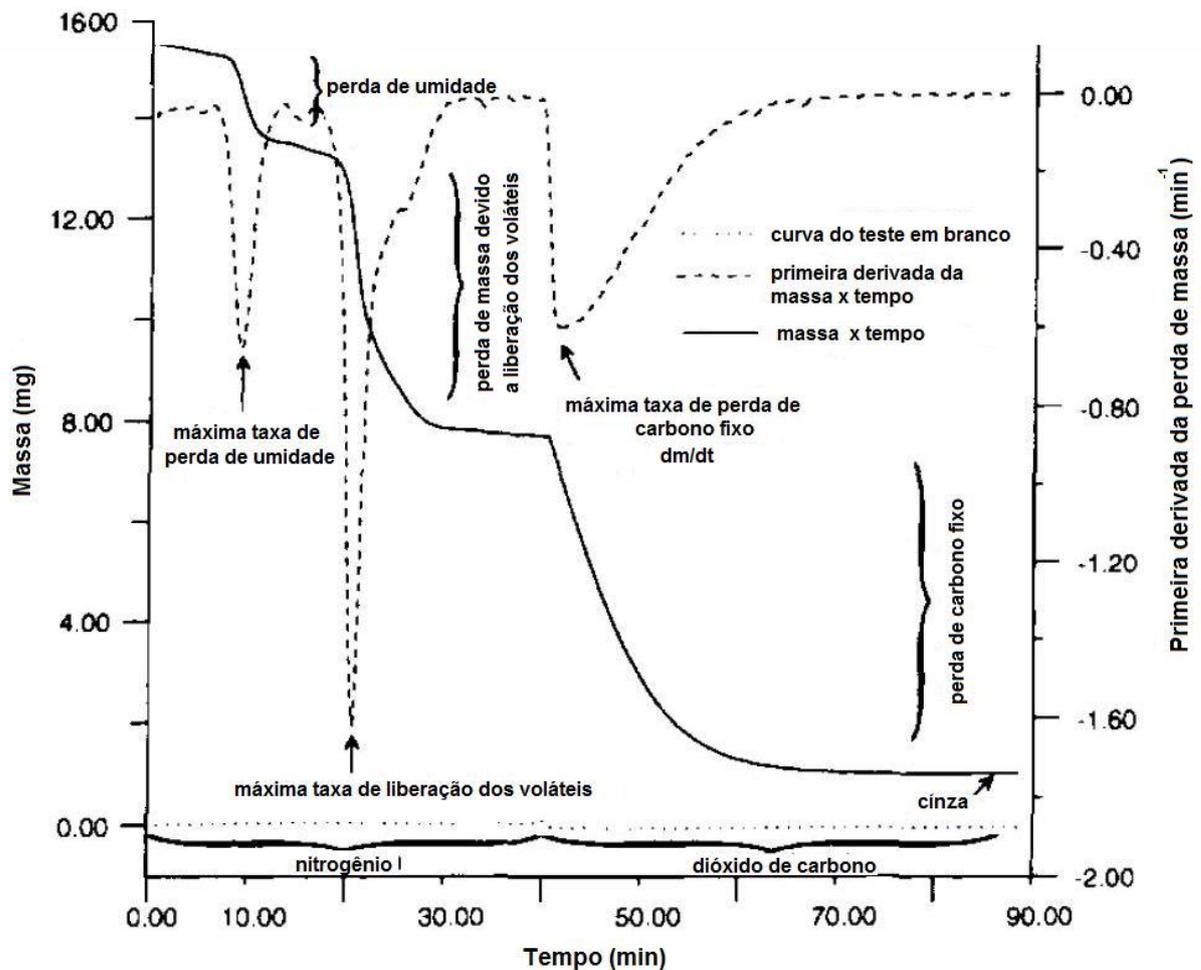


Figura 16 – Curva típica obtida durante ensaio de gaseificação em termobalança

A taxa máxima de perda de carbono fixo assim como a taxa máxima de perda de voláteis e umidade é calculada pela primeira derivada da perda de massa, corrigida pelo teste em branco, como mostrado na Figura 16. A reatividade pode então ser calculada conforme $R = -W_0^{-1} (dw/dt)$, onde R é a máxima reatividade, W_0 a massa inicial de char isenta de cinzas e dw/dt a taxa máxima de perda de carbono fixo.

O cálculo da reatividade do char através da termogravimetria permite que comparações entre carvões de diferentes *ranks* e tipos possam ser feitas. Ele também indica possíveis problemas associados com o uso de um carvão em particular ou mistura.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Matérias-primas

O carvão Brasileiro (BC) utilizado neste trabalho foi proveniente da mina do Leão (Companhia Riograndense de Mineração - CRM, RS). Este carvão possui originalmente cerca de 50% de cinzas. Após beneficiamento em jigue, esse teor foi reduzido para aproximadamente 20%. Depois de recebida, a amostra ainda foi beneficiada através do processo chamado afunda-flutua, usando cloreto de zinco como meio denso, a fim de alcançar um teor final de aproximadamente 15% de cinzas. Os carvões importados identificados como ICA e ICB são de origem australiana, sendo estes utilizados para injeção em AFs. O carvão vegetal usado neste trabalho e identificado como CC, foi produzido no Estado de Minas Gerais. Este carvão vegetal possui baixo teor de cinzas e é normalmente utilizado em AFs a carvão vegetal. Os carvões importados e o carvão vegetal foram cedidos pela Usina Siderúrgica Usiminas situada em Ipatinga, MG.

As seguintes misturas na proporção mássica de 50% foram utilizadas: (1) BC-CC, (2) BC-ICA, (3) BC-ICB, (4) CC-ICA, (5) CC-ICB, (6) ICA-ICB.

3.2. Caracterização das matérias-primas

Para uma completa caracterização dos carvões os seguintes ensaios foram realizados: análise elementar, análise imediata, poder calorífico, índice de moabilidade, distribuição do tamanho de partículas, análise dos macerais e poder refletor da vitrinita, difração de raios-x, fusibilidade das cinzas e composição química das cinzas. A seguir serão dados mais detalhes de cada etapa da caracterização.

3.2.1 Análise elementar

A análise elementar é um termo usado na determinação dos principais

elementos presentes no carvão, isto é carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. O teor de oxigênio é dado pela diferença em relação a 100 %. Os resultados são dados em base seca e isenta de cinzas, e o procedimento analítico detalhado pode ser encontrado na norma ASTM D-5373. O enxofre determinado na análise elementar é o enxofre total. São reconhecidas três formas de ocorrência do enxofre no carvão mineral: enxofre orgânico, enxofre pirítico e o enxofre sulfático. O enxofre total foi calculado em um determinador de carbono e enxofre. As análises elementares dos carvões minerais e carvão vegetal foram realizadas pela Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, em Porto Alegre.

3.2.2 Análise imediata

A análise imediata consiste na determinação dos teores de umidade (NBR 8293), matéria volátil (NBR 8290), cinzas (NBR 8289) e carbono fixo (por diferença), sendo os resultados expressos normalmente em base seca. O procedimento analítico utilizado está descrito em detalhes nas normas citadas. As análises imediatas dos carvões minerais in natura, carvão vegetal e carvão BC tratado quimicamente foram realizadas no LEAMET do Centro de Tecnologia da UFRGS.

3.2.3 Poder calorífico

Segundo ASTM D 5865, tem-se a determinação do calor produzido pela combustão de uma quantidade unitária de uma substância sob condições específicas. O método baseia-se na combustão de uma amostra sob atmosfera de oxigênio em um aparelho chamado Bomba Adiabática Calorimétrica onde um cilindro é colocado em uma quantidade de água conhecida e posteriormente é monitorado o acréscimo da temperatura dessa água. O valor real é então comparado com uma amostra de referencia (ácido benzóico). Determinou-se o poder calorífico dos carvões minerais e carvão vegetal. Essa análise foi realizada na Fundação de

Ciência e Tecnologia – CIENTEC, em Porto Alegre.

3.2.4 Índice de moabilidade - HGI (Hardgrove Grindability Index)

Este índice tipicamente avalia a capacidade de moagem do carvão. É usado para prever a capacidade, performance e necessidades energéticas dos pulverizadores, assim como também determinado o tamanho de partícula do produto da moagem. Este índice é obtido por meio de um ensaio (descrito em detalhes na norma ASTM D-409-71) onde uma amostra de carvão é submetida à determinada energia de moagem em moinho de bolas de dimensões reduzidas. A percentagem em massa da amostra de carvão retida na malha de 200 mesh (75 μ m) permite o cálculo da moabilidade, utilizando-se uma curva de calibração com materiais de referência. Obtém-se um número adimensional que indica a moabilidade relativa ou as características de moagem de carvões em comparação com padrões pré-estabelecidos. A determinação do HGI para os carvões minerais e carvão vegetal foi realizada pelo Centro de Pesquisas da Usiminas.

3.2.5 Determinação do tamanho de partículas por difração a laser

Através desta técnica pode-se avaliar a distribuição granulométrica dos carvões e misturas, assim como o diâmetro médio dos mesmos. As amostras na granulometria de 200 mesh foram dispersas numa solução de água-etanol. Por difração a laser sobre a dispersão foi avaliado de forma cumulativa o tamanho das partículas para os carvões individuais e misturas. A avaliação da distribuição do tamanho de partícula foi feita pelo LAPROM (Laboratório de Processamento Mineral) do Centro de Tecnologia da UFRGS. O equipamento utilizado para determinação granulométrica dos carvões minerais, carvão vegetal e misturas foi um granulômetro a laser marca Cilas modelo 1064.

3.2.6 Análise dos macerais e poder refletor da vitrinita

A análise dos macerais baseia-se na contagem de 500 pontos (ISO-7404/3, 1985) para identificação e quantificação dos diferentes macerais e matéria mineral contidos na amostra. É realizada em luz branca refletida e em luz de fluorescência através de excitação do filtro azul, a qual ajuda na identificação dos macerais do grupo liptinita, quando associados com matéria mineral. A análise petrográfica é expressa em Vol%. A contagem dos pontos é realizada através de um contador de pontos semi-automático o qual é acoplado ao microscópio e é realizada em linhas regulares e espaços pré-definidos (distância aproximadamente igual a metade do tamanho da partículas) para evitar que seja contado mais de um ponto na mesma partícula.

O método para definição do poder refletor de uma amostra de carvão consiste na comparação do poder refletor das vitrinitas com padrões de reflectância conhecidos e assim determina-se o grau de carbonificação (rank) do carvão analisado. Para tanto utiliza-se o software GEORM e o equipamento utilizado é um microscópio Leitz MPV – SP com Fotomultiplicador acoplado em luz refletida, objetiva de 50X em óleo de imersão e oculares de 10X.

A caracterização petrográfica e determinação do poder refletor da vitrinita nos carvões foram realizadas no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, no Instituto de Geociências da UFRGS.

3.2.7 Composição química das cinzas

A determinação da composição química das cinzas foi feita através da técnica de fluorescência de raios-x (FRX). Esta análise determina a concentração dos elementos maiores e elementos-traço. Para a análise da composição das cinzas, os carvões foram submetidos em um forno mufla à temperatura de 850°C com isoterma

de duas horas. As cinzas são fundidas com tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) a 1200°C por 5 min. Depois são resfriadas rapidamente em contato com cilindro de cobre. A amostra é diluída em fundente com o objetivo de eliminar efeitos do tamanho de grão e o efeito da matriz. Para análise dos elementos traço são confeccionadas pastilhas prensadas. Para tal a amostra deve ser pulverizada em moinho ou gral de porcelana e misturada (5g de amostra) com 1 g de ácido bórico (H_3BO_3). Posteriormente a pastilha é colocada próxima ao tubo de raios-X e bombardeada. Os raios-X primários excitam os elementos presentes na amostra emitindo radiação secundária (fluorescente) a qual passa pelo cristal analisador onde é difratada e identificada. Os elementos (Fe, Ca, K, Al, Si, P, Mg, Ti e Na) são determinados e expressos na forma de óxidos. Todos os carvões individuais foram analisados por esta técnica. Esta análise foi efetuada pelo Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Instituto de Geociências da UFRGS.

3.2.8 Difração de raios-x (DRX)

A DRX é uma técnica importante e bastante utilizada para identificação e caracterização da matéria mineral do carvão (Bagatini, 2007). Também é utilizada no estudo da matéria orgânica do carvão (Machado et al., 2009). Na DRX, se um feixe de radiação monocromática é direcionado em um material cristalino, observa-se a reflexão e difração dos raios-x em vários ângulos com relação ao feixe primário. A relação entre o comprimento de onda do sinal de raios-x, λ , o ângulo de difração, 2θ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do reticulado cristalino, d , é obtida pela equação de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n representa a ordem de difração. A partir desta equação podem-se calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo. Os espaçamentos interplanares dependem somente da dimensão das células unitárias dos cristais enquanto que as intensidades dos raios

difratados são função da localização dos átomos na célula unitária. Desta forma um composto pode ser identificado comparando os espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos da amostra com os padrões de DRX. Embora métodos de difração sejam usados para análise quantitativa, é mais usual a sua utilização na identificação qualitativa das fases cristalinas (Sibilia, 1988).

A caracterização estrutural dos carvões minerais, carvão vegetal e carvão BC tratado quimicamente foi realizada através da DRX em um aparelho marca SIEMENS modelo D 500, no Instituto de Física da UFRGS. As cinzas dos carvões também foram analisadas por meio desta técnica, Para isso, realizou-se a combustão completa dos carvões na temperatura de 850°C com isoterma de duas horas em forno mufla.

As amostras foram moídas em um gral de ágata para que os grãos estivessem numa granulometria abaixo de 325 mesh. As análises de raios-x foram efetuadas com fonte de cobre, cujas medições foram de 2 a 90°, num passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo. A identificação das fases foi realizada através do software X-Pert da Philips.

3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por dispersão de energia (EDS)

As análises microscópicas dos carvões foram realizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão de elétrons secundários e com microanálise elementar via espectrometria de raios-X por dispersão em energia (EDS). O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL20, com Espectrômetro por dispersão em energia EDAX acoplado.

Esta análise foi utilizada com o objetivo de avaliar a estrutura das partículas e a morfologia dos carvões, assim como obter informações sobre a composição das

fases minerais presentes nos carvões. Quando da análise da composição das fases, as imagens foram analisadas com elétrons retroespalhados.

Para análise apenas da morfologia, as amostras foram coladas com fita de carbono em um *stub* de alumínio e metalizadas com platina. Para análise da composição química as amostras foram embutidas em resina epóxi, lixadas e metalizadas com platina.

3.2.10 Fusibilidade das cinzas

As medidas das temperaturas do teste de fusibilidade das cinzas (AFT – Ash Fusion Test) são um importante indicador do comportamento das cinzas dos carvões durante os processos de combustão, gaseificação e até mesmo na utilização das cinzas residuais (Bagatini, 2007). De um modo geral, para realização do teste é necessário a geração de cinzas em laboratório, para posteriormente, na forma de cones, cubos ou cilindros, seus vários estágios de deformação sejam monitorados desde o seu aquecimento até a fusão completa. Através dos testes se busca avaliar o comportamento de amolecimento e fusão das cinzas. Este comportamento é verificado através de temperaturas características do teste, que são: temperatura de amolecimento, esfera, semi-esfera e fluidez. Na Figura 17 têm-se os perfis característicos obtidos até a fusão de um cone de cinza de carvão.

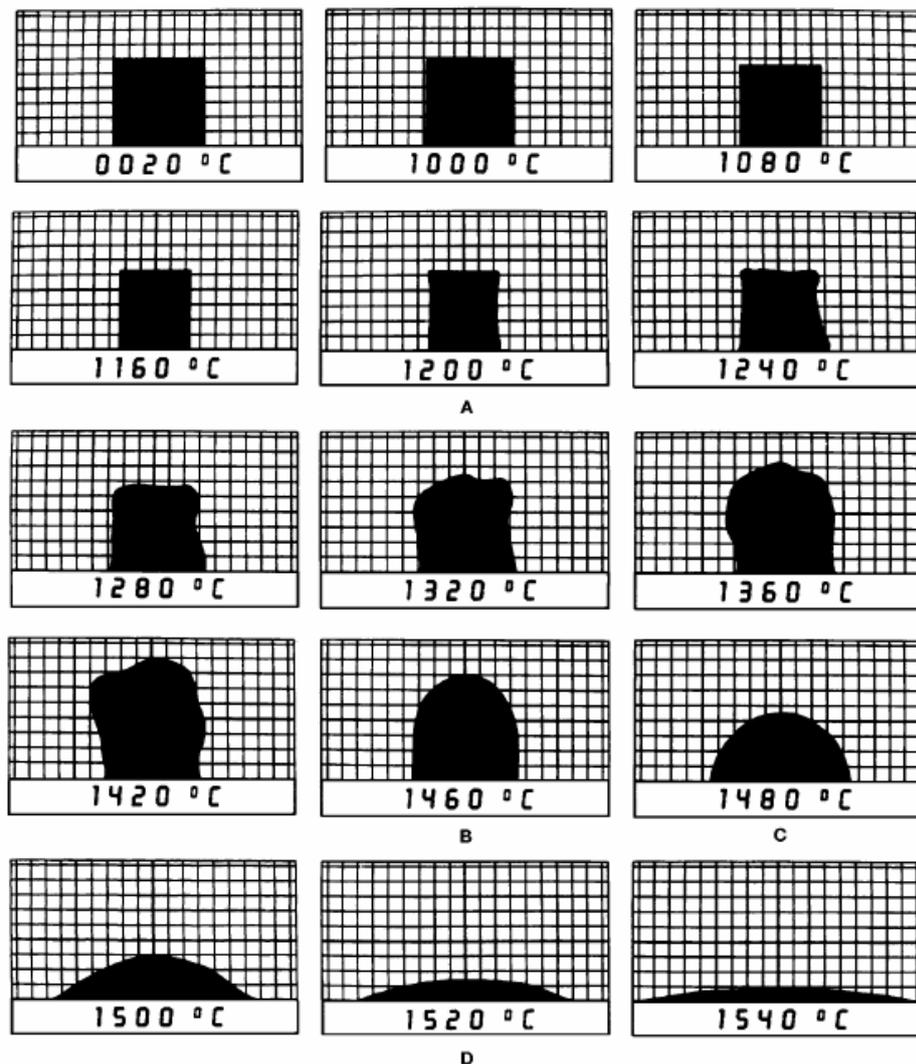


Figura 17 – Perfis de imagens obtidas no teste de fusibilidade com um cone de cinza, (ISO 540/2008)

Os pontos A, B, C e D da Figura 17 correspondem respectivamente às temperaturas de amolecimento, esfera, semi-esfera e fluidez. A temperatura de amolecimento nos testes de fusibilidade está basicamente relacionada a uma deformação inicial considerável do corpo de prova. Este fenômeno pode ser resultante das transformações de minerais e fases, de reações sólido-sólido, bem como do início do amolecimento e da fusão localizada de alguns minerais.

A medida da temperatura de semi-esfera está geralmente associada à temperatura de fluidez. O ponto de fluidez dos corpos de prova é, na maioria das vezes, 10 a 40°C acima da temperatura de semi-esfera e a fusão completa

normalmente se dá com 50 a 60°C após a temperatura de fluidez (ISO 540/2008).

Todas as cinzas dos carvões individuais e misturas foram analisadas por essa técnica. As cinzas foram obtidas através da combustão dos carvões em um forno mufla à temperatura de 850°C com isoterma de duas horas. Os testes de fusibilidade foram realizados de acordo com a norma DIN 51730 em atmosfera oxidante no microscópio de aquecimento do LASID. A repetitividade das temperaturas do ensaio de fusibilidade é de $\pm 30^\circ\text{C}$.

3.3 Desmineralização

Esse procedimento inicialmente não previsto tornou-se necessário tendo em vista a busca das possíveis razões do fenômeno surgido durante a discussão dos resultados no item 4.2.2.

O carvão BC foi desmineralizado com diferentes tratamentos químicos (HCl e HCl/HF). Para desmineralização do carvão BC adotou-se procedimento conforme Lu et al 2001. As seguintes etapas foram seguidas:

- As amostras foram cominuídas até 200 mesh (75 μm), a fim de maximizar o tratamento químico de desmineralização;
- As amostras foram pesadas e dispersas em soluções concentradas de HCL (36.5 wt.%); 30 mL de solução para cada 5g de amostra;
- As misturas foram agitadas manualmente por 3 h à temperatura de 50-60°C. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada quente (para que o HCl presente nos poros do carvão também fosse eliminado) e secas a temperatura ambiente por 24 horas;
- As amostras tratadas com HCl foram passadas numa peneira de 200 mesh

(para desmanchar as partículas aglomeradas durante o processo) e então pesadas e dispersas em soluções concentradas de HF (48 wt.%); 30 mL de solução para cada 5g de amostra;

- As misturas foram agitadas manualmente por 3 h à temperatura de 50-60°C. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada quente e secas a temperatura ambiente por 24 horas;
- As amostras tratadas quimicamente foram novamente passadas numa peneira de 200 mesh.

3.4 Ensaios experimentais para avaliar a reatividade e combustão dos carvões em escala laboratorial

3.4.1 Termogravimetria

A reatividade dos carvões e das misturas binárias foi avaliada através de ensaios em uma termobalança NETZCH - STA 409 no LASID.

A termobalança é constituída de um reator acoplado a uma balança analítica com sensibilidade de 0,1 mg e precisão de $\pm 0,05$ mg. O reator é um forno resistivo que possui resistência de carbeto de silício (SiC), com entrada e saída para gases na parte superior. No interior do forno, o cadinho ou cadinhos (no caso do uso de DTA), são sustentados por um termopar de Platina - Platina Ródio 10% (Pt- PtRh) protegidos por um tubo de alumina. O termopar possui em seu envoltório anéis protetores de radiação e está conectado ao braço da balança analítica. Isto permite registrar, além da temperatura no interior da câmara de reação, as variações de massa da amostra. A Figura 18 ilustra as principais partes do equipamento.



Figura 18 - Principais componentes da termobalança. 1- Termopar, 2- Anéis protetores de radiação, 3- Entrada de gases, 4-Saída de gases provenientes da câmara de reação e da balança analítica

Durante os ensaios realizados na termobalança, adotou-se a seguinte rotina:

a) Inicialmente, injetava-se 200 mL/min de N_2 no forno (entrada superior) por 10 minutos. Esta etapa tem como objetivo uma lavagem prévia do equipamento e do coletor de gases.

b) Uma vez efetuada a lavagem, procedia-se ao aquecimento a uma taxa de 30K/min, sendo que o N_2 era injetado numa vazão de 50 mL/min.

c) Quando o forno atingia a temperatura de 1050°C, trocava-se o gás para CO_2 a uma vazão de 50 mL/min. Iniciava-se o período isotérmico com duração de uma hora, onde se avaliava a velocidade de reação.

Na primeira parte do teste (pirólise) as amostras (30 mg) são aquecidas até 1050°C, sob uma taxa de aquecimento de 30 K/min, sob um fluxo de N_2 (50 mL/min), sendo mantidas nesta temperatura até o final da perda dos voláteis. Após a

estabilização da perda dos voláteis tem início o teste de reatividade propriamente dito, com a troca para o gás reagente CO₂ (50 mL/min), até atingir novamente a estabilização da perda de massa. Cada amostra foi analisada em duas vias.

O grau de conversão das amostras, isto é, a fração da matéria carbonosa que reage com CO₂ e gera CO foi calculada conforme Eq. (1). A reatividade foi avaliada de acordo com Eq. (2)

$$X = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_c)} \times 100 \quad (1)$$

$$R = -1/m_0 (dm/dt) \quad (2)$$

onde X é a conversão, m₀ é a massa quando inicia o consumo de carbono fixo ao CO₂, m a massa no instante t, m_c a massa de cinzas, R é a reatividade máxima e dm/dt a taxa de perda de carbono fixo.

Nota-se que no estudo de gaseificação não foram levadas em consideração às características de área superficial e porosidade das amostras no cálculo da reatividade. Nada impede que em trabalhos futuros esse estudo mais específico possa ser realizado.

Os parâmetros experimentais utilizados nos ensaios de TGA foram:

- O cadinho adotado em todos os ensaios é o cadinho tipo prato (Gomes, 2004);
- O percurso dos gases adotado durante os ensaios é aquele com entrada superior do gás inerte N₂ durante a pirólise, e do gás reagente CO₂, durante a gaseificação, e com saída inferior dos produtos;
- O gás escolhido para a realização dos ensaios foi o CO₂. Os ensaios foram

feitos com esse gás tendo em vista as reações secundárias de gaseificação que ocorrem na cuba do AF quando partículas de char não reagidas saem da zona de combustão do AF.

- A vazão do N₂ durante a pirólise foi de 50mL/min e do CO₂ durante a gaseificação foi de 50 mL/min (Gomes, 2004);
- A massa da amostra adotada nos ensaios foi 30 mg (Gomes, 2004);
- A granulometria das amostras foi de 100% < 200 mesh, que é similar aquela usada no processo de PCI.

3.4.1.1 Avaliação da influência da matéria mineral na gaseificação

Devido à possível influência da matéria mineral na gaseificação de carvões com CO₂, alguns ensaios foram realizados. Inicialmente essa influência foi estudada para a mistura entre o carvão nacional e o vegetal, ou seja, BC-CC.

Dois tipos de experimentos foram feitos para avaliar o efeito da matéria mineral: (1) experimentos em termobalança com carvões e misturas desmineralizadas; (2) experimentos em um microscópio de aquecimento.

No experimento (1), as seguintes amostras foram analisadas: BC_{tratadoHCl}, BC_{tratadoHCl/HF}, BC_{tratadoHCl}-CC e BC_{tratadoHCl/HF}-CC. As misturas contendo carvão BC tratado foram feitas na proporção mássica de 50%. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições dos testes de termobalança com os carvões e misturas in natura, ou seja, contendo as etapas de pirólise e gaseificação.

No experimento (2), os ensaios foram realizados nas mesmas condições da termobalança. No microscópio de aquecimento, depois de cada etapa, as amostras puderam ser resfriadas com nitrogênio líquido para posterior análise por MEV/EDS. Em um primeiro momento a cinza dos carvões BC, CC e mistura foi testada.

Posteriormente ensaios com a mistura BC-CC em tempos diferentes de gaseificação também foram feitos.

Nesse trabalho limitou-se o estudo da influência da matéria mineral na gaseificação às amostras supracitadas. Entretanto é importante para um entendimento mais abrangente que os outros carvões e misturas sejam estudados. Posteriormente, na continuação do trabalho, os outros carvões e misturas deverão ser analisados.

3.4.2 Forno Tammann

A reatividade dos carvões e das misturas binárias também foi avaliada em forno elétrico Tammann na Alemanha, na Universidade Técnica de Aachen (RWTH) no Instituto de Siderurgia (IEHK). Este tipo de forno caracteriza-se por ter uma resistência de tubo de grafita e pode chegar até temperaturas de 3000°C. Carbono ou grafita são empregados como tubos de resistência devido a sua estabilidade térmica, isto é esses materiais não fundem em regiões de altas temperaturas, 2000 a 3000°C. Entretanto o tubo de aquecimento pode ser gradualmente afetado em caso de aquecimento por um longo período em temperatura de 2000 a 3000°C. Nas Figuras 19 e 20 podem ser vistos respectivamente um esquema e uma foto real do forno Tammann usado nos experimentos.

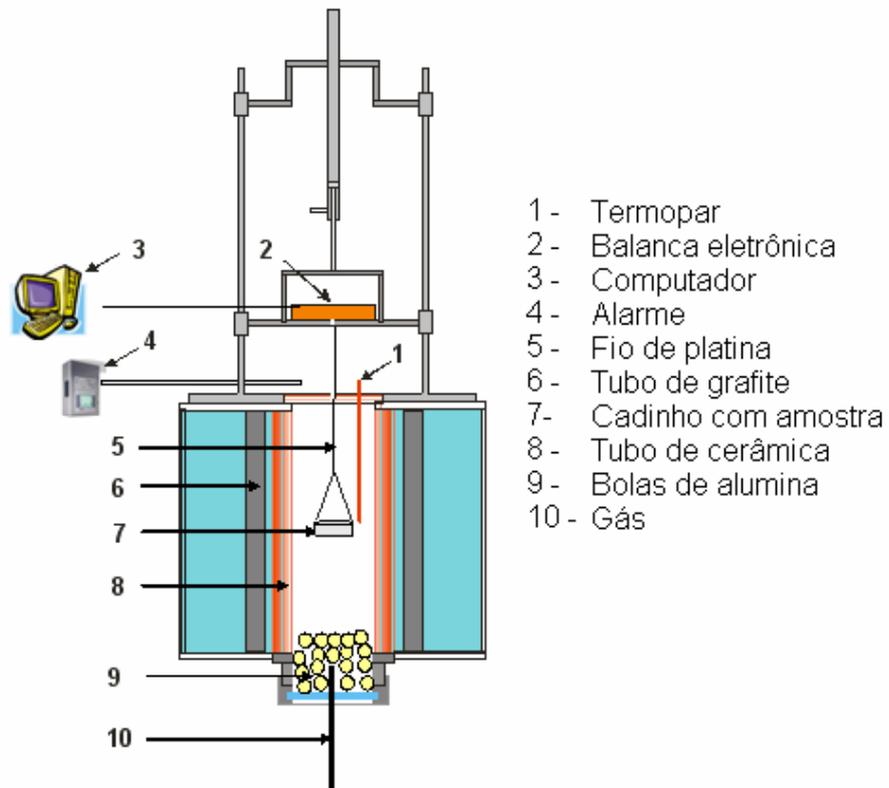


Figura 19 – Esquema mostrando o forno Tamman



Figura 20 – Foto do experimental utilizado nos testes com forno Tamman

Além do forno fazem parte do experimental uma balança analítica, um computador, cilindro com gases, uma fonte de tensão elétrica e um controlador de temperatura.

Antes dos testes propriamente ditos ocorrerem no forno Tammann as seguintes etapas eram seguidas: abertura de torneira para resfriamento do forno; acionamento do forno e regulagem da tensão elétrica; acionamento do sistema de exaustão dos gases, da balança eletrônica e do computador.

No início dos experimentos o forno era acionado conforme o perfil de aquecimento mostrado na Figura 21. O aquecimento do forno era feito inicialmente a uma taxa de 3°C/min de 0-500°C, e depois 4-5 °C de 500-1300°C.

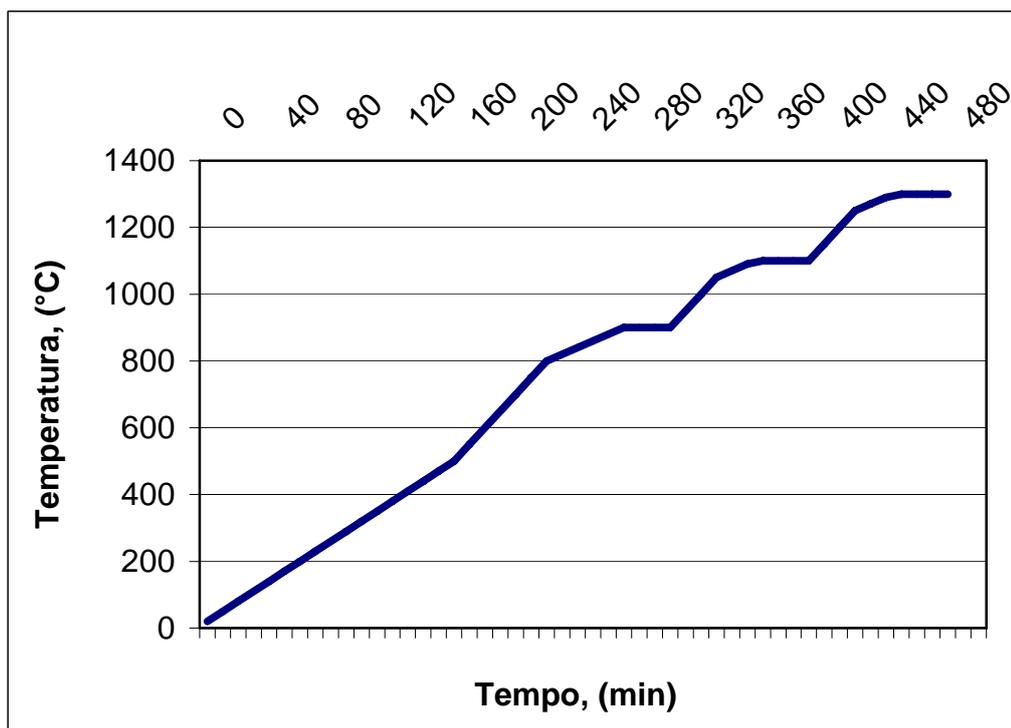


Figura 21 - Perfil de aquecimento do forno Tammann utilizado nos experimentos

A sistemática experimental para os ensaios de reatividade no forno Tammann pode ser descrita como:

- a) pesagem do arame de platina;

- b) pesagem do cadinho sem amostra;
- c) pesagem do cadinho com amostra;
- d) injeção de argônio no forno sem amostra (200l/h);
- e) colocação da amostra no forno quando o mesmo atingia a temperatura desejada e manutenção do argônio por 5 minutos;
- g) troca do gás inerte pelo gás reativo (CO₂ – 200 l/h)
- h) manutenção das amostras no forno com CO₂ por cerca de 1h.
- i) abertura do forno para retirada das amostras e colocação das mesmas em um recipiente para resfriamento com nitrogênio gasoso.

O registro da perda de massa era feito manualmente durante o experimento.

Amostras com granulometria <45µm foram investigadas em temperatura de 1100°C.

3.4.3 Simulador da zona de combustão

A combustibilidade das amostras foi avaliada em condições próxima aquelas existentes na zona de combustão do AF. Para isso foi utilizado um simulador da zona de combustão na Alemanha, na Universidade Técnica de Aachen (RWTH) no Instituto de Siderurgia (IEHK). Nas Figuras 22 e 23 podem ser vistos respectivamente um esquema e uma foto do simulador utilizado nos experimentos.

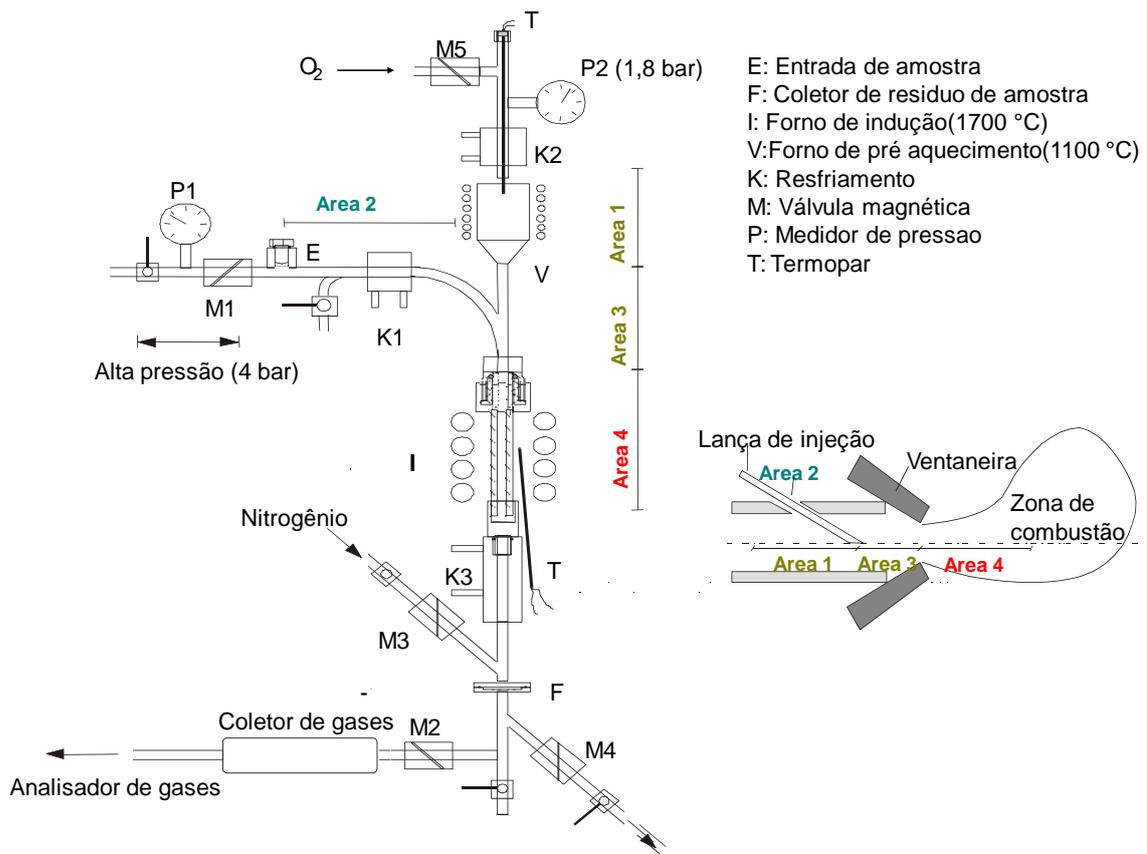


Figura 22 - Simulador da zona de combustão do AF



Figura 23 - Foto do simulador da zona de combustão utilizado nos experimentos

O equipamento simula a injeção de materiais sólidos desde a ventaneira até a zona de combustão do AF. As áreas representadas na Figura 22 representam regiões específicas da zona de injeção do AF. A área 1 descreve a zona da ventaneira até a entrada da lança de injeção. A área 2 simula a lança de injeção, enquanto a área 3 a parte na qual a matéria sólida entra no sopro. A área 4 equivale a zona da saída da ventaneira até cerca de 20 cm da zona de combustão do AF. O

simulador consiste de uma parte à alta pressão e outra à baixa pressão. No começo do experimento, a zona de alta pressão, na área da válvula magnética “M1” é pressurizado com oxigênio a uma pressão de 4 bar e a amostra é carregada no compartimento “E”. Em seguida, o restante do equipamento é preenchido com oxigênio e este é aquecido conforme a temperatura de cada zona. Em um mesmo momento, as válvulas magnéticas “M1” e “M2” são abertas, e a amostra é misturada com o oxigênio aquecido a 1100°C. Com o oxigênio pré-aquecido, tem-se então a chegada da amostra na zona de alta temperatura do equipamento, cerca de 1700°C. As válvulas magnéticas M1 e M2 são abertas em um segundo e são automaticamente fechadas. Posteriormente, num mesmo momento as válvulas M3 e M4 são abertas para a inertização com nitrogênio do resíduo carbonoso não convertido, coletado em “F”. O gás gerado no experimento é coletado e analisado com relação aos teores de CO, CO₂, CH₄, H₂ and O₂. O equipamento de injeção simula a combustão até uma profundidade de 20 cm da zona de combustão do alto-forno

Com os dados da composição dos gases, temperaturas do experimento e dados sobre volume e pressão nas zonas de alta e baixa pressão, calcula-se o grau de conversão dos combustíveis. Os resultados são expressos em gráficos que mostram o grau de conversão versus a razão atômica O/C. No cálculo da razão O/C, a quantidade total de oxigênio considerada vem da soma do oxigênio da área de alta e baixa pressão e da amostra. A quantidade de carbono vem da determinação do teor de carbono da amostra.

A granulometria utilizada nos experimentos de combustão foi de 90-125 µm. A massa utilizada foi de 50 a 275 mg com variação de 25 mg. Essas massas são equivalentes, para um AF, a taxas teóricas de 55 to 450 kg/t ferro-gusa, dependendo

do rank do carvão. A fórmula usada para isso foi (3):

$$KM = \frac{WM \times (18,56 + 0,05549 \times WF) + 89,07 \times O_2Z}{(0,8326 \times C \times O/C - 0,625 \times O) \times RE} \quad (3)$$

onde KM é a taxa de injeção (kg t^{-1} ferro-gusa), WM a taxa de sopro ($190000 \text{m}_s^3 \text{h}^{-1}$), WF a umidade do sopro (8g m_s^{-3}), O_2Z fluxo de oxigênio ($4000 \text{m}_s^3 \text{h}^{-1}$), C o teor de carbono do carvão (wt% daf), O o teor de oxigênio do carvão (wt% daf) and RE a produção de ferro-gusa (180t h^{-1}).

Todos os carvões individuais foram testados no simulador. Com relação às misturas, devido à problemas operacionais, somente as seguintes combinações, na proporção mássica de 50%-50%, foram testadas: BC-CC e BC-ICB.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Carvões individuais

Os resultados da análise imediata, elementar, poder calorífico, HGI, análise petrográfica e poder refletor da vitrinita obtidos para os carvões individuais são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises imediata, elementar, poder calorífico, HGI, poder refletor da vitrinita, petrográfica e composição dos macerais

| | | BC | CC | ICA | ICB |
|--|----------------|------|------|------|------|
| Análise elementar (%,bsic) | C | 74,7 | 83,7 | 86,4 | 89,8 |
| | H | 5,0 | 3,1 | 4,9 | 4,3 |
| | N | 1,4 | 1,1 | 2,1 | 2,0 |
| | S _t | 1,0 | 0,1 | 0,6 | 0,5 |
| | O | 17,9 | 12,0 | 6,0 | 3,5 |
| Análise imediata (%, bsic) | MV (%, bsic) | 38,7 | 21,8 | 27,7 | 18,5 |
| | CF (%, bsic) | 61,3 | 78,2 | 72,3 | 81,5 |
| | Cz (%, bs) | 15,7 | 4,6 | 9,5 | 10,3 |
| Poder calorífico superior (kcal/kg) | | 6110 | 7165 | 7545 | 7635 |
| HGI | | 50 | 79 | 79 | 91 |
| Rr (%) | | 0,47 | - | 0,92 | 1,39 |
| Grupo de | V | 75,1 | - | 75,5 | 73 |

| | | | | | |
|----------|---|------|---|------|------|
| macerais | I | 20,3 | - | 24,3 | 25,8 |
| (vol.%) | L | 4,6 | - | 0,2 | 0,2 |

C: Carbono, H: Hidrogênio, N: Nitrogênio, S_t: Enxofre Total, O: Oxigênio, MV: Matéria volátil, CF: Carbono fixo, Cz: Cinzas, bs: base seca, bsic: base seca isenta de cinzas, Rr: poder refletor da vitrinita, V: vitrinita, I: inertinita, L: liptinita.

Na Tabela 5, para o carvão BC observa-se que o baixo teor de carbono elementar, alto teor de oxigênio e matéria volátil, estão de acordo com o *rank* deste carvão sub-betuminoso, determinado pelo poder refletor da vitrinita como sendo de Rr=0,47%. Os carvões ICA e ICB têm médio e baixo teor de matéria volátil e alto teor de carbono elementar, o que está em concordância com a medida do poder refletor da vitrinita para esses carvões (0,92 e 1,39% respectivamente). O resultado da composição dos macerais, conforme análise petrográfica, indica que os três carvões minerais são ricos em vitrinita, com moderado teor de inertinita e possuem baixo ou nulo teor do maceral liptinita. Portanto nenhuma diferença significativa atribuída à análise petrográfica deve ser esperada.

O índice de moabilidade pode ter um impacto na seleção do combustível, pois um carvão de maior dureza pode causar problemas operacionais ou requerer maior energia na moagem (Carpenter, 2006). O carvão BC tem o menor valor de HGI. Isto significa que ele é um carvão que apresenta uma maior dificuldade de moagem em relação aos demais carvões mostrados na Tabela 5.

O carvão ICB apresenta o maior poder calorífico. Uma das propriedades que é influenciada pelo poder calorífico é a taxa de substituição de coque, conhecida pela sigla RR. O RR é definido como a massa, em kilogramas, de coque substituída por kilograma de carvão. Geralmente o RR aumenta quanto maior o poder calorífico do carvão (Carpenter, 2006).

O teor de cinzas é um fator limitante para o uso de carvões no processo PCI. O carvão BC é caracterizado por um alto teor de cinzas (15,7%). Isto indica que a injeção individual desse carvão não é viável. O seu alto teor de enxofre (St=1%) também inviabiliza a sua utilização individual. O teor de cinzas do CC (4,6%) é consideravelmente menor em relação aos carvões. Isto afeta positivamente o processo AF. A cinza é coletada na escória e é necessário calor para formação da mesma. Assim elas são prejudiciais, pois aumentam o consumo de energia, de escorificante e geram maior volume de escória. O teor de enxofre total do CC é o menor em comparação com os carvões. O teor de enxofre de um combustível é de suma importância para o processo AF, desde que praticamente todo o enxofre contido no ferro-gusa é proveniente do carvão, (Osório e Vilela, 2002). A presença de elevados teores de enxofre no carvão aumenta o custo de produção do gusa através do processo de dessulfuração. O baixo teor de cinzas e enxofre do CC torna o mesmo atrativo para misturas com os carvões importados e especialmente para misturas com o carvão nacional.

O resultado da análise imediata para o carvão BC desmineralizado com diferentes ácidos é mostrado na Tabela 6. Para efeito de comparação a análise imediata do BC in natura também é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise imediata dos carvões minerais tratados com ácidos HCl/HF

| | Análise imediata | | |
|--------------|------------------|------|------|
| | (% , bsic) | | |
| Carvão | MV | CF | Cz |
| BC in natura | 38,7 | 61,3 | 15,7 |

| | | | |
|------------------------------|------|------|------|
| BC _{tratado HCl} | 36,7 | 63,3 | 10,8 |
| BC _{tratado HCl/HF} | 37,6 | 62,4 | 0,4 |

MV: Matéria volátil, CF: Carbono fixo, Cz: Cinzas, bsic: base seca isenta de cinzas

Observa-se que o tratamento ácido com somente HCl removeu a matéria mineral do carvão BC com uma eficiência de 31%. Quando do tratamento com HF/HCl, a matéria mineral foi removida com uma eficiência de 97%.

O resultado da composição química das cinzas dos carvões minerais e carvão vegetal é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química das cinzas dos carvões minerais e vegetal

| | CC | BC | ICA | ICB |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Cinza (%) | 4,64 | 15,68 | 9,48 | 10,27 |
| SiO ₂ | 28,46 | 52,56 | 46,00 | 50,14 |
| Al ₂ O ₃ | 3,96 | 22,39 | 25,19 | 26,73 |
| TiO ₂ | 0,23 | 2,18 | 1,24 | 1,33 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,95 | 5,95 | 14,61 | 9,03 |
| MnO | 0,62 | 0,07 | 0,14 | 0,09 |
| MgO | 4,32 | 1,22 | 1,69 | 1,53 |
| CaO | 39,46 | 4,24 | 4,12 | 3,91 |
| Na ₂ O | 0,12 | 4,67 | 0,21 | 0,41 |
| K ₂ O | 2,40 | 1,39 | 1,22 | 1,04 |
| P ₂ O ₅ | 1,29 | 0,05 | 1,64 | 1,55 |
| SO ₃ | 1,91 | 2,11 | 1,20 | 0,78 |

| | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| P.F* | 15,28 | 3,18 | 2,75 | 3,46 |
| Óxidos básicos** | 48,25 | 17,46 | 21,84 | 15,92 |

*P.F. Perda ao fogo a 1000°C

**Óxidos básicos: %Fe₂O₃ + %CaO + %MgO + %K₂O + %Na₂O

Para os carvões BC e importados, observa-se a presença majoritária da SiO₂ e Al₂O₃ nas cinzas. O alto teor destes elementos nas cinzas indica um caráter ácido das mesmas. Para os outros carvões os teores de óxidos básicos variam de 16 a 22%. O teor total de álcalis (Na₂O+K₂O) do BC é consideravelmente maior em relação ao CC e aos carvões importados. A presença de álcalis no carvão deve ser controlada devido ao comportamento de recirculação que esses elementos possuem no alto-forno, o que acarreta maior consumo de coque e a formação de “cascões” (Babich 2008). Fósforo, outro elemento não desejado na produção do aço, é encontrado em baixo teor no BC. Nas cinzas dos carvões CC, ICA e ICB, o teor deste elemento é maior.

As fases encontradas nos carvões individuais, conforme resultado da análise de DRX, podem ser vistas na Tabela 8. Os difratogramas dos carvões individuais obtidos na análise de DRX podem ser vistos no APÊNDICE A, Figuras 1 a 4.

Tabela 8 - Fases encontradas nos difratogramas dos carvões individuais

| Fase | Fórmula | CC | BC | ICA | ICB |
|-----------|--|----|----|-----|-----|
| Quartzo | SiO ₂ , | X | X | X | X |
| Caulinita | (Al ₂ Si ₂ O ₇ .2H ₂ O), | | X | X | X |
| Illita | (K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)] | | X | X | X |
| Calcita | CaCO ₃ | X | | | |

| | | | | | |
|----------|--------------------------------|--|---|---|---|
| Rutila | TiO ₂ | | X | | |
| Hematita | Fe ₂ O ₃ | | | X | |
| Siderita | FeCO ₃ | | | X | X |
| Pirita | FeS ₂ | | X | X | |

A análise de DRX dos carvões não é sensível o suficiente para identificar a totalidade das fases presentes nas amostras, devido aos largos e intensos picos da matéria orgânica (Figuras 1 a 4, anexo 1). Além disso, os limites de detecção por esta técnica para identificação dos materiais cristalinos são da ordem de 2,5 a 5% (Willard, 1981).

No espectro de difração do carvão CC, apenas as fases quartzo e calcita foram identificadas.

Nota-se no carvão BC, que quartzo e minerais argilosos, caulinita e ilita, foram os minerais predominantes encontrados. No difratograma do carvão BC observou-se também a presença da rutila, hematita e pirita.

O quartzo é o arranjo mais comum da sílica e está presente, de uma forma geral, na matéria mineral dos carvões de 30 a 60% (Al-Omari, 2005). Em altas temperaturas o quartzo sofre duas maiores transformações que resultam nas fases tridimita e cristobalita a 870 e 1470°C respectivamente. Porém devido à velocidade lenta dessas transformações é provável que o quartzo permaneça ao longo do processo de combustão (Ward e Taylor 1996).

A caulinita é um silicato de alumínio hidratado que se decompõe em uma fase amorfa conhecida por meta-caulinita entre 550 e 600°C. Esta é então transformada em alumina-gama, mulita e cristobalita em 950, 1000°C. A mulita e os outros

produtos parecem persistir como fases sólidas até pelo menos 1600°C (Ward e Taylor 1996).

A ilita é a fase mineral argilosa contendo potássio mais expressiva e pode corresponder a até 25% de toda matéria mineral (Al-Omari, 2005). Geralmente, 1 a 3% de K₂O na cinza corresponde de 10 a 30% de ilita em carvões betuminosos. No caso do BC, a presença de expressivo teor de K₂O na análise química das cinzas ratifica a presença do mineral ilita no carvão.

Nos difratogramas dos carvões importados ICA e ICB as fases quartzo, silicatos aluminosos (caulinita e a ilita) e a siderita foram identificadas. A hematita e a pirita foram identificadas somente no ICA. O teor de ferro dessa amostra é maior, o que dá suporte para a existência de diferentes fases com esse elemento.

Os difratogramas das cinzas dos carvões minerais e vegetal são mostrados no APÊNDICE A, Figuras 5 a 8. A Tabela 9 mostra as fases identificadas nas cinzas.

Tabela 9 - Fases encontradas nos difratogramas das cinzas dos carvões individuais

| Fase | Fórmula | CC | BC | ICA | ICB |
|-------------|--|----|----|-----|-----|
| Quartzo | SiO ₂ | X | X | X | X |
| Anidrita | CaSO ₄ | X | X | X | X |
| Ilita | (K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)] | | X | X | X |
| calcita | CaCO ₃ | X | | | |
| Periclásio | MgO | X | | | |
| Cal | CaO | X | | | |
| Rutila | TiO ₂ | | X | | |
| Portlandita | Ca(OH) ₂ | X | | | |
| Hematita | Fe ₂ O ₃ | X | X | X | X |

Com o aquecimento, a presença do pico amorfo observado nos difratogramas dos carvões diminuiu consideravelmente (APÊNDICE A, Figuras 5 a 8).

As fases encontradas nas cinzas não correspondem totalmente àquelas encontradas nos carvões. O método de preparação das cinzas em alta temperatura pode resultar em algumas transformações. Elas são resultados de volatilização de elementos, decomposição, cristalização ou amorfização de fases minerais presentes na cinza. Assim, a cinza resultante de um processo oxidante de preparação a alta temperatura pode representar apenas parte dos minerais e fases presentes na matéria mineral original do carvão.

A presença do quartzo foi observada nas cinzas dos carvões. Sua presença normalmente aumenta nas cinzas como resultado de possível cristalização de sílica amorfa assim como recristalização de outros silicatos minerais (Vassilev et al., 1995).

Nas cinzas do CC, além do quartzo, foi detectada a presença das fases anidrita, calcita, cal portlandita e hematita. A cal provavelmente foi derivada da transformação da calcita durante o aquecimento do carvão. Conforme Ward e Taylor (1996), durante o aquecimento a calcita se transforma em aragonita e vaterita, e em torno de 900°C ocorre a formação da cal. A cal pode, entretanto interagir com água e no resfriamento formar a portlandite. Com relação ao aparecimento da fase anidrita, a literatura indica que durante o aquecimento do carvão pode ocorrer a formação dessa fase (Vassilev et al., 1996). Essa fase pode ser derivada das reações entre o enxofre (liberado da matéria orgânica) e o cálcio contido no carvão.

Na cinza do carvão BC, além do quartzo, foram identificadas as fases ilita, anidrita, rutila e hematita. Com o aquecimento da matéria orgânica tem-se uma

diminuição da fase ilita na cinza devido a sua transformação (Vassilev et al., 1996). Apesar do decréscimo do teor de ilita na cinza, abordado na literatura, esta fase foi identificada na cinza do BC. É possível que se tenha baixos teores de ilita, já que não se observa picos de grande intensidade relacionados a este mineral no difratograma da cinza (anexo 1, Figura 6).

O aparecimento da fase hematita pode ser pela decomposição da pirita. A pirita se decompõe e forma óxido de ferro, como hematita e magnetita. A literatura também aborda que o ferro liberado em ambos minerais, junto com qualquer outro ferro da ilita e de outras argilas, e em muitos casos, Ca e Mg de outros minerais podem reagir e formar outros minerais, incluindo espinélios, magnésio-ferrita, ferrita de cálcio, etc. Entretanto a química dessas interações é complexa.

A fase caulinita identificada no carvão BC, não foi encontrada na cinza deste carvão. Conforme Vassilev et al., (1995) a proporção de caulinita é consideravelmente diminuída quando do aquecimento do carvão para geração das cinzas. Isto ocorre devido a transformação da caulinita a metacaulinita, que é uma fase amorfa e, portanto não identificada através da DRX. Posteriormente tem-se a formação de cristobalita, mulita e outras fases. No entanto, nas cinzas do carvão BC não foi detectada a fase mulita. É provável que a quantidade de mulita formada não tenha sido suficiente para ser detectada na DRX

Nas cinzas do ICA e ICB as fases quartzo, ilita, anidrita e hematita estão presentes.

A Tabela 10 mostra as fases identificadas no carvão BC desmineralizado com diferentes ácidos. Para efeito de ilustração na Figura 24 estão representados os difratogramas do carvão BC in natura, tratado com HCl e com HCl+HF. O

difratograma do carvão BC desmineralizado com as respectivas fases identificadas pode ser visto no APÊNDICE A, Figura 9.

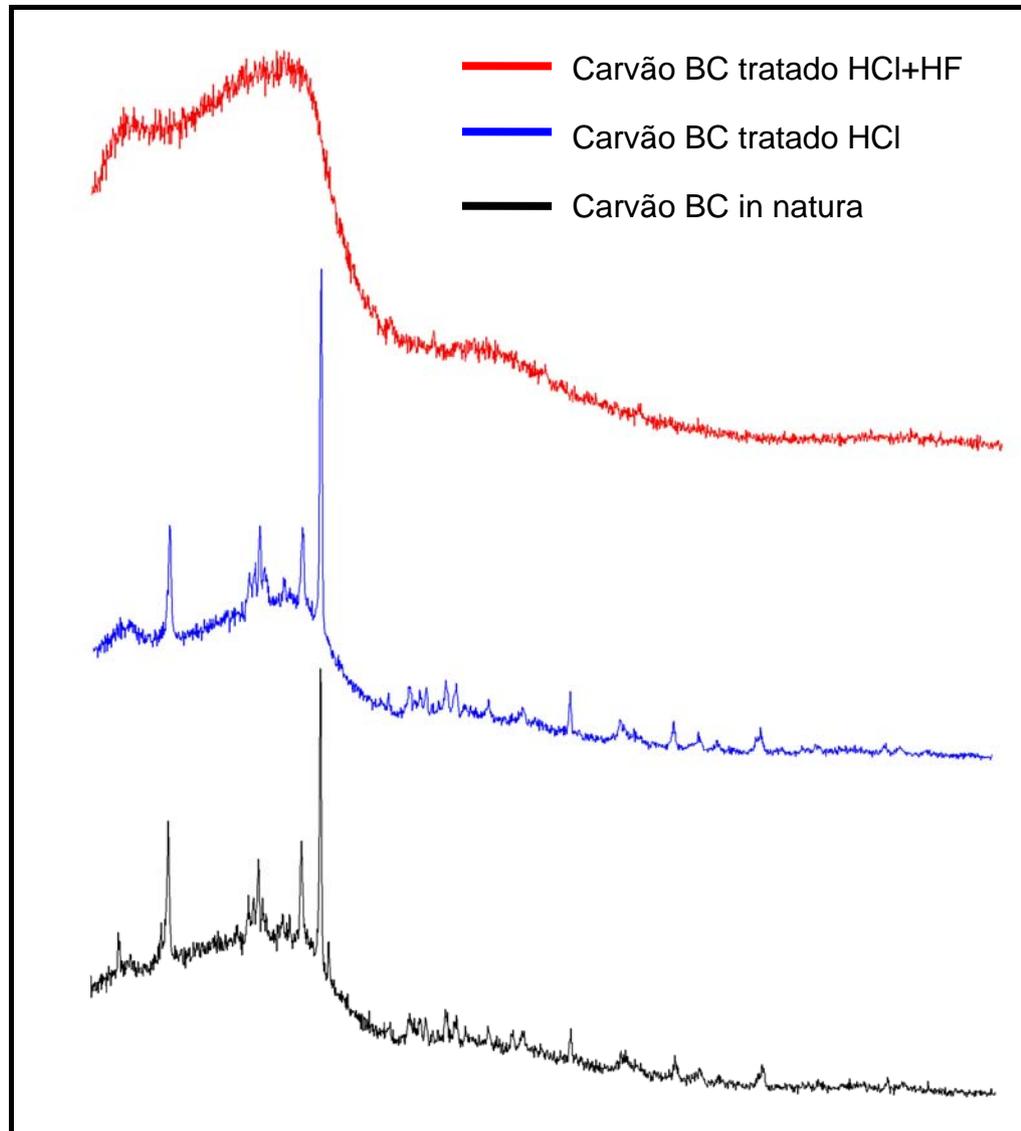


Figura 24 - Difratogramas de DRX do carvão BC in natura, tratado com HCl e tratado com HCl+HF

Quando do tratamento do carvão com HCl+HF, praticamente a totalidade das fases minerais presentes no carvão BC foram removidas. O HF é um ácido extremamente efetivo para dissolver grande parte dos minerais presentes no carvão.

Com a desmineralização pelo HCl, os picos referentes as fases TiO_2 , Fe_2O_3 , FeCO_3 não foram detectados. Conforme Steel et al., (2001), o HCl dissolve essencialmente todo o Ca, Mg e Fe que estão presentes como carbonatos, sulfatos e fosfatos. Essencialmente nenhum Si é extraído da matéria mineral usando HCl e muito pouco do Ca, Mg e K os quais estão presentes em compostos de silicatos de alumínio são dissolvidos.

As fases caulinita, illita, quartzo e pirita foram identificadas no difratograma do carvão tratado somente com HCl. Nem todo o ferro é dissolvido com HCl devido a permanência da pirita, que é inerte na presença desse e ácido (Steel et al., 2001).

As Figuras 25 e 26 mostram imagens obtidas por MEV de microestruturas do carvão vegetal e de um dos carvões minerais, nesse caso o BC, utilizados no trabalho.

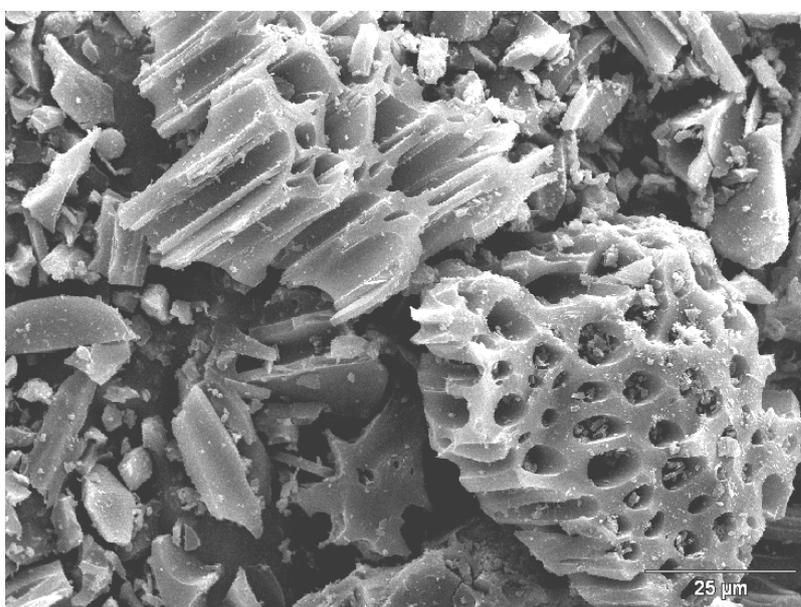


Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão CC. Aumento de 1000X

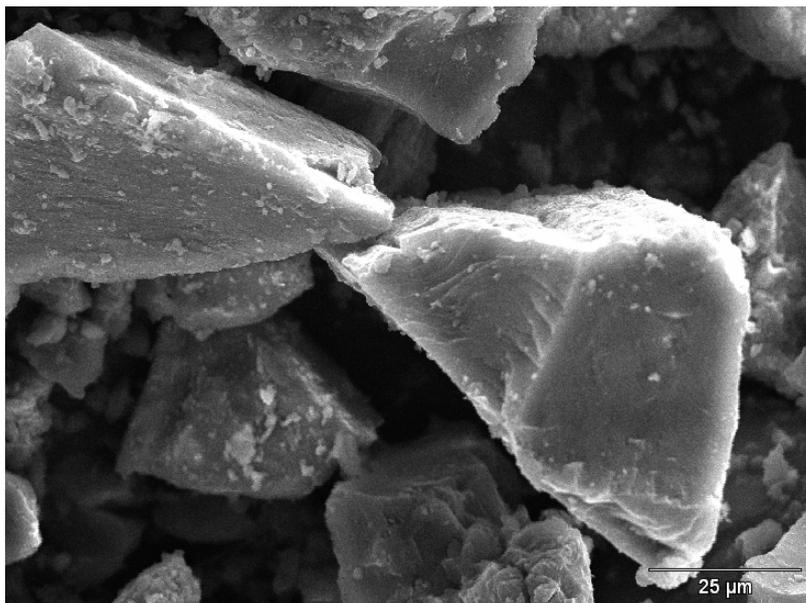


Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão BC. Aumento de 1000X

Pode ser visto que o carvão mineral tem uma estrutura densa e compacta. Em contraste, o carvão vegetal é caracterizado por uma estrutura porosa.

O resultado da análise de MEV-EDS dos carvões para análise qualitativa das fases minerais presentes é mostrado no APÊNDICE B, Figuras 1 a 14.

A análise de MEV/EDS mostrou que quartzo e silicatos aluminosos, detectados na DRX, foram observados em todos os carvões minerais. Entre os carvões minerais, apenas no ICB não foi notada a presença da fase pirita, o que está em concordância com a DRX desse carvão.

Mesmo tendo usado as análises de DRX e MEV/EDS com objetivos apenas qualitativos, confrontando os seus resultados com os da análise química das cinzas, algumas considerações podem ser feitas:

- No CC, calcita e quartzo são as fases predominantes.
- Nos carvões ICA e ICB, quartzo, ilita, anidrita e hematita predominam em virtude da intensidade dos picos da DRX e da quantidade de elementos formadores.

- No carvão BC, tem-se a predominância do quartzo, ilita e anidrita. As fases rutila, hematita e pirita também estão presentes nesse carvão.
- A quantidade da fase ilita nos carvões minerais deve decrescer conforme a seguinte ordem, em função da quantidade de potássio e da intensidade dos picos da DRX: BC>ICA>ICB.
- Dentre os carvões minerais, o BC detém a maior quantidade de anidrita em sua composição mineral em função do maior teor de enxofre e cálcio contidos nessa amostra.
- A identificação da caulinita nos difratogramas dos carvões minerais sugere que a presença da fase metacaulinita seja de grande relevância nas cinzas. Em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (formadores da metacaulinita) encontrada pela análise química das cinzas, a quantidade de metacaulinita deve diminuir conforme a seguinte ordem: ICA>ICB>BC.

O resultado do teste de fusibilidade das cinzas dos carvões minerais e vegetal pode ser visto na Tabela 10, onde se têm as temperaturas correspondentes aos estágios característicos de amolecimento e fusão de cada amostra. No APÊNDICE C, Figuras 1 a 19, estão os perfis obtidos nas temperaturas características do ensaio de fusibilidade das cinzas para os carvões individuais.

Tabela 10 – Temperaturas características do teste de fusibilidade

| Amostra | T deformação DT (°C) | T esfera ST (°C) | T semi-esfera HT (°C) | T fluidez FT (°C) |
|---------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| CC | 1240 | 1290 | 1300 | 1500 |
| BC | 1140 | 1260 | 1350 | 1440* |
| ICA | 1200 | 1370 | 1380 | 1400 |
| ICB | 1180 | 1380 | 1400 | 1450 |

* Temperatura obtida por interpolação.

As temperaturas do ensaio de fusibilidade para a cinza são um reflexo da sua composição química e mineralógica. Apesar de tendências entre a fusibilidade e a análise química, uma confiável explicação e predição das temperaturas somente baseada na composição química não é adequada (Vassilev et al., 1995). A forma como esses elementos estão arranjados é importante nessa predição.

Entre as cinzas dos carvões minerais, a do BC apresentou a menor temperatura de deformação (DT), 1140°C. A deformação do corpo de prova é resultante das transformações de minerais e fases, reações sólido-sólido, amolecimento e fusão localizada de alguns minerais (Vassilev et al., 1995). Possivelmente a maior quantidade da fase ilita presente nesse carvão seja responsável pela sua menor temperatura DT, já que sua fusão ocorre entre 1000 e 1300°C (Bagatini, 2007).

A temperatura de semi-esfera, HT leva em consideração diferentes reações que ocorrem no intervalo entre as temperaturas de DT e HT.

De uma forma geral, conforme Vassilev et al (1995), quanto maior a quantidade de minerais refratários (quartzo, caulinita, mulita, óxidos de titânio) e menor concentração de minerais fluxantes (silicatos de cálcio, hematita, anidrita, barita, feldspatos) maior a temperatura HT da cinza. Para o BC, possivelmente a maior concentração da fase anidrita na sua cinza seja uma das razões da sua menor temperatura HT em relação aos demais carvões minerais.

A temperatura de fluidez das cinzas, FT, está normalmente relacionada a solução de fases de elevado ponto de fusão (fases refratárias) tais como a metacaulinita e o quartzo.

De acordo com a literatura, a temperatura FT tem uma próxima associação com a temperatura HT (Vassilev et al., 1995). Normalmente FT é cerca de 10 a 40°C acima da HT e uma fusão completa das cinzas é quase sempre alcançada com cerca de 50-60°C acima da FT.

Cinzas com maior teor de fases fluxantes normalmente mostram uma fusão e fluidez mais rápida. Entre os carvões minerais, a cinza do ICB apresentou a maior temperatura FT o que possivelmente é reflexo do menor teor da fase fluxante anidrita frente a predominância de fases refratárias (quartzo e metacaulinita). A FT do BC foi avaliada por interpolação e, portanto seu valor apresenta uma maior imprecisão.

Com relação ao carvão vegetal CC, nota-se que a sua cinza apresentou a maior temperatura DT e FT. De acordo com Bryers et al., (1995), as temperaturas de fusão das cinzas das biomassas são geralmente bem altas devido à grande concentração de cálcio. Existem 3 diferentes sistemas em biomassas: (1) cinza com alta sílica/alto potássio/baixo cálcio, (2) baixa sílica/alto potássio/alto cálcio e (3) alto

cálcio/alto fósforo. O sistema 2 é característico de biomassas de madeira. As cinzas de todos os sistemas, com exceção do 2, apresentam normalmente baixas temperaturas de fusão.

O resultado obtido para o diâmetro das partículas para os carvões individuais é mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Distribuição granulométrica dos carvões individuais testados em termobalança

| Amostra | Diâmetro inferior de 90% das partículas (μm) |
|---------|---|
| CC | 43,63 |
| BC | 50,10 |
| ICA | 42,48 |
| ICB | 31,53 |

Observa-se que a influencia do HGI no diâmetro das partículas obtido na preparação das amostras a serem testadas nos ensaios em termobalança. O carvão BC (maior HGI) apresentou um tamanho de partícula maior. Já para o ICB (menor HGI), obteve-se um menor tamanho de partícula. Os carvões ICA e ICB (mesmo HGI) apresentaram praticamente o mesmo diâmetro de partícula. Como os carvões usados nesse trabalho possuem *ranks* que os fazem diferir significativamente entre si, supõem-se que a diferença entre os diâmetros das partículas não seja uma fator preponderante responsável por alterações no comportamento de reatividade dos carvões.

4.1.2 Misturas

O resultado da análise imediata das misturas é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise imediata das misturas

| Amostra | Análise imediata (%, bsic) | | |
|---------|-------------------------------|-------|-------|
| | MV | CF | Cz |
| BC-CC | 29,70 | 70,30 | 10,16 |
| BC-ICA | 32,97 | 67,03 | 12,58 |
| BC-ICB | 28,27 | 71,73 | 12,98 |
| CC-ICA | 24,65 | 75,35 | 7,06 |
| CC-ICB | 20,19 | 79,81 | 7,46 |
| ICA-ICB | 23,11 | 76,89 | 9,88 |

MV: Matéria volátil, CF: Carbono fixo, Cz: Cinzas, bsic: base seca isenta de cinzas

O teor de matéria volátil obtido para as misturas está na faixa de 20-33%. Estes valores situam-se no intervalo de 10-40% praticados na indústria siderúrgica (Carneiro e Castro, 2000). Na mistura do carvão BC com o carvão CC foi gerado um produto com nível aceitável de cinzas (em torno de 10%) para o processo PCI. No caso das misturas dos importados com o carvão CC obteve-se teores ainda menores de cinzas (na faixa dos 7%). Teores de cinza um pouco acima do usual foram obtidos quando da mistura dos importados com o carvão BC (na faixa dos 13%).

A composição química e as respectivas basicidades das cinzas das misturas testadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição química das cinzas das misturas

| | BC-CC | CC-ICA | CC-ICB | BC-ICA | BC-ICB | ICA-ICB |
|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|
| (%) | 10,16 | 7,06 | 7,46 | 12,58 | 12,98 | 9,88 |
| SiO ₂ | 47,06 | 40,24 | 43,39 | 50,09 | 51,60 | 48,15 |
| Al ₂ O ₃ | 18,18 | 18,21 | 19,64 | 23,45 | 24,11 | 25,99 |
| TiO ₂ | 1,73 | 0,91 | 0,99 | 1,82 | 1,84 | 1,28 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,04 | 10,45 | 6,83 | 9,21 | 7,17 | 11,71 |
| MnO | 0,20 | 0,30 | 0,25 | 0,10 | 0,08 | 0,11 |
| MgO | 1,93 | 2,55 | 2,40 | 1,39 | 1,34 | 1,60 |
| CaO | 12,28 | 15,73 | 14,97 | 4,19 | 4,11 | 4,01 |
| Na ₂ O | 3,63 | 0,18 | 0,32 | 2,99 | 2,99 | 0,31 |
| K ₂ O | 1,62 | 1,61 | 1,47 | 1,32 | 1,25 | 1,13 |
| P ₂ O ₅ | 0,33 | 1,53 | 1,47 | 0,65 | 0,64 | 1,60 |
| SO ₄ | 2,06 | 1,43 | 1,13 | 1,76 | 1,58 | 0,98 |
| P.F. | 5,94 | 6,87 | 7,14 | 3,02 | 3,29 | 3,12 |
| B* | 0,37 | 0,51 | 0,41 | 0,26 | 0,22 | 0,25 |

B* = Basicidade ($\%Fe_2O_3 + \%CaO + \%MgO + \%K_2O + \%Na_2O$) / ($\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%TiO_2$)

Na Tabela 13 observa-se que os teores de álcalis das misturas com o BC foram maiores, sendo que a mistura BC-CC apresentou o maior valor. Por outro lado estas mesmas misturas apresentaram menor teor de fósforo. As misturas com CC (BC-CC, CC-ICA, CC-ICB) apresentaram maior basicidade, já que o carvão vegetal apresenta maior concentração de óxidos básicos.

O resultado do teste de fusibilidade das cinzas das misturas é mostrado na Tabela 14. No APÊNDICE C, Figuras 20 a 45, estão os perfis obtidos no ensaio de fusibilidade das cinzas para as misturas.

Tabela 14 – Resultado do teste de fusibilidade das cinzas das misturas

| Amostra | T deformação DT (°C) | T esfera ST (°C) | T semi-esfera HT (°C) | T fluidez FT (°C) |
|---------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| BC-CC | 1090 | 1110 | 1140 | 1290* |
| CC-ICA | 1170 | 1200* | 1220 | 1240 |
| CC-ICB | 1160 | 1200* | 1220 | 1240 |
| BC-ICA | 1160 | 1280 | 1360 | 1430 |
| BC-ICB | 1140 | 1320 | 1380 | 1450* |
| ICA-ICB | 1180 | 1400 | 1430 | 1450 |

* Temperatura obtida por interpolação

Foram observadas grandes reduções nas temperaturas características do teste quando da mistura do CC com os carvões minerais. No caso da mistura BC-CC, a diminuição nas temperaturas foi ainda maior.

A mistura de tipos diferentes de cinza, especialmente aquelas provenientes de biomassas e carvões pode ocasionar a formação de compostos com temperaturas de fusão imprevisíveis. Em muitos casos, as propriedades de uma mistura de cinza formadas durante um aquecimento não podem ser pré-estabelecidas pelas características individuais de cada material. Interações entre cinzas de diferentes combustíveis são pouco entendidas e a literatura tem mostrado

algumas surpresas nos comportamentos das cinzas quando do uso de misturas (Van e Koppejan, 2008). Biomassas são conhecidas por terem cinzas reativas, devido ao alto teor de álcalis, os quais podem facilmente serem convertidos em novos compostos durante a combustão.

As cinzas das biomassas costumam ser relativamente ricas em metais alcalinos e alcalinos terrosos. Estes elementos são efetivos fluxantes para os silicatos aluminosos das cinzas dos carvões minerais.

Uma não linearidade para as temperaturas do teste de fusibilidade entre misturas de carvões foi reportada por Qiu et al., (1999). Variáveis como a temperatura e o percentual de cada carvão influenciam significativamente o comportamento da matéria mineral. A formação de compostos eutéticos de baixo ponto de fusão é responsável pelo comportamento não linear obtido no teste de fusibilidade.

A elucidação das razões que levaram ao comportamento não linear observado para as misturas no teste de fusibilidade, especialmente entre as misturas com o CC, só se dará com uma investigação mais detalhada. Técnicas como DRX, SEM/EDS em temperaturas específicas e utilização de diagramas de fase de sistemas ternários podem ser usadas nessa investigação.

O resultado obtido para o diâmetro das partículas para as misturas é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 - Diâmetro das partículas

| Amostra | Diâmetro inferior de 90% das partículas (μm) |
|---------|---|
| BC-CC | 51,99 |
| BC-ICA | 36,92 |
| BC-ICB | 40,78 |
| CC-ICA | 39,20 |
| CC-ICB | 43,33 |
| ICA-ICB | 49,34 |

As misturas apresentaram curvas de distribuição bastante semelhantes. Nota-se na Tabela 15, que 90% das partículas apresentaram granulometrias inferior a faixa 40-50 μm .

- Comentário da etapa de caracterização

Carvões são substâncias altamente heterogêneas, e por essa razão, diversas técnicas analíticas são necessárias para a sua caracterização. As técnicas usadas nesse trabalho na etapa de caracterização permitiram a obtenção de informações sobre a composição química, física, mineralógica e estrutural do carvão vegetal, carvão sub-betuminoso nacional e carvões betuminosos importados. Na literatura pode-se encontrar alguns trabalhos abordando aspectos referentes a caracterização de carvões betuminosos, subbetuminos e biomassa. Trabalhos com dados sobre o carvão nacional e vegetal são difíceis de serem encontrados na literatura. Portanto as informações obtidas na etapa de caracterização desses materiais são ainda mais importantes.

Muitas propriedades dos carvões são aditivas e podem ser estimadas simplesmente pela adição da respectiva propriedade do combustível individual.

Entretanto algumas propriedades não podem ser pré-estabelecidas pelas características individuais de cada material. Interações entre os combustíveis podem ocorrer. No caso das misturas entre as cinzas dos carvões minerais e vegetal interações puderam ser verificadas. Dados referentes à caracterização de misturas entre carvão vegetal, carvão nacional e importados não foram encontrados na literatura.

4.2 Ensaio termogravimétrico

4.2.1 Carvões individuais

As curvas de perda de massa (TG) versus tempo obtidas nos ensaios em termobalança para os carvões individuais são apresentadas na Figura 27.

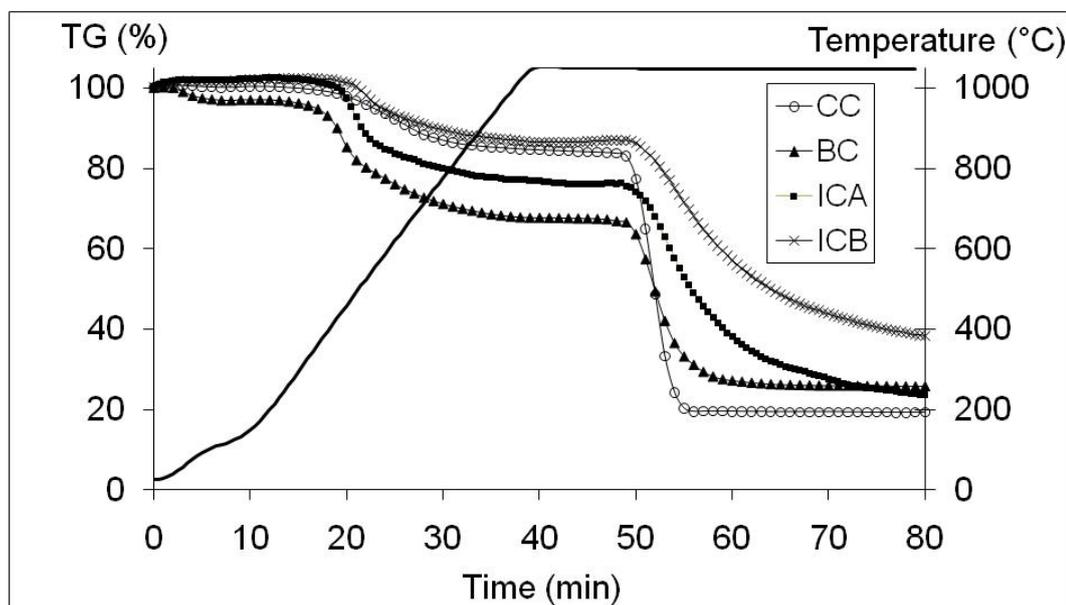


Figura 27 - Curvas obtidas nos ensaios termogravimétricos para os carvões individuais

As curvas mostradas na Figura 27 referem-se ao comportamento completo dos carvões nos ensaios em termobalança, ou seja, contém as etapas de pirólise e gaseificação.

Devido ao alto teor de matéria volátil do carvão BC, sua perda de massa durante a pirólise foi maior, seguido pelos carvões ICA, CC e ICB. A temperatura de início da pirólise para o BC é de 396°C, sendo que para os carvões ICA, CC e ICB os valores são de 438°C, 450°C e 480°C respectivamente. A temperatura na qual a pirólise ocorre depende do tipo de combustível e da taxa de aquecimento (Sami et al 2001). Com o aumento do rank do carvão tem-se um aumento na temperatura de pirólise. Este fato está relacionado com a maior dificuldade das quebras térmicas da matéria orgânica associada com diferentes espécies químicas que constituem as fases *labile* (fracas) dos carvões de baixo e alto rank (Solomon, 1992). No caso do carvão vegetal CC, sua temperatura de pirólise é semelhante à de um carvão mineral com equivalente teor de matéria volátil.

A perda de massa que começa em torno de 50 minutos refere-se a reação de *solution loss* ou reação de Boudouard ($C+CO_2=2CO$). A derivada da curva de perda de massa (DTG) fornece a taxa máxima de reação ou reatividade dos carvões. As curvas de DTG e de conversão dos carvões individuais são mostradas nas Figuras 28 e 29. Na Tabela 16 podem ser vistos os valores referentes à taxa máxima de reação.

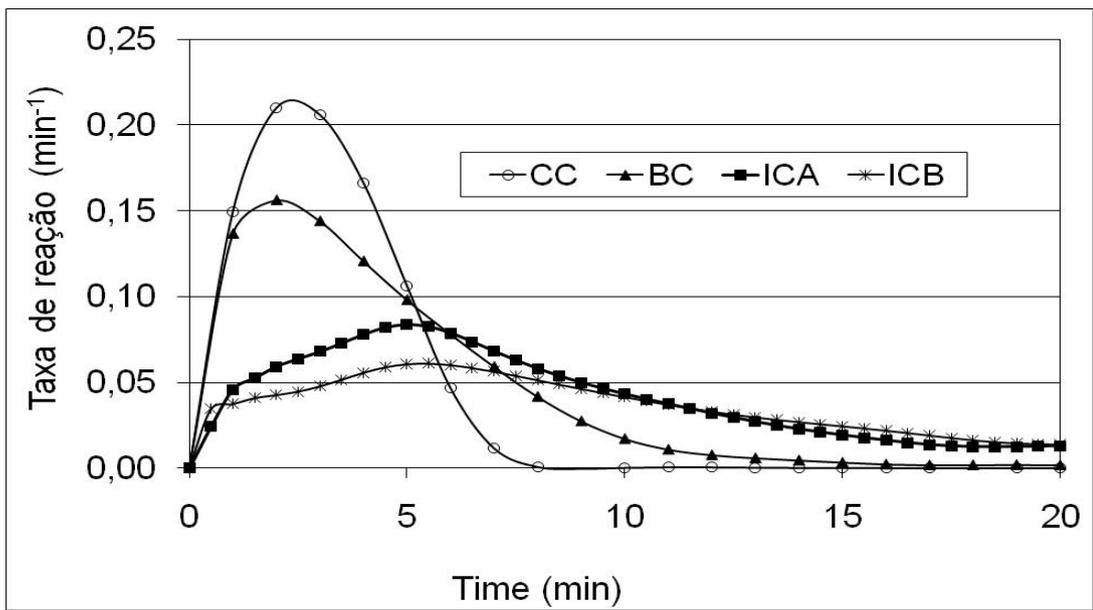


Figura 28 – Curvas da DTG dos carvões individuais

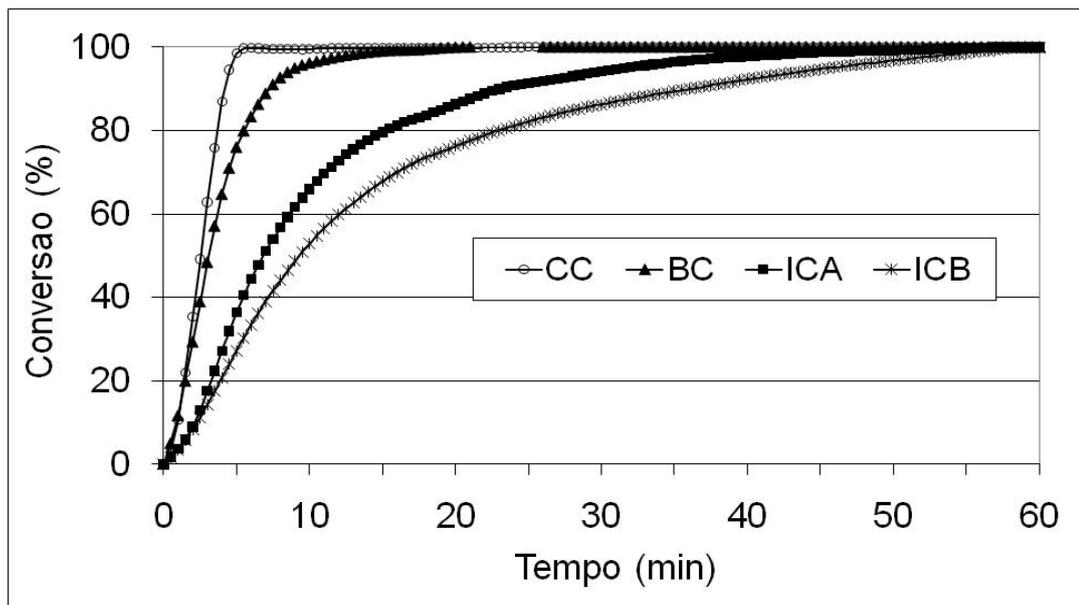


Figura 29 – Curva de conversão dos carvões individuais

Tabela 16 – Taxa máxima de reação dos carvões minerais e carvão vegetal

| Mistura | Taxa máxima de reação (min ⁻¹) |
|---------|---|
| CC | 0,22 |
| BC | 0,16 |
| ICA | 0,08 |
| ICB | 0,06 |

A Figura 28 e Tabela 16 mostram que o carvão CC tem a maior taxa de reação ou reatividade. Ele reage com o CO₂ mais rapidamente do que o BC, ICA e ICB.

Para uma avaliação correta das diferenças de reatividade e tempos obtidos entre os carvões foi feita uma avaliação estatística dos dados. Os dados utilizados na construção da tabela ANOVA são mostrados no APÊNDICE D, Tabelas 1 e 2. Com os resultados obtidos para o teste F, $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, conclui-se que há influência do tipo de carvão sobre a taxa máxima da reação de gaseificação. Ao efetuar-se uma comparação múltipla de médias para as taxas máximas de reação obtidas, sabe-se que a diferença entre estas será significativa se for maior que o limite de decisão – Ld^{73} . Neste caso, a diferença entre as médias é significativa entre todos os carvões.

A reatividade do carvão vegetal (CC) é 1,4 vezes maior que a do carvão nacional (BC). Em relação aos carvões importados, ICA e ICB, é de 2,8 e 3,7 vezes maior respectivamente. Já a reatividade do BC é cerca de 2 e 2,6 vezes maior que a dos carvões ICA e ICB respectivamente. Entre os importados, o ICA é 1,3 vezes

mais reativo que o ICB.

A curva de conversão (Fig. 29) mostra que o CC reage rapidamente com o CO₂ e em cerca de 5 minutos todo o carbono reagiu. Para o BC o tempo para conversão total do carbono foi de cerca de 15 minutos. No caso dos carvões importados, ICA e ICB, os tempos foram significativamente maiores, em torno de 47 e 60 minutos respectivamente. Conforme a literatura (Sami et al 2001), a alta reatividade do CC deve-se a sua estrutura carbonosa porosa e desordenada. Depois da desvolatilização da biomassa, tem-se pouca ordem (grafitização), mesmo em altos níveis de conversão. A grafitização depende da habilidade dos cristalitos de carbono de se alinharem e coalescerem. A mobilidade é aumentada pelo hidrogênio. Já o oxigênio impede a mobilidade desenvolvendo estruturas de carbono rígidas altamente ligadas *cross-linked*. O char de biomassa contém normalmente alto teor de oxigênio e baixo teor de hidrogênio comparado aos carvões. Assim estruturas gráficas não se desenvolvem em char de biomassas como acontecem em char de carvões betuminosos, que contém menores teores de oxigênio. A desordem estrutural pode levar a maiores reatividades da biomassa desde que mais carbono *edge* (que é mais reativo) está disponível.

A alta reatividade e maior conversão do BC, em relação aos carvões importados, devem-se ao seu menor rank. Durante a pirólise, o carvão perde matéria volátil e a matéria carbonosa resolidifica com uma estrutura diferente daquela presente no carvão original (Alonso et al., 2001). No caso do BC, um carvão subbetuminoso, a material carbonosa mantém uma estrutura desordenada e portanto mais reativa devido a abundância de estruturas *cross-links* no carvão in natura. No caso dos importados, o carvão passa por um estágio plástico durante o

aquecimento e a matéria carbonosa resolidifica com uma estrutura ordenada que é menos reativa do que a do BC.

O tempo para atingir a conversão a 50% é outra forma de expressar os resultados obtidos nos ensaios termogravimétricos (Osório et al.,2006). A gaseificação resulta em uma continua mudança nas propriedades do char, e assim a reatividade (taxa de gaseificação por unidade de massa) tende a variar com o grau de conversão e com o tempo. Logo, seria bem adequado para ter-se uma reatividade representativa, comparar o tempo em que determinada conversão é atingida. Neste caso, optou-se por mostrar o tempo em que as amostras atingem uma conversão de 50%. A Tabela 17 mostra dados de tempo obtidos na conversão de 50% dos carvões individuais.

Tabela 17 - Tempo para atingir a conversão de 50% dos carvões individuais

| Amostra | Tempo para atingir a conversão de 50% (min) |
|---------|---|
| CC | 2,3 |
| BC | 2,8 |
| ICA | 6,6 |
| ICB | 9,5 |

Utilizando-se a mesma sistemática estatística anterior (Tabelas 3 e 4, APÊNDICE D) observou-se o seguinte em relação ao tempo para atingir a conversão de 50%:

- Em relação aos carvões CC e BC, a diferença é significativa;
- A diferença é significativa entre o CC e os importados (ICA e ICB). O mesmo acontece para a diferença entre o BC e os importados;
- Entre os importados a diferença é significativa;
- Os carvões CC e BC apresentaram os menores tempos. Para os importados os tempos foram consideravelmente maiores. Em relação ao CC, os tempos dos carvões ICA e ICB foram cerca de 3 e 4 vezes maiores respectivamente. Já em relação ao BC os tempos dos carvões ICA e ICB foram cerca de 2,4 e 3,4 vezes maiores respectivamente.
- Para os carvões minerais, o tempo aumenta com o aumento do rank do carvão.

A Fig. 30 mostra, para os carvões individuais, como a taxa de reação se comporta durante a conversão.

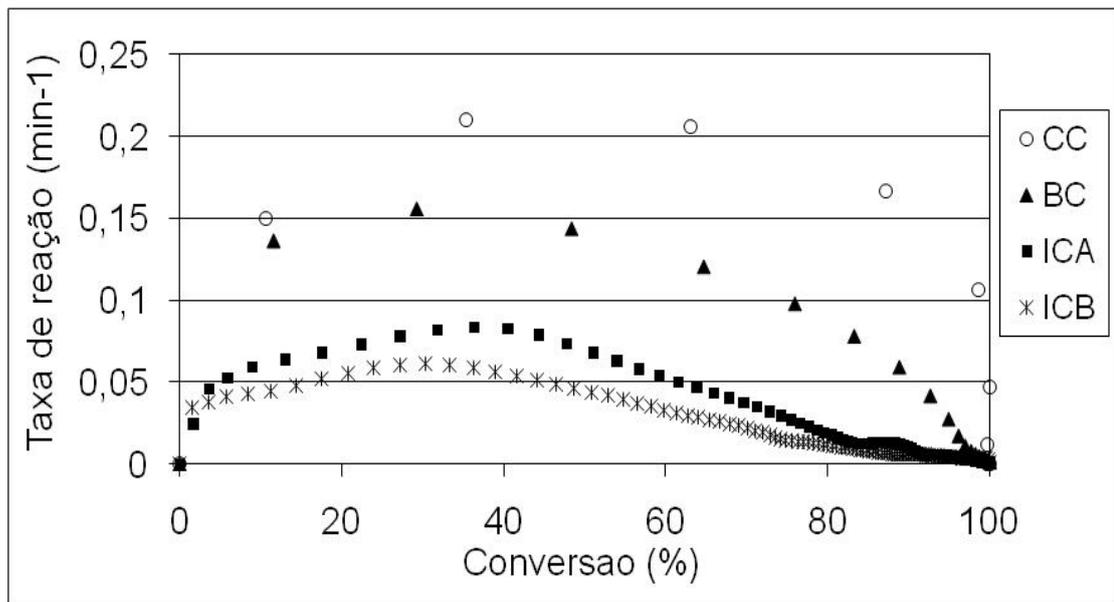


Figura 30 – Taxa de reação dos carvões individuais versus conversão

A taxa de reação aumenta inicialmente com o aumento da conversão, atinge um máximo e então diminui. Normalmente a mudança da taxa está relacionada a mudanças na área superficial durante a reação de gaseificação. Um aumento na área superficial pode resultar num aumento da taxa (Wu et al 2006).

A Figura 30 mostra que mesmo em maiores conversões, ou seja, já próximo do fim da reação, o CC apresenta altas taxas de reação. O carvão BC também apresenta altas reatividades em maiores conversões comparativamente aos carvões importados.

Sabe-se que a área superficial do char muda com o avanço da reação, apesar de existirem também trabalhos onde foi mostrado que não houve nenhuma variação na área superficial (Adanez e Dediego, 1993). No trabalho de Wu et al (2006), verificou-se a mudança na área superficial de um char gaseificado a 1100° com H₂O. As medidas foram feitas com um analisador de área superficial ao N₂. Foi visto que a área superficial aumentou gradualmente e então diminuiu com a conversão. As razões para essa observação podem estar relacionadas com mudanças na porosidade do char durante o processo de gaseificação. Inicialmente a porosidade do char aumenta gradualmente em baixas conversões devido a abertura dos poros e ao alargamento dos já abertos. Em maiores conversões a porosidade diminui devido à sinterização de poros vizinhos e ao desaparecimento de poros causado pelo consumo da parte carbonosa.

Entretanto, mudanças na área superficial com a conversão podem não ser a explicação para o comportamento da taxa de reação observado na Figura 47. No trabalho de Wu et al., (2006), a taxa de reação de um char estudado apresentou um máximo em 30% de conversão, enquanto que depois desse ponto a área superficial

ainda aumentou e a taxa diminuiu. Os autores explicam que isso pode ocorrer devido à diminuição dos sítios ativos. Foi concluído que mudanças na taxa de reação e área superficial seguem a mesma tendência de comportamento, mas a relação entre elas não é proporcional durante a reação de gaseificação. Outros pesquisadores encontraram também uma falta de proporcionalidade entre a área superficial e a taxa de reação, mas uma proporcionalidade foi detectada entre a taxa e a área superficial ativa, relacionada ao número de sítios ativos (Alvarez et al., 1995; Yang e Watkinson, 1994).

4.2.2 Misturas

As curvas de TG das misturas são mostradas nas Figuras 31 a 36. Para efeito de comparação, as respectivas curvas dos combustíveis individuais também são apresentadas nas figuras.

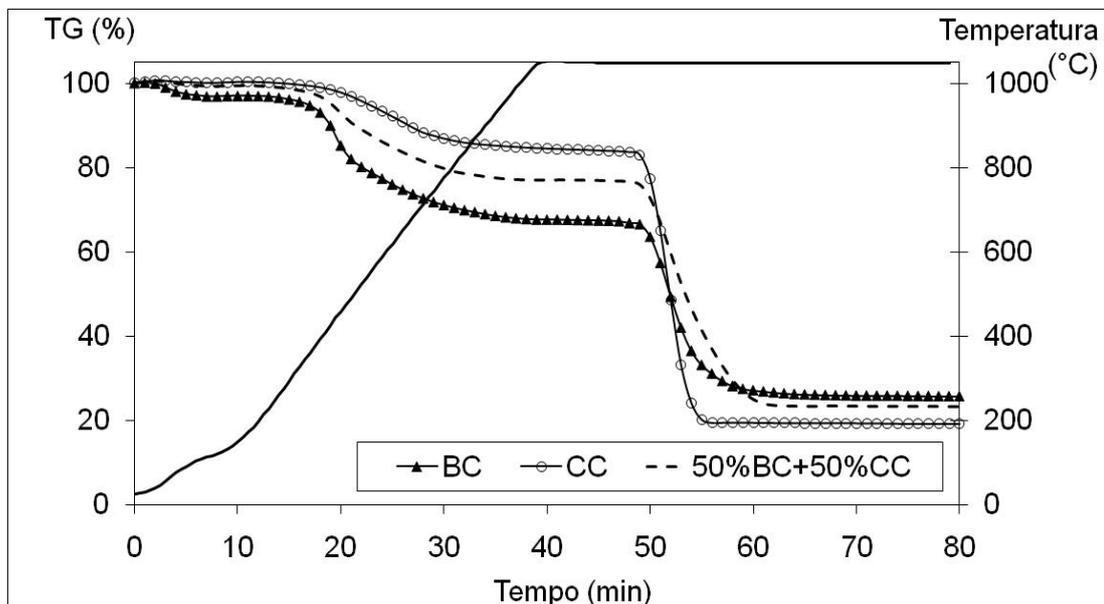


Figura 31 – Curvas de perda de massa da mistura BC-CC e dos respectivos carvões individuais

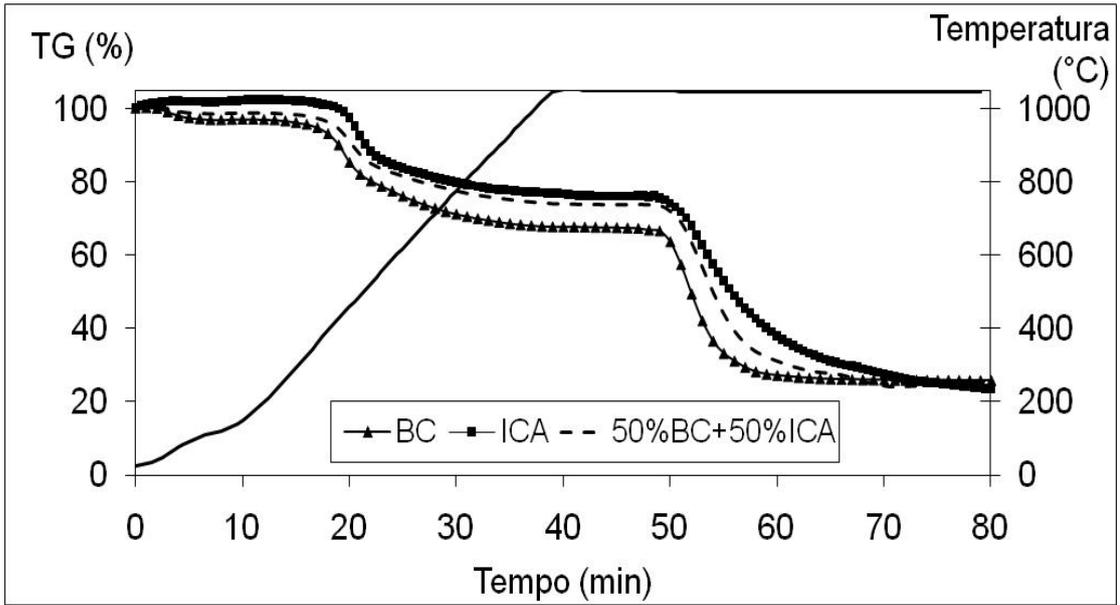


Figura 32 – Curvas de perda de massa da mistura BC-ICA e dos respectivos carvões individuais

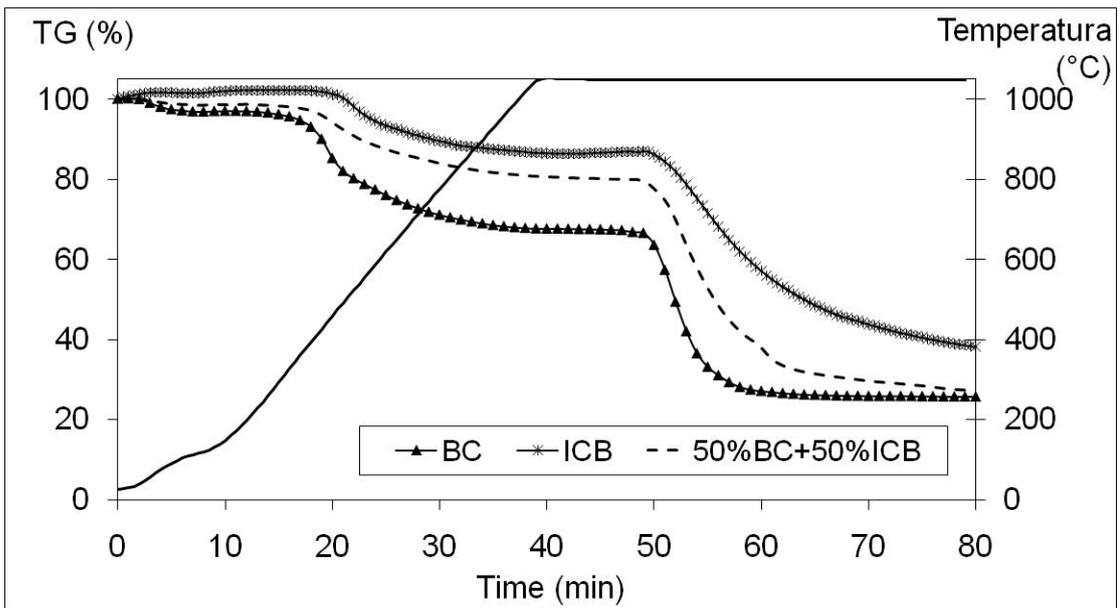


Figura 33 – Curvas de perda de massa da mistura BC-ICB e dos respectivos carvões individuais

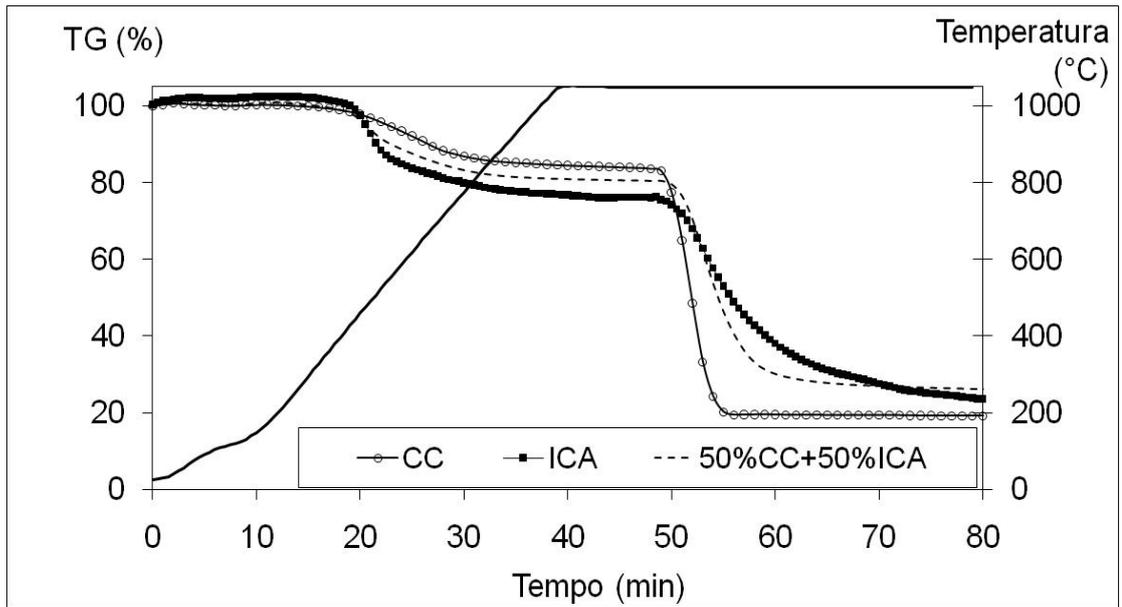


Figura 34 – Curvas de perda de massa da mistura CC-ICA e dos respectivos carvões individuais

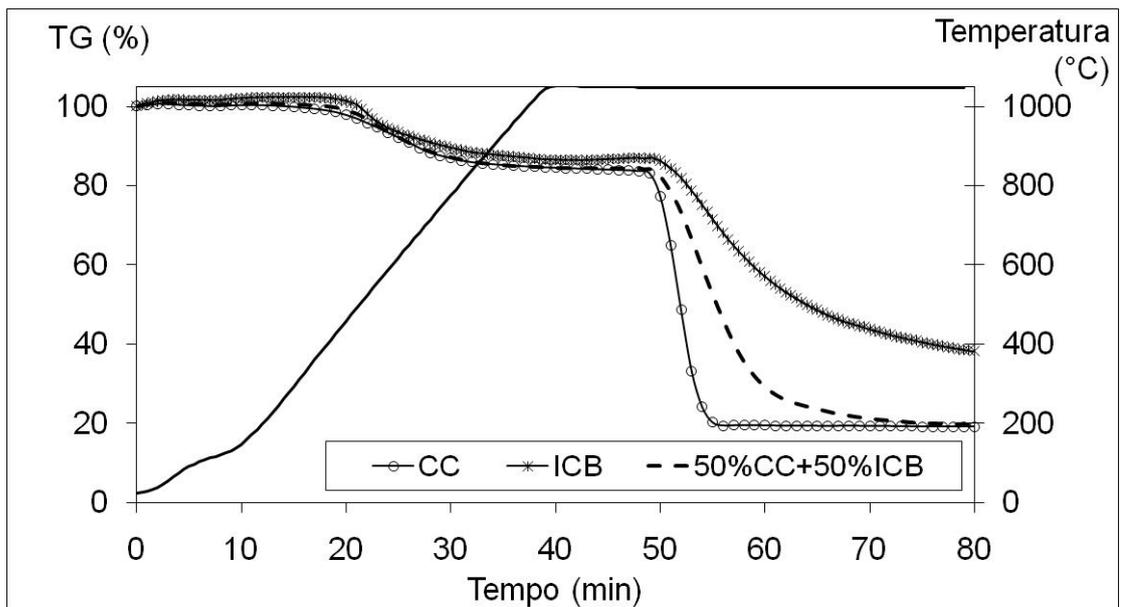


Figura 35– Curvas de perda de massa da mistura CC-ICB e dos respectivos carvões individuais

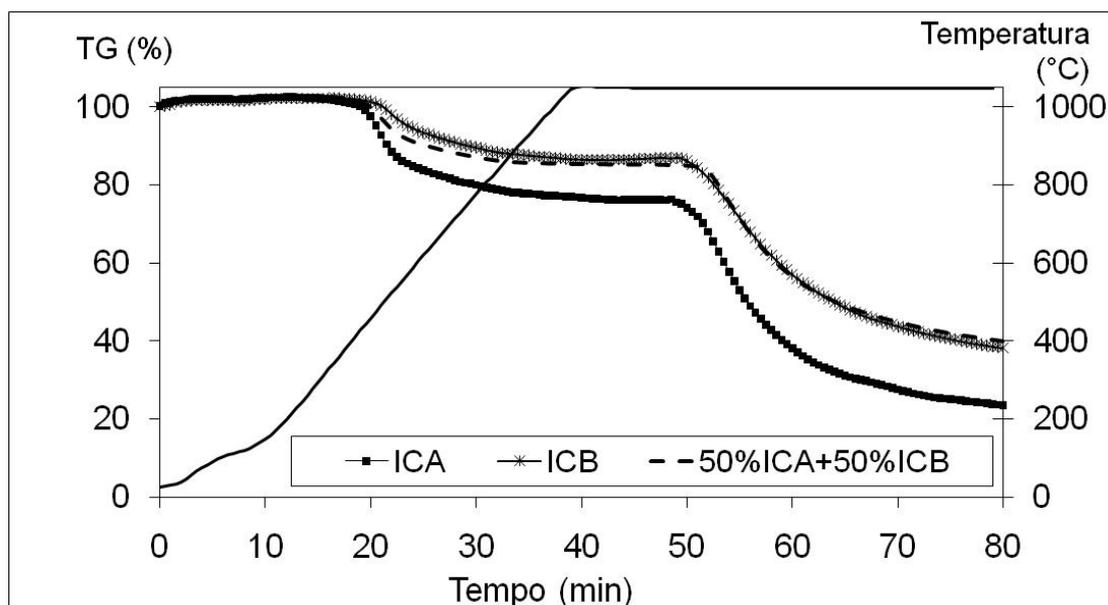


Figura 36 – Curvas de perda de massa da mistura ICA-ICB e dos respectivos carvões individuais

Em uma análise preliminar das curvas de perda de massa durante a pirólise nas Figuras 31 a 36, observa-se um comportamento intermediário da mistura em relação aos componentes individuais. Portanto, supõem-se que não haja interação entre os combustíveis individuais durante esta etapa. Para uma melhor visualização do comportamento das misturas durante a pirólise, no APÊNDICE E estão colocadas as curvas de perda de massa obtidas somente nesta etapa do experimento, e comparadas com as perdas de massa calculadas teoricamente para cada mistura.

Um comportamento semelhante na pirólise entre misturas de carvões, carvões/biomassas tem sido observado por outros pesquisadores (Pan et al., 1996; Meesri e Mohtaderi, 2001). O fato da perda de massa ter sido aparentemente intermediária leva a hipótese de que não exista interações entre os carvões na etapa de perda dos voláteis. O fato de não haver interação significa que a decomposição de um combustível não é afetada significativamente pela presença do outro. Cada componente da mistura se comporta individualmente, sem interação com o outro componente. Conforme Biagini et al 2002, o fluxo de nitrogênio durante os ensaios

em termobalança previne que os produtos da desvolatilização permaneçam próximos ao material desvolatilizado, garantindo assim uma atmosfera inerte na amostra durante o experimento. Em outras palavras, a pirólise de um combustível que ocorre tardiamente não é afetada pela presença de compostos liberados por outro combustível no início do experimento.

A existência de interação entre os carvões na co-pirólise deve ser melhor analisada através de ensaios com sistema para análise dos gases gerados na pirólise. Moliner et al 1998 avaliaram a interação na pirólise com uma termobalança acoplada à um sistema de cromatografia em fase gasosa e observou interações nas fases gasosas em misturas de carvões com resíduos de petróleo.

As curvas de conversão obtidas para as misturas nos ensaios de TGA na etapa com CO₂ são apresentadas nas Figuras 37 a 42. Nessas figuras também foram representadas as curvas de conversão teóricas calculadas, que correspondem a soma das conversões de cada componente da mistura. Pela comparação das curvas pode ser melhor avaliada a existência de interações entre os combustíveis na etapa de gaseificação dos experimentos. A Tabela 18 mostra dados referentes à taxa máxima de reação das misturas. Os valores das taxas máximas teóricas calculadas, estas consideradas através do somatório das respectivas taxas dos componentes individuais, também são apresentados na Tabela 18.

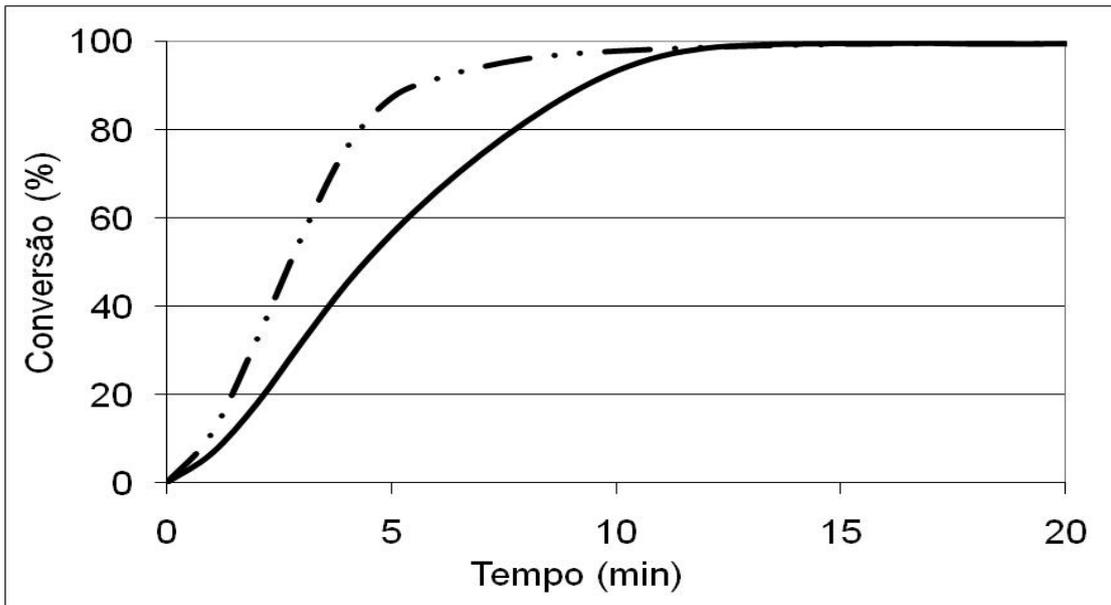


Figura 37 – Curva de conversão da mistura BC-CC. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada

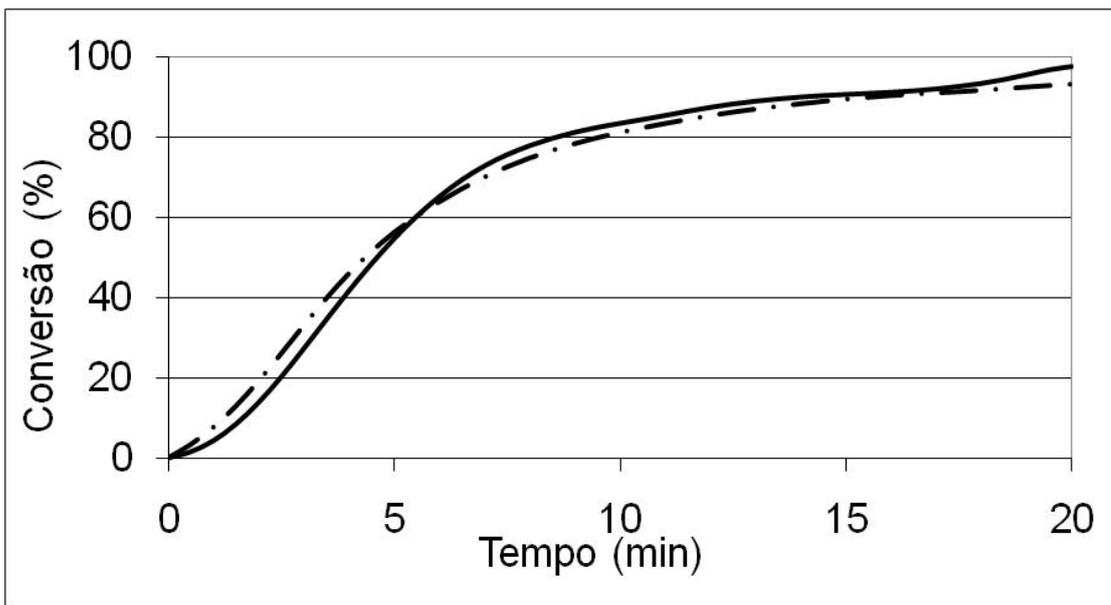


Figura 38 – Curva de conversão da mistura BC-ICA. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada

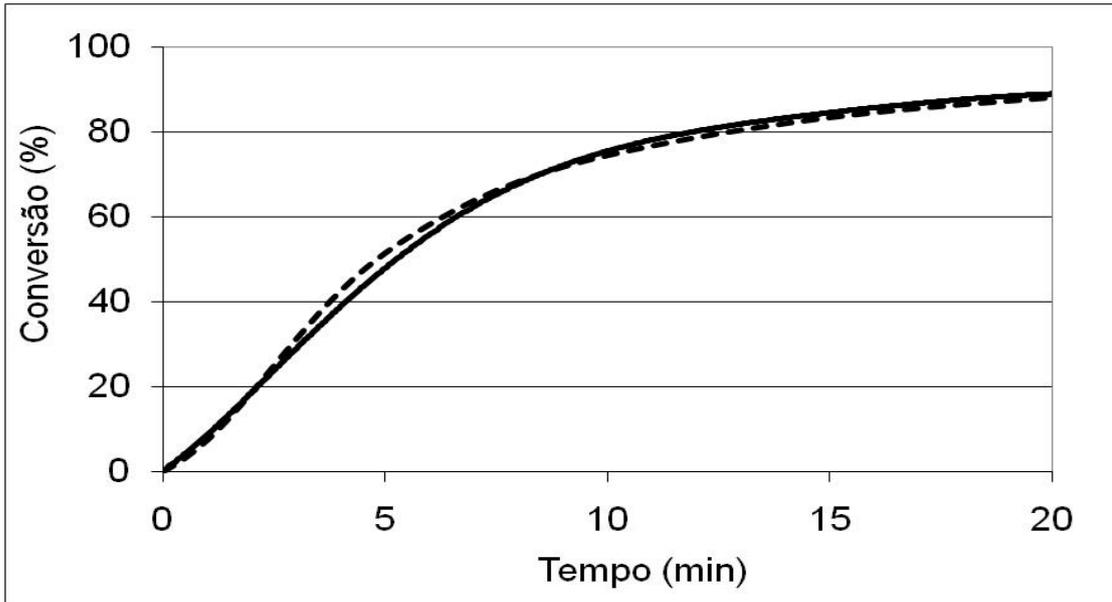


Figura 39 – Curva de conversão da mistura BC-ICB. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada

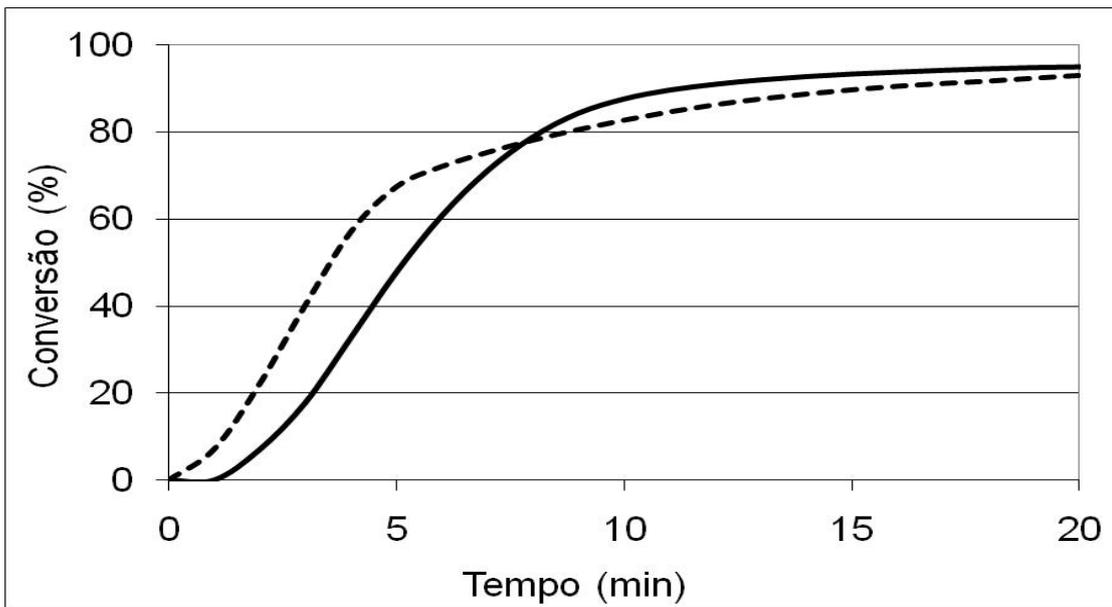


Figura 40 – Curva de conversão da mistura CC-ICA. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada

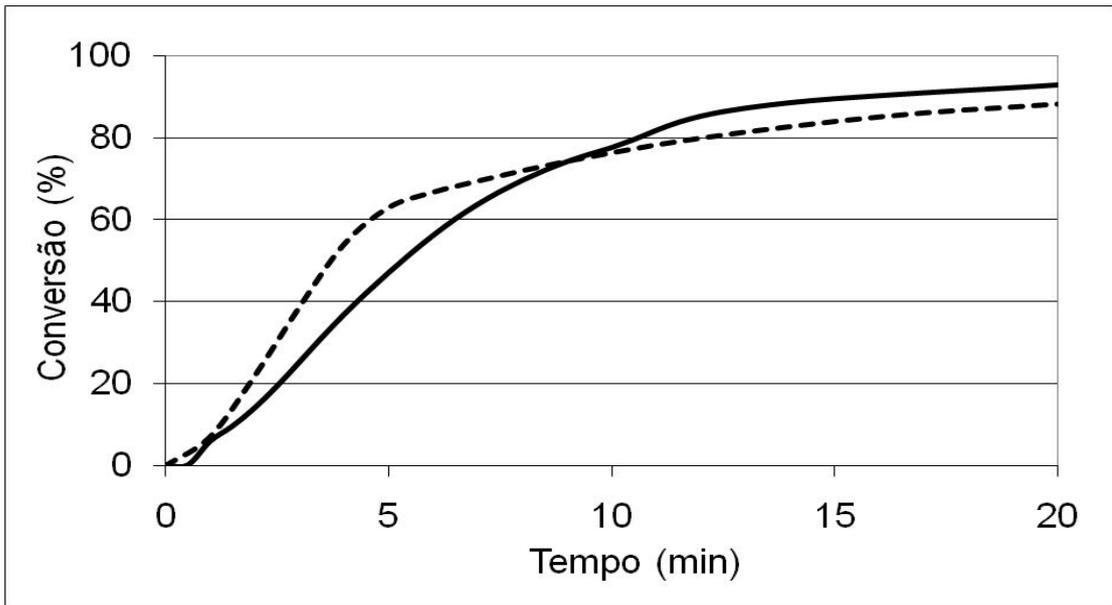


Figura 41– Curva de conversão da mistura CC-ICB. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada

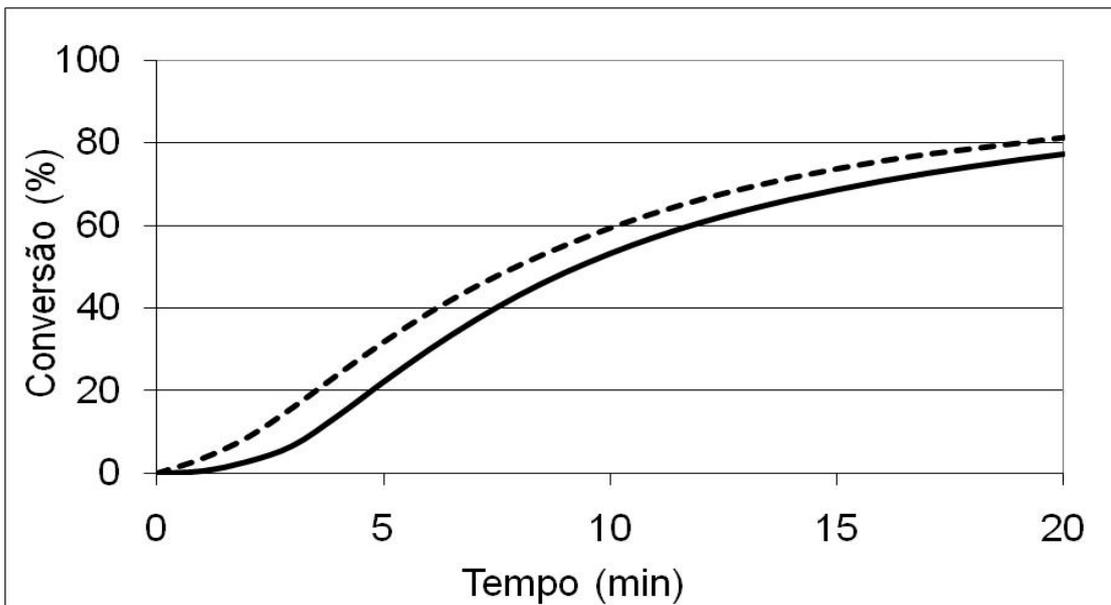


Figura 42 – Curva de conversão da mistura ICA-ICB. Curva pontilhada refere-se à conversão teórica calculada

Tabela 18 – Dados experimentais e calculados referentes a taxa máxima de reação e tempo das misturas

| Mistura | Taxa máxima experimental (min ⁻¹) | Taxa máxima calculada (min ⁻¹) |
|---------|--|---|
| BC-CC | 0,110 | 0,199 |
| CC-ICA | 0,128 | 0,142 |
| CC-ICB | 0,097 | 0,129 |
| BC-ICA | 0,119 | 0,108 |
| BC-ICB | 0,099 | 0,103 |
| ICA-ICB | 0,076 | 0,072 |

Em relação a reação do char com CO₂, a Figura 37 mostra que para a mistura BC-CC um considerável desvio negativo em relação a curva de conversão calculada ocorreu. Os dados de taxa máxima experimental e calculada (Tabela 18) também mostram o comportamento não-aditivo desta mistura. A taxa máxima de reação experimental da mistura BC-CC (0,110 min⁻¹) foi consideravelmente menor do que aquela calculada (0,199 min⁻¹). Apesar de diversos trabalhos relatarem a existência deste tipo de interação entre os mais diversos tipos de combustíveis, a causa desta interação não é claramente compreendida. Interações entre carvão/resíduos, carvão/biomassa, coque de petróleo/carvão e linhito/biomassa têm sido publicada na literatura (Ndaji et al.,1999; Ahmaruzzaman e Sharma, 2005; Yoon et al., 2007; Audeh e Yan, 1987; Haykiri-acma e Yaman, 2008).

Nos casos em que o CC é misturado com os carvões de maior rank (Figuras 40 e 41), observa-se uma conversão menor das misturas em relação ao comportamento esperado nos primeiros momentos da gaseificação com o CO₂. Em estágios mais avançados a curva experimental supera a calculada, indicando uma reação mais rápida. Esse desvio pode ser devido ao comportamento destes carvões durante o aquecimento. Ambos os carvões minerais passam por um estágio plástico, onde a matéria carbonosa se comporta como um fluido viscoso. Essa fase plástica dos carvões importados poderia circundar os grãos do CC e assim atrasar a reação de gaseificação. Esse processo atrasaria a reação no início, até que material circundante menos reativo fosse consumido e o char do carvão vegetal, mais reativo, fosse alcançado pelo CO₂. O mesmo fenômeno pode ter acontecido nos casos da mistura do BC com os importados (Figuras 38 e 39). Nesses casos as diferenças de reatividade entre os carvões de maior rank e o carvão sub-betuminoso BC são menores.

Interações entre as matérias carbonosas dos carvões durante a pirólise têm sido abordadas na literatura (Kiden et al, 1998). A taxa de aquecimento tem um papel crucial na fluidez do carvão. Estudos têm mostrado como a taxa de aquecimento tem um impacto significativo na faixa de temperatura, duração do estágio plástico e temperatura de máxima fluidez dos carvões. De uma forma geral, maiores taxas de aquecimento são efetivas para o aparecimento da plasticidade. No processo de coqueificação, os carvões sofrem pirólise em uma taxa de aquecimento de aproximadamente 3°C/min. Neste trabalho, as taxas usadas nos experimentos durante a pirólise foi de 30°C/min. No trabalho de Maroto-Valer et al 1997, mostrou-se que ao aumentar a taxa de aquecimento de 3-4 para >30°C/min ocorreu um

aumento na mobilidade da fase fluida, enquanto sua concentração permaneceu constante. No trabalho de Kiden et al 1998 foi relatado que maiores taxas de aquecimento levam ao desenvolvimento de propriedades plásticas nos carvões, e isso mesmo em carvões não coqueificantes.

Portanto a possibilidade de que uma interação entre as matérias carbonosas ter ocorrido nas misturas com os carvões de maior rank (ICA e ICB) não deve ser excluída. Uma maior investigação faz-se necessário.

Outro fator que a literatura aborda que pode afetar a taxa da reação da gaseificação está relacionado ao efeito inibitório do CO e H₂. Alguns estudos mostraram um efeito retardatário quando CO e H₂ são produzidos na gaseificação (Molina et al 1998; Moilanen e Mühlen, 1996). A taxa de gaseificação diminuiu cerca de 42% quando a concentração de H₂ foi a mesma que a da H₂O. Ao mesmo tempo um posterior decréscimo foi observado quando CO e CO₂ foram adicionados ao sistema.

Interações entre a cinza e a matéria combustível podem ocorrer e isso pode dificultar a gaseificação do char. Cinza é formada durante a gaseificação e sua atuação é controlada pela temperatura do forno e pela composição da cinza, ou seja é importante saber se ela estará fundida ou não (Lin et al., 1994). Uma possibilidade de atuação da cinza é que esta forme uma camada protetora ao redor da partícula de char e assim atue inibindo a gaseificação. Dependendo da composição química das cinzas, pode ocorrer a formação de compostos de baixo ponto de fusão. Especificamente em relação a biomassas, de acordo com a literatura, metais alcalinos, como o potássio, reagem prontamente com a sílica mesmo em temperaturas abaixo de 900°C, quebrando as ligações Si-O-Si e formando silicatos.

A possibilidade de que tenha havido interações entre a matéria mineral e que está tenha dificultado o acesso do gás ao char, especialmente no caso da mistura BC-CC, não deve ser excluída. O fato das temperaturas do teste de fusibilidade da cinza da mistura BC-CC terem sido as menores (item 4.1, Tabela 12), em relação às outras misturas, mostra que compostos de baixo ponto de fusão podem ter sido formados. Portanto, há indícios de que isso possa ser um dos motivos do desvio de reatividade e conversão dessa mistura. Para as outras misturas com o CC (CC-ICA e CC-ICB) onde se verificou um desvio negativo, e também um decréscimo nas temperaturas características do teste de fusibilidade, a possibilidade de interação entre a matéria mineral e o char não deve ser descartada. Maiores detalhes sobre essa discussão, especificamente para a mistura BC-CC, serão abordados no item 4.3.

Para uma avaliação correta das diferenças de reatividade obtidas entre as misturas foi feita uma avaliação estatística dos dados obtidos (Tabelas 5 e 6, APÊNDICE D). Ao efetuar-se uma comparação múltipla de médias para as reatividades (R) das misturas verificou-se o seguinte:

- em relação ao carvão importado ICA, não observou-se diferença significativa entre as reatividades das misturas com CC ou BC, ($R_{CC - ICA} = R_{BC - ICA}$);
- em relação ao carvão importado ICB, não observou-se diferença significativa entre as reatividades das misturas com CC ou BC, ($R_{CC - ICB} = R_{BC - ICB}$);
- as reatividades das misturas entre os carvões CC ou BC com o carvão ICA são significativamente maiores em relação as misturas do CC ou BC com

o carvão ICB; (R_{CC-ICA} , $R_{BC-ICA} > R_{CC-ICB}$, R_{BC-ICB});

- em relação a mistura dos carvões mais reativos, isto é BC-CC, notou-se o seguinte: ela apresentou reatividade inferior a da CC-ICA; não difere das misturas BC-ICA e CC-ICB; só tem reatividade superior a das misturas BC-ICB e ICA-ICB.

O tempo para atingir a conversão de 50% das misturas também foi analisado.

A tabela 19 mostra os tempos para as misturas estudadas.

Tabela 19 – Tempo para atingir 50% de conversão para as misturas

| Mistura | Tempo para atingir 50% de conversão (min) |
|---------|---|
| BC-CC | 4,4 |
| BC-ICA | 4,6 |
| BC-ICB | 5,8 |
| CC-ICA | 5,3 |
| CC-ICB | 5,4 |
| ICA-ICB | 9,3 |

A análise estatística dos dados (Tabela 7 e 8, APÊNDICE D) mostrou que:

- A mistura BC-CC atingiu 50% de conversão no menor tempo. O tempo desta mistura difere significativamente de todos os demais, com exceção do tempo da mistura BC-ICA;
- O tempo da mistura BC-ICA foi menor do que da mistura BC-ICB;

- No caso das misturas CC-ICA e CC-ICB não foi observada diferença significativa entre os tempos para atingir 50% de conversão;
- O tempo para atingir 50% de conversão da mistura ICA-ICB foi o maior. Ele difere significativamente de todos os demais. Em relação ao da mistura BC-CC, ele foi cerca de 2 vezes maior. Em relação as outras misturas, cerca de 1,5 vezes maior.

A reatividade das misturas foi determinada considerando a taxa máxima de reação e o tempo para atingir 50% de conversão. Comparações entre esses dois parâmetros podem levar algumas vezes a resultados um pouco diferentes, já que são medidas tomadas em distintos pontos de conversão. Dessa forma a curva que representa a variação da taxa de reação com a conversão é importante para mostrar as mudanças na reatividade das misturas ao longo da reação de gaseificação. A Figura 43 mostra o comportamento da taxa de reação das misturas versus a conversão.

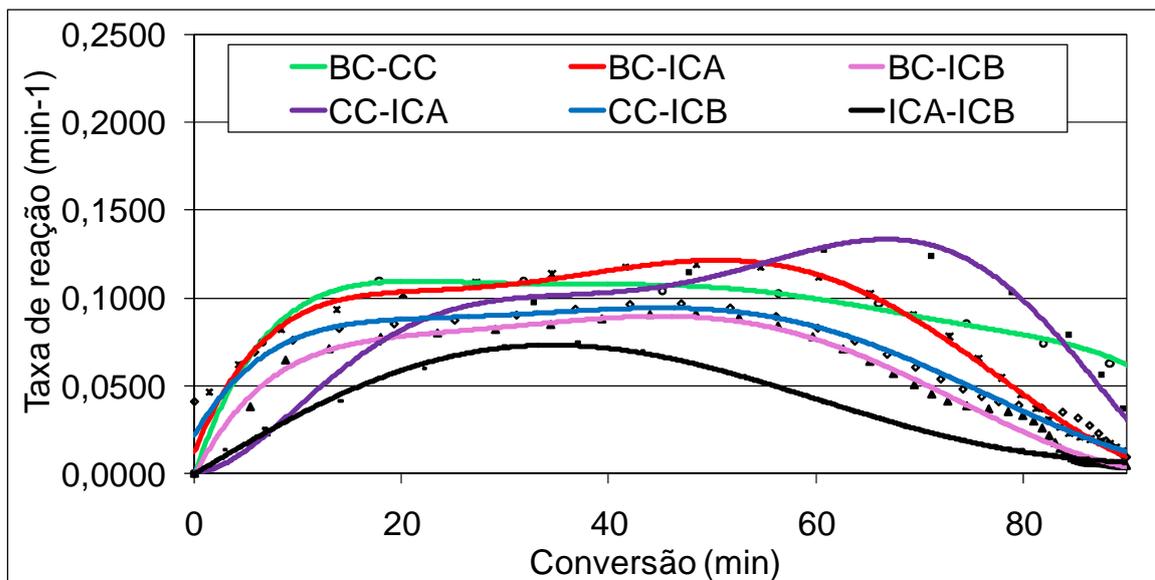


Figura 43 – Taxa de reação das misturas versus conversão

Observa-se na Figura 43 que para o caso das misturas entre os carvões minerais, ou seja, BC-ICA, BC-ICB e ICA-ICB, em todas as conversões a mistura BC-ICA foi a mais reativa seguida pela BC-ICB e ICA-ICB. Com relação às misturas com carvão vegetal, ou seja, BC-CC, CC-ICA e CC-ICB, diferentes comportamentos foram observados. No início, até em torno de 40% de conversão, a mistura BC-CC foi a mais reativa. A mistura CC-ICA começa mais lentamente, e em conversões maiores ultrapassa a CC-ICB e a BC-CC (cerca de 25% e 50% respectivamente), atingindo o máximo de taxa de reação com cerca de 70% de conversão.

4.3 Avaliação da influência da matéria mineral na gaseificação da mistura BC-CC

4.3.1 Testes em termobalança com o carvão BC desmineralizado

Os efeitos dos tratamentos de desmineralização no comportamento de reatividade e conversão do carvão BC podem ser visto respectivamente nas Figuras 44 e 45. Para efeito de comparação a curva de reatividade e gaseificação do carvão BC in natura também está representada nas respectivas figuras.

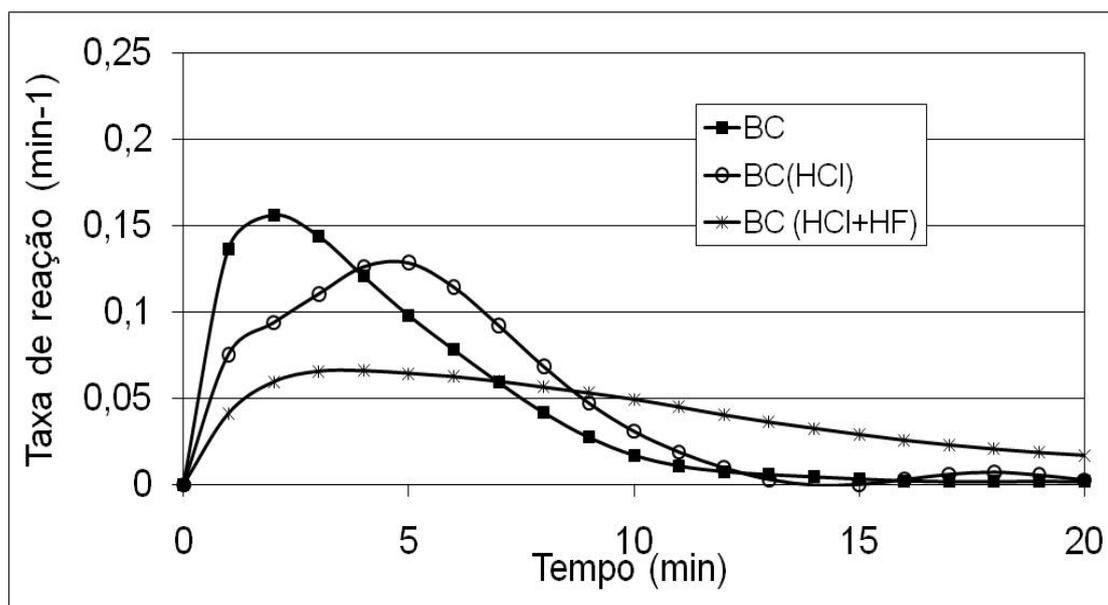


Figura 44 – Curvas de reatividade para o carvão BC não-tratado e tratado com ácido HCl e HCl/HF

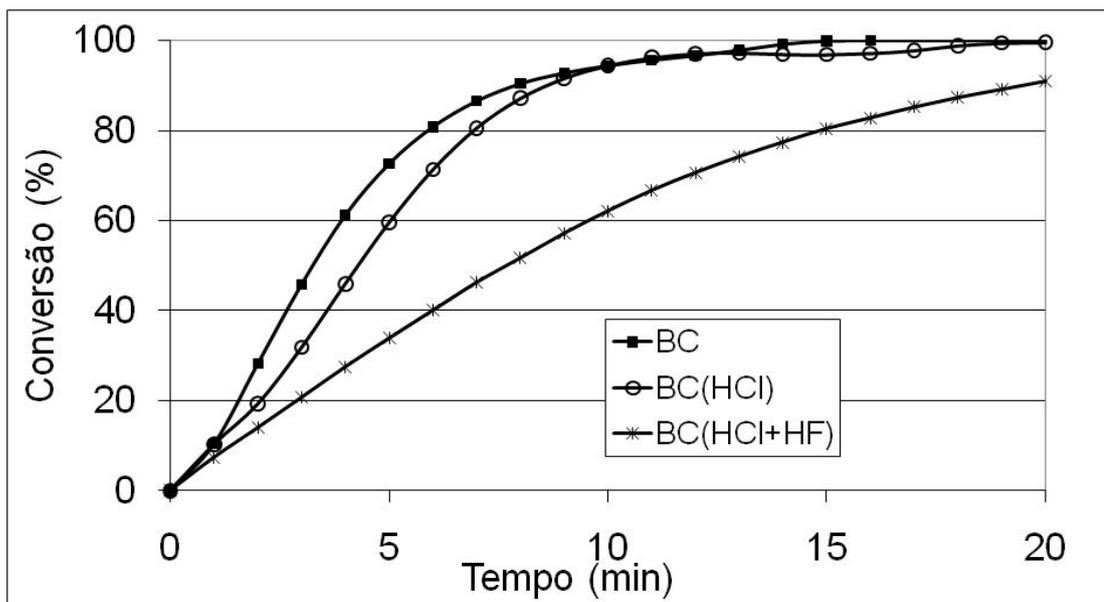


Figura 45 – Curvas de conversão para o carvão BC não-tratado e tratado com ácido HCl e HCl/HF

Com as desmineralizações foram gerados diferentes teores de cinza no carvão BC (cerca de 10% com HCl e 0,5% com HCl/HF). A desmineralização diminuiu a reatividade do carvão BC na gaseificação. O efeito depende do tipo de tratamento químico utilizado. Quando do tratamento do carvão com a mistura dos ácidos HCl+HF a gaseificação foi a mais lenta (Figura 45).

É bem conhecido o fato que metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e minerais apresentam ação catalítica na gaseificação de carvões de baixo rank (Rubiera et al., 2002; Miura et al., 1989; Radovic et al., 1983; Mckee et al., 1983). Assim, a desmineralização de um carvão de baixo rank ocasiona um efeito negativo na sua reatividade. A ação catalítica dos minerais é dependente da sua concentração, dispersão e forma química na matriz carbonosa.

Para o carvão BC, a confirmação do efeito catalítico causado por determinados elementos só pode vir através de uma investigação mais detalhada com esses metais que a literatura aborda que podem ser responsáveis pela mudança no comportamento de gaseificação.

O tratamento químico pode afetar as propriedades texturais dos carvões. Têm-se efeitos de aumento da área superficial e porosidade dos chars. Essas mudanças podem influenciar a taxa de gaseificação.

De acordo com Valenzuela et al., (1987) diferentes tratamentos ácidos podem levar a resultados opostos. A superfície dos microporos e mesoporos foi grandemente aumentada quando da remoção de pequeno teor de matéria mineral pelo HCl. Já uma redução na área superficial foi encontrada quando a remoção da matéria mineral foi estendida pelo tratamento com HNO₃ ou HF.

Lahaye 1991 argumenta que a desmineralização com HCl+HF resultou num grande aumento no volume dos poros, afetando somente os poros menores no caso específico de um tipo de char. Em vários trabalhos somente o volume dos microporos foi afetado pela desmineralização do carvão. Outros autores encontraram pouca ou nenhuma mudança na textura dos chars como consequência da desmineralização. Lahaye 1991 coloca que a desmineralização aumenta a macroporosidade de carvões coqueificáveis, mas não tem efeitos significativos em carvões não coqueificáveis.

Para uma melhor análise dos efeitos da desmineralização no carvão BC, faz-se necessária a determinação das propriedades texturais no carvão in natura e nos tratados com diferentes ácidos.

O estudo da influência da matéria mineral no comportamento de gaseificação e reatividade dos carvões é um assunto complexo. O tratamento ácido usado para modificar o teor de cinza do carvão pode alterar suas propriedades texturais. Apesar disso, uma conexão entre a reatividade e o teor de cinzas para o carvão BC pode ser estabelecida. Quanto maior o teor de cinzas maior a reatividade e mais

rapidamente a gaseificação aconteceu.

4.3.2 Testes em termobalança com as misturas: BC_{HCl-CC} e $BC_{HCl/HF-CC}$

O comportamento de conversão das misturas do BC desmineralizado com diferentes ácidos com o CC pode ser visto na Figura 46. Para efeito de comparação, a curva de conversão da mistura do BC in natura com o CC também é apresentada. As taxas de conversão das respectivas misturas são mostradas na Tabela 20.

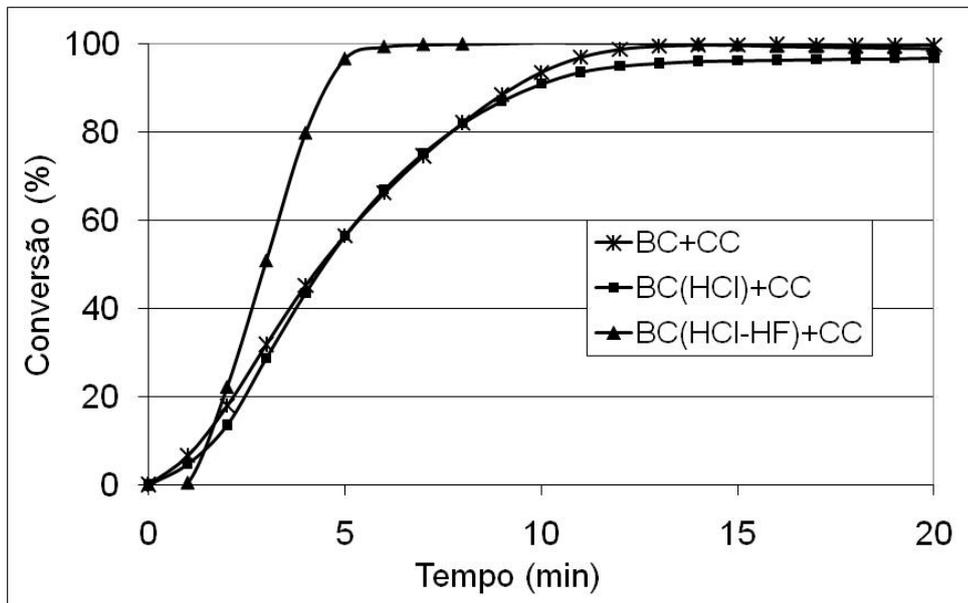


Figura 46 – Curvas de conversão das misturas do BC in natura, BC(HCl) e BC(HCl+HF) com o carvão vegetal

Tabela 20 – Taxa máxima experimental e calculada das misturas entre carvão vegetal e carvão mineral desmineralizado

| Mistura | Taxa máxima experimental (min^{-1}) |
|---------|---|
| BC-CC | 0,11 |

| | |
|------------------|------|
| BC_{HCl-CC} | 0,12 |
| $BC_{HCl+HF-CC}$ | 0,22 |

Pode ser visto na Figura 46 que a gaseificação da mistura do BC_{HCl-CC} foi bem semelhante à da mistura BC-CC. Já a gaseificação da mistura $BC_{HCl+HF-CC}$ aconteceu mais rapidamente em relação as demais. Com a retirada quase que completa da matéria mineral do BC ocorreu um aumento significativo na reatividade da mistura $BC_{HCl+HF-CC}$. Este fato é um indicativo de que a matéria mineral do BC, especialmente aquela retirada quando do tratamento com HCl-HF, pode ter tido influência no comportamento não aditivo apresentado pela mistura BC-CC. Quando do tratamento do carvão com HCl teve-se a remoção de carbonatos e óxidos presentes no carvão BC. Com a utilização do HF no tratamento químico, os aluminossilicatos também foram extraídos do carvão.

Sekine et al., (2006) inferem que compostos de Si e Al tendem a suprimir a reação de gaseificação na superfície do char. Lin et al., (1994) argumentam que na gaseificação em altas temperaturas (1173-1573K) os poros de reação podem ser afetados por reações com a cinza. Em temperaturas próximas a T_x (temperatura cerca de 150K abaixo da temperatura de esfera da cinza (Softening Temperature - ST) a adesão de cinza amolecida nos macroporos do char pode dificultar a gaseificação do char. O processo de fusão da cinza parece ser acelerado pela presença de cálcio em misturas eutéticas de sistemas de $FeO-SiO_2-Al_2O_3$ e $CaO-SiO_2-Al_2O_3$.

Embora alguns estudos têm sido feitos buscando entender o comportamento de combustão e gaseificação de misturas contendo biomassa e carvão praticamente

não foram encontrados trabalhos na literatura sobre o comportamento de gaseificação de misturas de biomassa com carvão desmineralizado.

4.3.3 Análise da microestrutura da mistura BC-CC gerada na gaseificação

O resultado da análise de MEV das cinzas do BC, CC e mistura aquecidas à 1050°C em um microscópio de aquecimento em atmosfera de N₂ e posteriormente mantidas nessa temperatura por 2 min. com CO₂ é mostrado nas Figuras 47 a 49.

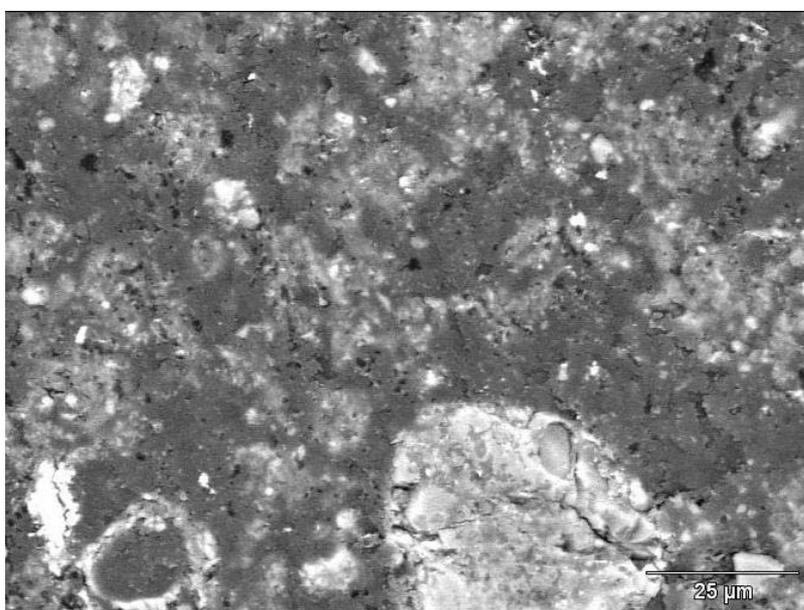


Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura da cinza do CC aquecida a 1050°C com N₂ e posteriormente mantida nessa temperatura por 2 min. com CO₂. Aumento de 1000X

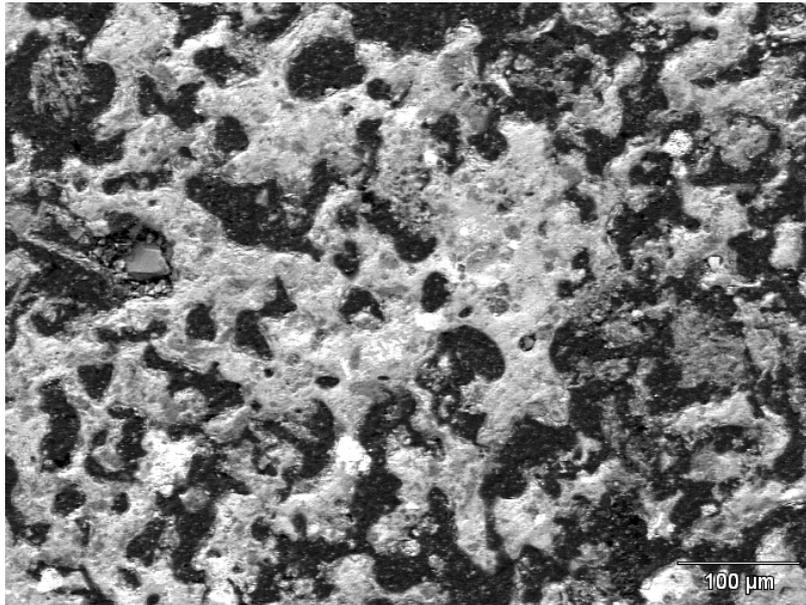


Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura da cinza do BC aquecida a 1050°C com N₂ e posteriormente mantida nessa temperatura por 2 min. com CO₂. Aumento de 250X

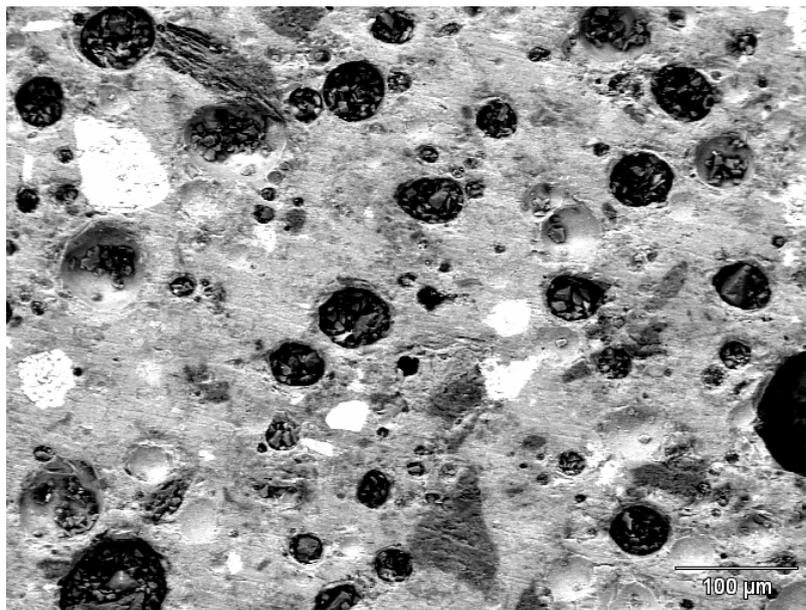


Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura da cinza do BC-CC aquecida a 1050°C com N₂ e posteriormente mantida nessa temperatura por 2 min. com CO₂. Aumento de 1000X

Na microestrutura referente a cinza do CC pode ser notada a presença de fases claras dispersas umas das outras sob a resina. Não parece ter havido amolecimento ou fusão da cinza durante o experimento. Na microestrutura da cinza do BC (Fig. 48) observa-se uma estrutura diferente. Tem-se certa continuidade da

matéria mineral, o que pode ser indicativo de um amolecimento ou fusão inicial da cinza. As baixas temperaturas observadas para essa cinza no teste de fusibilidade (Tabela 10) dão suporte para esse comportamento.

Na microestrutura da mistura BC-CC (Fig. 49) nota-se uma estrutura totalmente interligada, aparentando que uma fusão ainda maior tenha ocorrido em relação a microestrutura da cinza do BC. Como visto na Tabela 12, para essa mistura, as temperaturas no teste de fusibilidade foram ainda mais baixas, o que é indicio de que possa ter havido a fusão da mistura.

Dentre os efeitos que a matéria mineral pode ter na gaseificação, tem-se o efeito de bloqueio ou obstáculo. O amolecimento e fusão da matéria mineral agravam esse efeito. Nesse caso a matéria mineral forma uma barreira através da qual o gás reatante deve passar para reagir com o char. É possível que grande quantidade de matéria mineral tenha dificultado a gaseificação da mistura BC-CC. Efeito semelhante de bloqueio da matéria mineral foi reportado por Smoot e Smith, (1985).

Lin et al (1994), relata que os grãos de cinza começam a fundir-se em torno de 190°C abaixo da temperatura de deformação. Cinza fundida se adere na superfície do carbono e proíbe que gases reatantes se difundam para os macroporos e assim tem-se uma redução na taxa de gaseificação.

A microestrutura da mistura BC-CC aquecida em um microscópio de aquecimento nas mesmas condições dos ensaios em termobalança pode ser visto nas Figuras 50 e 51. São mostradas microestruturas com 2 e 4 min. de gaseificação. A composição química via EDS da cinza é mostrada ao lado de cada Figura.

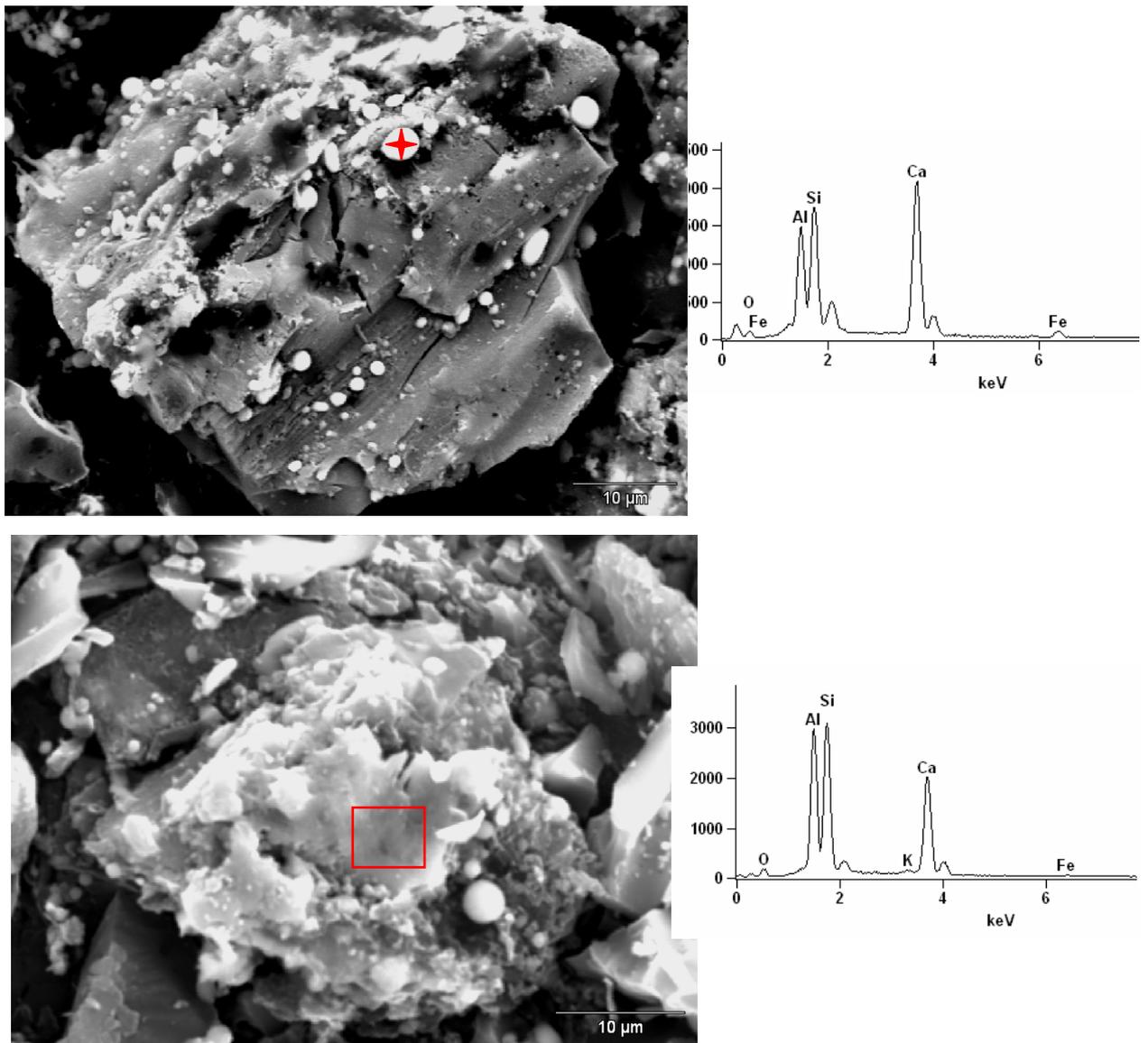


Figura 50 – Microestruturas da mistura BC-CC aquecida a 1050°C com N₂, mantida por 10 min. nesse atmosfera e posteriormente mantida por 2 min. com CO₂. Aumento de 1500X.

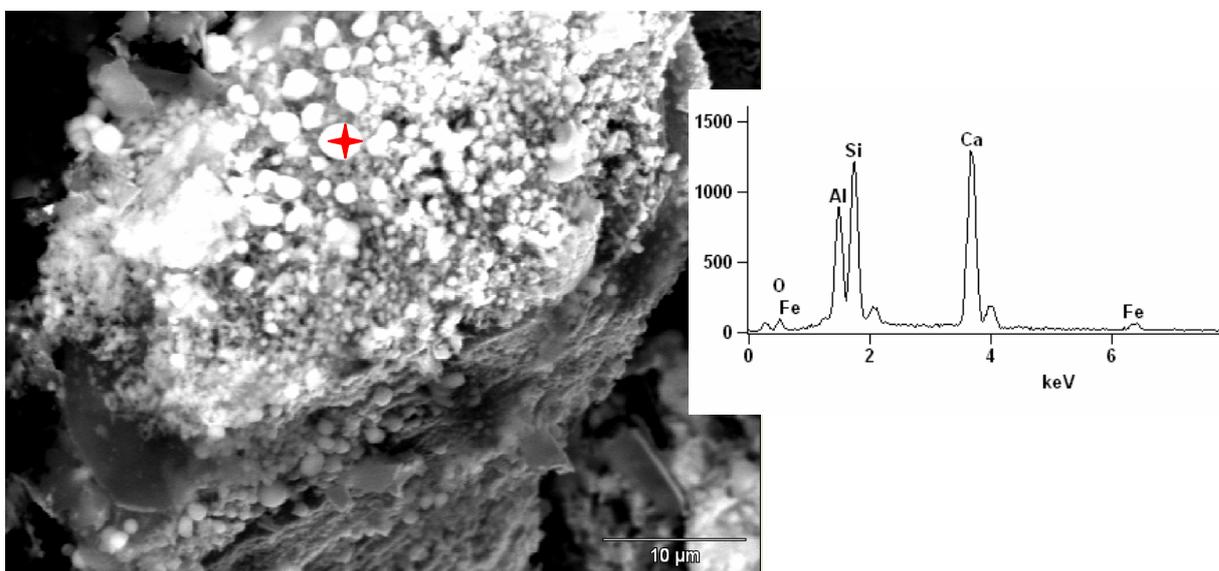
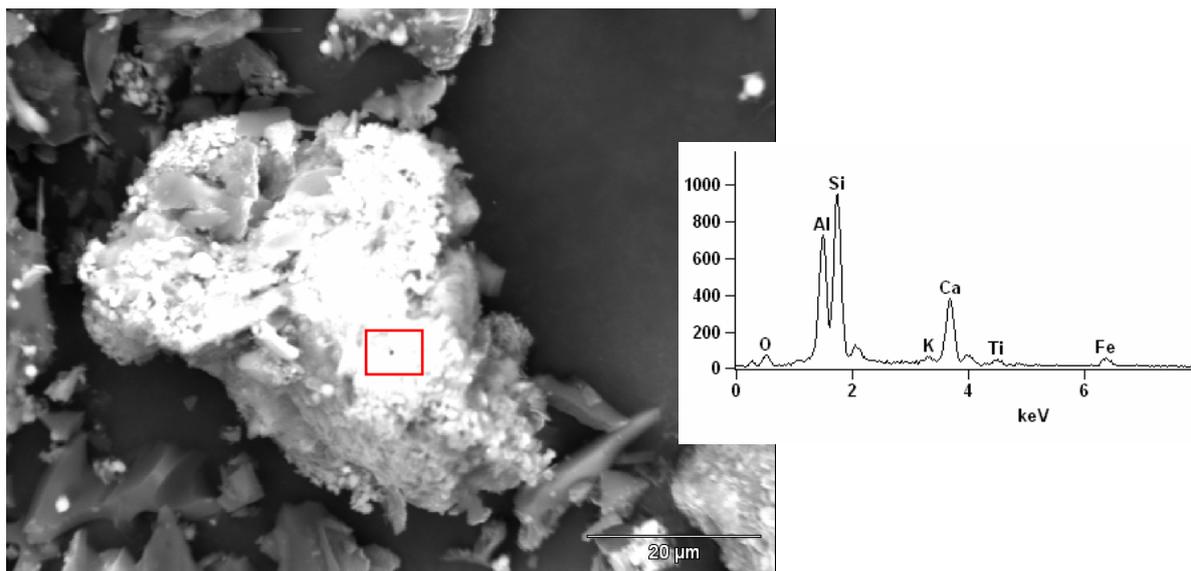


Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura da mistura BC-CC aquecida a 1050°C com N₂, mantida por 10 min. nesse atmosfera e posteriormente mantida por 4 min. com CO₂. Aumento de 1500X

Nas micrografias da mistura gaseificada com 2 e 4 min. de CO₂ podem ser vistas deposição de cinza sobre o char. Em certas regiões tem-se a presença de esferas o que é indicativo da fusão do material. A composição química das cinza, vista pelo EDS, mostra que se trata de um silicato aluminoso contendo diferentes proporções de cálcio, ferro e potássio. Na composição química da esfera de cinza, é possível ver que o cálcio está presente em maior quantidade.

Conforme Al Omari (2004), a presença de agentes fluxantes ocasiona uma diminuição na temperatura de fusão do quartzo e argilas. De uma forma geral todos os óxidos básicos têm uma capacidade fluxante com diferentes graus de influência. Óxidos de cálcio e ferro têm um alto potencial fluxante.

A presença de cinza amolecida ou fundida pode ter dificultado a reação de gaseificação da mistura.

A Figura 52 ilustra um simples mecanismo de bloqueio parcial ou completo dos poros do char pela cinza amolecida ou fundida.



Figura 52 – Mecanismo simples que ilustra o bloqueio completo ou parcial dos poros do char durante a gaseificação (1) temperatura abaixo do ponto de fusão, (2) temperatura acima do ponto de fusão

Interações entre a cinza e o char durante a gaseificação pode ser a causa do desvio observado para a mistura BC-CC. Nesse mecanismo proposto os pontos escuros representam cinza amolecida ou fundida na matriz carbonosa. Eles podem trancar os poros e assim dificultar a reação de gaseificação. Dependendo do tipo de composto eutético formado pode haver o amolecimento ou fusão da cinza.

4.4 Forno Tammann

Os resultados obtidos no forno Tammann na temperatura de 1100°C para os carvões individuais são apresentados nas Figuras 53 e 54. A Figura 53 mostra a curva para os carvões considerando as etapas de pirólise e gaseificação.

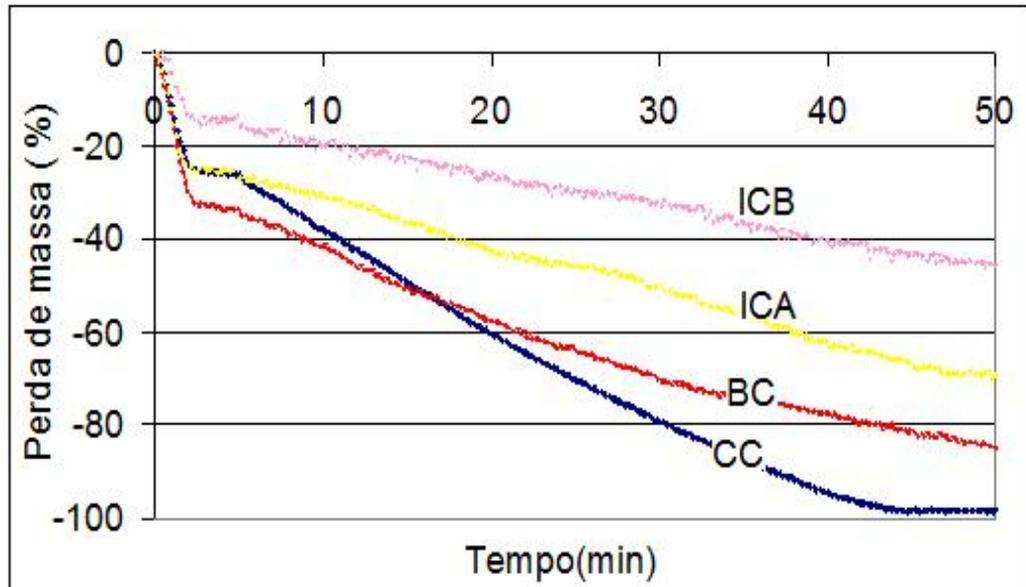


Figura 53 - Curva obtida no experimento no forno Tammann para os carvões individuais contendo as etapas de pirólise e gaseificação

Os primeiros cinco minutos do experimento são relacionados a pirólise. O carvão BC que contém maior conteúdo de matéria volátil, apresentou maior perda de massa nessa etapa, seguido pelo CC e ICA, ambos com perdas semelhantes. O carvão ICB, com menor teor de voláteis, apresentou menor perda de massa. Depois do cinco minutos o gás foi mudado para CO_2 e teve início a reação de Boudouard. A Figura 54 mostra as curvas para os carvões individuais contendo somente as perdas de massa devido à reação de gaseificação.

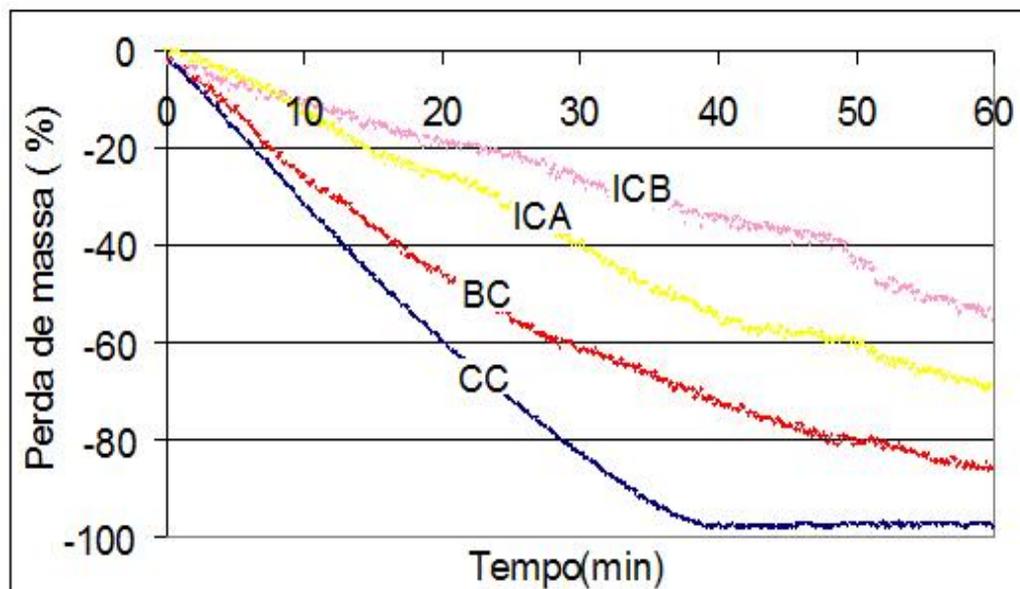


Figura 54 – Curva obtida no experimento no forno Tamman para os carvões individuais referente à etapa de gaseificação

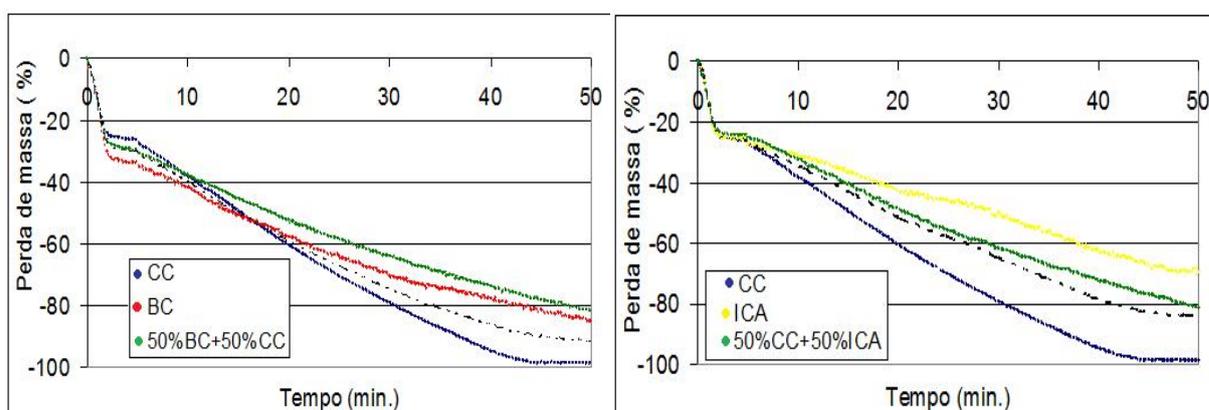
Na gaseificação com o CO_2 , o CC apresentou a maior perda de massa. Ele foi totalmente consumido em cerca de 40 minutos. Neste tempo o BC alcançou 70% de perda de massa. No caso dos carvões importados, ICA e ICB, as perdas de massa foram significativamente menores, 54% e 34% respectivamente. A maior reatividade do CC frente aos demais carvões pode ser vista na Figura 54 através da maior inclinação da curva deste carvão. As equações das linhas de tendência traçadas para cada carvão com seus respectivos R^2 são mostradas na Tabela 21. O maior coeficiente angular da linha de tendência do CC mostra que este teve a maior velocidade na reação de gaseificação. Depois do CC, o carvão BC teve a maior reatividade seguida pelo ICA e ICB.

Tabela 21 – Equação da reta da linha de tendência que representa o comportamento de cada carvão na gaseificação

| Amostra | Equação da linha de tendência | R ² |
|---------|-------------------------------|----------------|
| CC | $y = -2,5248x - 5,8545$ | 0,9897 |
| BC | $y = -1,3869x - 13,47$ | 0,9484 |
| ICA | $y = -1,226x - 1,4512$ | 0,9855 |
| ICB | $y = -0,8328x - 2,1574$ | 0,9883 |

A mesma tendência de comportamento dos carvões frente ao CO₂ nos testes em termobalança foi verificada nos experimentos com forno Tammann, isto é uma maior reatividade do CC seguida pelo BC, ICA e ICB.

As perdas de massa das misturas são apresentadas na Figura 55. Para efeito de comparação também foram colocadas as curvas de perda de massa dos carvões individuais na Figura 55. As perdas de massa calculadas para as misturas consideradas pelo somatório das perdas proporcionais dos carvões individuais também são apresentadas na Figura 55.



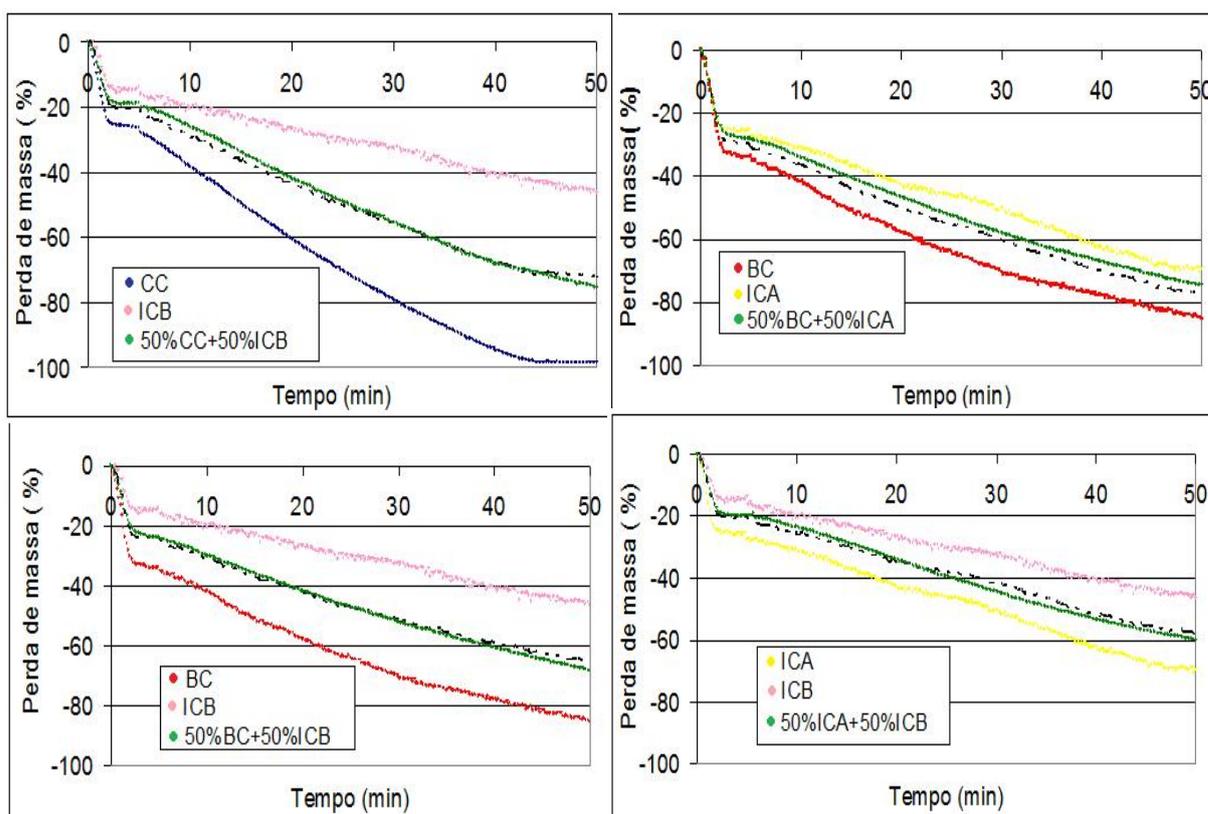


Figura 55 – Perda de massa das misturas obtidas nos experimentos no forno Tammann. Linha pontilhada se refere a perda de massa das misturas calculada

É interessante notar que para a mistura BC-CC observou-se o mesmo comportamento não-aditivo visto na TGA. A perda de massa experimental da mistura (linha verde) durante a etapa gaseificação foi consideravelmente menor em relação a perda de massa calculada (linha pontilhada). A inclinação da curva experimental foi menor em relação a curva calculada, o que indica uma menor reatividade dessa mistura em relação aquela que seria esperada, se não houvesse interações entre os carvões BC e CC na gaseificação.

Para as outras misturas, de uma forma semiquantitativa, supõem-se um comportamento intermediário das misturas em relação aos carvões individuais. Desvios menores de comportamento como aqueles observados para as misturas CC-ICA e CC-ICB na TGA, isso pela maior precisão da análise dos resultados da

mesma, não puderam ser confirmados pelos experimentos no Tammann.

Comparativamente, a análise do comportamento das misturas de maneira semiquantitativa (Figura 56, Tabela 22) sugere que a mistura CC-ICA seja a mais reativa (maior coeficiente angular), não sendo possível a afirmação de que ela tenha reatividade consideravelmente diferente da CC-ICB ou BC-CC. As misturas do BC com os importados, ICA e ICB apresentaram reatividades também semelhantes, mas aparentemente menores em relação as misturas do CC com os importados. A mistura ICA-ICB foi a menos reativa de todas.

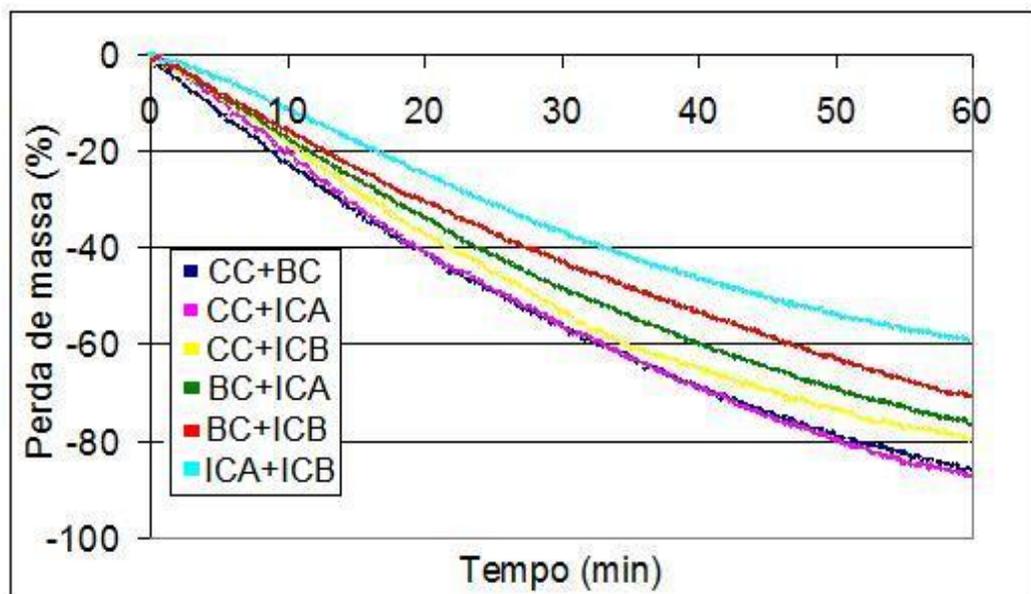


Figura 56 – Perdas de massa durante a etapa da gaseificação das misturas

Tabela 22 – Equações e R^2 das linhas de tendência das curvas de perda de massa referente à etapa de gaseificação das misturas

| Amostra | Equação da linha de tendência | R^2 |
|---------|-------------------------------|--------|
| CC-BC | $y = -1,4132x - 9,5912$ | 0,9750 |
| CC-ICA | $y = -1,4784x - 7,2922$ | 0,9762 |
| CC-ICB | $y = -1,4509x - 5,2548$ | 0,9771 |
| BC-ICA | $y = -1,2966x - 5,607$ | 0,9808 |
| BC-ICB | $y = -1,1821x - 4,7843$ | 0,9883 |
| ICA-ICB | $Y = -1,0456x - 2,4019$ | 0,9827 |

Ensaio em TGA e em forno Tammann foram usados para revelar o comportamento de reatividade em presença de CO_2 para carvões minerais, vegetal e misturas. Apesar de ter sido utilizada diferentes metodologias e equipamentos em laboratórios diferentes, os resultados obtidos apresentaram considerável convergência, confirmando assim os comportamentos observados. Ambos testes mostraram uma maior reatividade do CC seguida pelo BC, ICA e ICB. O considerável desvio negativo observado no caso da mistura BC-CC na TGA foi confirmado no experimento realizado no forno Tammann. Desvios menores no comportamento de gaseificação das misturas, vistos na TGA, não foram confirmados no Tammann. Deve ser levada em consideração que a TGA é uma técnica com maior precisão nas medidas. Os experimentos no Tammann fornecem dados que possibilitam avaliar o comportamento dos carvões e misturas de uma forma mais geral.

4.5 Simulador da zona de combustão do AF

O comportamento da combustão dos carvões individuais avaliado em um simulador que opera em condições próximas aquelas existentes na zona de combustão dos AFs pode ser visto na Figura 57.

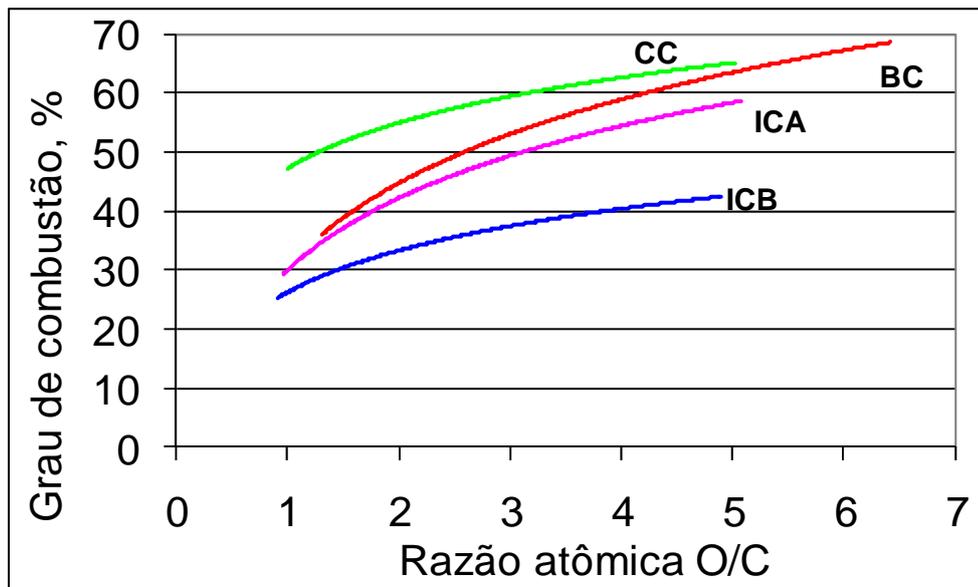


Figura 57 – Grau de combustão dos carvões individuais obtidos no simulador da zona de combustão

O grau de combustão caracteriza o comportamento dos carvões injetados somente na ventaneira e na primeira parte da zona de combustão onde não ocorre a reação de Bouduard.

A Figura 57 mostra que com o aumento da razão atômica O/C o grau de combustão aumenta. Isto ocorre, pois tem-se uma menor quantidade de carbono a ser queimado e mais oxigênio disponível para a reação de combustão.

A relação entre a razão atômica O/C e a taxa de injeção (kg/tHM) para os carvões estudados pode ser vista na Figura 58. A taxa de injeção foi calculada conforme fórmula mostrada na parte experimental, item 3.4.3.

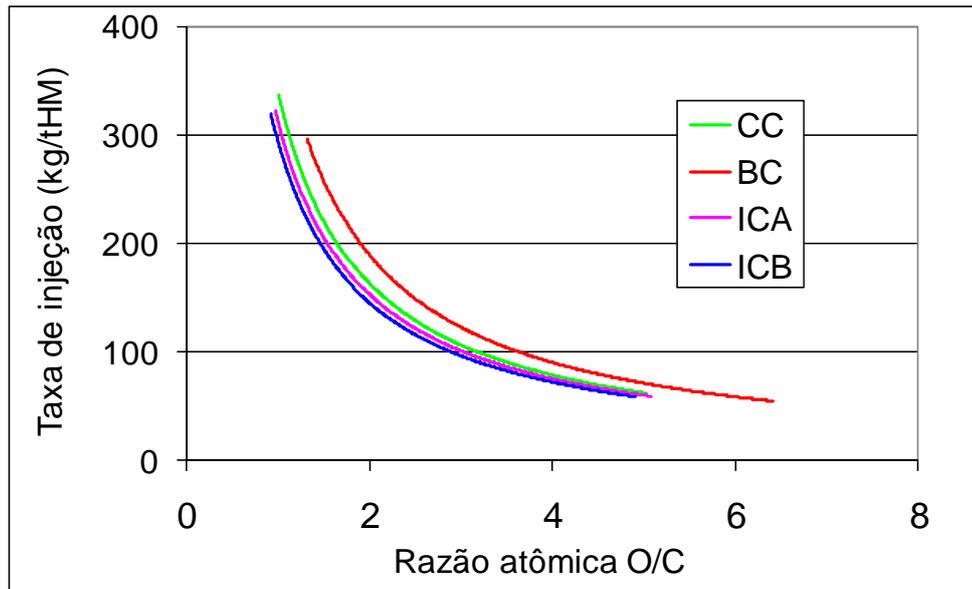


Figura 58 – Relação entre O/C e taxa de injeção para os carvões individuais

Para que a queima do carvão ocorra de maneira satisfatória, as condições estequiométricas e cinéticas devem ser atendidas. Do ponto de vista estequiométrico a oxidação completa do carvão é limitada pela reação molar O/C crítica ($O/C = 2$), abaixo da qual não haverá condições para a ocorrência da reação completa de combustão. Maiores taxas de injeção geram maior degradação das condições estequiométricas. Na Figura 58 observa-se que para baixas taxas, tem-se condições bastantes favoráveis em termos de estequiometria. À medida que se eleva a taxa de injeção, a relação O/C nas ventaneiras tende a se aproximar do patamar crítico e em alguns casos alcançar valores abaixo do limite estequiométrico.

Observa-se na Figura 57 que mesmo os carvões tendo condições estequiométricas favoráveis para a queima, têm-se a inexistência de reação completa de combustão. As dificuldades de obtenção da combustão completa do carvão na zona de combustão estão ligadas, sobretudo as condições cinéticas extremamente agressivas que imperam nesta região, principalmente quando se analisa o tempo de residência do carvão na zona de combustão que é

consideravelmente baixo (algo em torno de 20 ms).

Pode ser notado na Figura 57 que o CC é caracterizado por um maior grau de combustão, seguido pelo BC, ICA e ICB. A mesma seqüência em relação ao grau de combustão para os carvões estudados, isto é, CC> BC> ICA> ICB, foi observada em todas as taxas de injeção usadas.

Dados da literatura relacionados a combustão de biomassas têm mostrado que sua alta reatividade se deve ao fato que durante a queima é gerada uma estrutura menos ordenada (Sami et al., 2001; Wornat et al., 1995). Em uma estrutura ordenada (como a dos carvões de alto rank) há menos sítios ativos para a oxidação heterogênea, e assim, uma menor reatividade na combustão (Davis et al., 1995). Altos teores de oxigênio das biomassas favorecem reações de *cross-linking* dos chars o que inibe a ordenação da estrutura carbonosa durante a combustão. Wornat et al., 1995, salientam que o comportamento de combustão das biomassa é semelhante ao de carvões de baixo rank. A presença de metais alcalinos nas biomassas também contribui para uma alta reatividade na combustão.

Entre os carvões betuminosos um dos parâmetros que os diferencia é o teor de matéria volátil. O teor de matéria volátil é um parâmetro importante na análise da eficiência de combustão. Carvões com maior teor de matéria volátil apresentam geralmente uma performance melhor na combustão (Carpenter, 2006). Em todas as taxas de injeção testadas a eficiência de combustão do ICA foi melhor do que do ICB. Na desgaseificação da matriz sólida de um carvão com maior teor de matéria volátil é gerado um char mais poroso e reativo. Ueno et al., 1993 avaliaram a combustão de carvões com diferentes teores de matéria volátil em condições que simulavam a zona de combustão dos AFs. Os resultados mostraram que carvões

com baixo teor de matéria volátil apresentaram uma menor taxa de desvolatilização e menor eficiência final de combustão.

A Figura 59 mostra para um grau de combustão fixo de 50%, as relações O/C necessárias e a taxa teórica de injeção.

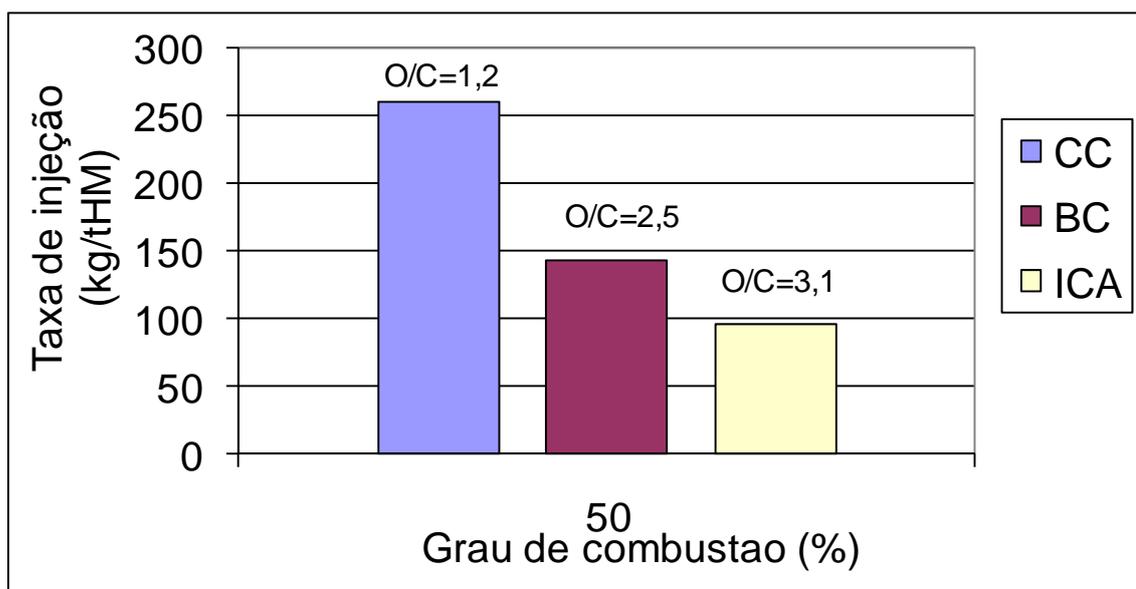


Figura 59 – Dados para os carvões individuais de relações O/C e taxa de injeção para um grau de combustão de 50%

Na Figura 59 não consta dados do carvão ICB, pois este, nas condições usadas no simulador, atingiu um máximo de 42% de conversão. Para o carvão CC, um grau de combustão de 50% foi alcançado à uma razão O/C menor do que a estequiométrica. Para o carvão BC e ICA, o mesmo grau foi obtido somente com uma razão O/C maior do que a estequiométrica. A quantidade teórica que poderia ser injetada, considerando uma conversão de 50%, seria maior no caso do CC, (cerca de 260 kg) do que para o BC (cerca de 140kg) e ICA (cerca de 95 kg).

Na Figura 60 é mostrado o comportamento de combustão para os carvões individuais considerando três casos típicos de taxas de injeção, 100, 150 e 200 kg/tHM.

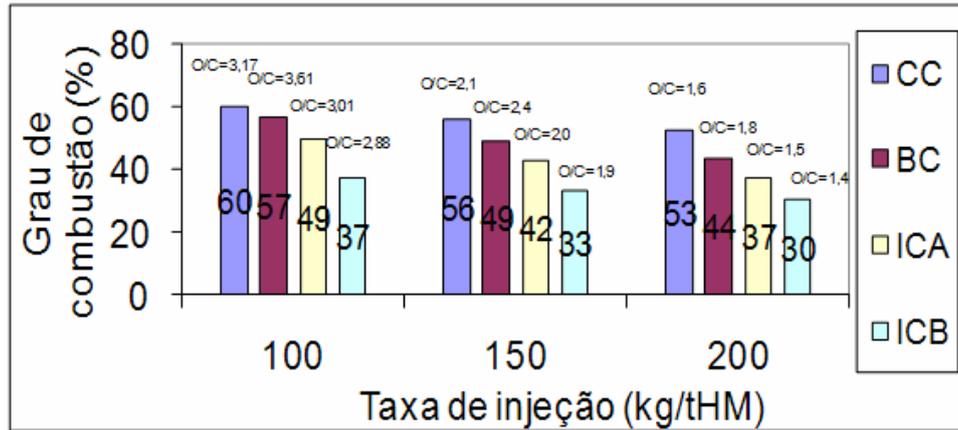


Figura 60 – Grau de combustão para os carvões individuais em três taxas de injeção, 100, 150 e 200 kg/tHM

Pode ser visto que o carvão de rank mais baixo BC apresenta nos três casos de injeção maior relação O/C, isso em função da maior quantidade de oxigênio elementar que ele aporta consigo para a zona de combustão. Conseqüentemente ele permite a queima adequada de maior quantidade de carvão em relação ao ICA e ICB. Nos três casos de taxa de injeção, o CC alcança maiores graus de conversão.

O comportamento de combustão das misturas BC-CC e BC-ICB é mostrado na Figura 61. Para efeito de comparação as curvas dos respectivos carvões individuais também estão representadas na Figura 61. A relação entre a razão atômica O/C e a taxa de injeção para as misturas pode ser visualizada na Figura 62.

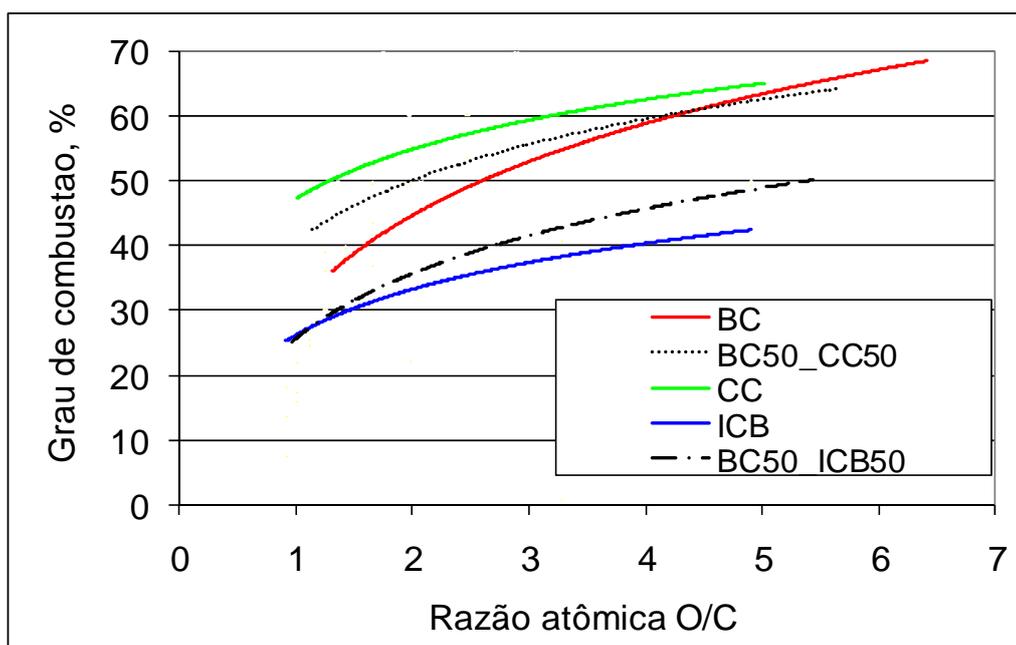


Figura 61 - Grau de combustão das misturas BC-CC e BC-ICB e dos respectivos carvões individuais para efeito de comparação

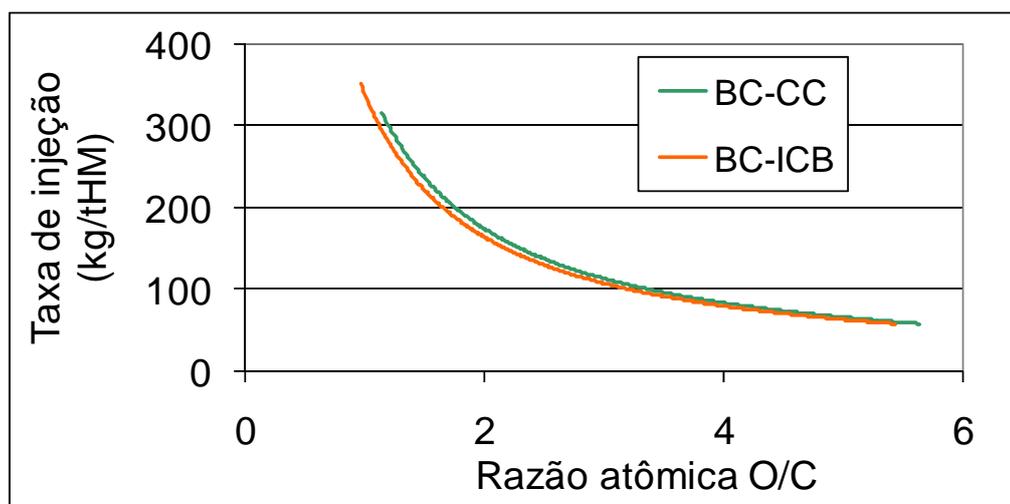


Figura 62 - Relação entre O/C e taxa de injeção para as misturas

Em todas as taxas de injeção usadas, a combustão da mistura BC-CC foi maior em relação a mistura BC-ICB. É interessante notar que em uma relação O/C maior do que 1,5, a adição do BC ao ICB levou a uma substancial melhora no grau de combustão da mistura. A partir desse ponto o aumento da concentração de oxigênio afetou positivamente a conversão da mistura em relação ao carvão ICB.

Considerando uma conversão de 50%, pode ser visto na Figura 63, as taxas de injeção e relações O/C para cada mistura.

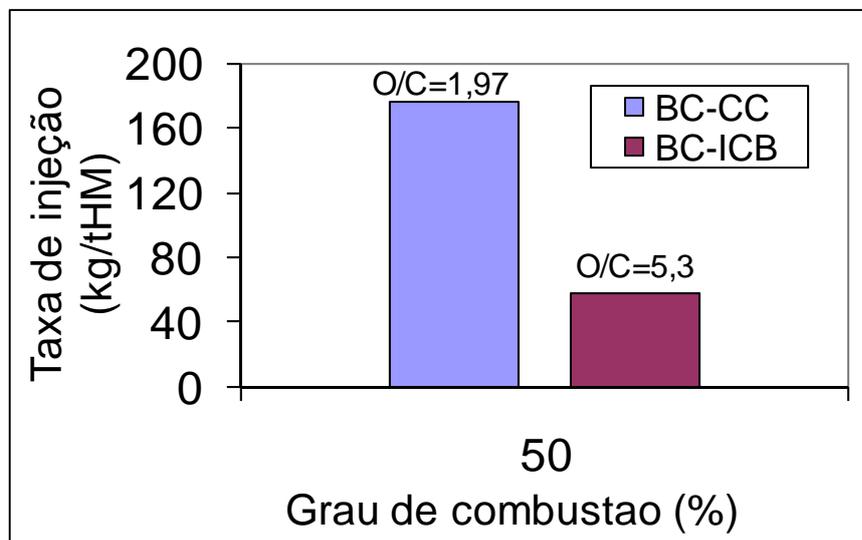


Figura 63 – Dados para as misturas de relações O/C e taxas de injeção para um grau de combustão de 50%

À uma razão O/C menor que a estequiométrica, a mistura BC-CC alcançou 50% de conversão. Sob estas condições, a taxa de injeção teórica possível foi de 175 kg/tHM. Em contraste, a mistura BC-ICB atingiu esta conversão com uma razão O/C maior que 5, o que corresponde a uma taxa teórica de injeção de 60 kg/tHM.

O comportamento da combustão das misturas em três diferentes taxas é apresentado na Figura 64. Quanto maior a razão O/C maior o grau de combustão das misturas, sendo que a mistura BC-CC atinge sempre maiores conversões em relação à mistura BC-ICB. A diferença entre as conversões com o aumento da taxa de injeção é praticamente constante, ou seja, ambas decrescem na mesma proporção.

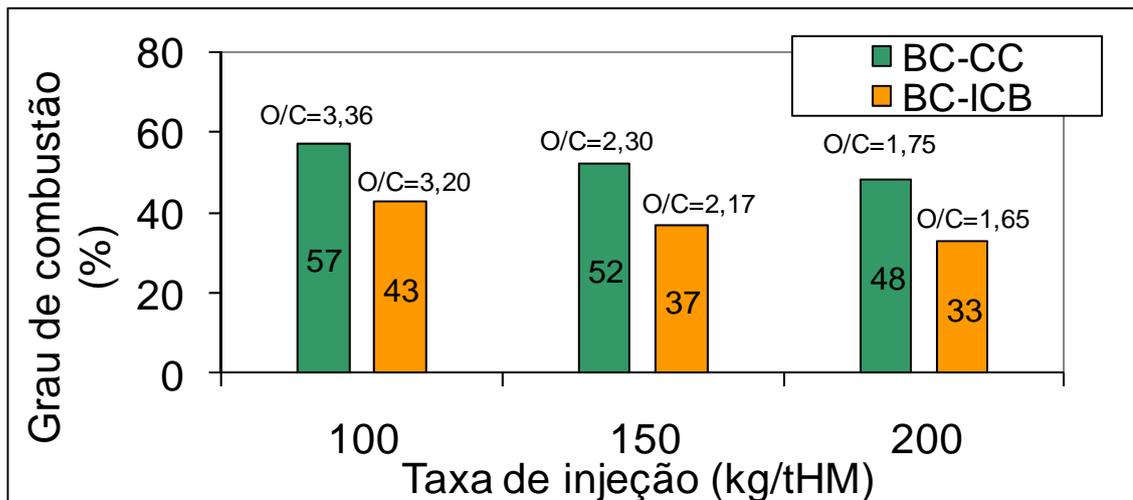


Figura 64 – Grau de combustão para as misturas BC-CC, BC-ICB em três taxas de injeção, 100, 150 e 200 kg/tHM

Tanto para os carvões individuais como para as misturas observou-se que não foi atingido um grau de combustão superior a 70% nas condições do experimento. Uma das razões para isso pode ter sido o tamanho de partícula usado. É importante enfatizar que as amostras foram testadas com tamanho de partícula entre 90-125 μm , que é normalmente uma faixa mais grosseira do carvão injetado (na prática injeta-se carvão com 80% < 75 μm). Escolhendo uma faixa granulométrica com tamanho maior, pode-se ver a diferença entre os carvões numa faixa onde a combustão é mais problemática.

Nos experimentos realizados no simulador de combustão têm-se condições diferentes em termos de pressão, taxa de aquecimento e temperatura em relação aos ensaios em termobalança. Essas condições vão ter influência sobre o tipo de char gerado na zona de combustão e em outras partes do forno. Com relação ao efeito da pressão, de acordo com Wall et al., 2002, em maiores pressões tem-se um aumento na proporção de chars do grupo I, enquanto a proporção do grupo II e III diminuem. No grupo I, as partículas têm uma estrutura mais porosa, com maiores vazios dentro das partículas e uma parede mais fina. Ou seja, em maiores pressões

partículas mais porosas são formadas. Em taxas maiores de aquecimento tem-se uma maior reatividade do char na combustão (Cai et al., 1996). A magnitude do aumento da reatividade quando do aumento da taxa parece estar relacionado ao tipo de carvão. Um aumento maior foi visto para carvões de baixo rank (Cai et al., 1996). A evolução mais rápida dos voláteis em altas taxas é conhecida por aumentar a porosidade dos mesmos e assim sua reatividade (Radovic et al., 1983).

Portanto os chars gerados nos experimentos realizados no simulador da zona de combustão devem ter uma maior reatividade em relação ao chars gerado nos experimentos em termobalança. Biagini et al., 2009 também colocam que chars produzidos durante rápida pirólise são mais reativos na oxidação em relação aos chars produzidos em condições mais amenas (termobalança).

5. DISCUSSÃO GERAL

No presente trabalho, carvão vegetal, carvão mineral nacional, carvões minerais importados, usados no processo PCI, e misturas foram caracterizados quanto as suas propriedades químicas, físicas, estruturais, morfológicas e quanto aos seus comportamentos de reatividade ao CO₂ e de combustão. Buscou-se com isso avaliar em escala de laboratório as principais características desses materiais visando à injeção dos mesmos nas ventaneiras dos AFs.

A etapa inicial de caracterização dos carvões e misturas foi de suma importância nesse estudo, pois foi difícil encontrar na literatura dados de caracterização desses combustíveis, especialmente para o carvão vegetal, carvão mineral nacional e misturas destes.

O uso de carvão vegetal pelas indústrias siderúrgicas é uma das tecnologias chave para a diminuição das emissões de CO₂. De acordo com os resultados de caracterização obtidos verificou-se que o carvão vegetal apresenta características que são benéficas ao processo de injeção como baixo teor de cinzas e enxofre. O teor de cinzas é um dos fatores que mais afeta a taxa de injeção máxima, (Osório e Vilela, 2002). Um baixo teor de enxofre também é importante, desde que praticamente todo o enxofre contido no ferro-gusa é proveniente do carvão, (Babich et al, 2008). Outras características como fósforo, poder calorífico, HGI, matéria volátil também estão de acordo com as especificações contidas na literatura (Carpenter, 2006; Osório e Vilela, 2002). As cinzas do carvão vegetal apresentam um caráter básico, contrário ao apresentado pelos carvões minerais injetados atualmente nos AFs. O teste de fusibilidade mostrou que a cinza do carvão vegetal apresentou uma maior temperatura de deformação e fluidez em relação aos carvões minerais. Não

existe muita informação na literatura sobre as temperaturas ideais das cinzas obtidas no teste de fusibilidade para o processo PCI. Cores et al 2007 colocam que a temperatura de amolecimento e fusão da cinza do carvão pulverizado influencia as condições de trabalho das ventaneiras. Se a cinza do carvão tem uma temperatura de amolecimento comparável a temperatura da ventaneira, pode ocorrer a fusão da cinza com o subsequente risco de acúmulo na superfície interna das ventaneiras o que pode causar o bloqueio das mesmas e assim dificultar a operação do AF.

O uso individual do carvão nacional, em função do alto teor de cinzas enxofre, não é uma alternativa viável ao processo de injeção. Sob esse ponto de vista, misturas entre carvão nacional e vegetal são atrativas para o processo.

Os carvões importados, atualmente utilizados no processo de injeção, apresentam propriedades intermediárias em relação ao carvão vegetal e nacional. Misturas entre os carvões importados e o carvão vegetal também se mostram interessantes para a injeção nos AFs.

A utilização de misturas de carvões no processo PCI é uma prática utilizada pelas indústrias siderúrgicas. Resultados não esperados foram observados quando da mistura do carvão vegetal com os carvões minerais em termos do comportamento das cinzas. Na avaliação das temperaturas características das cinzas das misturas, observou-se que ocorreram grandes reduções nas temperaturas do teste quando da mistura do carvão vegetal com os carvões minerais. No caso da mistura entre o carvão vegetal e o nacional, a diminuição nas temperaturas foi ainda maior. De acordo com Qiu et al., (1999), a formação de compostos eutéticos de baixo ponto de fusão é responsável pelo comportamento não linear obtido no teste de fusibilidade. A injeção dessas misturas pode ocasionar algum tipo de problema operacional em

função das baixas temperaturas de amolecimento e fluidez obtidas.

Muitas propriedades dos carvões são aditivas e podem ser estimadas simplesmente pela adição da respectiva propriedade do combustível individual. Entretanto algumas propriedades não podem ser pré-estabelecidas pelas características individuais de cada material. Interações entre os combustíveis podem ocorrer. No caso das misturas entre as cinzas do carvão vegetal e a dos carvões minerais interações puderam ser verificadas.

Verificou-se o comportamento dos carvões frente ao CO_2 e ao oxigênio. Quando se almeja que altas taxas de carvões sejam injetadas pelas ventaneiras dos AFs, antes de qualquer coisa objetiva-se que o carvão possa alcançar altas conversões com o oxigênio na zona de combustão. A reação de gaseificação secundária do char com o CO_2 pode ocorrer no final da *raceway* e na cuba do AF, (Wu et al., 2007). Sendo o tempo de residência dessas partículas na *raceway* muito pequeno, a maior proporção da reação do CO_2 com o char deverá ocorrer na cuba do AF. Quanto maior a reatividade dos carvões frente ao oxigênio e ao CO_2 menor será a geração de char não reagido no forno. Uma incompleta conversão do carvão injetado pode ocasionar problemas operacionais relacionados à diminuição na taxa de substituição, permeabilidade dos gases, viscosidade da escória e degradação do coque podendo levar finalmente a distúrbios de operação, aumento no consumo de coque e queda na produtividade.

A extensão da reação de gaseificação pelo CO_2 foi avaliada em diferentes equipamentos e laboratórios, porém os resultados obtidos apresentaram considerável convergência, confirmando assim os comportamentos observados. Com relação à análise termogravimétrica, observa-se na literatura que são usadas

diferentes formas para avaliar a reatividade das amostras. Alguns autores usam o tempo para atingir 50% de conversão como parâmetro para diferenciar a reatividade entre os carvões. Outros fazem a comparação pela taxa máxima de reação. Para os carvões individuais foi verificado que o carvão vegetal apresentou a maior reatividade em CO₂, seguido pelo carvão nacional, importados A e B.

Para as misturas, foi verificado um comportamento não-aditivo na gaseificação quando da presença do carvão vegetal com os carvões minerais. Esse desvio foi ainda mais pronunciado para a mistura do carvão nacional e vegetal. Apesar de diversos trabalhos relatarem a existência deste tipo de interação entre os mais diversos tipos de combustíveis, a causa desta interação não é claramente compreendida. Especificamente para a mistura entre o carvão nacional e vegetal, foi avaliada a influência da matéria mineral nesse desvio observado.

Dentre os efeitos que a matéria mineral pode ter na gaseificação, tem-se o efeito de bloqueio ou obstáculo. O amolecimento e fusão da matéria mineral agravam esse efeito. Nesse caso a matéria mineral forma uma barreira através da qual o gás reagente deve passar a fim de reagir com o char. As diferentes metodologias empregadas dão indício de que a matéria mineral teve influência no comportamento não-aditivo da mistura BC-CC. Possivelmente ocorreu a formação de um composto eutético de baixo ponto de fusão e esse amolecido ou fundido nos poros do char provavelmente dificultou a gaseificação da mistura. Para as outras misturas com o CC (CC-ICA e CC-ICB) onde se verificou um desvio negativo, e também um decréscimo nas temperaturas características do teste de fusibilidade, a possibilidade de interação entre a matéria mineral e o char não deve ser descartada.

Com relação às diferenças de reatividade entre as misturas com os carvões

minerais, a mistura do carvão nacional com o importado A (BC-ICA) foi a mais reativa, seguida pela mistura com o importado B (BC-ICB) e pela mistura dos importados (ICA-ICB). A maior reatividade das misturas BC-ICA e BC-ICB frente a ICA-ICB mostra o efeito benéfico do carvão nacional em melhorar a reatividade da mistura. Por outro lado deve-se considerar também que nas misturas com o carvão nacional foram gerados teores de cinza e álcalis um pouco acima do usual.

Com relação às misturas com carvão vegetal, ou seja, BC-CC, CC-ICA e CC-ICB, diferentes comportamentos foram observados ao longo da reação de gaseificação. No início, até em torno de 40% de conversão, a mistura BC-CC foi a mais reativa. A mistura CC-ICA começa mais lentamente, e em conversões maiores ultrapassa a BC-CC e a CC-ICB, atingindo o máximo de taxa de reação com cerca de 70% de conversão. Interação entre os carvões dessas misturas ocasionaram esses comportamentos na conversão. Entretanto, mesmo apresentando desvios de comportamento, elas mostraram reatividades superiores a da mistura entre os carvões importados, atualmente injetada nas siderúrgicas.

Na análise do comportamento dos carvões e misturas frente ao oxigênio em condições que simulam a zona de combustão determinou-se que o carvão vegetal é caracterizado por um maior grau de combustão, seguido pelo BC, ICA e ICB. A mesma seqüência em relação ao grau de combustão para os carvões estudados, isto é, $CC > BC > ICA > ICB$, foi observada em todas as taxas de injeção usadas. Considerando uma taxa de injeção de 150 kg/t ferro-gusa, normalmente praticada no Brasil, o carvão vegetal, nacional, importados A e B atingiriam um grau de conversão respectivamente de aproximadamente 56, 49, 42 e 33%. Isso mostra que uma menor quantidade de partículas não reagidas seriam geradas quando da injeção do

carvão vegetal, seguido pelo nacional, importados A e B.

Em relação às misturas estudadas, em todas as taxas de injeção usadas, a combustão da mistura do carvão nacional com o vegetal (BC-CC) foi maior em relação à mistura do carvão nacional com o importado B (BC-ICB). Em relação ao ICB sozinho, a adição do carvão nacional ao importado B fez com que houvesse uma considerável melhora no grau de combustão da mistura. Entretanto para atingir um alto grau de combustão, uma operação com uma alta razão oxigênio/carbono deverá ser usada.

Os resultados obtidos no simulador da zona de combustão e termobalança mostraram que a correspondente taxa de conversão global do carvão vegetal será maior, seguida pelo carvão nacional, importado A e B. Isso indica que quando da injeção do carvão vegetal e posterior reação com o CO₂ na zona de combustão ou na cuba do AF, menos char não reagido será gerado em comparação com os carvões minerais. Para a mistura entre o carvão nacional e vegetal, uma maior taxa global de conversão é esperada em função da maior combustibilidade e reatividade ao CO₂ em comparação à mistura do carvão nacional com o importado B.

6. CONCLUSÕES

No presente estudo, carvão vegetal, carvão mineral nacional, carvões importados e misturas foram caracterizados quanto as suas propriedades químicas físicas, estruturais, morfológicas e quanto aos seus comportamentos de reatividade ao CO₂ e de combustão.

Os resultados obtidos referentes a etapa de caracterização levaram às seguintes conclusões:

- O carvão vegetal, CC, apresenta teor de cinzas e enxofre consideravelmente menor em relação aos carvões minerais. Sua cinza é básica e apresenta as maiores temperaturas de deformação e fusão em relação aos outros carvões;
- O baixo teor de cinzas e enxofre do CC torna o mesmo atrativo para misturas com os carvões importados e especialmente para misturas com o carvão nacional;
- O carvão nacional BC é um carvão sub-betuminoso caracterizado por um alto teor de cinzas e enxofre, o que indica que sua injeção individual não é viável no AF. Sua cinza é ácida e apresentou a menor temperatura de deformação. Esse carvão apresentou o menor valor de HGI e menor poder calorífico;
- Os carvões importados A e B são carvões betuminosos com médio e baixo teor de matéria volátil respectivamente. Apresentam intermediário teor de cinza e enxofre em comparação ao carvão nacional e ao carvão vegetal. Suas cinzas são ácidas. O poder calorífico desses carvões for maior em comparação ao carvão nacional e vegetal;
- O resultado da composição dos macerais, indica que os três carvões minerais utilizados nesse trabalho são ricos em vitrinita, com moderado teor de inertinita e possuem baixo ou nulo teor do maceral liptinita.

- Nas misturas dos carvões minerais com o carvão vegetal foi gerado um produto com nível adequado de cinzas (7-10%) para o processo PCI. Teores de cinza um pouco acima do usual foram obtidos quando da mistura do carvão nacional com os importados, na faixa dos 13%;
- Os teores de álcalis das misturas com o BC foram maiores, sendo que a mistura BC-CC apresentou o maior valor. Por outro lado estas mesmas misturas apresentaram menor teor de fósforo. As misturas com CC (BC-CC, CC-ICA, CC-ICB) apresentaram maior basicidade;
- Foram observadas grandes reduções nas temperaturas características do teste de fusibilidade quando da mistura do CC com os carvões minerais. No caso da mistura BC-CC, a diminuição nas temperaturas foi ainda maior.

Os resultados obtidos referentes a etapa de avaliação da reatividade dos carvões e misturas ao CO₂ levaram às seguintes conclusões:

- Ensaios em TGA e em forno Tammann foram usados para revelar o comportamento de reatividade em presença de CO₂ para carvões minerais, vegetal e misturas. Apesar de ter sido utilizado equipamentos em laboratórios diferentes, os resultados obtidos apresentaram considerável convergência, confirmando assim os comportamentos observados;
- Na etapa de pirólise, devido ao alto teor de matéria volátil do carvão BC, sua perda de massa foi maior, seguido pelos carvões ICA, CC e ICB;
- Na etapa de gaseificação determinou que a reatividade do carvão vegetal (CC) é 1,4 vezes maior que a do carvão nacional (BC). Em relação aos carvões importados, ICA e ICB, é de 2,8 e 3,7 vezes maior respectivamente. Já a reatividade do BC é

cerca de 2 e 2,6 vezes maior que a dos carvões ICA e ICB respectivamente. Entre os importados, o ICA é 1,3 vezes mais reativo que o ICB;

- Levando em consideração o tempo para atingir 50% de conversão, verificou-se o seguinte: os carvões CC e BC apresentaram os menores tempos; para os importados os tempos foram consideravelmente maiores; o tempo dos carvões minerais aumenta com o aumento do rank do carvão;

- Para as misturas, na etapa de pirólise, supõe-se que não haja interação entre os combustíveis individuais durante essa reação;

- Na etapa de gaseificação das misturas, para o caso da mistura BC-CC, observou-se comportamento não-aditivo na curva de conversão e na taxa de máxima de reação.

- Nos casos em que o CC foi misturado com os carvões de maior rank observou-se uma conversão menor das misturas em relação ao comportamento esperado nos primeiros momentos da gaseificação com o CO₂;

- Na avaliação da reatividade das misturas, considerando a taxa máxima de reação como parâmetro, foi verificado o seguinte: não existe diferença significativa entre as misturas CC-ICA e BC-ICA; o mesmo ocorreu em relação às misturas CC-ICB e BC-ICB; as reatividades das misturas entre os carvões CC ou BC com o carvão ICA são significativamente maiores em relação às misturas do CC ou BC com o carvão ICB; a mistura BC-CC apresentou reatividade inferior a da CC-ICA, não difere das misturas BC-ICA e CC-ICB e só tem reatividade superior a das misturas BC-ICB e ICA-ICB;

- O tempo para atingir a conversão de 50% das misturas também foi analisado. Notou-se o seguinte: a mistura BC-CC atingiu 50% de conversão no menor tempo. O

tempo desta mistura difere significativamente de todos os demais, com exceção do tempo da BC-ICA; o tempo da mistura BC-ICA foi menor do que da mistura BC-ICB; não foi observada diferença significativa entre os tempos das misturas CC-ICA e CC-ICB; o tempo da mistura ICA-ICB foi o maior;

- A reatividade das misturas foi determinada considerando a taxa máxima de reação e o tempo para atingir 50% de conversão. Comparações entre esses dois parâmetros podem levar algumas vezes a resultados um pouco diferentes, já que são medidas tomadas em distintos pontos de conversão.

Os resultados obtidos referentes a etapa de avaliação da influência da matéria mineral na gaseificação da mistura BC-CC levaram às seguintes conclusões:

- A desmineralização diminuiu a reatividade do carvão BC na gaseificação.
- Quanto maior o teor de cinzas no carvão BC maior a reatividade e mais rapidamente a gaseificação aconteceu;
- Com a retirada quase que completa da matéria mineral do BC ocorreu um aumento significativo na reatividade da mistura BC_{HCl+HF} -CC.
- A deposição de cinza amolecida ou fundida presente como um silicato aluminoso contendo diferentes proporções de cálcio, ferro e potássio sob o char da mistura pode ter dificultado a reação de gaseificação.

Os resultados obtidos referentes a etapa de avaliação da combustibilidade dos carvões e misturas em condições que simulam a zona de combustão dos AFs, levaram às seguintes conclusões:

- O CC é caracterizado por um maior grau de combustão, seguido pelo BC, ICA e ICB;

- A mesma seqüência em relação ao grau de combustão para os carvões estudados, isto é, CC> BC> ICA> ICB, foi observada em todas as taxas de injeção usadas;
- Para o carvão CC, um grau de combustão de 50% foi alcançado à uma razão O/C menor do que a estequiométrica. Para o carvão BC e ICA, o mesmo grau foi obtido somente com uma razão O/C maior do que a estequiométrica. A quantidade teórica que poderia ser injetada, considerando uma conversão de 50%, seria maior no caso do CC, (cerca de 260 kg) do que para o BC (cerca de 140kg) e ICA (cerca de 95 kg);
- Para as misturas testadas no simulador, verificou-se que em todas as taxas de injeção usadas, a combustão da mistura BC-CC foi maior em relação à mistura BC-ICB;
- A uma razão O/C menor que a estequiométrica, a mistura BC-CC alcançou 50% de conversão. Sob estas condições, a taxa de injeção teórica possível foi de 175 kg/tHM. Em contraste, a mistura BC-ICB atingiu esta conversão com uma razão O/C maior que 5, o que corresponde a uma taxa teórica de injeção de 60 kg/tHM.

7. CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

O tipo de composto eutético que se formou durante a gaseificação da mistura BC-CC deve ser investigado. O possível efeito de bloqueio da matéria mineral nos chars das outras misturas contendo carvão vegetal deve ser também analisado. Para isso, sugerem-se os seguintes experimentos:

- Determinar, no teste de fusibilidade, através das técnicas de DRX, SEM/EDS, os compostos eutéticos de baixa temperatura que podem ter sido formados nas cinzas das seguintes misturas: BC-CC, CC-ICA, CC-ICB, BC-ICA, BC-ICB e ICA-ICB.
 - Realizar ensaios no microscópio de aquecimento com todos os carvões individuais e misturas nas mesmas condições dos testes em termobalança. Os ensaios deverão ser interrompidos em pontos diferentes e resfriados em N₂ líquido para avaliação das fases formadas e microestrutura por DRX, MEV/EDS e análise com imagem digitalizada de mapeamento de raios-x;
- A fim de complementar os estudos realizados sugerem-se as seguintes

investigações:

- Determinar as propriedades texturais dos chars dos carvões minerais e vegetal gaseificados em diferentes tempos;
- Avaliar possíveis interações entre as matérias carbonosas na pirólise das misturas;
- Realizar testes em termobalança com as misturas de carvões e interromper os ensaios no fim da etapa de pirólise para avaliar a estrutura carbonosa formada em microscópio ótico;
- Estudar o efeito catalítico de metais na gaseificação do carvão BC;

- Determinar as propriedades texturais no carvão BC in natura e nos tratados com diferentes ácidos;
- Realizar a desmineralização dos carvões betuminosos e do carvão vegetal e avaliar os efeitos nas mudanças das propriedades texturais e da reatividade;
- Realizar testes de gaseificação em termobalança com misturas de carvões betuminosos desmineralizados e carvão vegetal;
- Realizar ensaios de gaseificação no microscópio de aquecimento com os carvões minerais desmineralizados e misturas desses com o carvão vegetal e analisar as microestruturas no MEV;
- Avaliar o grau de conversão das misturas BC-ICA, CC-ICA, CC-ICB, ICA-ICB no simulador da zona de combustão do AF;
- Avaliar a reatividade em termobalança dos chars dos carvões e misturas gerados no simulador da zona de combustão do AF.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADANEZ, J., DEDIEGO, R.F., *Int Chem Eng*, Vol.33, p. 656, 1993.

AHMARUZZAMAN M. SHARMA D K. Non-isothermal kinetic studies on co-processing of vacuum residue, plastics, coal and petrocrop. *J. Anal. Appl. Pyrol.*; 73, 263-275, 2005

AL-OMARI, Y.: Influence of coal ash and process conditions on coal/char reactivity for PCI into BF. Thesis, The University of New South Wales, Sydney, Australia, 2005.

ALONSO, M.J.G., BORREGO, A.G., ALVAREZ, D., MENÉNDEZ, R. KALKREUTH, W.: *Fuel*, v. 80, p.1857-1870, 2001.

ALVAREZ, T., FUERTES, A.B., PIS, J.J. AND EHRBURGER, P., Influence of coal oxidation upon char gasification reactivity, *Fuel*, 74(5): 729–735, 1995.

ASSIS, P. S., VIEIRA, C. B., NOLASCO SOBRINHO, P. J.: New developments for powder coal injection into the blast furnaces. *Steel Research*, v. 75, n. 4, p. 235-239, 2004.

ASSIS, P. S.: 'Einblasen von Holzkohle in den Holzkohlehochofen', Dr. Ing. Diss., IEHK, RWTH Aachen, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8289: carvão mineral – Determinação do teor de cinzas. Rio de Janeiro, 12/1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8290: carvão mineral – Determinação do teor de matérias voláteis, Rio de Janeiro, 12/1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8293: carvão mineral – Determinação da umidade, Rio de Janeiro, 12/1983.

AUDEH C A, YAN T Y. Coprocessing of petroleum residue and coal. *Ind. Eng. Chem. Res*, 26(12): 2419-2423, 1987.

BABICH A., SENK D., GUDENAU H.W., FORMOSO A., MAVROMMATIS K., FROEHLING C. GARCIA L. Choise of Technological Regimes of a Blast Furnace Operation with Injection of Hot Reducing Gases. *Revista de Metalurgia*, Vol. 38 No. 4, p.288-305, 2002.

BABICH A., SENK D., GUDENAU H.W., MAVROMMATIS K.: *Ironmaking*, Verlagshaus Mainz GmbH Aachen, 2008.

BABICH A., YAROSHEVSKII S., FORMOSO A., CORES A., GARCIA L., NOZDRACHEV V.: Co-injection of Noncoking Coal and Natural Gas in Blast Furnace. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 3, p. 229-238, 1999.

- BABICH A., YAROSHEVSKII S., FORMOSO A., ISIDRO A., FERREIRA S., CORES A., GARCIA L.: Increase of Pulverized Coal Use Efficiency in Blast Furnace. **ISIJ International**, Vol. 36, No. 10, p. 1250-1258, 1996.
- BABICH, A., SENK D., GUDENAU H.W., FORMOSO A., J.L.Menendez e V. Kochura. Experimental Modelling and Measurements in the raceway when injecting auxiliary substances. Proc. Int. Blast Furnace Lower Zone Symposium, Wollongong, Australia, 25-27, 16.1, November 2002.
- BACKREEDY R.I., JONES J.M., POURKASHANIAN M., WILLIAMS A.: Burn-out of pulverised coal and biomass chars, **Fuel**, 82 (15-17), p. 2097-2105, 2003.
- BAGATINI, M. C.: Comportamento em altas temperaturas das cinzas de carvões para PCI em função da composição química e mineralógica. Porto Alegre, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- BAIN R. L., OVEREND R. P., CRAIG K. R.: Biomass-fired power generation. **Fuel Processing Technology**, Vol 54, p.1–16, 1998.
- BEAMISH, B. B., SHAW, J. K., RODGERS, K. A., NEWMAN J.: Thermogravimetric determination of the carbon dioxide reactivity of char from some New Zealand coals and its association with the inorganic geochemistry of the parent coal. **Fuel Processing Technology**, Vol. 53, p. 243-253, 1998.
- BIAGINI E., LIPPI F., PETARCA L., TOGNOTTI L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: An experimental investigation, **Fuel**, 81 (8), pp. 1041-1050, 2002.
- BIAGINI E., SIMONE M., TOGNOTTI L. Characterization of high heating rate chars of biomass fuels. **Proceedings of the Combustion Institute**, Vol. 32, p. 2043-2050, 2009.
- BRYERS R.W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels, **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol. 22 (1), p. 29-120, 1996.
- CAI H.-Y., GUELL A.J., CHATZAKIS I.N., LIM J.-Y., DUGWELL D.R., KANDIYOTI R.: Combustion reactivity and morphological change in coal chars: Effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure, **Fuel**, Vol. 75, p. 15-24, 1996.
- CARNEIRO, R. T. S.; CASTRO, J. B. Otimização da injeção de combustíveis nos altos fornos da Usiminas com o uso de misturas de carvões. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO DA ABM, 31, 2000, Santos, São Paulo: ABM, p.589-603, 2000.
- CARPENTER, A. M.: **Coal combustion**, IEA Clean Coal Center, London, 2006.

- CARPENTER, A. M.: **Use of PCI in Blast Furnaces**, IEA Clean Coal Center, London, 2006.
- DENECKE, H.: 'Reaktionsmechanismen beim Einblasen von Stäuben in Schachöfen am Beispiel des Hochofens', Dr. Ing. Diss., RWTH Aachen, 1999.
- DIETER SENK, HEINRICH WILHELM GUDENAU, STEPHAN GEIMER, ELENA GORBUNOVA. Dust Injection in Iron and Steel Metallurgy. **ISIJ International**, Vol. 46, No. 12 p.1745-1751, 2006.
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Informativo Anual da Indústria Carbonífera. 2006. Ministério de Minas e Energia, Brasília, Brasil. Informação disponível em <http://www.dnpm.gov.br/>.
- EASTERLY J. L., BURNHAM M.: Overview of biomass and waste fuel resources for power production. **Biomass and Bioenergy**, Vol. 10, p. 79-92. 1996.
- ENERGY SAVING AND ENVIRONMENT IN IRONMAKING. Informação disponível em <http://meveus.iehk.rwth-aachen.de/>.
- FRÖHLING: C. 'Einblasen von Heißreduktionsgas und Reststoffen in den Hochofen – Einfluss auf den Koks und Energieverbrauch', Dr. Ing. Diss., IEHK, RWTH Aachen, 2005.
- GEIMER, S.: 'Einsatz von Kohlenstoffträgern als Ersatzreduktionsmittel in metallurgischen Prozessen', Dr. Ing. Diss., IEHK, RWTH Aachen, 2002.
- GOMES M. L. I. Avaliação da viabilidade técnica da utilização de misturas do carvão faxinal com importado para injeção em altos fornos. Porto Alegre, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- GUDENAU, H. W. et al. Kohlenstaubeinblasen in den Hochofen: Steigerung der Einblasrate durch den Einsatz von Kohlemischungen. *Stahl und Eisen*, N. 110, V. 10, p. 35-40, 1990.
- GUDENAU H. W., STOESSER K., DENECKE H., SCHEMMANN V.: Environmental Aspects and Recycling of Filter Dusts by Direct Injection or Use of Agglomerates in Shaft Furnaces. **ISIJ International**, Vol. 40 No. 3, p. 218–223, 2000.
- HAYKIRI-ACMA H., YAMAN S.: Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study, **Waste Management**, Vol. 28 (11), p. 2077-2084, 2008.
- HAYKIRI-ACMA H., YAVUZ R., ERSOY-MERICBOYU A., KUCUKBAYRAK S.: Effect of mineral matter on the reactivity of lignite, **Thermochimica Acta**, Vol. 342 (1-2), p. 79-84, 1999.

HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN S.: Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study. **Waste Management**, Vol. 28, n°11, p.2077-2084, 2008.

HUTNY, W. P., GIROUX, L., MACPHEE, A., PRICE, J. T. Quality of coal for blast furnace injection. In: AISE. Blast Furnace Injection Symposium, Cleveland, p. 1-32, 1996.

IBS: Instituto Brasileiro de Siderurgia, 2008

IEHK – Report 2007-2008. Informação disponível em <http://www.iehk.rwth-aachen.de/>.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 540/2008. Hard coal and coke -- Determination of ash fusibility.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 7404/3-1985. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite: Part 3. Method of determining maceral composition. 4pp.

KALKREUTH, W., BORREGO, A. G., ALVAREZ, D., MENENDEZ R., OSÓRIO, E., RIBAS M., VILELA, A. C. F., ALVES C. T.: Exploring the possibilities of using Brazilian subbituminous coals for blast furnace pulverized fuel injection. **Fuel**, n. 84, p. 763-772, 2005

KAMIJOU T, SHIMIZU M.: PC combustion in blast furnace. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. Oxford, UK, Pergamon - Elsevier Science, pp 63-82, 2000.

KHAIRIL, D., KATSUYA, N., NARUSE, I.: Fundamental Reaction Characteristics of Pulverized Coal at High Temperature, **ISIJ International** , Vol. 41, No. 2, p.136-141, 2001.

KIDENA ET AL., Investigation on Coal Plasticity: Correlation of the Plasticity and a TGA-Derived Parameter, **Energy & Fuels**, Vol.12, 782-787,1998.

KORTHAS B., PETERS M., SCHMÖLE P. Back to the future – Ideas for new blast furnace concepts. The 5th European Coke and Ironmaking Congress - 5th ECIC Volume 1, 12-15 de junho 2005, Estocolmo, Suécia, 2005.

KORTHAS, B.: ‘Untersuchung der Verbrennungsvorgänge hoher Kohlenstaubmengen unter hochofennahen Bedingungen und ihre Auswirkungen auf die Hochofenströmung’, Dr. Ing. Diss., IEHK, RWTH Aachen, 1987.

LAHAYE J.: **Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity**. Pierre Ehrburger, 1991.

LAURENDAU, N. M.: Heterogeneous kinetics of coal char gasification and

- combustion. **Progress in energy and combustion science**, 4, p. 221-270, 1978.
- LIN S. Y., HIRATO M., HORIO M.: The characteristics of coal char gasification at around ash melting temperature, **Energy Fuels**, 8 (3), p 598–606, 1994.
- LU, L., SAHAJWALLAA, V., KONGA, C., HARRIS, D.: Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. **Carbon**, Vol. 39 p. 1821–1833, 2001.
- MACHADO, A. S., MEXIAS, A. S., VILELA, A., OSÓRIO, E. Identification of coal char and coke fines proportion in the off gas blast furnace dust by x-ray diffraction Joint 61st / 26th TSOP Meeting, Gramado, Brazil, September/2009.
- MAROTO-VALER M.M., ANDRESEN J.M., SNAPE C.E.: Quantification by in situ ¹H n.m.r. of the contributions from pyridine-extractables and metaplast to the generation of coal plasticity, **Fuel**, 76 (13), pp. 1301-1308, 1997.
- MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN J. M. D.: **Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification**, Ed. J. Lahaye and P. Ehrburger, Kluwer, Dordrecht, p. 435,
- MATHIESON J. G., TRUELOVE J. S. ROGERS H. Toward an understanding of coal combustion in blast furnace tuyere injection. **Fuel**, V.84, n°10 p. 1229–1237, 2005.
- MCKEE D.W., SPIRO C.L., KOSKY P.G., LAMBY E.J: Catalysis of coal char gasification by alkali metal salts, **Fuel**, 62 (2), pp. 217-220, 1983.
- MEESRI C., MOGHTADERI B., Lack of synergetic effects in the pyrolytic characteristics of woody biomass/coal blends under low and high heating rate regimes, **Biomass Bioenerg**, Vol. 23 (2002), pp. 55–66
- MÉNDEZ, L.B., BORREGO, A.G., MARTINEZ-TARAZONA, M.R., MENÉNDEZ R.: Influence of petrographic and mineral matter composition of coal particles on their combustion reactivity. **Fuel**, Vol. 82, p. 1875–1882, 2003.
- MIURA K., HASHIMOTO K., SILVESTON P.L., **Fuel**, 68 1461, 1989.
- MOILANEN A., MÜHLEN H.J.: Characterization of gasification reactivity of peat char in pressurized conditions, **Fuel**, Vol. 75, No. 11, p. 1279-1285, 1996.
- MOLINA, A.; MONDRAGÓN, F. Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. **Fuel**, V.77, n°15, p.1831-1839, 1998.
- MOURÃO, M. **Introdução a siderurgia**, ABM, São Paulo, 2007.
- NAREDI, P., PISUPATI, S. V.: Interpretation of Char Reactivity Profiles Obtained Using a Thermogravimetric Analyzer, **Energy & Fuels**, Vol. 22 (1), p. 317-320,

2008.

NDAJI F.E., ELLYATT W.A.T., MALIK A.A., THOMAS K.M.: Temperature programmed combustion studies of the co-processing of coal and waste materials, **Fuel**, Vol. 78 (3), p. 301-307, 1999.

NOGAMI, H., YAGI, J., SAMPAIO, R.: **ISIJ International**, Exergy Analysis of Charcoal Charging Operation of Blast Furnace Vol 44 No. 10, p. 1646-1652. 2004.

OLLERO P., SERRERA A., ARJONA R., ALCANTARILLA S.: Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination, **Fuel**, Vol. 81 (15), p. 1989-2000, 2002.

OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F., SAMPAIO, C. H., Nota Técnica - Carvão e Coque. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: 2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008

OSÓRIO, E., GOMES, M. L. I., VILELA, A. C. F., KALKREUTH, W., ALMEIDA, M. A. A., BORREGO, A. G., ALVAREZ, D.: Evaluation of petrology and reactivity of coal blends for use in pulverized coal injection. **Coal Geology**, n. 68, p. 14-29, 2006.

OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F Utilização do carvão na siderurgia. Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização. Cadernos de planejamento e gestão ambiental 2. Feapan, p. 149-171, 2002.

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

PEACEY, J. G., DAVENPORT W. G.: **The iron blast furnace – Theory and practice**, Pergamon Press, Oxford, UK, 1979.

QIU, J.-R., F. ZHENG LI, Y., ZHENG, C.-G., ZHOU, H.-C.: The influences of mineral behaviour on blended coal ash fusion characteristics, **Fuel**, Vol. 78 963–969, 1999.

RADOVIC L.R., WALKER JR. P.L., JENKINS R.G.: Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars, **Fuel**, Vol. 62, p. 849-856, 1983.

RADOVIC L.R., WALKER P.L., JENKINS R.G., **Fuel**, 62 209, 1983.

REIS, H. M. B.: Estudo da combustão de misturas de carvões de baixo e alto ranks. Belo Horizonte, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.

RUBIERA F., ARENILLAS A., PEVIDA C., GARCIA R., PIS J.J., STEEL K.M., PATRICK J.W.: Coal structure and reactivity changes induced by chemical demineralization, **Fuel Processing Technology**, 79 (3), pp. 273-279, 2002.

- SALATINO, P., SENNECA, O., MASI, S.: Gasification of coal char by oxygen and carbon dioxide, **Carbon**, V.36, n° 4, p.443-452, 1998.
- SAMI M. ANNAMALAI K. WOOLDRIDGE M.: Co-firing of coal and biomass fuel blends. **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol. 27, p. 171–214, 2001.
- SCHWANNEKAMP, G.: 'Einsatz von geshredderten Kunststoffreststoffen als Reduktionsmittel und/oder Energieträger in Schmelzaggregaten der Eisen-und Stahlindustrie (Hochofen, Kupolofen)', Dr. Ing. Diss., IEHK, RWTH Aachen, 1997.
- SEKINE Y., ISHIKAWA K., KIKUCHI E., MATSUKATA M., AKIMOTO A. Reactivity and structural change of coal char during steam gasification, **Fuel**, 85 (2), pp. 122-126, 2006.
- SENK, D., GUDENAU, H. W. GEIMER, S., GORBUNOVA, E. Dust Injection in Iron and Steel Metallurgy, **ISIJ International**, Vol. 46 No. 12, p. 1745–1751, 2006.
- SIBILIA, John P., **A guide to materials characterization and chemical analysis**. Morristown: VCH Publishers, 1988.
- SILVEIRA M. L., BRZUSZEK R. K., ANDRIONI R. R., SAMPAIO R. S.: Benefícios metalúrgicos e ambientais do uso de biomassa na fabricação de ferro primário em altos-fornos. XXII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas. 6 a 8 de novembro de 2002, Vila Velha, ES, Brasil, p. 79-86, 2002.
- SINDIFER: Sindicato da Indústria do Ferro. Informação disponível em <http://www.sindifer.com.br/>.
- SMOOT L D, SMITH P J, **Coal Combustion and Gasification**, Springer, 1985.
- SOLOMON P. R., M. A. SERIO, E. M. SUUBERG: **Prog. Energy Combust. Sci.**, , 18, 133-220. 1992.
- STANDARD TEST METHODS ASTM D 5373. A Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke.
- STANDARD TEST METHODS ASTM D 5865. A Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke.
- STANDARD TEST METHODS ASTM D409. A Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method.
- STEEL K.M., BESIDA J., O'DONNELL T.A., WOOD D.G., Production of Ultra Clean Coal - Part I - Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids, **Fuel Processing Technology**, Vol. 70 (3),

pp. 171-192, 2001.

STEELUNIVERSITY. Informação disponível em <http://www.steeluniversity.org/>.

TANCREDI N., CORDERO T., RODRIGUEZ-MIRASOL J., RODRIGUEZ J.J.: CO₂ gasification of eucalyptus wood chars, **Fuel**, Vol. 75 (13), p. 1505-1508, 1996.

UENO H., YAMAGUCHI K., TAMURA K.: Coal Combustion in the Raceway and Tuyere of a Blast Furnace, **ISIJ International**, Vol, 33 No. 6, p. 640-645, 1993.

VALENZUELA C. C., CANO T. C., SERRANO V. G.: Effect of acid and heat treatments on surface area and porosity of a Spanish coal with high mineral matter content. **Fuel**, Vol 66, 1987.

VAMVUKA, D., SCHWANCKAMP, G., GUDENAU, H. W.: Combustion of pulverized coal with additives under conditions simulating blast furnace injection, **Fuel**, Vol. 75, No. 9, pp. 1145-1150, 1996.

VAN S., KOPPEJAN L. J., **The handbook of biomass combustion and co-firing**, Eastscan, 2008.

VASSILEV S.V., KITANO K., TAKEDA S., TSURUE T., Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility, **Fuel Processing Technology**, 45 (1), p. 27-51, 1995.

VASSILEV S.V., VASSILEVA C.G., Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes, **Fuel Processing Technology**, 48 (2), pp. 85-106, 1996.

WALKER, R. D. **Modern Ironmaking methods**, Institute of Metals, London, UK, 1986.

WALL T.F., LIU G.-S., WU H.-W., ROBERTS D.G., BENFELL K.E., GUPTA S., LUCAS J.A., HARRIS D.J.: The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification, **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol. 28, p. 405-433, 2002.

WARD C.R., TAYLOR J.C., Quantitative mineralogical analysis of coals from the Callide Basin, Queensland, Australia using X-ray diffractometry and normative interpretation, **International Journal of Coal Geology**, Vol.30 (3), p. 211-229, 1996.

WILLARD, Hobart H., Instrumental methods of analysis. 6 ed. California: Wadsworth Publishing Company Belmont, 1030 p, 1981.

WIPPERMANN, S.: 'Kombiniertes Einblasen von Kohle und Feinerz oder eisenhaltigen Hüttenreststoffen in den Hochofen', Dr. Ing. Diss., IEHK, RWTH Aachen, 1996.

WORLDSTEEL. Informação disponível em <http://www.worldsteel.org/>.

WORNAT, M. J., HURT, R. H., YANG, N. Y. C., HEADLEY, T. J.: Structural and Compositional Transformations of Biomass Chars during Combustion, **Combustion and Flame**, Vol.,100, p.131-143, 1995.

WU S., GU J., LI L. WU Y., GAO J.: The reactivity and kinetics of yanzhou coal from elevated pyrolysis temperatures during gasification in steam at 900-1200°C, **Process Safety and Environmental Protection**, 84(B6), p.420–428, 2006.

WU, L., PATERSON, N., DUGWELL, D. R., KANDIYOTI, R.: Simulation of Blast-Furnace Tuyere and Raceway Conditions in a Wire Mesh Reactor: Extents of Combustion and Gasification, **Energy & Fuels**, 21, 2325-2334, 2007.

XXXVI Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas: 'Workshop sobre produção sustentável - O Programa Vale Florestar e a Sustentabilidade do Gusa a Carvão Vegetal', Ouro Preto, MG, Brazil, September 2006.

YAMAGUCHI, K., UENO, H., TAMURA, K.: Maximum Injection Rate of Pulverized Coal into Blast Furnace through Tuyeres with Consideration of Unburnt Char, **ISIJ International**, Vol. 32, No. 6, p.716-724, 1992.

YANG, Y. AND WATKINSON, A.P., Gasification reactivity of some Western Canadian coals, **Fuel**, 73(11): 1786–1791, 1994.

YOON S J, CHOI Y C S, LEE H. Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification. **Korean J. Chem. Eng**, 24 (3): 512-517, 2007.

YOON, S. J., CHOI, Y. C., LEE, S. H., Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification, **Korean J. Chem. Eng.**, 24, p. 512-517, 2007.

ZHANG, S. BI, X.: Theoretical consideration of problems relating to high coal rate injection into blast furnaces. **Ironmaking and Steelmaking**, Vol.30, No. 6, p. 467-474, 2003.

ZHU, W., SONG, W., LIN, W.: Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass, **Fuel Processing Technology**, Vol. 89, p. 890-896, 2008.

ZOLIN, A. et al. A Comparison of Coal Char Reactivity Determined from Thermogravimetric and Laminar Flow Reactor Experiments. **Energy & Fuels**, V.12, p. 268-276 , 1998.

9 PUBLICAÇÕES

1. Janaína Gonçalves M. S. Machado, Eduardo Osório, Antônio C. F. Vilela, Alexander Babich, Dieter Senk, Heinrich Wilhelm Gudenau. STUDY OF THE REACTIVITY AND COMBUSTION BEHAVIOUR OF BRAZILIAN AND IMPORTED COALS, CHARCOAL AND BLENDS AIMING TO THEIR INJECTION INTO BLAST FURNACES. Steel Research Int., 81 (2010), No. 1.
2. MACHADO Janaina, OSÓRIO Eduardo, VILELA Antônio, BABICH Alexander, GUDENAU Heinrich, SENK Dieter. Study of the Behavior of Biomass, Coal and Mixtures at their Injection into Blast Furnaces. The 5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, (ICSTI'09), Oct. 19-23, 2009, Shanghai, China.
3. J. Machado , J. Pohlmann, E. Osório, A. Vilela, A. Babich, D. Senk, H.-W. CONSUMPTION OF COALS AND CHARCOAL BY SECONDARY REACTIONS AT THEIR INJECTION INTO BLAST FURNACES. 3rd International Meeting on Ironmaking, Sao Luis City, Maranhao State, Brazil, 22-26.09.2008.
4. A. Babich , J. Machado, E. Osório, H.-W. Gudenau, A. Vilela, D. Senk. NATURAL GAS AND COAL INJECTION TECHNOLOGY FOR BRAZILIAN BLAST FURNACES. Technical contribution to 3rd International Meeting on Ironmaking, São Luiz City, Maranhão State – Brazil, September 22-26,2008.

APÊNDICE A – Difratomogramas dos carvões e cinzas

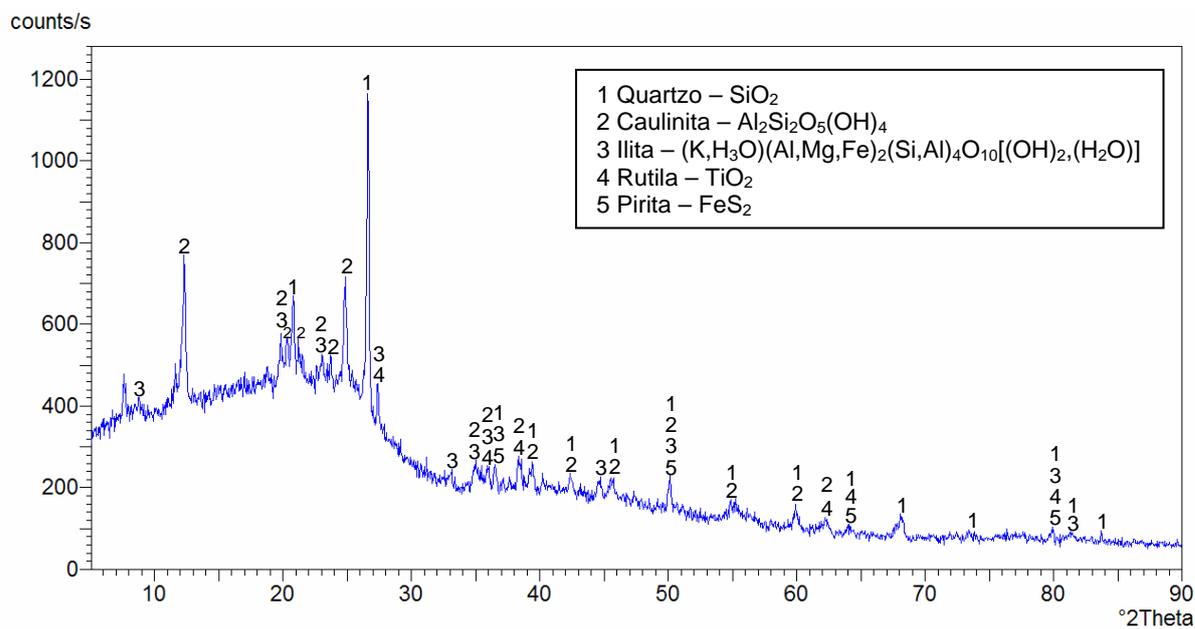


Figura 1 – Difratomograma do carvão BC

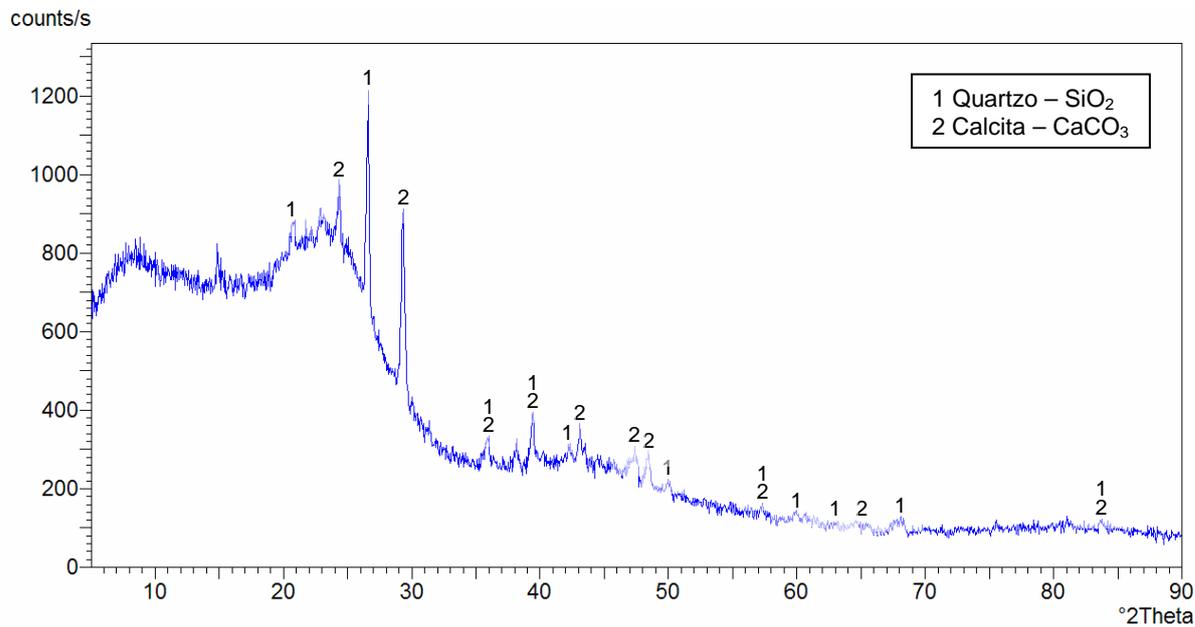


Figura 2 – Difratomograma do carvão CC

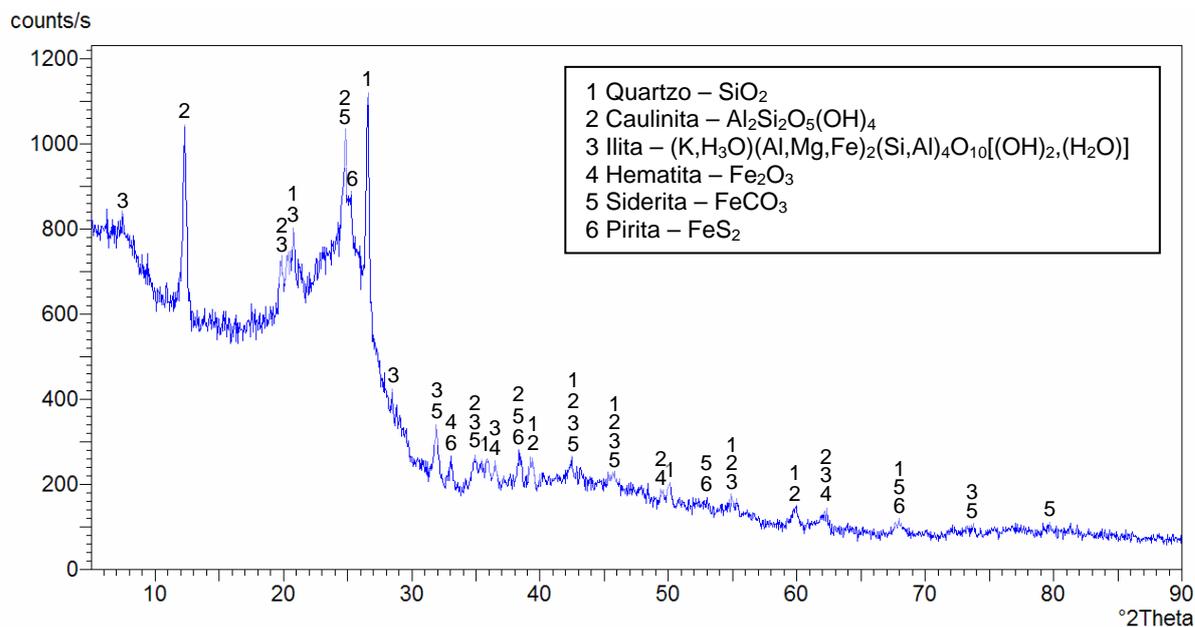


Figura 3 - Difratoograma do carvão ICA

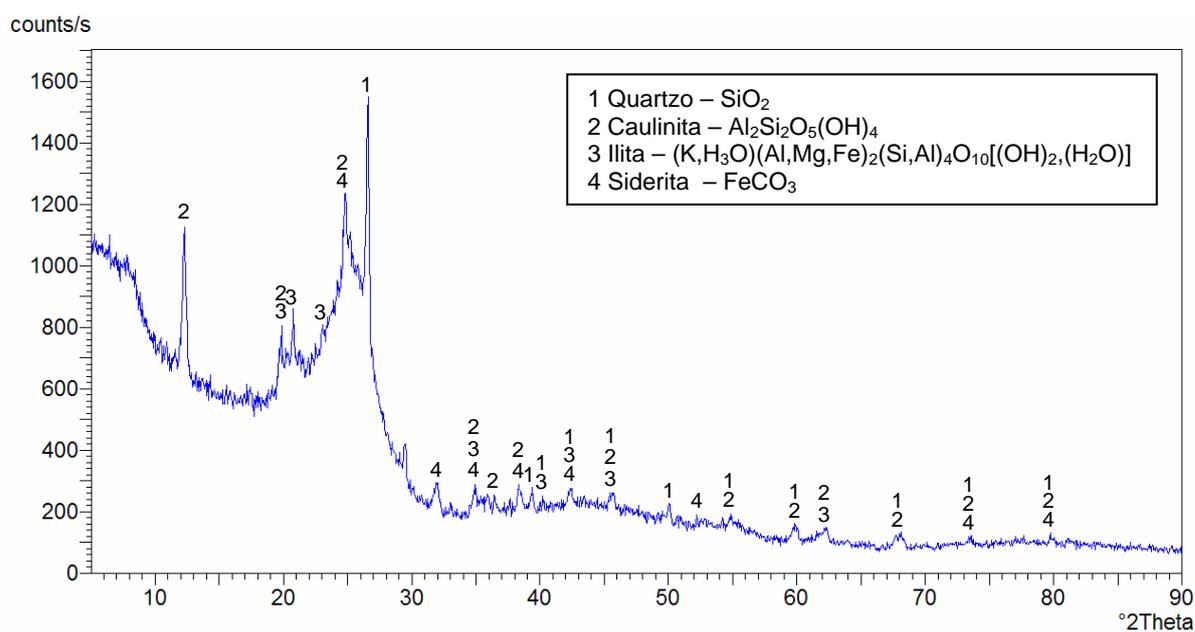


Figura 4 - Difratoograma do carvão ICB

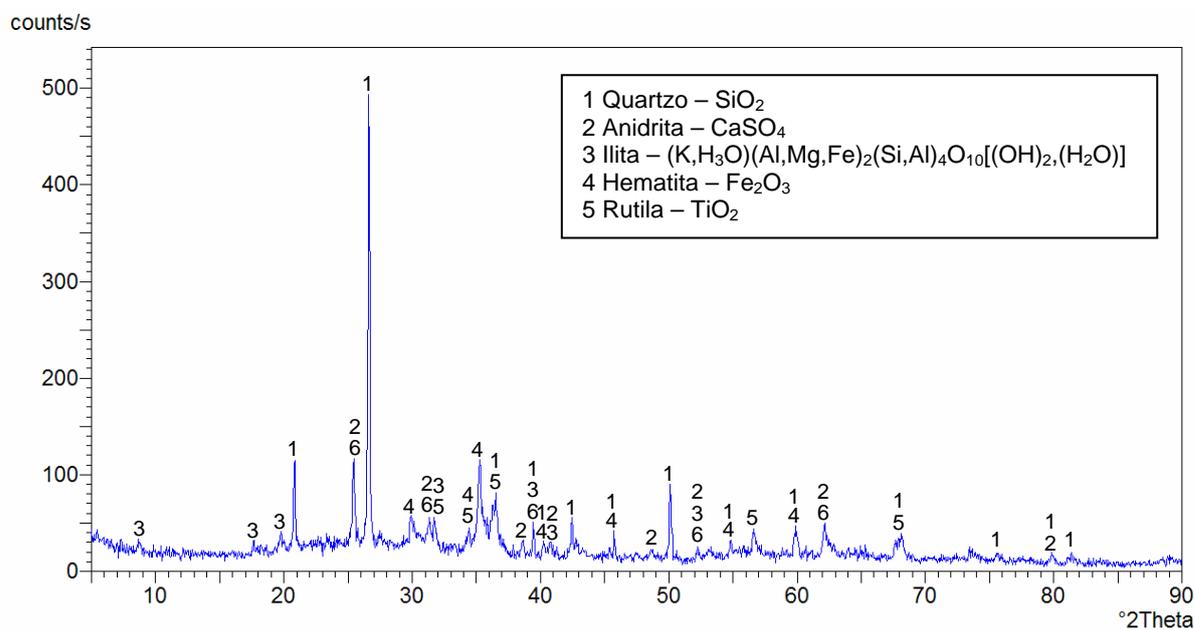


Figura 5 - Difratoograma da cinza do carvão BC

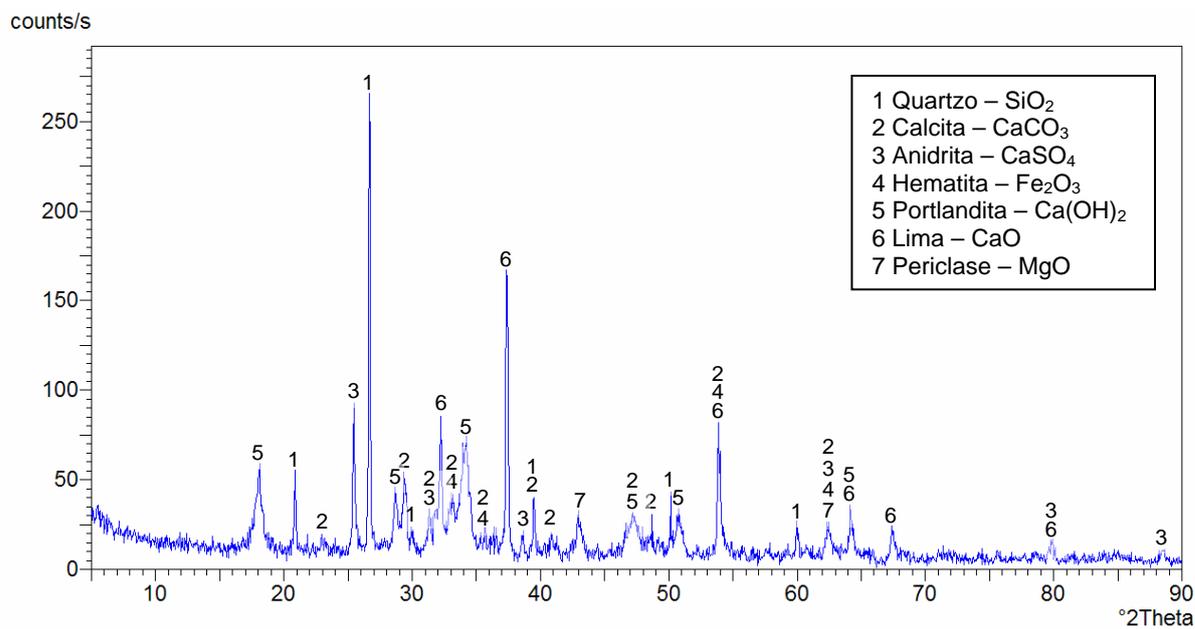


Figura 6 - Difratoograma da cinza do carvão CC

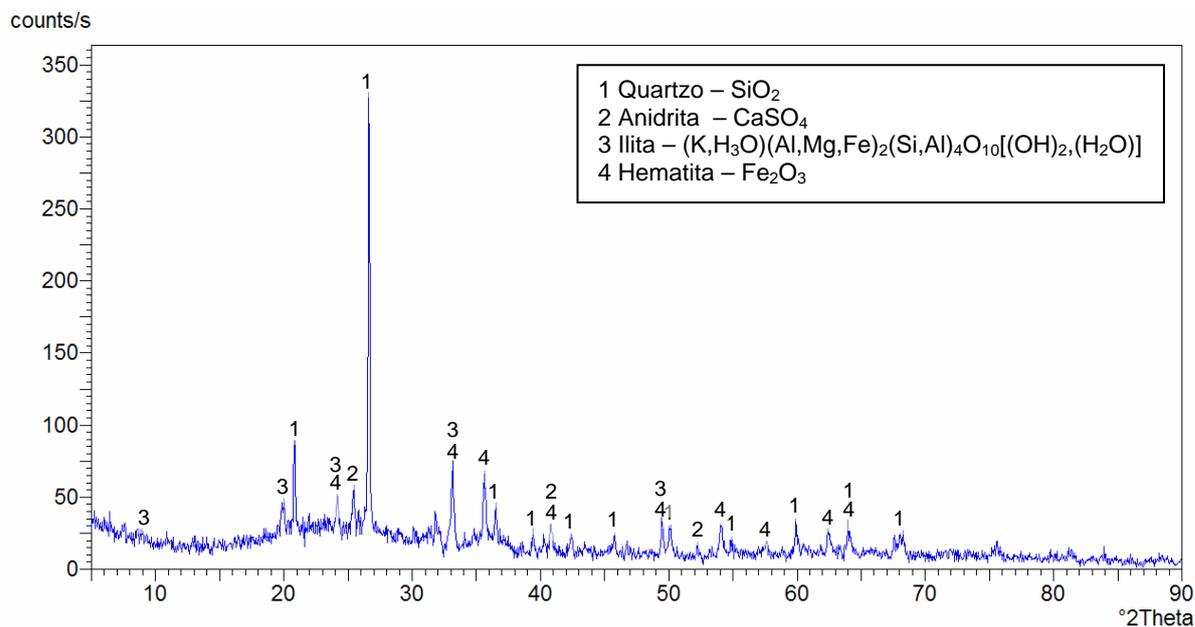


Figura 7 - Difratograma da cinza do carvão ICA

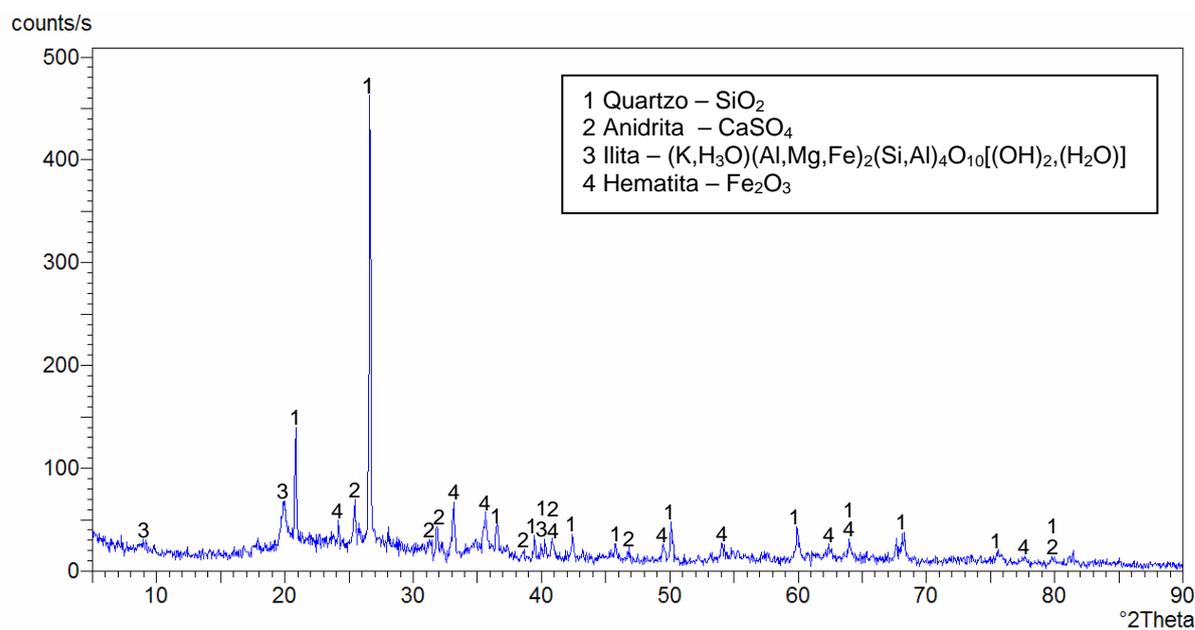


Figura 8 - Difratograma da cinza do carvão ICB

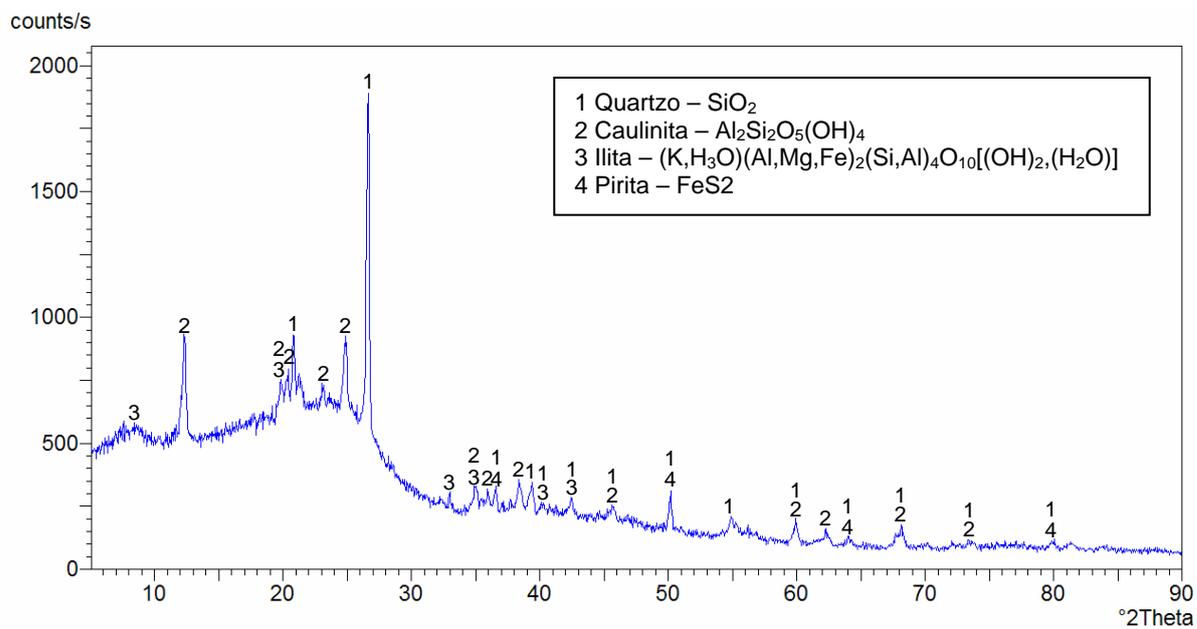


Figura 9 - Difratoograma do carvão BC tratado com HCl

APENDICE B - Análise de MEV-EDS dos carvões

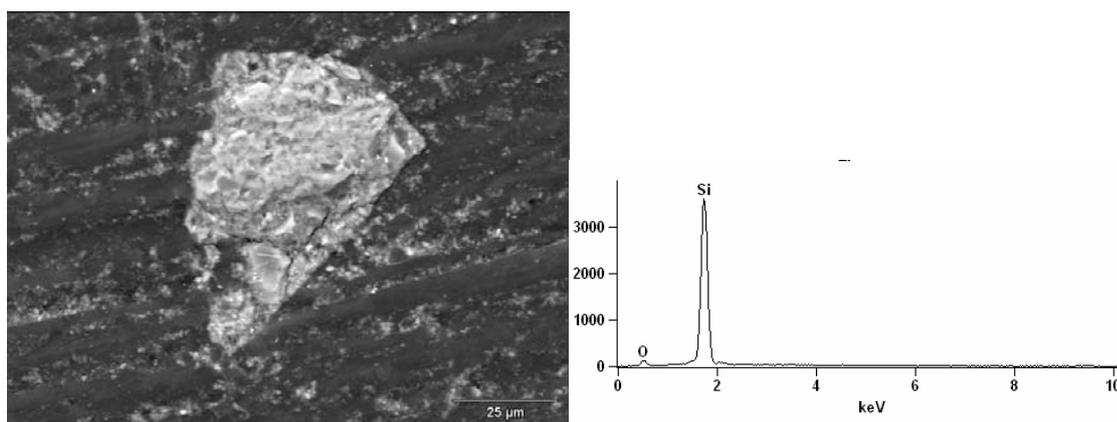


Figura 1 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão CC e seu espectro de energia dispersiva. Grão claro – presença de quartzo. Aumento de 1000X

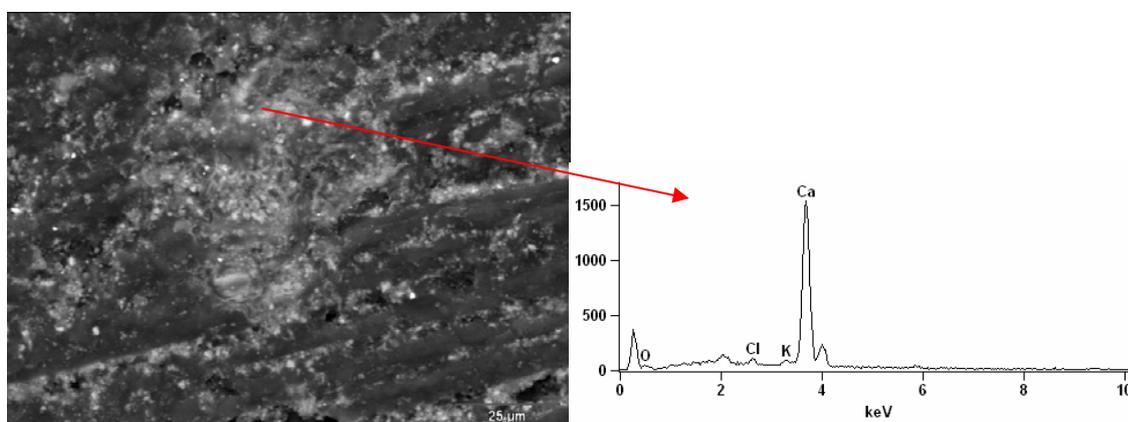


Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão CC e seu espectro de energia dispersiva. Presença de cálcio (possivelmente calcita). Aumento de 1000X

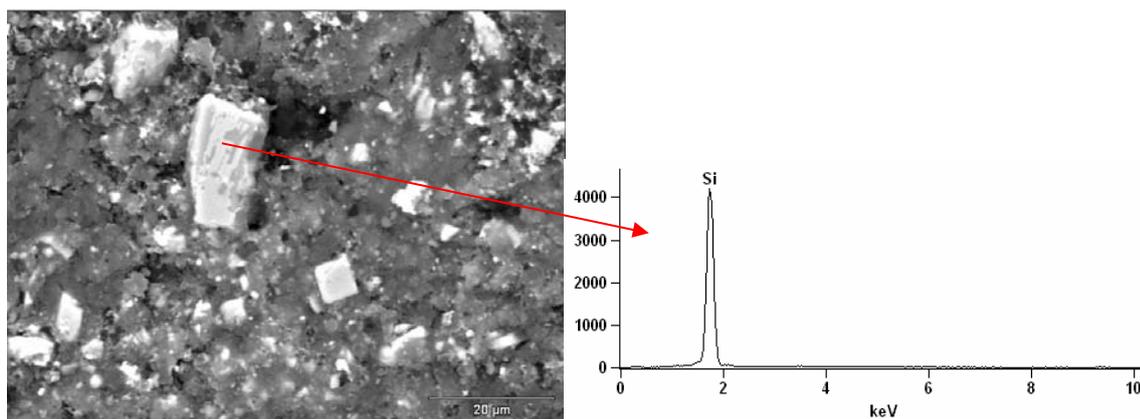


Figura 3- Microscopia eletrônica de varredura do carvão BC e seu espectro de energia dispersiva. Grão claro – presença de quartzo. Aumento de 1500X

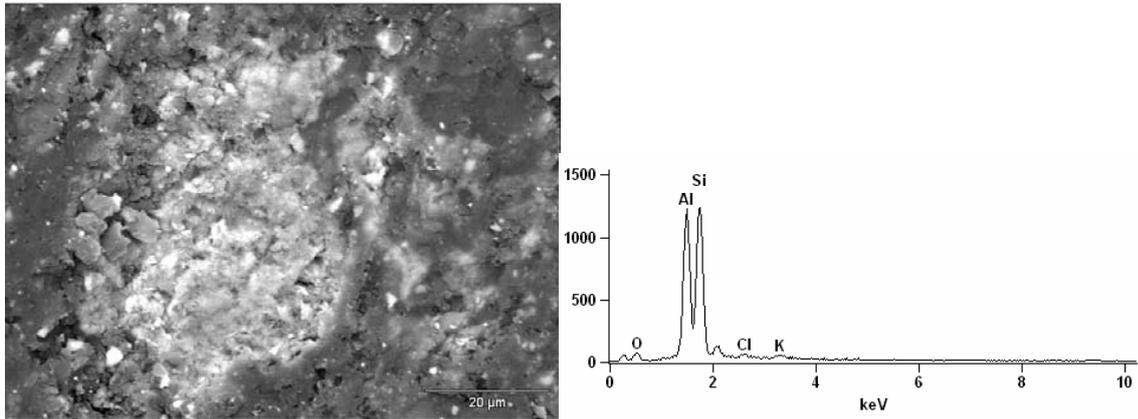


Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão BC e seu espectro de energia dispersiva. Área clara – presença de um silicato aluminoso. Aumento de 1500X

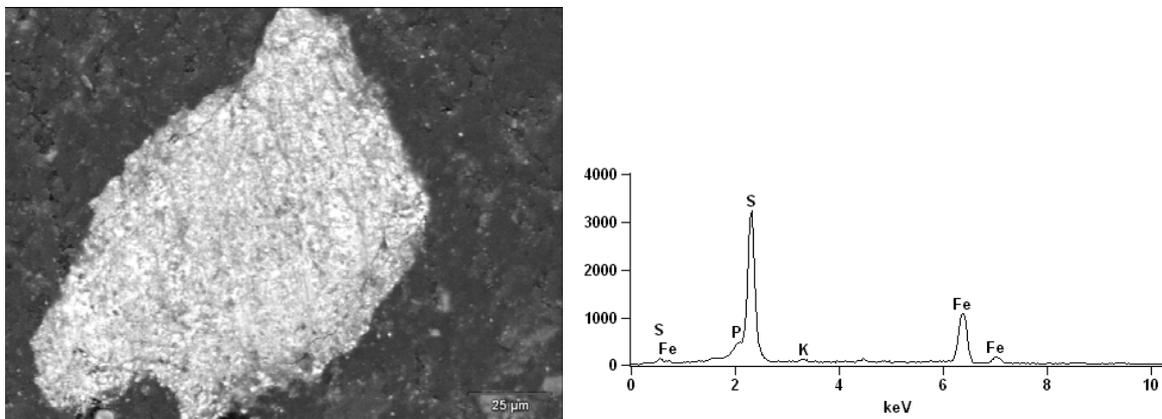


Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão BC e seu espectro de energia dispersiva. Área clara – presença da pirita. 1000X

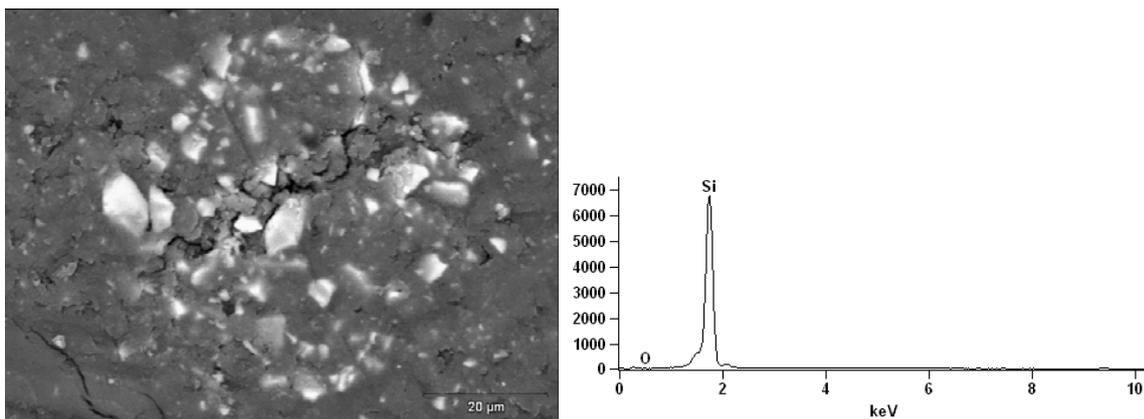


Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICA e seu espectro de energia dispersiva. Grãos claros – presença de quartzo. Aumento de 1000X.

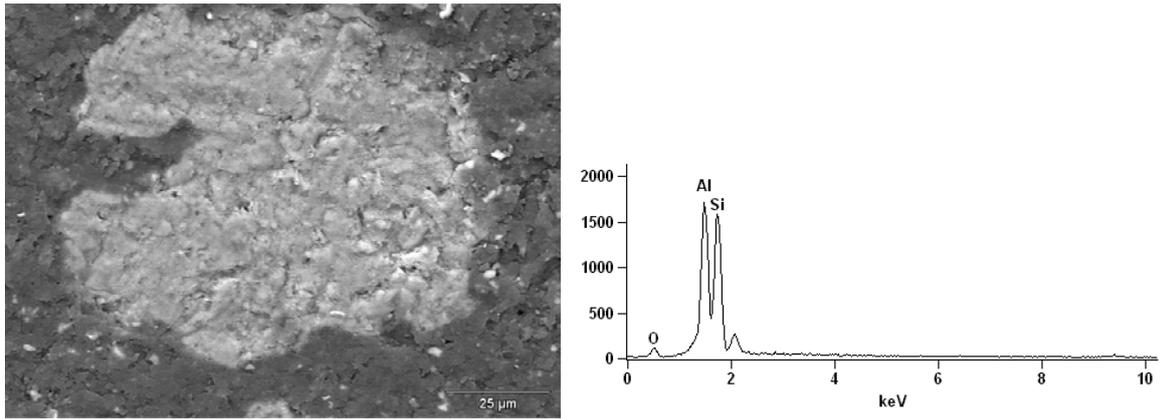


Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICA e seu espectro de energia dispersiva. Área clara – presença de um silicato aluminoso. Aumento de 1000X

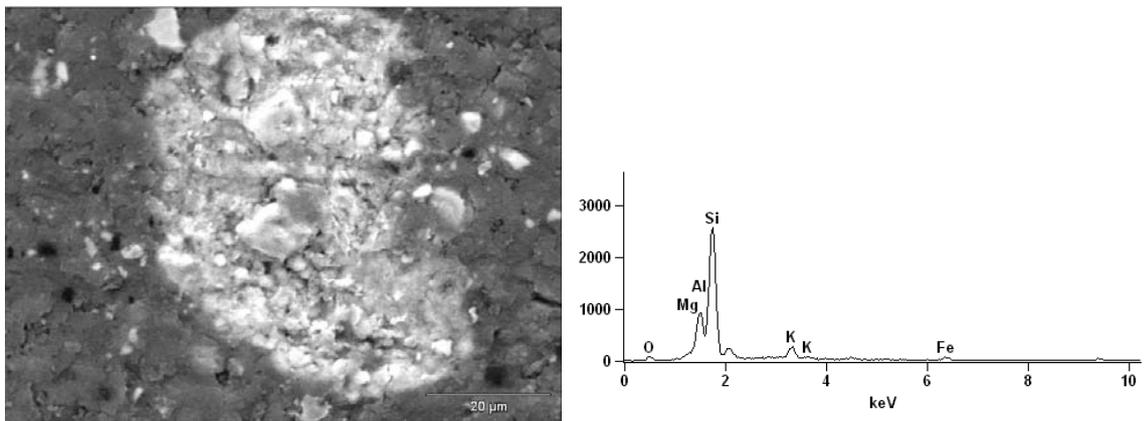


Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICA e seu espectro de energia dispersiva. Área clara – presença de um silicato aluminoso com Fe, K, Mg . Aumento de 1500X

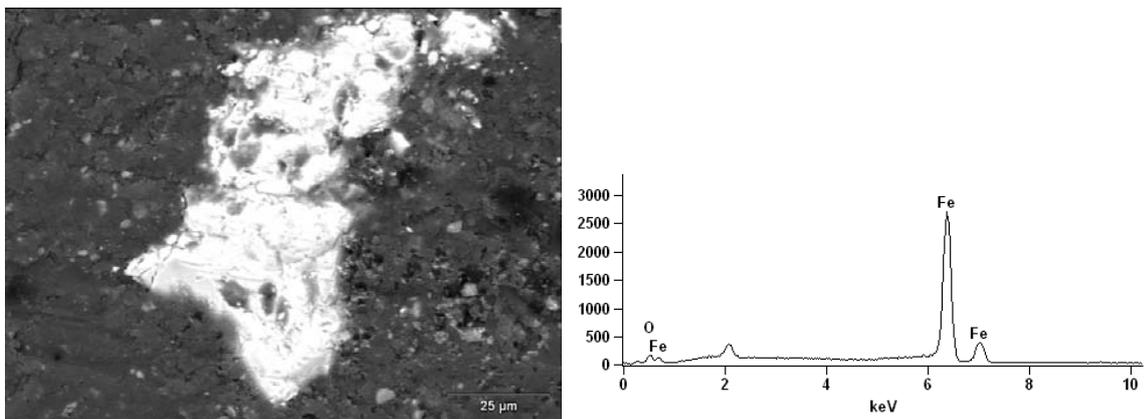


Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICA e seu espectro de energia dispersiva. Área clara – presença de um óxido de ferro. Aumento de 1000X

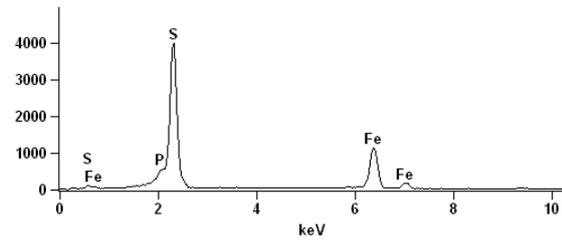
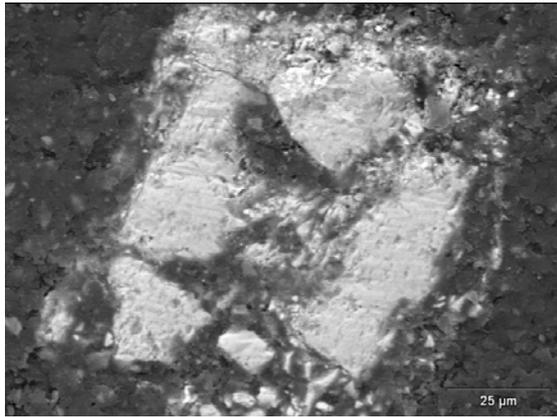


Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICA e seu espectro de energia dispersiva. Área clara – presença da pirita. Aumento de 1000X

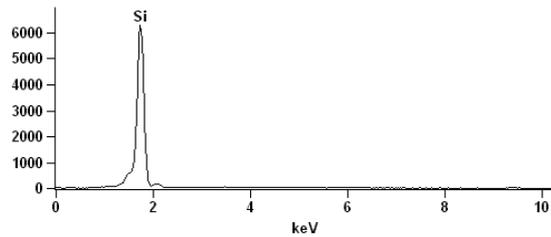
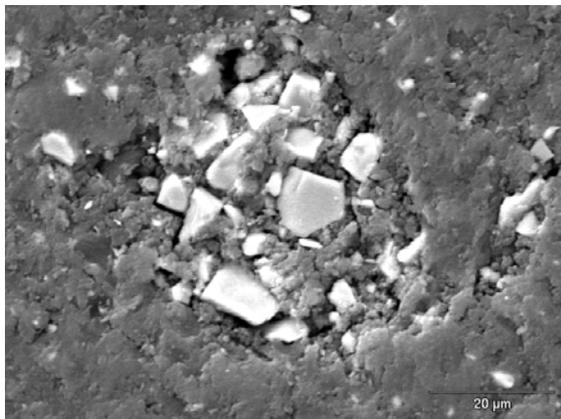


Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICB e seu espectro de energia dispersiva. Grãos claros – presença de quartzo. Aumento de 1000X

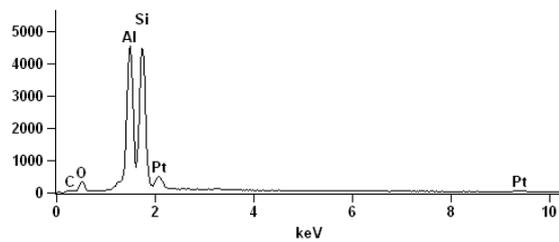
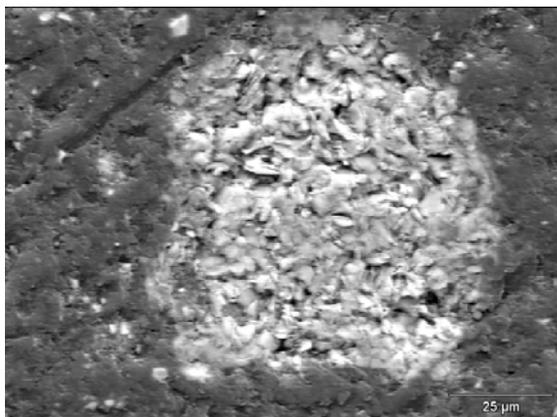


Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICB e seu espectro de energia dispersiva. Grãos claros – presença de um silicato aluminoso. Aumento de 1000X

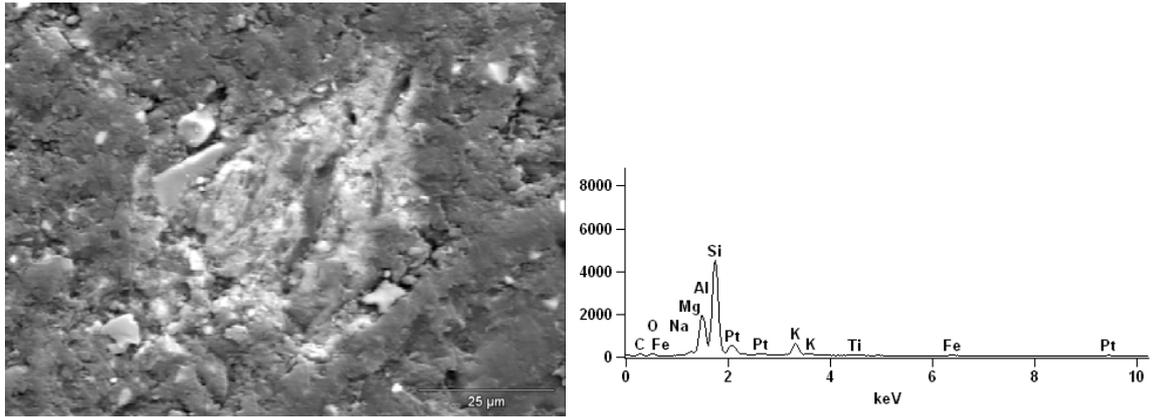


Figura 13- Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICB e seu espectro de energia dispersiva. Área clara – presença de um silicato aluminoso com Fe, K, Mg. Aumento de 1300X

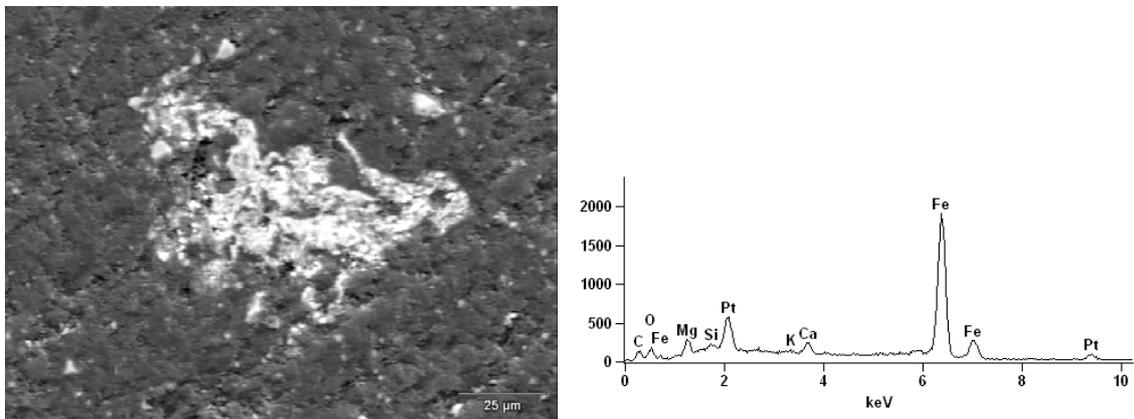


Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ICB e seu espectro de energia dispersiva. Área clara – presença de um óxido de ferro. Aumento de 1000X

APENDICE C - Perfis obtidos no ensaio de fusibilidade de cinzas para os carvões individuais e misturas

- BC

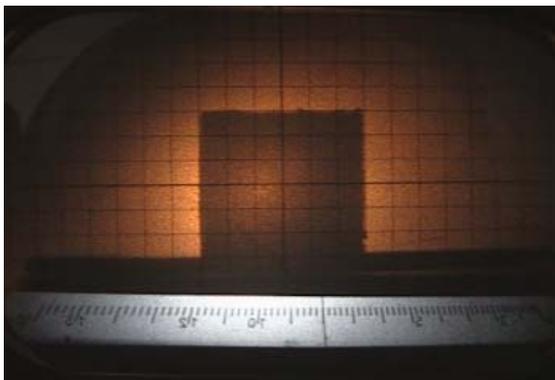


Figura 1 - Perfil original do corpo de prova feito com a cinza do BC

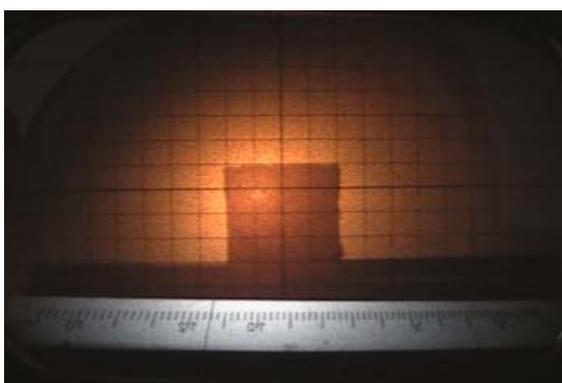


Figura 2 – Temperatura de deformação (DT) da cinza do BC: 1140°C

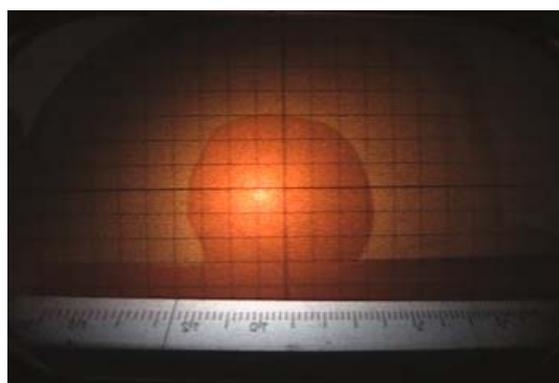


Figura 3 – Temperatura de esfera (ST) da cinza do BC: 1260°C

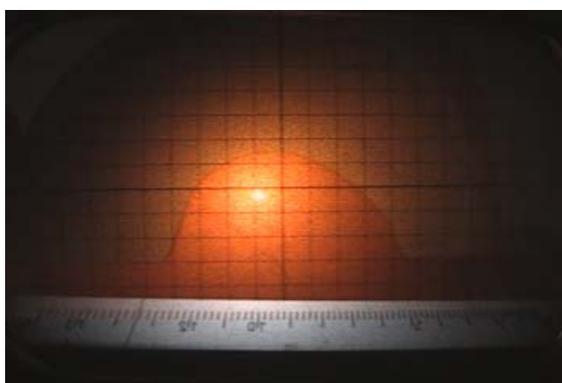


Figura 4 – Temperatura de semiesfera (HT) da cinza do BC: 1350°C

- CC

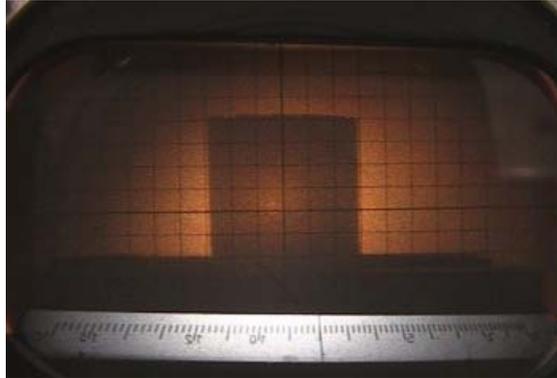


Figura 5 - Perfil original do corpo de prova
feito com a cinza do CC

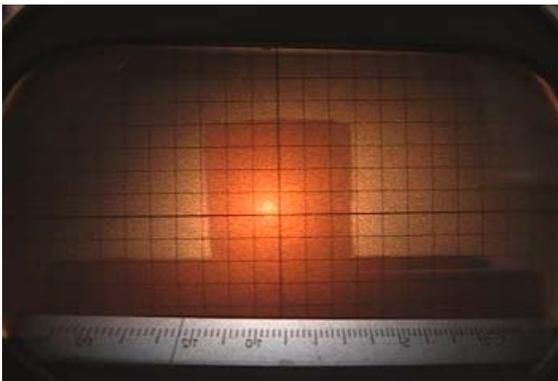


Figura 6 – Temperatura de deformação
(DT) da cinza do CC: 1240°C

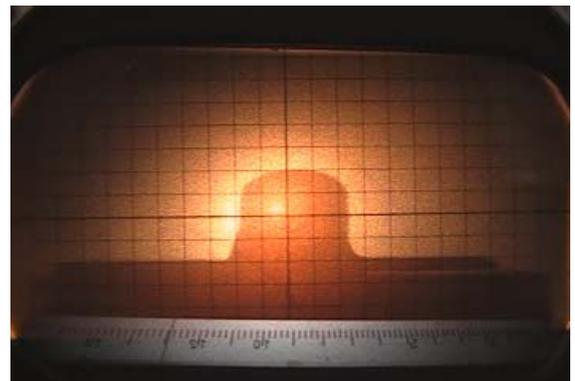


Figura 7 – Temperatura de esfera (ST) da
cinza do CC: 1290°C

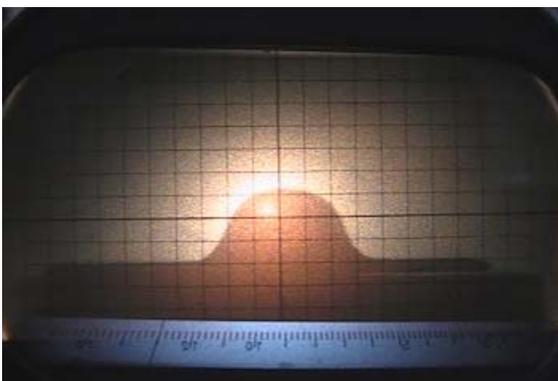


Figura 8 – Temperatura de semiesfera (HT)
da cinza do CC: 1300°C

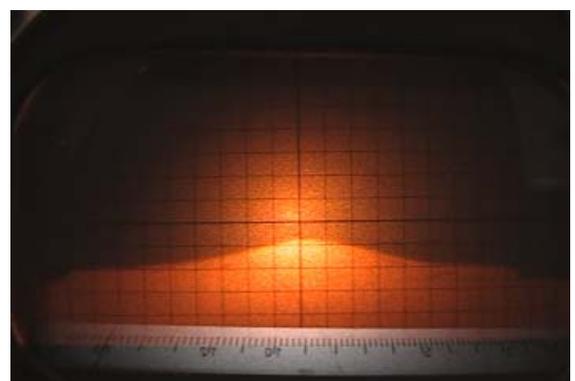


Figura 9 – Temperatura de fluidez (FT) da
cinza do CC: >1500°C

- ICA

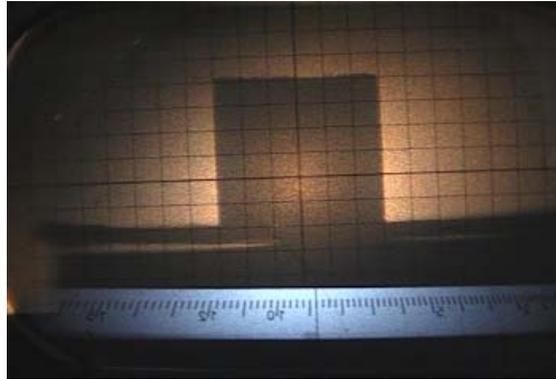


Figura 10 - Perfil original do corpo de prova
feito com a cinza do ICA

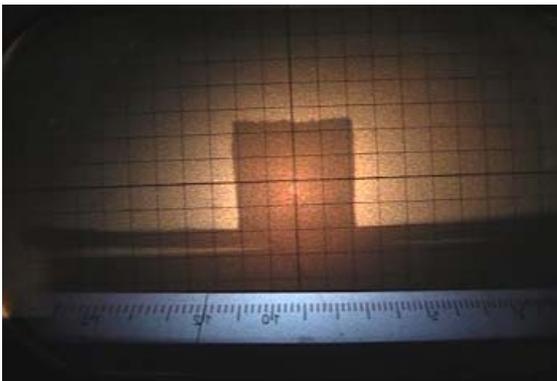


Figura 11 – Temperatura de deformação
(DT) da cinza do ICA: 1200°C

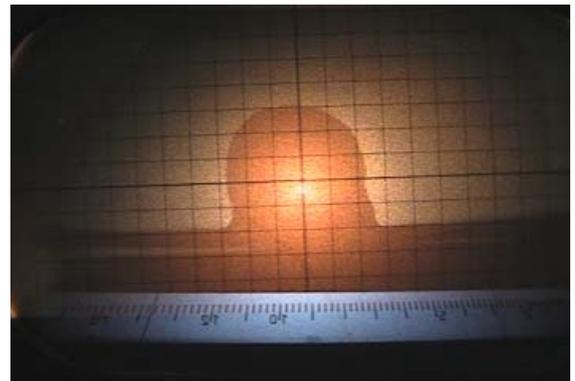


Figura 12 – Temperatura de esfera (ST) da
cinza do ICA: 1370°C

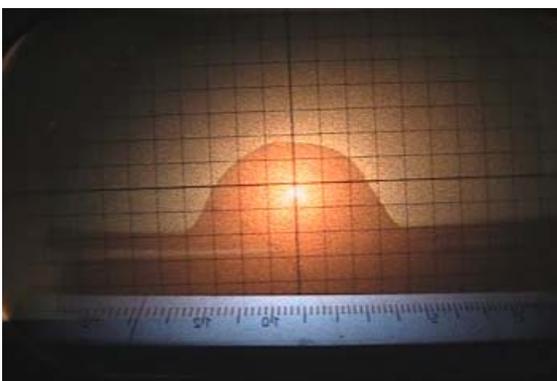


Figura 13 – Temperatura de semiesfera
(HT) da cinza do ICA: 1380°C

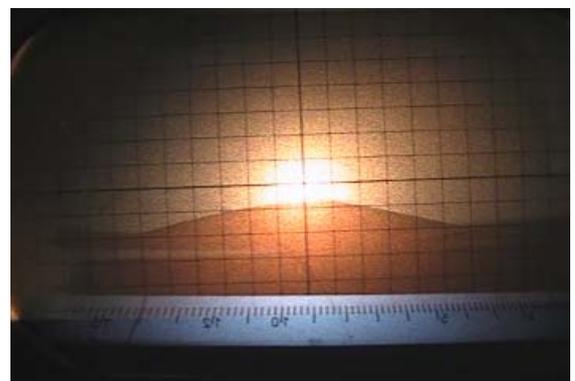


Figura 14 – Temperatura de fluidez (FT) da
cinza do ICA: 1400°C

- ICB

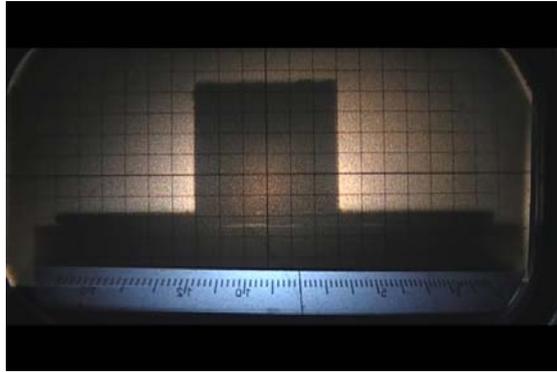


Figura 15 - Perfil original do corpo de prova feito com a cinza do ICB

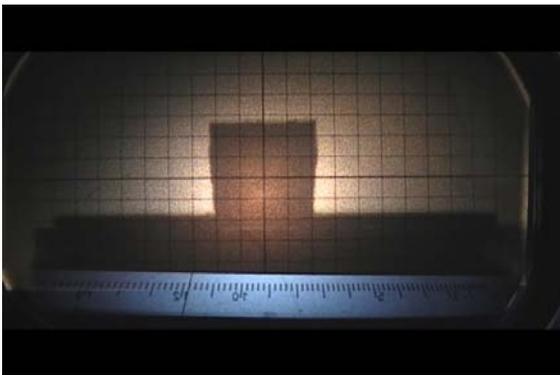


Figura 16 – Temperatura de deformação (DT) da cinza do ICB: 1180°C

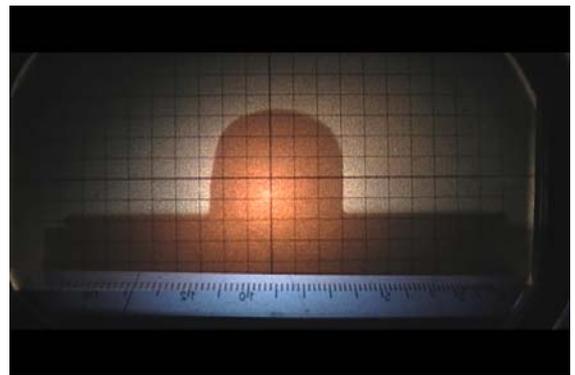


Figura 17 – Temperatura de esfera (ST) da cinza do ICB: 1380°C

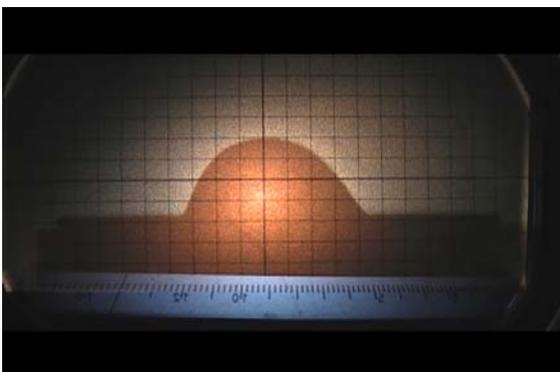


Figura 18 – Temperatura de semiesfera (HT) da cinza do ICB: 1400°C

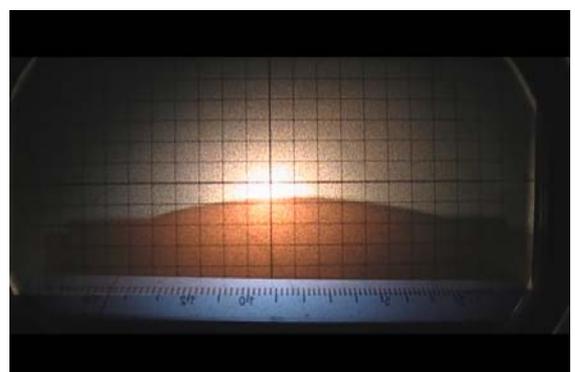


Figura 19 – Temperatura de fluidez (FT) da cinza do ICB: 1450°C

BC-CC

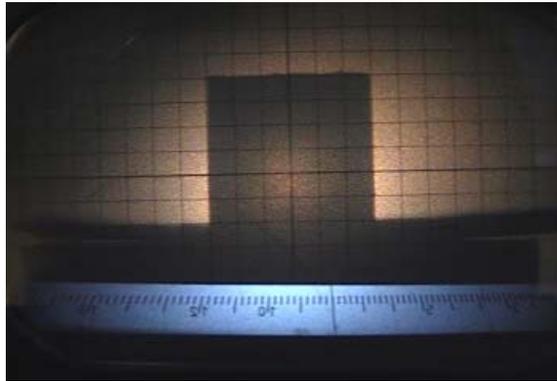


Figura 20 - Perfil original do corpo de prova feito com a cinza do BC-CC

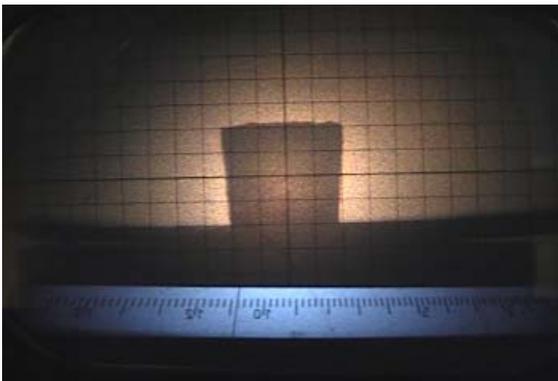


Figura 21 – Temperatura de deformação (DT) da cinza do BC-CC: 1090°C

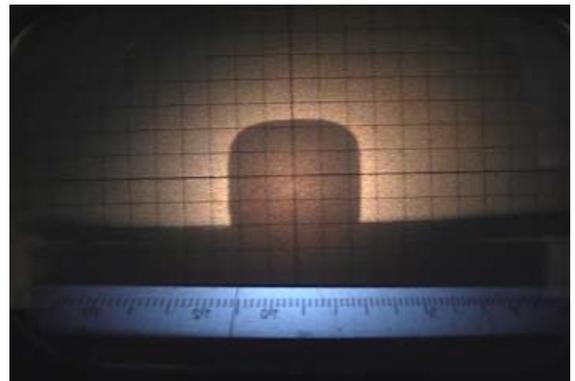


Figura 22 – Temperatura de esfera (ST) da cinza do BC-CC: 1110°C

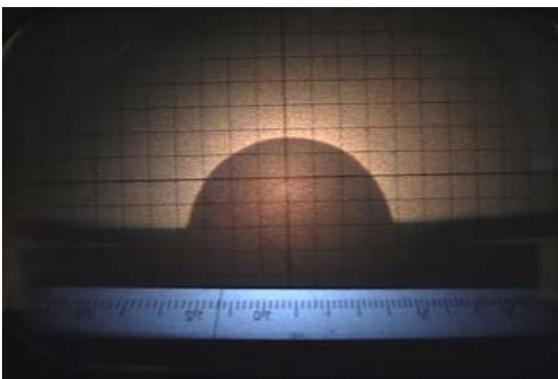


Figura 23 – Temperatura de semiesfera (HT) da cinza do BC-CC: 1140°C

- BC-ICA

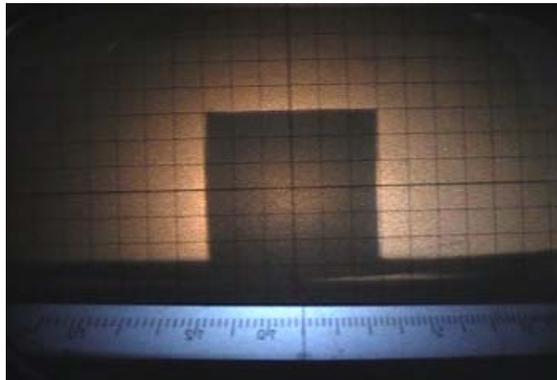


Figura 24 - Perfil original do corpo de prova feito com a cinza do BC-ICA

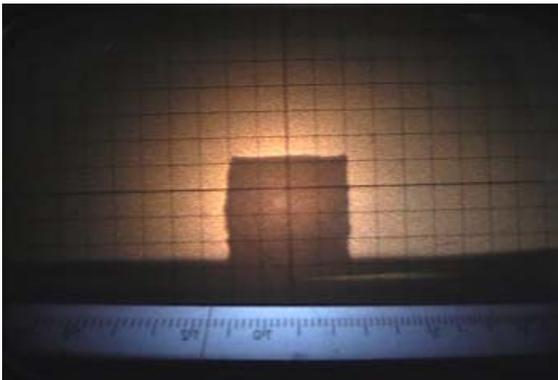


Figura 25 – Temperatura de deformação (DT) da cinza do BC-ICA: 1160°C

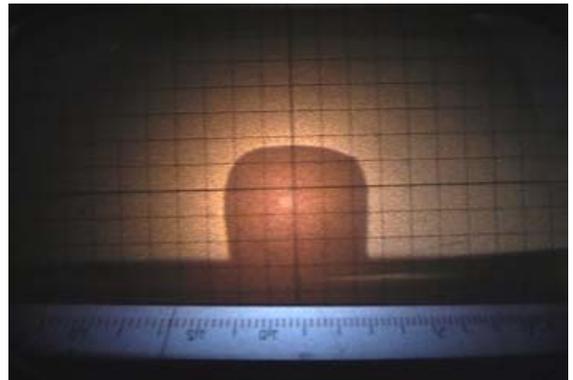


Figura 26 – Temperatura de esfera (ST) da cinza do BC-ICA: 1280°C

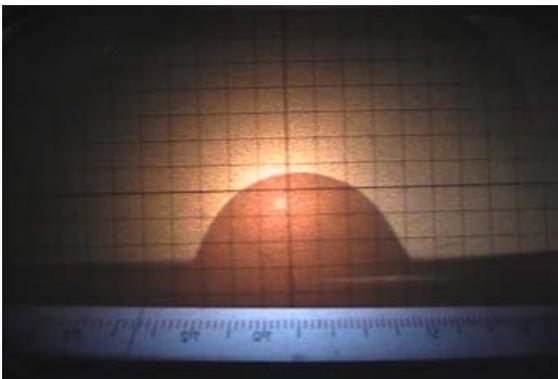


Figura 27 – Temperatura de semiesfera (HT) da cinza do BC-ICA: 1350°C

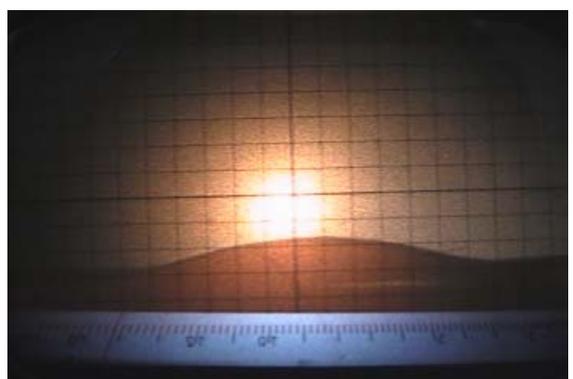


Figura 28 – Temperatura de fluidez (FT) da cinza do BC-ICA: 1420°C

- BC-ICB

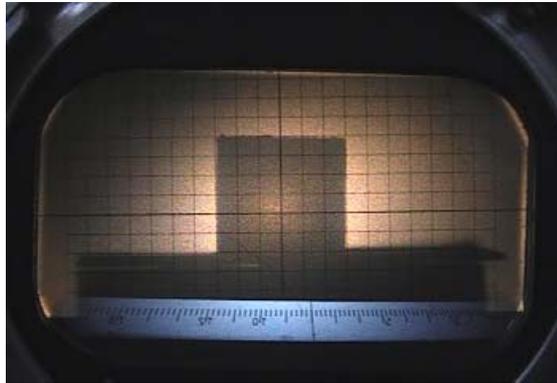


Figura 29 - Perfil original do corpo de prova feito com a cinza do BC-ICB

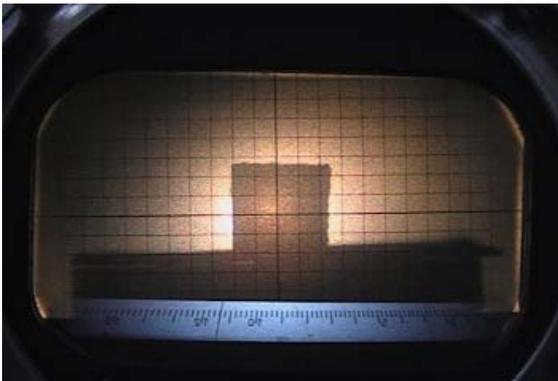


Figura 30 – Temperatura de deformação (DT) da cinza do BC-ICB: 1240°C

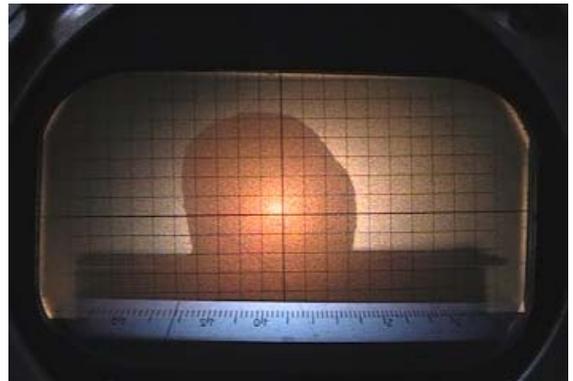


Figura 31 – Temperatura de esfera (ST) da cinza do BC-ICB: 1290°C

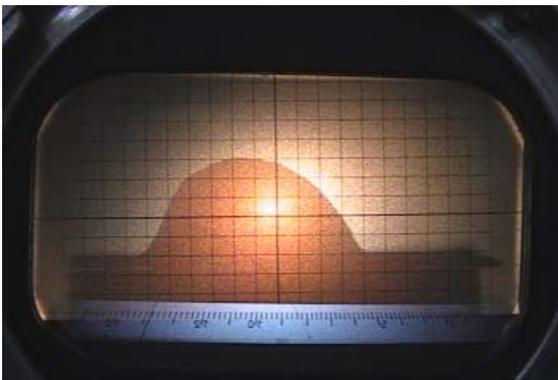


Figura 32 – Temperatura de semiesfera (HT) da cinza do BC-ICB: 1300°C

- CC-ICA

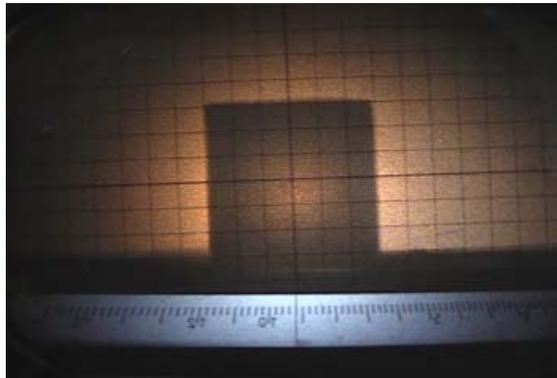


Figura 33 - Perfil original do corpo de prova feito com a cinza do CC-ICA

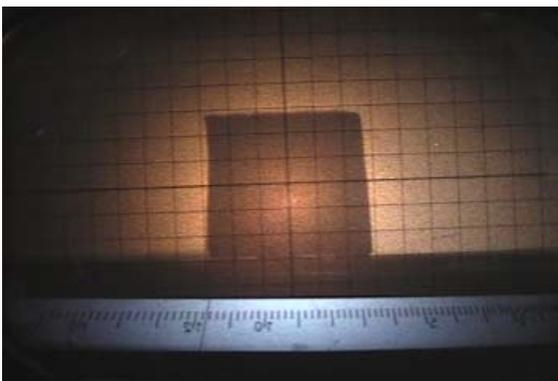


Figura 34 – Temperatura de deformação (DT) da cinza do CC-ICA: 1170°C

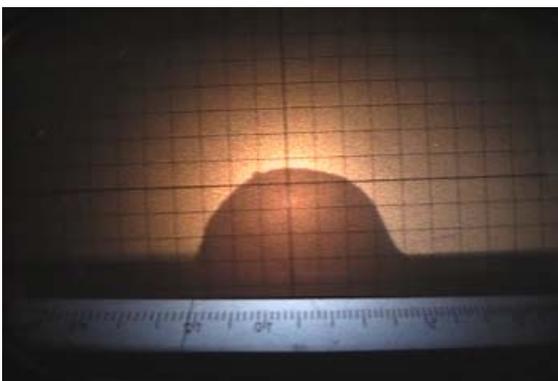


Figura 35 – Temperatura de semiesfera (HT) da cinza do CC-ICA :1220°C

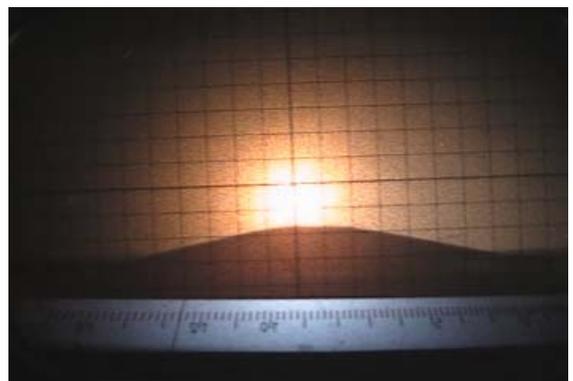


Figura 36 – Temperatura de fluidez (FT) da cinza do CC-ICA: 1260°C

- CC-ICB

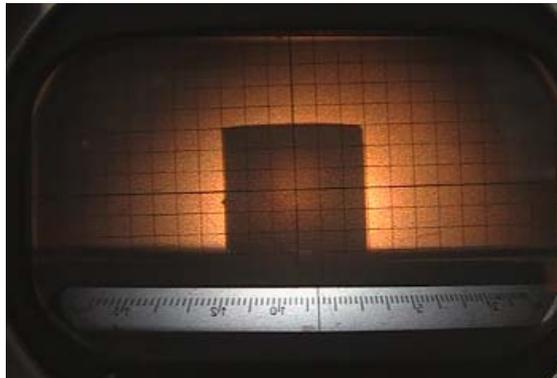


Figura 37 - Perfil original do corpo de prova feito com a cinza do CC-ICB

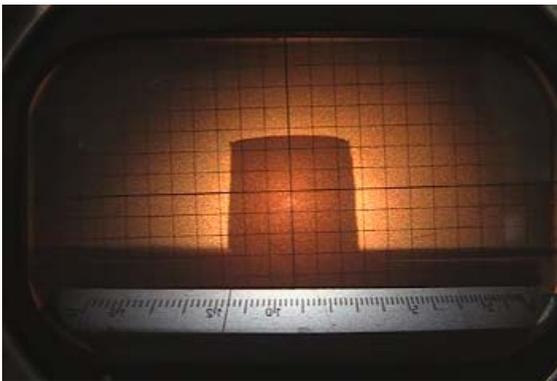


Figura 38 – Temperatura de deformação (DT) da cinza do CC-ICB: 1160°C

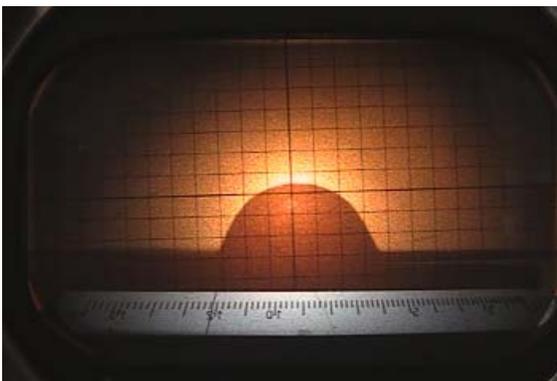


Figura 39 – Temperatura de semiesfera (HT) da cinza do CC-ICB: 1220°C

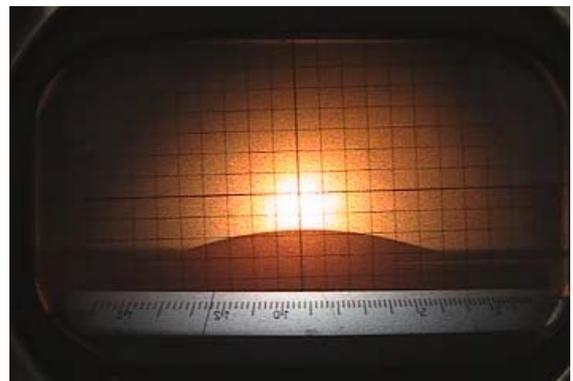


Figura 40 – Temperatura de fluidez (FT) da cinza do CC-ICB: 1240°C

- ICA-ICB

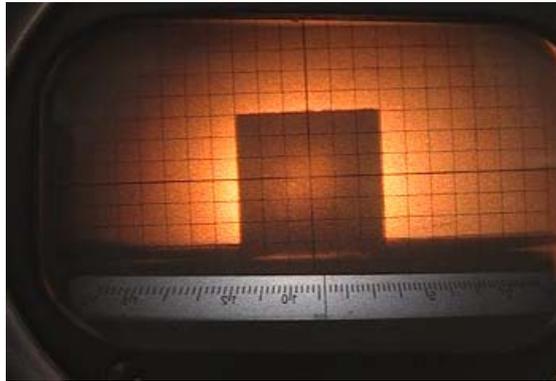


Figura 41 - Perfil original do corpo de prova feito com a cinza do ICA-ICB

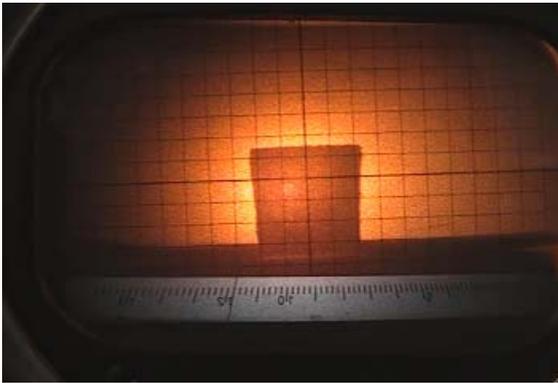


Figura 42 – Temperatura de deformação (DT) da cinza do ICA-ICB: 1180°C

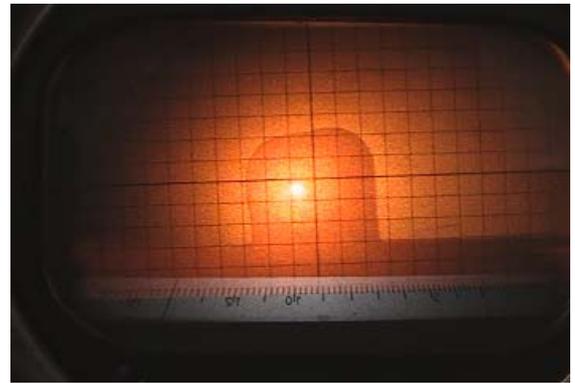


Figura 43 – Temperatura de esfera (ST) da cinza do ICA-ICB: 1400°C

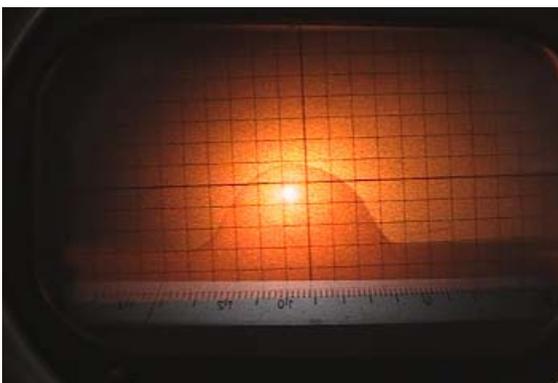


Figura 44 – Temperatura de semiesfera (HT) da cinza do ICA-ICB: 1420°C

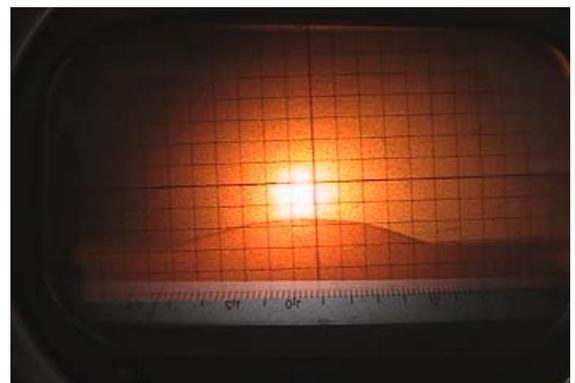


Figura 45 – Temperatura de fluidez (FT) da cinza do ICA-ICB: 1440°C

APÊNDICE D - Avaliação estatística

Tabela 1 - Dados de taxa máxima de reação dos carvões individuais utilizados para construção da tabela ANOVA

| Fator Controlável | Tipo de carvão | | | |
|-----------------------------|----------------|--------|--------|--------|
| Níveis de fator controlável | CC | BC | ICA | ICB |
| | 0,2330 | 0,1590 | 0,0837 | 0,0615 |
| | 0,2340 | 0,1684 | 0,0850 | 0,0628 |
| | 0,2059 | 0,1480 | 0,0802 | 0,0592 |

Tabela 2 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de taxa máxima de reação dos carvões individuais

| | Somadas quadradas | Graus de liberdade | Médias quadradas | Teste F |
|--------------|-------------------|--------------------|------------------|--------------------------------|
| Entre grupos | 0,03679 | 3 | 0,012263 | 1057,87 F calculado 6,59 |
| Residual | 4,64E-05 | 4 | 1,16E-05 | |
| Total | | 7 | | |

S x = 0,006 Ld = 0,017

Tabela 3 - Dados de tempo (min) dos carvões individuais para atingir a conversão de 50% usados na construção da tabela ANOVA

| Fator Controlável | Tipo de carvão | | | |
|-----------------------------|----------------|------|------|------|
| Níveis de fator controlável | CC | BC | ICA | ICB |
| | 2,40 | 2,68 | 6,83 | 9,45 |
| | 2,95 | 2,82 | 6,32 | 9,46 |
| | 2,27 | 3,80 | 6,07 | 9,01 |

Tabela 4 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de tempo para atingir a conversão de 50% dos carvões individuais

| | Somadas quadradas | Graus de liberdade | Médias quadradas | Teste F |
|--------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------------------|
| Entre grupos | 88,2 | 3 | 29,4 | 198,87 F calculado 4,07 |
| Residual | 1,18 | 8 | 0,15 | |
| Total | | 11 | | |

S x = 0,22 Ld = 0,67

Tabela 5 - Dados de taxa máxima de reação das misturas utilizados para construção da tabela ANOVA

| Fator Controlável | Mistura | | | | | |
|-----------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Níveis de fator controlável | BC-CC | BC-ICA | BC-ICB | CC-ICA | CC-ICB | ICA-ICB |
| | 0,1087 | 0,1082 | 0,0871 | 0,1291 | 0,0915 | 0,0754 |
| | 0,1109 | 0,1237 | 0,0987 | 0,1265 | 0,0993 | 0,0785 |
| | 0,1106 | 0,1260 | 0,0862 | 0,1289 | 0,0992 | 0,0749 |

Tabela 6 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de taxa máxima de reação para as misturas

| | Somas quadradas | Graus de liberdade | Médias quadradas | Teste F |
|--------------|-----------------|--------------------|------------------|------------------------------|
| Entre grupos | 0,005563 | 5 | 0,001113 | 39,34 F calculado 3,11 |
| Residual | 0,000339 | 12 | 2,83E-05 | |
| Total | | 17 | | |

S x = 0,003 Ld = 0,01

Tabela 7 - Dados de tempo (min) das misturas para atingir a conversão de 50% usados na construção da tabela ANOVA

| Fator Controlável | Tipo de carvão | | | | | |
|-----------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Níveis de fator controlável | BC-CC | BC-ICA | BC-ICB | CC-ICA | CC-ICB | ICA-ICB |
| | 4,47 | 5,03 | 6,7 | 5 | 6,36 | 8,67 |
| | 4,39 | 4,23 | 5,08 | 5,33 | 5,05 | 9,9 |
| | 4,43 | 4,63 | 5,49 | 5,45 | 4,74 | 9,3 |

Tabela 8 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de tempo para atingir a conversão de 50% das misturas

| | Somas quadradas | Graus de liberdade | Médias quadradas | Teste F |
|--------------|-----------------|--------------------|------------------|------------------------------|
| Entre grupos | 47,68 | 5 | 9,54 | 28,00 F calculado 3,11 |
| Residual | 4,09 | 12 | 0,34 | |
| Total | | 17 | | |

S x = 0,337 Ld = 1,011

APÊNDICE E – Perdas de massa das misturas na etapa de pirólise

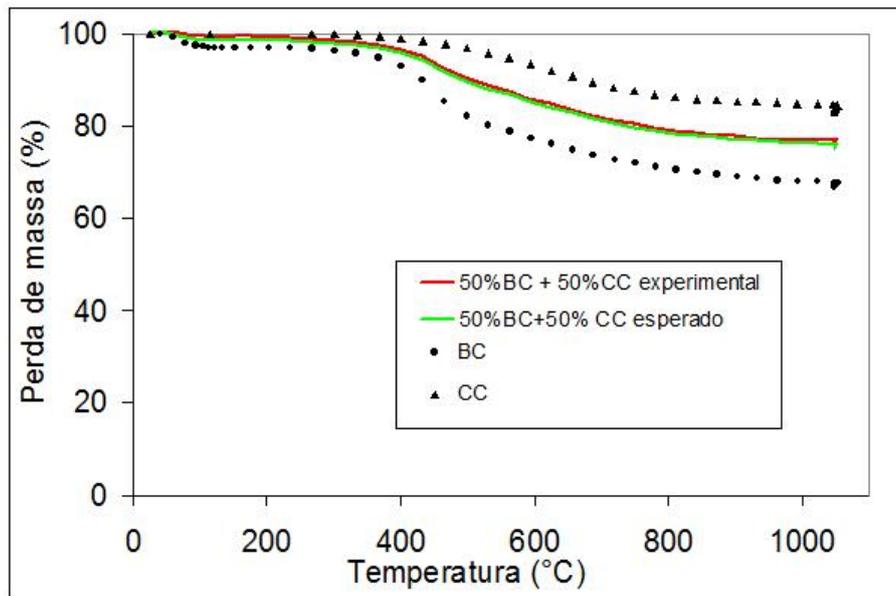


Figura 1- Perda de massa na etapa de pirólise para a mistura BC-CC e carvões individuais. Comparação entre perda esperada e experimental

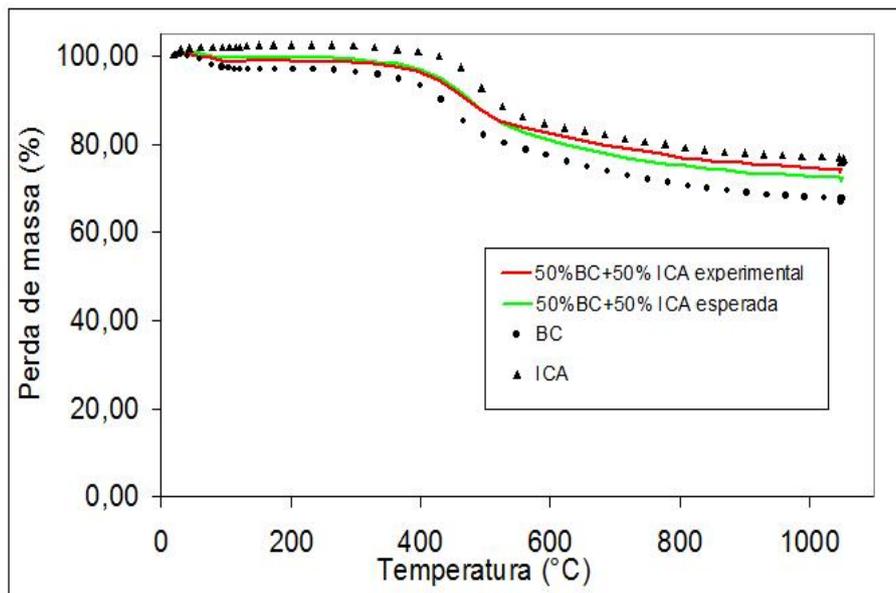


Figura 2- Perda de massa na etapa de pirólise para a mistura BC-ICA e carvões individuais. Comparação entre perda esperada e experimental

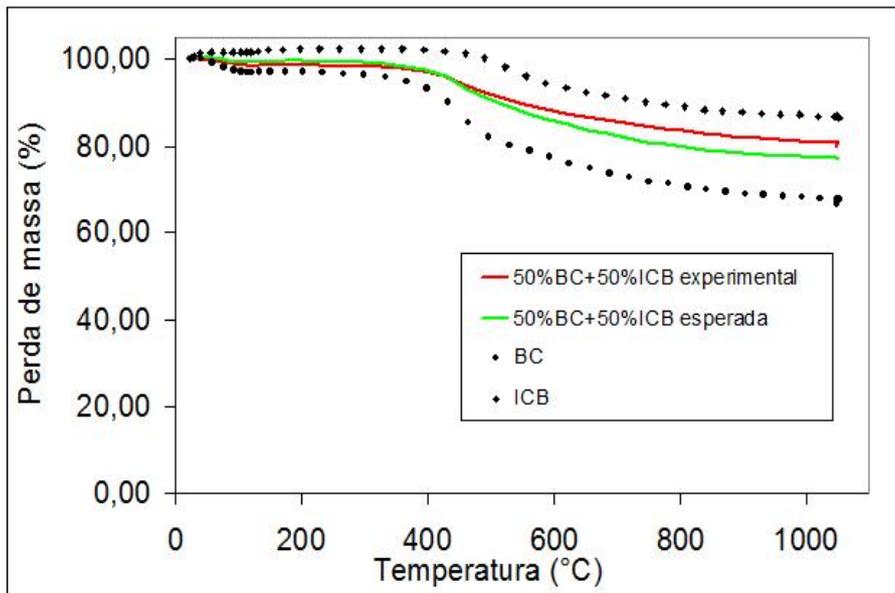


Figura 3- Perda de massa na etapa de pirólise para a mistura BC-ICB e carvões individuais. Comparação entre perda esperada e experimental

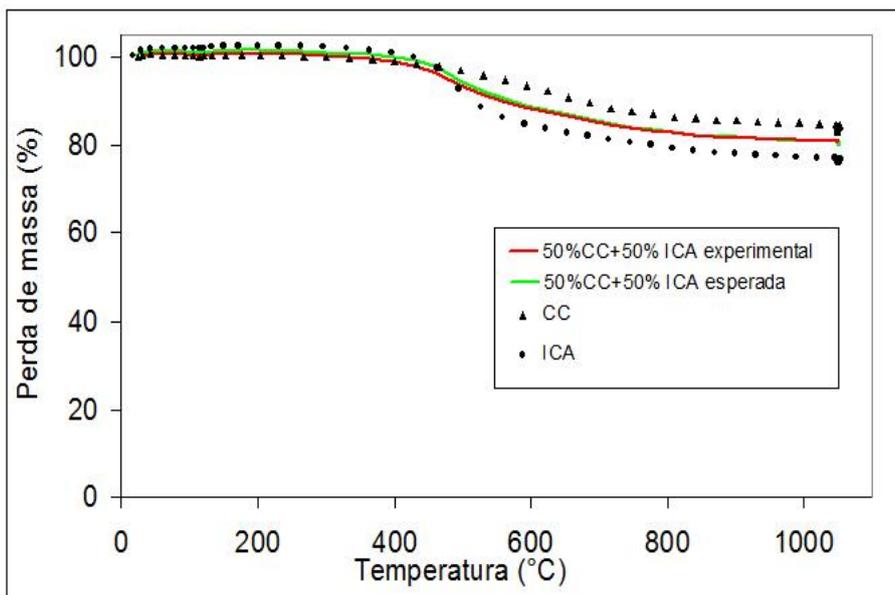


Figura 4- Perda de massa na etapa de pirólise para a mistura CC-ICA e carvões individuais. Comparação entre perda esperada e experimental

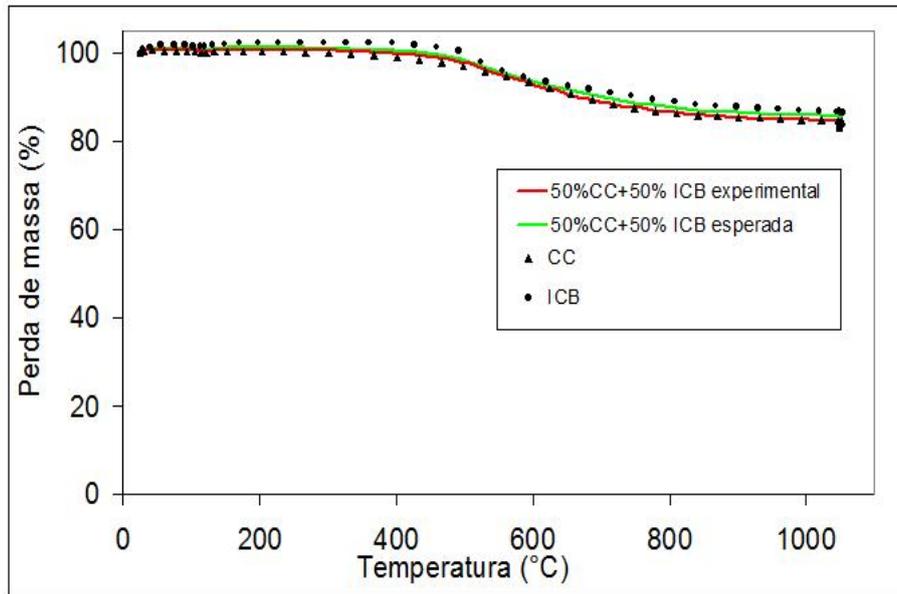


Figura 5- Perda de massa na etapa de pirólise para a mistura CC-ICB e carvões individuais. Comparação entre perda esperada e experimental

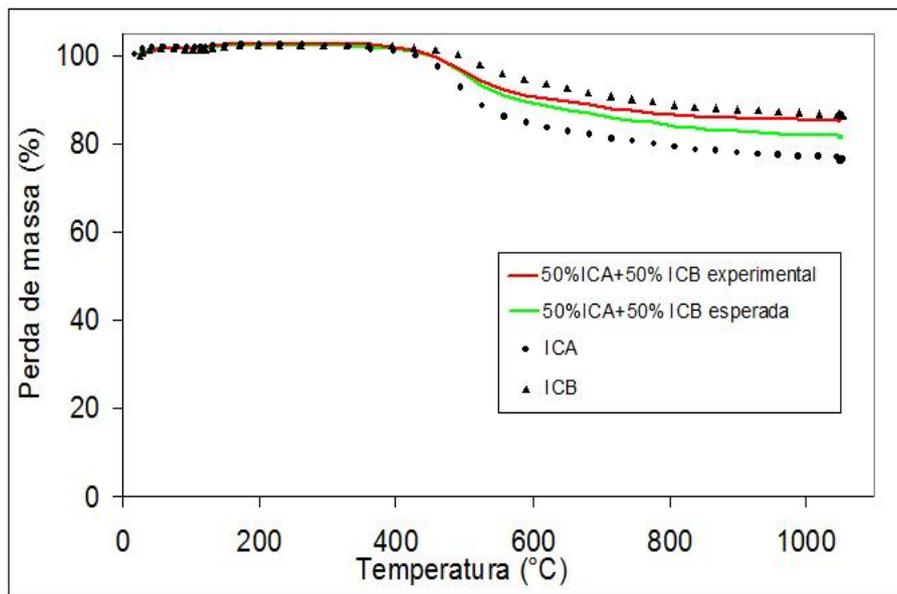


Figura 6- Perda de massa na etapa de pirólise para a mistura ICA-ICB e carvões individuais. Comparação entre perda esperada e experimental