

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 – PPGE3M

**AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE DE CARVÃO BRASILEIRO
PARA INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS EM SIMULADOR DE PCI E
EM TERMOBALANÇA**

Claudia Caroline Teixeira Barbieri

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2018

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 – PPGE3M

**AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE DE CARVÃO BRASILEIRO
PARA INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS EM SIMULADOR DE PCI E EM
TERMOBALANÇA**

Claudia Caroline Teixeira Barbieri

Químico Industrial e Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Laboratório de Siderurgia do Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2018

Esta tese será julgada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia – Área de Concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e avaliado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado – UFC

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio - PPGEQ/UFRGS

Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

*Dedico este trabalho aos meus pais Rosana e
Claudio e ao meu namorado Denílson*

AGRADECIMENTOS

À minha família, cujo amparo foi determinante para a chegada até este ponto da minha vida profissional.

Ao meu colega e namorado Denílson, figura de extrema importância para a realização deste trabalho, tanto pela incansável dedicação na parte técnica como por todo seu amor e cuidado.

Aos meus amigos, em especial Aline Nectoux, Cássia de Góis, Denize Bechi, Marília Brykalski e Marna Lopez pelo apoio e amizade de longa data.

À Ma. Daniela Fernandes Graffitti pela oportunidade de retorno ao meio acadêmico.

Ao professor Dr. Eduardo Osório pela confiança em mim depositada e orientação desde o mestrado.

Ao professor Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela pelas importantes discussões e sugestões.

Aos colegas Dr. André Machado e Dr. René Rech, idealizadores e desenvolvedores do simulador de PCI do Laboratório de Siderurgia da UFRGS, por todos os momentos de convívio e aprendizado. Esta tese só foi possível graças a um esforço conjunto.

À colega Dra. Juliana Gonçalves Pohlmann, pelo auxílio prestado, especialmente quanto à microscopia ótica e área superficial, além da leitura da versão inicial da tese.

À equipe do Laboratório de Siderurgia da UFRGS, em especial Me. Bruno Flores, Hector Picarte, Anderson Agra, bem como aos antigos bolsistas de iniciação científica Pablo Girardi, Henrique Cezar, Davi Costa, Guilherme Valmorbida, Matheus Motta, Nikolas Souza e Ricardo Ferreira pela colaboração.

Às colegas Dra. Daniele Perondi e Ma. Suelem Ferreira, que executam suas pesquisas na Universidade de Caxias do Sul, pela amizade desenvolvida e boa vontade em ajudar sempre que possível, bem como ao Prof. Dr. Marcelo Godinho pelas discussões.

Ao Laboratório de Processamento Mineral pela disponibilização de infraestrutura e pelo auxílio prestado na preparação das amostras.

Aos membros das bancas de qualificação e de defesa, cujas sugestões e correções proporcionaram maior qualidade ao trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino de excelência gratuito.

À CAPES, à Rede Carvão e à Gerdau pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram, meu muito obrigada!

O sucesso nada mais é que ir de fracasso em fracasso sem que se perca o entusiasmo.

Winston Churchill

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE EQUAÇÕES	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
RESUMO.....	15
ABSTRACT	16
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 O alto-forno a coque	21
3.2 Injeção de combustíveis auxiliares no alto-forno	24
3.3. Sistema típico de PCI.....	27
3.4 Propriedades de carvões para PCI	28
3.5 Carvão brasileiro.....	32
3.6 Combustão do carvão na zona de combustão do alto-forno	35
3.7 Equipamentos para avaliação da combustão de carvões e <i>chars</i>	38
3.7.1 Simuladores de PCI.....	39
3.7.2 Termobalanças	44
3.7.2.1 Avaliação de carvão brasileiro em termobalança.....	46
3.8 Avaliação de <i>chars</i> de carvão pulverizado	48
3.8.1 Estrutura de <i>chars</i>	48
3.8.2 Reatividade de <i>chars</i> ao CO ₂	54
3.9 Matéria mineral e cinzas no carvão	56
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
4.1 Matérias-primas	61
4.2 Amostragem do carvão brasileiro na Mina do Leão II	62
4.3 Ensaio de beneficiamento do carvão brasileiro.....	63

4.4	Preparação das amostras	64
4.5	Procedimento experimental	65
4.5.1	Caracterização dos carvões brasileiro e importados	65
4.5.1.1	Análise imediata	65
4.5.1.2	Análise elementar	65
4.5.1.3	Poder calorífico superior	66
4.5.1.4	Granulometria por difração de <i>laser</i>	66
4.5.1.5	Análise petrográfica	66
4.5.1.6	Índice de inchamento livre	67
4.5.2	Caracterização das cinzas dos carvões	67
4.5.2.1	Composição química das cinzas	67
4.5.2.2	Fusibilidade de cinzas	68
4.5.3	Ensaio de combustão dos carvões em simulador de PCI.....	68
4.5.3.1	Descrição do equipamento	68
4.5.3.2	Definição de parâmetros para o simulador de PCI.....	74
4.5.3.3	Combustibilidade dos carvões	76
4.5.4	Caracterização dos <i>chars</i> obtidos em simulador de PCI.....	78
4.5.4.1	Granulometria por difração de <i>laser</i> dos <i>chars</i>	78
4.5.4.2	Área superficial dos <i>chars</i>	78
4.5.4.3	Reatividade dos <i>chars</i> ao CO ₂	79
4.5.4.4	Microscopia ótica (MO) dos <i>chars</i>	82
4.5.4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos <i>chars</i>	82
4.5.5	Ensaio de combustão dos carvões em termobalança	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
5.1	Caracterização do carvão brasileiro ROM.....	86
5.2	Caracterização das cinzas do carvão brasileiro ROM.....	87
5.3	Ensaio de beneficiamento do carvão brasileiro.....	89
5.3.1	Caracterização do carvão brasileiro beneficiado.....	91

5.3.2 Caracterização das cinzas do carvão brasileiro beneficiado	94
5.4 Caracterização dos carvões brasileiro e importados	96
5.5 Caracterização das cinzas dos carvões.....	98
5.6 Definição de parâmetros para o simulador de PCI	100
5.7 Ensaio de combustão dos carvões no simulador de PCI	105
5.7.1 Combustibilidade dos carvões.....	110
5.8 Caracterização dos <i>chars</i> obtidos no simulador de PCI.....	116
5.8.1 Granulometria por difração de <i>laser</i> dos <i>chars</i>	116
5.8.2 Área superficial dos <i>chars</i>	123
5.8.3 Reatividade dos <i>chars</i> ao CO ₂	126
5.8.4 Microscopia ótica (MO) dos <i>chars</i>	130
5.8.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos <i>chars</i>	133
5.9 Ensaio de combustão dos carvões em termobalança.....	135
5.10 Resumo dos fatores que afetaram a combustibilidade em simulador de PCI e em termobalança	140
5.11 Considerações em relação às diferenças de combustibilidade em simulador de PCI e em termobalança	141
6 CONCLUSÕES	143
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
APÊNDICE A – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMBUSTIBILIDADE E REATIVIDADE	166
APÊNDICE B – DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS	169
APÊNDICE C – CORRELAÇÃO ENTRE PRESSÃO E TEMPERATURA E <i>BURNOUT</i>	172

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de um alto-forno	22
Figura 2. Regiões internas de um alto-forno	23
Figura 3. Sistema típico de injeção de carvão pulverizado	28
Figura 4. Ilustração do fenômeno de combustão de carvão empregado para PCI.....	36
Figura 5. Exemplos de estruturas de <i>chars</i> e sua classificação	52
Figura 6. Esquema de classificação da morfologia de <i>chars</i>	53
Figura 7. Fluxograma da metodologia experimental.....	61
Figura 8. Equipamento <i>continuous miner</i> ALPINE AM 50 utilizado para minerar o carvão brasileiro	62
Figura 9. Camada inferior da Mina do Leão II sendo minerada.....	63
Figura 10. Sequência de etapas para beneficiamento pelo método afunda-flutua em meios densos	64
Figura 11. Esquema do simulador de PCI desenvolvido no LaSid-UFRGS	70
Figura 12. Foto do simulador de PCI desenvolvido no LaSid-UFRGS	71
Figura 13. Tela do <i>software</i> do simulador de PCI.....	73
Figura 14. Comparativo entre ensaio sem amostra e com amostra	75
Figura 15. Curva termogravimétrica (TG) típica de um ensaio de reatividade ao CO ₂	81
Figura 16. Termobalança Netzsch 409 PC Luxx.....	83
Figura 17. Curva termogravimétrica (TG) típica obtida em um ensaio de combustão	85
Figura 18. Efeito da massa de amostra na pressão máxima	101
Figura 19. Efeito da massa de amostra na temperatura máxima	102
Figura 20. Efeito da granulometria na pressão e temperatura máximas.....	103
Figura 21. Dados obtidos na combustão do carvão CA em simulador de PCI.....	106
Figura 22. Dados obtidos na combustão do carvão CB em simulador de PCI.....	107
Figura 23. Dados obtidos na combustão do carvão CC em simulador de PCI.....	107
Figura 24. Pressões máximas atingidas nos ensaios de combustão em simulador de PCI.....	108
Figura 25. Temperaturas máximas atingidas nos ensaios de combustão em simulador de PCI	108
Figura 26. Aparência dos <i>chars</i> visualizados em lupa com aumento de 2 X.....	109
Figura 27. Efeito da matéria volátil no <i>burnout</i>	113

Figura 28. Efeito do <i>rank</i> no <i>burnout</i>	114
Figura 30. Efeito do teor de inertinita no <i>burnout</i>	115
Figura 32. Efeito do teor de CaO no <i>burnout</i>	116
Figura 33. Comparativo da distribuição granulométrica do carvão e do <i>char</i> CA.....	118
Figura 34. Comparativo da distribuição granulométrica do carvão e do <i>char</i> CB.....	118
Figura 35. Comparativo da distribuição granulométrica do carvão e do <i>char</i> CC.....	119
Figura 36. Efeito do <i>burnout</i> dos carvões na área superficial de mesoporos dos <i>chars</i>	124
Figura 37. Efeito do <i>rank</i> do carvão na área superficial de mesoporos do <i>char</i>	125
Figura 38. Curvas de TG dos <i>chars</i>	126
Figura 39. Curvas de DTG dos <i>chars</i>	127
Figura 40. Efeito do <i>rank</i> do carvão na taxa de reação dos <i>chars</i> a 50% de conversão.....	128
Figura 41. Efeito do teor de álcalis na taxa de reação dos <i>chars</i> a 50% de conversão.....	129
Figura 42. Efeito da área superficial de mesoporos na taxa de reação	130
Figura 44. Micrografia ótica dos <i>chars</i>	131
Figura 45. Aparência do <i>char</i> CA ao microscópio eletrônico de varredura.....	133
Figura 46. Aparência do <i>char</i> CB ao microscópio eletrônico de varredura	134
Figura 47. Aparência do <i>char</i> CC ao microscópio eletrônico de varredura	135
Figura 48. Perfis de combustão dos carvões.....	136
Figura 49. Efeito da matéria volátil na temperatura de pico	137
Figura 50. Efeito do <i>rank</i> na temperatura de pico	138
Figura 51. Efeito do teor de liptinita na temperatura de pico	139
Figura 54. Efeito do Fe ₂ O ₃ na temperatura de pico	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Recursos estimados de carvão fóssil no Brasil	33
Tabela 2. Tipos de equipamento para a avaliação da combustibilidade.....	39
Tabela 3. Comparativo de simuladores de PCI	43
Tabela 4. Análises imediata e elementar, poder calorífico superior (PCS) e índice de inchamento livre (FSI) do carvão brasileiro ROM. Valores dados em percentual mássico.....	86
Tabela 5. Análise petrográfica do carvão brasileiro ROM	87
Tabela 6. Composição química das cinzas e temperaturas características de fusibilidade de cinzas do carvão brasileiro ROM. Valores dados em percentual mássico.	88
Tabela 7. Resultados dos ensaios de beneficiamento afunda-flutua, do teor de cinzas e da análise elementar. Valores dados em percentual mássico.	90
Tabela 8. Análises imediata e elementar, poder calorífico superior (PCS) e índice de inchamento livre (FSI) do carvão brasileiro ROM e beneficiado. Valores dados em percentual mássico.	91
Tabela 9. Análise petrográfica do carvão brasileiro ROM e beneficiado	93
Tabela 10. Composição química das cinzas e temperaturas características de fusibilidade de cinzas do carvão brasileiro ROM e beneficiado. Valores dados em percentual mássico.....	94
Tabela 11. Análises imediata e elementar, poder calorífico superior (PCS) e índice de inchamento livre (FSI). Valores dados em percentual mássico.....	96
Tabela 12. Análise petrográfica.....	97
Tabela 13. Composição química das cinzas e temperaturas características de fusibilidade de cinzas. Valores dados em percentual mássico.	98
Tabela 14. Dados utilizados para o cálculo da concentração gasosa no simulador de PCI....	104
Tabela 15. Análise granulométrica por difração de <i>laser</i>	105
Tabela 16. Resultados de <i>burnout</i>	110
Tabela 17. Análise estatística dos resultados de <i>burnout</i>	111
Tabela 18. Análise granulométrica por difração de <i>laser</i> dos carvões e dos <i>chars</i>	117
Tabela 19. Resultados estimados para o diâmetro de partícula dos <i>chars</i>	123
Tabela 20. Taxa de reação dos <i>chars</i> ao CO ₂ a 50% de conversão e tempo para atingir esta conversão.....	128
Tabela 21. Temperaturas características de combustão para os carvões.....	136

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Cálculo do <i>burnout</i> via método <i>ash tracer</i> em termobalança.....	77
Equação 2. Cálculo da reatividade aparente do <i>char</i> ao CO ₂ em termobalança	80
Equação 3. Cálculo da conversão de carbono em termobalança	81
Equação 4. Equação de estado dos gases ideais	103
Equação 5. Cálculo da concentração gasosa no simulador de PCI	104
Equação 6. Cálculo do volume médio das partículas assumindo formato esférico levando em conta o diâmetro médio	119
Equação 7. Cálculo do volume médio das partículas assumindo formato esférico e considerando $V = m/\rho$	120
Equação 8. Cálculo do diâmetro médio de partículas	120
Equação 9. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do <i>char</i>	120
Equação 10. Relação simplificada entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do <i>char</i>	121
Equação 11. Quantidade de material combustível remanescente após a combustão	121
Equação 12. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do <i>char</i> em função do <i>burnout</i>	121
Equação 13. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do <i>char</i> em função do <i>burnout</i> representada em duas parcelas	122
Equação 14. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do <i>char</i> em função do <i>burnout</i> e teores de material combustível e não combustível.....	122
Equação 15. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do <i>char</i> em função do <i>burnout</i> e teor de material não combustível	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
- BBV – carvão betuminoso baixo volátil
- BET – método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller para análise de área superficial de mesoporos através de adsorção de nitrogênio
- bs – base seca
- bsic – base seca isenta de cinzas
- CA – carvão australiano baixo volátil
- CB - carvão brasileiro alto volátil beneficiado
- CC – carvão colombiano alto volátil
- CFM – controlador de fluxo mássico
- CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia, localizada em Porto Alegre - RS
- CLP – Controlador Lógico Programável
- Cz – teor de cinzas
- DIN – *Deutsches Institut Für Normung* (Instituto Alemão de Normalização)
- DR - método desenvolvido por Dubinin e Radushkevich para análise de área superficial de microporos através de adsorção de dióxido de carbono
- DTF – *Drop Tube Furnace* (Forno de Queda Livre)
- DTG – Curva da derivada da perda de massa
- FRX – Fluorescência de Raios-X
- FSI - *Free Swelling Index* (Índice de Inchamento Livre)
- FT – *Flow Temperature* (Temperatura de Fluidéz)
- HGI - *Hardgrove Grindability Index* (Índice de Moabilidade)
- HT - *Hemispherical Temperature* (Temperatura de Semiesfera)
- ICCP – *International Committee for Coal and Organic Petrology* (Comissão Internacional de Estudos sobre Carvão e Petrologia)
- IDT – *Initial Deformation Temperature* (Temperatura Inicial de Deformação)
- ISO – *International Standardization Organization* (Organização Internacional de Padronização)
- kg/t_{gusa} – quilograma por tonelada de ferro-gusa
- LACAPETRO - Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da UFRGS

LAPROM - Laboratório de Processamento Mineral da UFRGS

LaSid - Laboratório de Siderurgia da UFRGS

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Ótica

MV – Matéria Volátil

PCI – *Pulverized Coal Injection* (Injeção de Carvão Pulverizado)

PCS – Poder Calorífico Superior

ROM – *Run of Mine* (minério bruto)

SB-A - Carvão sub-betuminoso tipo A

SB-B – Carvão sub-betuminoso tipo B

ST - *Spherical Temperature* (Temperatura de Esfera)

T – temperatura

t – tempo

Tf – Temperatura Final de Queima

TGA – *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

Ti - Temperatura Inicial de Combustão

Tp – Temperatura de Pico

VA – válvula agulha

VDC – volts em corrente contínua

VE – válvula esfera

VS – válvula solenóide

VSD – válvula solenóide tipo diafragma

RESUMO

A injeção de carvão pulverizado na região das ventaneiras dos altos-fornos (*Pulverized Coal Injection – PCI*) é uma tecnologia amplamente praticada em altos-fornos com o objetivo de substituir parte do coque empregado por carvões não-coqueificáveis. O carvão injetado fornece energia e gases redutores para o processo de fabricação do gusa, além de contribuir para a redução da emissão de gases poluentes devido à menor produção de coque. Atualmente todo o carvão injetado em altos-fornos brasileiros é importado. O país possui grandes reservas de carvão, porém este carvão necessita passar por processos de beneficiamento para redução dos teores de matéria mineral e enxofre. A flexibilidade do processo PCI permite a utilização de ampla gama de carvões não-coqueificáveis, o que abre a possibilidade para utilização de carvão brasileiro. Este trabalho teve por objetivo avaliar propriedades de carvão brasileiro beneficiado com teor de cinzas de 18,9% para injeção em altos-fornos. O estudo foi conduzido através de ensaios de combustão empregando um moderno simulador de PCI projetado e desenvolvido pelo Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LaSid) e também uma termobalança de modo a ser possível traçar um comparativo entre ambos os equipamentos. Além do carvão brasileiro, de baixo *rank*, foram utilizados dois carvões importados já em uso para injeção, um de alto e um de baixo *rank*. A combustibilidade (ou eficiência de combustão) em simulador de PCI foi avaliada pela conversão (*burnout*), calculada pelo método *ash tracer*, um balanço de massa entre a quantidade de cinzas que entra e sai do reator. Em termobalança o parâmetro adotado foi a temperatura de pico, correspondente à taxa máxima de reação. Fez-se também a avaliação da reatividade ao CO₂ dos *chars* gerados em simulador de PCI, visto que o *char* ao deixar a zona de combustão passa por uma zona rica neste gás. Análise estatística revelou que a técnica adotada de *burnout* mostrou-se bastante eficiente para diferenciar carvões de teores de matéria volátil distintos, porém não no caso de carvões com teores de matéria volátil similares. No simulador de PCI a influência da matéria volátil do carvão foi mais pronunciada do que o *rank* e em termobalança o *rank* teve mais efeito sobre a combustibilidade do que a matéria volátil. O carvão brasileiro apresentou propriedades comparáveis às do carvão importado de baixo *rank* utilizado para PCI. Isto representa uma grande vantagem, visto que possibilitaria a utilização do mesmo na siderurgia.

Palavras-chave: carvão brasileiro, combustão, alto-forno, PCI, reatividade ao CO₂

ABSTRACT

Pulverized coal injection through blast furnace tuyeres (PCI) is a widely practiced technology in blast furnaces to replace part of coke by non-coking coal. Injected coal provides energy and reducing gases for pig iron production process, as well as contributes to reducing pollutants gases emission due to coke saving. Currently all coal injected into Brazilian blast furnaces is imported. The country has large reserves of coal, but this coal needs to undergo beneficiation to reduce mineral matter and sulfur contents. PCI process flexibility allows the employment of a wide range of non-coking coals, which opens the possibility to use Brazilian coal. This work aimed to evaluate properties of Brazilian coal benefited with 18.9% ash content for injection into blast furnaces. The study was conducted through combustion tests employing a modern PCI test rig designed and developed by the Iron and Steelmaking Laboratory (LaSid) of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) and also a thermobalance in order to draw a comparison between both equipments. In addition to low rank Brazilian coal, two imported coals which are already used for injection were used, one high and one low rank. The combustibility (or combustion efficiency) in a PCI test rig was evaluated by burnout, calculated by the ash tracer method, a mass balance between the amount of ash that enters and leaves the reactor. Peak temperature was the parameter adopted to evaluate combustibility in thermobalance, corresponding to the maximum rate of reaction. It was also evaluated the CO₂ reactivity of chars generated in the PCI test rig, since char leaving the combustion zone passes through a CO₂ rich area. Statistical analysis revealed that burnout technique proved to be efficient enough to differentiate coals with different volatile matter contents, but not in the case of coals with similar volatile matter contents. In PCI test rig the influence of volatile matter was more pronounced than rank and in thermobalance rank had more effect on combustibility than volatile matter. Brazilian coal showed properties comparable to the ones of imported low rank coal already in use for PCI. This is a great advantage, since it would make it possible to use it in ironmaking.

Keywords: Brazilian coal, combustion, blast furnace, PCI, CO₂ reactivity

1 INTRODUÇÃO

Uma das maiores estratégias mundiais de gerenciamento de energia de um alto-forno é a redução do consumo de coque. Isto é alcançado com sucesso através do sistema de injeção de carvão pulverizado na região das ventaneiras dos altos-fornos (*Pulverized Coal Injection - PCI*). O sistema PCI tem uma grande flexibilidade quanto aos combustíveis injetados, pois utiliza carvões não-coqueificáveis, o que traz vantagens econômicas, técnicas e ambientais para a redução do minério de ferro. Um carvão para utilização em PCI não deve ter características aglutinantes, mas deve ter restrições químicas (cinzas, enxofre, álcalis) similares às do carvão para coqueificação (OSÓRIO, VILELA e SAMPAIO, 2008).

É uma prática comum nas usinas siderúrgicas integradas a alto-forno a injeção de misturas de carvões, através das quais é possível alcançar a qualidade requerida para o processo de produção de ferro-gusa associada a um menor custo. Além disso, misturas são interessantes por fatores estratégicos e logísticos, como por exemplo, a falta de suprimento de determinado tipo de carvão, que pode ser contornada com a utilização de um ou mais carvões disponíveis.

Os carvões injetados atualmente no Brasil são todos importados. Contudo, o país tem grandes reservas de carvão predominantemente não-coqueificável na região sul, abrindo a possibilidade de injetá-lo em altos-fornos na forma de misturas (GOMES *et al.*, 2003; KALKREUTH *et al.*, 2005; GHIGGI, OSÓRIO e VILELA, 2006; GOMES, OSÓRIO e VILELA, 2006; OSÓRIO *et al.*, 2006; MACHADO, *et al.*, 2008; MACHADO 2009; MACHADO, OSÓRIO e VILELA, 2010). O carvão brasileiro tem como inconvenientes os altos teores de cinzas, enxofre e álcalis, o que limita sua aplicação industrial. A principal utilização deste carvão atualmente é para combustão e geração de energia elétrica.

Outros combustíveis sólidos são suscetíveis de injeção em altos-fornos na forma de misturas com carvões importados, como por exemplo, coque de petróleo (BORREGO *et al.*, 2008) e carvão vegetal (BARBIERI, 2013). O coque de petróleo tem como grande benefício ser praticamente isento de cinzas, o que é bastante útil para compor misturas com carvões com alto teor de cinzas, como o carvão brasileiro. Já o carvão vegetal é particularmente interessante para injeção no Brasil, visto que o país tem condições favoráveis para o cultivo de biomassa, liderando mundialmente a produção de ferro-gusa através de pequenos altos-fornos a carvão vegetal.

Apesar dos diversos trabalhos citados a respeito da avaliação de misturas utilizando carvão brasileiro para PCI, verificou-se uma lacuna na literatura: a ausência de dados de pressão e temperatura coletados durante o curto tempo de residência do carvão brasileiro em um simulador de PCI. Este trabalho pretende auxiliar neste sentido, pois o equipamento utilizado permite aquisição rápida destes dados, que auxiliarão na compreensão dos fenômenos envolvidos na combustão ultrarrápida de carvão.

A avaliação da combustão de carvão e demais injetantes diretamente em um alto-forno é uma tarefa difícil. Neste reator prevalecem condições severas de temperatura e pressão. Tradicionalmente são utilizados alguns equipamentos de escala laboratorial ou piloto para avaliar a combustão de carvão pulverizado, tais como termobalanças para análises termogravimétricas (TGA – *Thermogravimetric Analysis*), fornos de queda livre (DTF – *Drop Tube Furnace*) e simuladores da zona de combustão do alto-forno (ou simuladores de PCI).

Termobalanças operam com baixas taxas de aquecimento, sendo úteis para avaliações comparativas da combustibilidade de carvões. A combustibilidade aqui é definida como o grau de conversão do carbono do carvão (ou outro injetante) quando em reação com ar ou oxigênio. Nos fornos DTFs, o tempo de residência das partículas de carvão é frequentemente da ordem de segundos, muito maior do que o encontrado em uma zona de combustão de um alto-forno, da ordem de milissegundos. Fornos do tipo DTF simulam condições encontradas em caldeiras e são adequados para avaliação de carvões isolados. Contudo, eles também são muito utilizados para comparar o efeito das propriedades de combustíveis. Já os simuladores de PCI são equipamentos que atingem altas taxas de aquecimento associadas a altas pressões, sendo os instrumentos que atualmente se mostram mais adequados para avaliação da combustibilidade de carvões isolados e misturas (BABICH *et al.*, 2008).

O simulador de PCI utilizado neste trabalho foi inteiramente projetado e desenvolvido pelo Laboratório de Siderurgia (LaSid) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento foi fruto de um projeto entre o CNPq e a Vale, sendo que a Vale financiou construção do local de instalação. Até o momento os trabalhos desenvolvidos no simulador de PCI deram origem a duas teses além desta. A primeira foi relativa à automação do equipamento (MACHADO, 2017) e a segunda foi centrada no projeto (RECH, 2018). Além disso, cabe mencionar que o presente trabalho está inserido em um projeto com uma usina siderúrgica brasileira cujo objetivo é viabilizar a utilização de carvão brasileiro para injeção em altos-fornos. O simulador de PCI do LaSid encontra-se atualmente em estágio de otimização da metodologia experimental tomando como base os resultados anteriores, especialmente os desta

tese, pois foi a primeira a explorar resultados em maior profundidade devido ao foco ser avaliação de carvões e não o equipamento em si.

Algo importante que deve ser feito logo no início do trabalho é a definição de *char*, um termo que costuma gerar controvérsia entre diferentes grupos de pesquisa. *Char* é o produto sólido da desvolatilização do carvão em temperatura e atmosfera controladas (MARSH, 1997). A rigor *chars* são produtos da pirólise de carvão, ou seja, são obtidos em atmosfera inerte. Contudo, este termo é bastante empregado na literatura (WALL, PHELAN e BORTZ, 1986; ROSENBERG, PETERSEN e THOMSEN, 1996; STEER *et al.*, 2018) para designar o produto da combustão incompleta do carvão (ou seja, gerado em atmosfera oxidante), e, portanto, foi adotado aqui.

Pode-se dizer que um diferencial da tese é a avaliação estatística dos resultados. Não foram encontrados trabalhos na literatura onde tenha sido feita tal avaliação, a qual é considerada de grande importância para o ajuste inicial dos parâmetros operacionais de um equipamento novo. Outro diferencial é a avaliação da combustão via resíduo sólido (*char*). Nos demais simuladores esta avaliação é feita através dos gases de combustão. Uma vantagem de se fazer a avaliação da combustão através do *char* gerado é a possibilidade de explicar o comportamento de combustão sofrido pelo carvão tomando como base modificações estruturais das partículas.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo geral avaliar a combustibilidade de carvão brasileiro para injeção em altos-fornos empregando um simulador de PCI. O carvão brasileiro foi comparado a dois carvões importados de diferentes *ranks* atualmente em uso para injeção em altos-fornos.

Objetivos específicos

Pretendendo-se alcançar o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- seleção de uma fração beneficiada de carvão brasileiro com características adequadas para futura utilização na forma de misturas com carvões importados;
- caracterização das cinzas do carvão brasileiro beneficiado e seu comportamento a alta temperatura de modo a prever possíveis problemas de fusibilidade na lança de injeção no alto-forno;
- definição de parâmetros experimentais para o simulador de PCI que resultem em repetibilidade adequada a fim de avaliar a combustibilidade de carvão brasileiro;
- avaliação das diferenças de combustibilidade do carvão brasileiro e de carvões importados em simulador de PCI e em termobalança;
- avaliação da reatividade ao CO₂ dos *chars* gerados no simulador de PCI via ensaios termogravimétricos isotérmicos;
- avaliação da estrutura dos *chars* gerados no simulador de PCI.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados fundamentos teóricos que servirão de base para o desenvolvimento da tese. Os tópicos tratados inicialmente são alto-forno a coque, PCI, propriedades de carvões para injeção e combustão do carvão, onde são apresentados trabalhos desenvolvidos em simuladores de PCI e em termobalanças. A seguir são apresentadas as principais conclusões obtidas em estudos anteriores sobre carvão brasileiro. É feita também uma revisão a respeito de aspectos relevantes da avaliação da estrutura e da reatividade dos *chars* ao CO₂. Por fim, é mostrada a influência da matéria mineral e cinzas nos carvões para PCI.

3.1 O alto-forno a coque

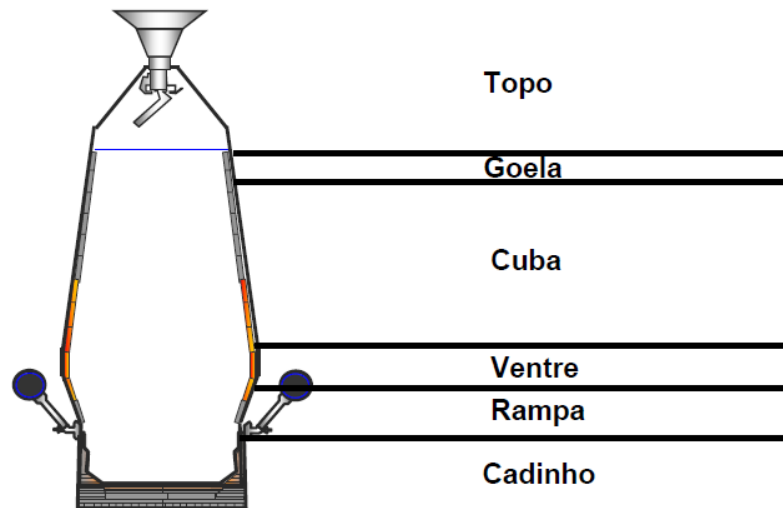
A principal rota de produção de aço é baseada na redução de minério de ferro em altos-fornos para a fabricação de ferro-gusa (ou simplesmente gusa), matéria-prima do aço. A bibliografia a respeito de alto-forno é vasta, por isso a seguir será feita uma síntese de aspectos gerais sobre este assunto. Maiores detalhes são encontrados nos trabalhos de Araújo (1997), Mourão (2007) e Rizzo (2009).

O alto-forno pode ser descrito basicamente como um reator de funcionamento contínuo que opera em contracorrente. A carga sólida é composta por minério de ferro na forma de sinter e/ou pelotas, coque metalúrgico e fundentes ou fluxantes. O coque é um sólido poroso produzido pela pirólise de carvão metalúrgico, ou seja, é o produto do aquecimento deste tipo de carvão na ausência de ar. O coque tem quatro funções no alto-forno: i) gerar calor para fundir a carga metálica; ii) fornecer carbono para gerar gases redutores para os óxidos de ferro; iii) sustentar a carga, provendo um leito poroso para a descida dos líquidos (gusa e escória) e subida dos gases; iv) carburar o gusa. O papel de sustentação da carga não pode ser desempenhado por nenhum outro material, porém a injeção de combustíveis pulverizados na região das ventaneiras é capaz de substituir as funções de geração de energia e de gases redutores do coque.

As matérias-primas são carregadas no topo do alto-forno de modo a formar camadas intercaladas de minério de ferro e coque. Pelo topo também saem os gases do processo, que passam por sistemas de limpeza antes de serem reutilizados em outros setores da usina. Os produtos do alto-forno são gusa, escória, gás de alto-forno e poeira. O corpo principal do reator

é composto pelas seguintes partes: goela, cuba, ventre, rampa e cadinho, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Estrutura de um alto-forno

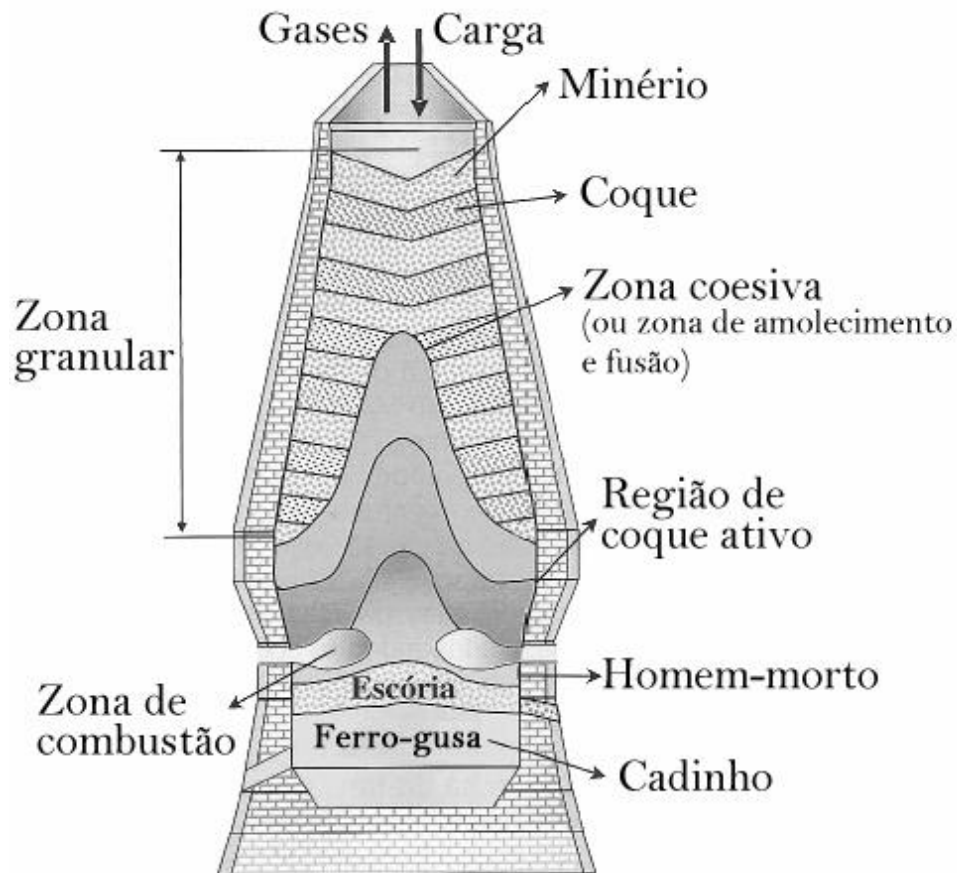


Fonte: ARAÚJO, 1997

A goela é uma zona de pré-aquecimento dos materiais carregados no alto-forno, localizada imediatamente abaixo do topo. A cuba, maior parte do alto-forno, é a região onde as principais reações de redução entre gás e carga sólida ocorrem. O ventre é a região abaixo da cuba, onde ocorre a expansão dos gases e distribuição através da zona coesiva. Abaixo do ventre está localizada a rampa, cujo formato tronco-cônico compensa a dilatação dos componentes da carga pelo aquecimento durante a descida. O cadinho compreende a região inferior do alto-forno, onde são coletados o gusa e a escória formados.

A partir de experiências de dissecação conduzidas inicialmente pelos russos e depois pelos japoneses na década de 70 foi possível conhecer a estrutura interna de um alto-forno quando em operação. Esta estrutura foi dividida em cinco zonas distintas, as quais estão mostradas na Figura 2 e resumidas a seguir (CASTRO, FIGUEIRA e TAVARES, 1997):

Figura 2. Regiões internas de um alto-forno



Fonte: Adaptado de RIZZO, 2009

- Zona granular: nesta zona a carga metálica (sinter e/ou pelotas e minério de ferro), o coque e os fundentes descem sólidos em contracorrente com os gases. O minério e o coque mantêm a sua configuração em camadas, tais como quando foram carregados;
- zona coesiva (ou zona de amolecimento e fusão): a maior parte da redução dos óxidos de ferro ocorre nesta região juntamente com a fusão da carga e parte da reação de gaseificação do carbono. Esta região é constituída de camadas de coque e camadas coesivas alternadas;
- zona de gotejamento: é formada por um empilhamento de coque que se divide em duas partes: uma que alimenta a zona de combustão e outra que é inativa, denominada homem morto. Nesta zona, o gusa e a escória gotejam através do empilhamento de coque em contracorrente com os gases quentes provenientes da zona de combustão localizada abaixo da zona coesiva;

- zona de combustão (ou *raceway*): ar quente enriquecido ou não com oxigênio é soprado pela região das ventaneiras, provocando a combustão do coque e de combustíveis auxiliares injetados. Nesta zona são gerados os gases redutores, que são responsáveis pelo aquecimento, redução e fusão da carga metálica. Esses gases partem da região das ventaneiras a temperaturas de cerca de 2473 K e chegam ao topo do forno entre 473 K e 573 K;
- cadinho: é preenchido com coque granulado, por cujos interstícios se depositam o gusa e a escória, os quais se separam em duas camadas por diferença de densidade. No cadinho ocorrem importantes reações entre as fases metálica e escorificada, como por exemplo, a dessulfuração do gusa.

3.2 Injeção de combustíveis auxiliares no alto-forno

A injeção de combustíveis auxiliares na região das ventaneiras dos altos-fornos é uma das mais efetivas tecnologias para reduzir o consumo de coque no alto-forno. De acordo com Carpenter (2006), o PCI não é uma tecnologia nova: foi patenteada no século XIX, mas foi somente nos anos 60 que se tornou uma realidade industrial. Com os altos preços do óleo nos anos 70, o PCI se tornou mais generalizado. No Brasil, o PCI teve início nos altos-fornos a coque na década de 90 na Usiminas. A partir dos anos 2000 a maioria das usinas siderúrgicas passou a utilizar PCI. Hoje o principal combustível auxiliar injetado nas ventaneiras dos altos-fornos é carvão.

O sistema de PCI pode ser descrito da seguinte forma: no alto-forno as partículas são injetadas na região do sopro por uma lança de diâmetro pequeno. A maioria dos sistemas de injeção utiliza granulometria aproximadamente 70-80% inferior a 75 μm . A temperatura de sopro é de 1273 a 1473 K e a velocidade do gás de 100 a 200 m/s no algaraviz e na ventaneira. Sob estas condições, as partículas de carvão injetado são instantaneamente aquecidas no sopro, sendo submetidas a seguir à ignição e queima. A taxa de aquecimento é da ordem de 10^5 a 10^6 K/s e o tempo de residência das partículas de carvão é de 10 a 40 ms. É sob estas severas condições que o carvão pulverizado precisa ser queimado, onde a combustão completa é altamente improvável (ARIYAMA, 2000; CARPENTER, 2006).

Uma das principais vantagens conhecidas do PCI é que pode substituir até 40-50% do coque requerido para o alto-forno, o que levaria a um significativo decréscimo nos custos de produção do gusa devido à considerável diferença de preço entre o coque e um carvão não-

coqueificável. Outro propósito para o PCI é aumentar a vida útil das coquearias (HUTNY *et al.*, 2006; DENO e OKUNO, 2000).

Dentre os benefícios econômicos e operacionais proporcionados pelo PCI são listados os seguintes (CARPENTER, 2006):

- menor consumo de carvões coqueificáveis de alto custo. O preço do coque aumentou nos últimos anos e é esperado que se mantenha alto, criando mais demanda por carvões mais baratos;
- prolongamento da vida útil das coquearias, uma vez que uma menor produção de coque é requerida. O PCI também reduz a necessidade de novas baterias de coque de alto custo. Porém o coque não pode ser totalmente substituído, pois conforme mencionado anteriormente, o carvão pode fornecer calor e carbono, mas não um leito permeável através do qual o metal fundido pode descer e os gases subirem;
- aumento da produtividade do alto-forno, isto é, a quantidade de gusa produzido por dia (em conjunto com outras mudanças operacionais);
- maior flexibilidade na operação do alto-forno. Por exemplo, o PCI permite que a temperatura de chama seja ajustada e a condição térmica no forno possa ser mudada muito mais rápido do que seria possível pelo ajuste da distribuição de carga no topo do alto-forno. A taxa de injeção também pode ser modificada em um curto espaço de tempo;
- redução das emissões na usina, em particular as provenientes da coqueria.

Segundo Deno e Okuno (2000) e Hutny *et al.* (1996), uma das questões operacionais chave no PCI é aumentar a taxa de injeção sem aumentar a quantidade de *char* dentro da cuba do alto-forno. Isto porque este material pode causar sérios problemas, tais como redução da permeabilidade, distribuição indesejada de gás/temperatura, excessiva erosão de coque e arraste significativo de *char*. O consenso entre usuários de PCI parece ser que para taxas de injeção de até 150 kg/t_{gusa} não há necessidade de alterações significativas no processo do alto-forno. Contudo, taxas maiores podem resultar em uma perda de produção e de vida útil do forno se não forem implementadas algumas mudanças (CARPENTER, 2006). A queima do material injetado é facilitada pelo uso de carvões com elevado teor de voláteis, altas temperaturas de sopro e grandes enriquecimentos de oxigênio.

O primeiro efeito do aumento da taxa de injeção é uma maior relação de carga metálica sobre o coque no carregamento. Isto é, parte do coque será suprida pela injeção de carvão. Com isso, a distribuição de carga é alterada e, se nenhuma modificação de carregamento for realizada, o ângulo da carga dentro do alto-forno diminui e o coque se concentra nas paredes, resultando num aumento de fluxo periférico de gases. O efeito final é um aumento no consumo específico de carbono e uma diminuição na produtividade (CASTRO *et al.*, 1997).

O oxigênio na zona de combustão é esgotado muito rapidamente. O consumo do *char* remanescente depende da gaseificação pela reação de Boudouard ou reação de *solution loss* ($C_{(s)} + CO_2(g) + calor = 2 CO(g)$) no final da zona de combustão e início da cuba do alto-forno. A interação do *char* com o metal e a escória ocorre na parte baixa do forno, enquanto a gaseificação com o CO_2 ocorre na parte superior do alto-forno, onde o CO_2 é gerado a partir das reações de redução dos óxidos metálicos. A combinação de melhor combustibilidade e maior reatividade do *char* implica que menos finos deixarão a zona de combustão. Comparada à etapa de combustão, a gaseificação do *char* é muito mais lenta (LU *et al.* 2002; WU *et al.*, 2007).

À medida que a taxa de injeção aumenta, a combustibilidade do carvão tende a diminuir, resultando em finos de *char* e cinzas deixando a zona de combustão. Algumas destas partículas podem se acumular atrás da zona de combustão, formando o chamado ninho de pássaro (*bird's nest*), região de baixa permeabilidade que contém finos de coque e gotas de escória e gusa. Um aumento muito acentuado do ninho de pássaro aumenta a inatividade do homem morto, diminui a penetração da zona de combustão e favorece o fluxo periférico de gases, aumentando as perdas térmicas (CASTRO e TAVARES, 1998). Carpenter (2006) afirma que o maior tempo de residência médio do coque ocasionado pelo PCI faz com que este sofra mais degradação mecânica e gere grande quantidade de finos, que poderiam levar a uma queda na permeabilidade, operação instável e menor produtividade. Portanto, quando combustíveis auxiliares são injetados é necessário que o coque tenha melhor qualidade a fim de minimizar a fragmentação.

Não se deve esquecer que durante o processo de injeção existe uma elevação no volume de gases ascendentes, sendo essa elevação diretamente proporcional ao teor de voláteis do carvão injetado (OLIVEIRA, CARVALHO e ASSIS, 1996). Além disso, a injeção de carvão aumenta a concentração de hidrogênio no alto-forno, logo, quanto maior a taxa de injeção, mais hidrogênio está disponível para a redução indireta dos óxidos de ferro (HUTNY, LEE e PRICE, 1991).

Define-se a taxa de substituição como a quantidade de coque economizado ($\text{kg}/\text{t}_{\text{gusa}}$) para cada kg de carvão injetado por tonelada de gusa. Este índice indica a relação entre o consumo de coque e carvão e, economicamente, é o que importa. A taxa de substituição não representa diretamente a economia ou o gasto a mais de carbono, pois o teor de carbono do coque não é igual ao teor de carbono do carvão. Além do mais, esses teores variam com o tipo de coque e carvão utilizados. Valores próximos à unidade são típicos para taxas moderadas de injeção e decrescem com o aumento desta taxa (CASTRO e TAVARES, 1998).

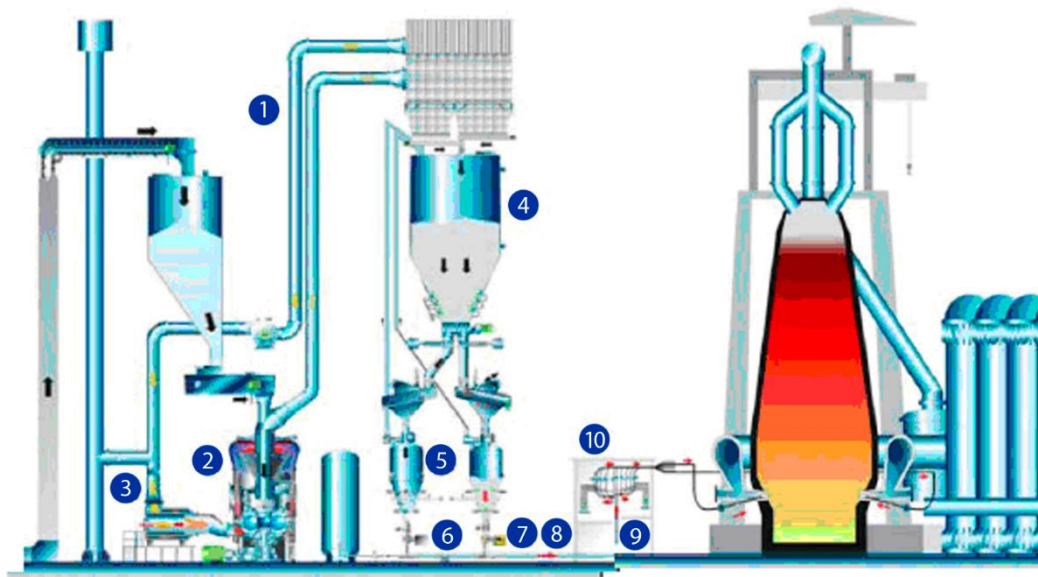
3.3. Sistema típico de PCI

Um sistema típico de PCI consiste basicamente na moagem do carvão, sua transferência para um vaso de injeção e, a partir deste vaso, o transporte pneumático para as ventaneiras do alto-forno. A injeção propriamente dita se dá por uma ou duas lanças introduzidas pelo algaraviz. Na Figura 3 pode ser visualizado o esquema de uma planta de PCI de uma usina integrada brasileira, onde a taxa de injeção média praticada é de $135 \text{ kg}/\text{t}_{\text{gusa}}$. Esta planta de PCI será tomada como exemplo para ilustrar um sistema de PCI real e em operação.

O carvão bruto com granulometria de até 75 mm é recebido e armazenado para alimentar os transportadores de corrente, que tem a finalidade de distribuir para o moinho. Este moinho seca e cominui o carvão para uma granulometria 80% inferior a 75 μm e umidade menor que 2% com auxílio do gerador de gás quente (GGQ). O ventilador principal succiona os gases da moagem até o filtro de mangas, que precipita este carvão em suas tremonhas. O carvão é então arrastado pelos transportadores helicoidais para os silos de armazenagem de carvão pulverizado.

O silo de carvão pulverizado é mantido inerte por nitrogênio e os teores de oxigênio e monóxido de carbono são monitorados continuamente contra riscos de incêndio e explosão. Os silos de finos possuem válvulas automáticas de saída e executam o carregamento dos vasos de injeção com aproximadamente 16 t de finos de carvão. O carvão fino cai por gravidade e é filtrado por uma peneira vibratória antes de abastecer o vaso. Esta peneira tem a função exclusiva de reter corpos estranhos ao processo, que venham causar distúrbios de injeção tais como luvas, eletrodos de solda e parafusos (MOTTA, 2011).

Figura 3. Sistema típico de injeção de carvão pulverizado



1. Moagem de carvão pulverizado; 2. Moinho de carvão bruto; 3. Gerador de gás quente; 4. Silo de armazenagem de carvão pulverizado; 5. Vaso de injeção; 6. Compressores de nitrogênio; 7. Válvula dosadora de carvão pulverizado; 8. Linha principal de transporte pneumático; 9. Distribuidor de carvão; 10. Injeção nas ventaneiras do alto-forno.

Fonte: Adaptado de MOTTA, 2011

3.4 Propriedades de carvões para PCI

O carvão é dividido em vários tipos, os quais são o resultado de processos geológicos ao longo do tempo e sob condições adequadas. O carvão passou por transformações sucessivas que tornaram linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito. O linhito é o menor *rank* de carvão, ou seja, o mais imaturo; é frequentemente úmido e pode ser pulverizado. O carvão sub-betuminoso, que é pobremente endurecido e pode ser de cor castanha, é mais proximamente relacionado ao carvão betuminoso que ao linhito. O carvão betuminoso é o carvão mais utilizado e ocorre como uma rocha preta, macia e brilhante. O antracito é o maior *rank* do carvão e é considerado uma rocha metamórfica orgânica, é muito mais duro e preto que os outros carvões, tem um brilho vítreo e é mais denso, com poucas impurezas (teor de carbono de 92,1 a 98%). A turfa é considerada um precursor do carvão e a falta de semelhança com os outros quatro tipos de carvão tende a negar sua inclusão na categoria de carvão (SPEIGHT, 2015).

De acordo com Carpenter (2006), uma gama consideravelmente maior de carvões pode ser usada para PCI do que para coqueificação. Consequentemente, carvões de menor custo

podem ser injetados. Carvões desde o sub-betuminoso até o antracito vem sendo empregados para injeção em altos-fornos com sucesso. A autora destaca que um carvão ideal para PCI não existe, pois um carvão excelente para determinado alto-forno não irá necessariamente atender às necessidades de outro alto-forno. Os carvões a serem utilizados são aqueles que fornecem o melhor custo-benefício com a máxima combustibilidade (CARPENTER, 2006).

Hutny, Lee e Price (1991) agruparam os parâmetros que afetam a combustibilidade do carvão no alto-forno em três classes: propriedades dos carvões, condições da combustão e projeto do equipamento. As propriedades comumente usadas para avaliar carvões para uso em PCI estão resumidas a seguir, baseadas nas literaturas de Unsworth, Barratt e Roberts (1991), Babich *et al.* (1996), Hutny *et al.* (1996) e Carpenter (2006):

- matéria volátil: do ponto de vista do processo de combustão é desejável o uso de carvão alto-volátil. Porém, do ponto de vista de parâmetros operacionais, sobretudo da taxa de substituição, é melhor operar com carvão baixo volátil devido ao seu maior teor de carbono fixo. A meta praticada de teor de matéria volátil em carvões para PCI é de cerca de 20%;
- teor de carbono: em geral, a taxa de substituição cresce com o teor de carbono;
- poder calorífico: é a quantidade de calor por unidade de massa que é liberada na combustão. Geralmente, quanto maior o poder calorífico de um carvão, maior será a taxa de substituição proporcionada. O poder calorífico é uma propriedade aditiva para misturas de carvões e o valor adequado para PCI é acima de 30 MJ/kg.
- teor de umidade: a umidade afeta o poder calorífico e dificulta o transporte e manuseio do carvão, limitando a eficiência de moinhos. Menores teores de umidade permitem maiores taxas de injeção a uma dada temperatura adiabática de chama. Embora carvões alto voláteis tenham maior combustibilidade que os baixo voláteis, eles tipicamente possuem maiores teores de umidade, o que pode requerer uma pré-secagem ou a mistura com carvões de menores teores de umidade. Em geral, um teor de umidade menor que 10% é o desejado para carvões para PCI;
- teor de cinzas: as cinzas são o resíduo derivado da matéria mineral durante a combustão completa do carvão. A combustibilidade do carvão pode ser melhorada devido a efeito catalítico da matéria mineral ou retardada pela concentração excessiva de minerais no carvão. Para fins de injeção deseja-se um teor de cinzas máximo de 10%. Neste trabalho

existe uma seção específica, a 3.9, onde é discutido com mais detalhes o tema da matéria mineral e cinzas no carvão;

- composição das cinzas: os constituintes das cinzas podem influenciar a operação do alto-forno e a qualidade do gusa. Na seção 3.9 este tópico é discutido;
- temperaturas de fusibilidade de cinzas: são úteis para avaliar se as cinzas de um carvão são suscetíveis de fusão nas condições da combustão. Quando a temperatura de fusão é baixa a formação prematura de escória pode obstruir o sistema de injeção. As temperaturas características do ensaio são as chamadas temperaturas de deformação inicial, de esfera, de semiesfera e de fluidez, as quais são definidas como se segue (DIN 51730:1998-04):
 - a) temperatura de deformação inicial (IDT): temperatura na qual os primeiros sinais de deformação ocorrem, como arredondamento das bordas e início do inchamento da peça;
 - b) temperatura de esfera (ST): temperatura na qual as bordas da peça estão completamente arredondadas, com sua altura do mesmo tamanho da linha de base;
 - c) temperatura de semiesfera (HT): temperatura na qual a peça é aproximadamente semi-esférica, com a altura de tamanho igual à metade do diâmetro da base;
 - d) temperatura de fluidez (HF): temperatura na qual a peça se espalhou de forma que sua altura é 1/3 daquela na temperatura de semiesfera.
- teor de enxofre: o enxofre é um elemento presente em todos os carvões e ocorre principalmente em três formas: pirítico, sulfático e inorgânico. O enxofre causa fragilidade no aço, reduzindo sua qualidade, além de causar emissões de SO_x. A escória de alto-forno a coque por si só já é um bom dessulfurante. Contudo, se a taxa de injeção aumentar a quantidade de enxofre no forno é necessária dessulfuração posterior. O valor limite de enxofre para carvões para PCI é geralmente de 1% embora muitas usinas estabeleçam 0,7% como limite;
- índice de moabilidade (HGI – *Hardgrove Index*): é um número empírico relacionado à facilidade com que um carvão pode ser cominuído. O índice varia de 20 até mais de 110 e quanto menor este valor maior a dificuldade para a moagem e, conseqüentemente, maior a energia requerida para fazê-la. Geralmente carvões com HGI entre 40 e 70 são os preferidos para PCI;

- teor de álcalis: utilizado para prever a formação de incrustações nas paredes dos altos-fornos. Os álcalis são elementos danosos ao alto-forno, pois recirculam e se acumulam no reator. Isto acaba por restringir o fluxo de gás e aumentar a geração de finos de coque pela catálise da reação de Boudouard. A injeção de carvão pode ser a maior fonte de contaminação de K_2O e Na_2O no alto-forno. A remoção simultânea de álcalis e enxofre pela escória é extremamente difícil, pois para eliminar álcalis são necessárias menores basicidade e temperatura de chama, condições opostas às requeridas para a dessulfuração. Em geral o teor de álcalis aceito para PCI é de até 0,27%;
- composição maceral e rank: macerais são os microconstituintes orgânicos que compõem o carvão, sendo gerados a partir da decomposição e alteração das plantas durante a carbonificação. Algumas variações químicas e físicas do carvão podem ser explicadas em termos de sua composição maceral e *rank*. Os macerais são distinguíveis uns dos outros em microscópio ótico de luz refletida de acordo com sua coloração e morfologia, sendo classificados pela Comissão Internacional de Estudos sobre Carvão e Petrologia (ICCP) em três grupos principais, vitrinita, liptinita e inertinita (ICCP, 1963; CRELLING, 1989; ULHÔA e NORA, 1991):

a) vitrinita: é o grupo de maceral mais importante devido à sua abundância e por ter sofrido as maiores transformações durante o processo de carbonificação do carvão. Para a maioria dos carvões, a vitrinita é o constituinte mais abundante. O *rank* dos carvões é medido pela refletância desse maceral. O grupo da vitrinita é formado a partir de materiais ricos em lignina, como caules, raízes e folhas de plantas. Durante o aquecimento, em geral os macerais deste grupo apresentam propriedades de inchamento e plasticidade no intervalo de *rank* de 0,7 a 1,7%. A densidade dos macerais da vitrinita varia com o *rank* do carvão, mas está no intervalo de 1,2 a 1,8 g/cm³;

b) inertinita: é o segundo grupo de maceral em abundância. O grupo da inertinita provém da mesma matéria orgânica que levou à formação da vitrinita, porém esta matéria orgânica foi oxidada. Este grupo de macerais apresenta maior aromaticidade, com baixos teores de hidrogênio e matéria volátil e alto teor de carbono. A densidade dos macerais da inertinita é sempre maior do que a dos macerais da vitrinita e varia de 1,35 a 1,60 g/cm³;

c) liptinita: é o grupo de macerais presente em menores proporções nos carvões. Os macerais do grupo da liptinita são originados principalmente de algas, resinas e esporos

de plantas. Este grupo apresenta um alto teor de hidrogênio e matéria volátil, deixando pouco resíduo no aquecimento. A liptinita tem propriedades fluorescentes, sendo facilmente identificada por luz ultravioleta. Macerais do grupo da liptinita começam a desaparecer em carvões médio voláteis, estando ausentes em carvões baixo voláteis. Os macerais do grupo da liptinita apresentam a menor densidade, variando de pouco mais de 1,0 a 1,25 g/cm³;

Em geral na combustão a liptinita e a vitrinita são mais reativas do que a inertinita, portanto queimam com mais eficiência. Porém inertinitas de baixo *rank* podem apresentar desempenho de combustão melhor do que vitrinitas de alto *rank*, como mostrado no estudo de Choudhury *et al.* (2009). Há outros aspectos que afetam a reatividade dos grupos de macerais, tais como a origem do carvão e seu *rank*. Como resultado, a composição maceral pode não prever com sucesso o comportamento de combustão de um carvão. O poder refletor da vitrinita (% Rr) é o parâmetro mais utilizado para a determinação do *rank* do carvão. Quanto maior o *rank*, menor é o teor de matéria volátil, maior é a refletância e mais organizada é a estrutura. Em relação à reatividade, esta propriedade decresce com o aumento do *rank*, o que se deve à redução da porosidade e dos sítios ativos de carbono.

Especificamente no caso do Brasil, a prática utilizada para PCI é a injeção de misturas de carvões (normalmente dois carvões), os quais são em sua totalidade importados e apresentam uma grande variação de propriedades: 10,0 – 40,3% em massa de matéria volátil, 68,2 – 91,0% em massa de carbono, HGI de 44 – 85 e teor de cinzas inferior a 11% em massa. De um modo geral, o carvão injetado nas ventaneiras do alto-forno deve ter uma boa taxa de substituição sem comprometer a estabilidade de funcionamento do reator, mesmo em elevadas taxas de injeção (KALKREUTH *et al.*, 2005).

3.5 Carvão brasileiro

As principais jazidas carboníferas do país estão situadas na Bacia do Paraná, englobando os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. As reservas estimadas na Bacia do Paraná representam aproximadamente 32 bilhões de toneladas, sendo que 89% destas localizam-se no estado do Rio Grande do Sul (INFORMATIVO ANUAL DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA, 2000). Na Tabela 1 estão discriminadas as reservas estimadas de cada jazida.

Devido aos aspectos deposicionais a qualidade dos carvões brasileiros 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, com um elevado teor de cinzas (cerca de 50%) e teor variável de enxofre. O carvão bruto (*run of mine* - ROM) do Rio Grande do Sul possui em torno de 1% de enxofre, enquanto que o de Santa Catarina contém cerca de 4% e o do Paraná 7%. O beneficiamento de carvões tem por objetivo reduzir o teor de matéria inorgânica e de enxofre. A matéria mineral disseminada na matéria orgânica torna o beneficiamento difícil e com baixo rendimento, com exceção do carvão do Paraná, cujo rendimento é maior (OSÓRIO, VILELA e SAMPAIO, 2008).

Tabela 1. Recursos estimados de carvão fóssil no Brasil

Estados	Jazidas	Recursos estimados	
		(Mt)	%
PR	Cambuí	44	0,14
	Sapopema	45	0,14
	Total PR	89	0,28
SC	Pré-Bonito	414	1,30
	Bonito	1,601	5,04
	Total SC	3,060	9,64
RS	Leão	2,439	7,68
	Iruí/Capanema	2,688	8,47
	Charqueadas	2,993	9,43
	Morungava	3,128	9,86
	Santa Terezinha	5,068	15,97
	Total RS	28,591	90,08
TOTAL		31.740	

Fonte: DNPM, 2000

O setor siderúrgico, impulsionado pelos altos preços do carvão no mercado internacional, vem buscando novamente o carvão brasileiro como alternativa de suprimento.

Carvão com característica metalúrgica é encontrado em Santa Catarina, porém com teor de cinzas muito acima dos carvões importados (REDIVO, 2002). Na década de 80 foram descobertas duas jazidas de carvões no Rio Grande do Sul com propriedades aglutinantes, Morungava/Chico-Lomã e Santa Terezinha. Um estudo realizado por Osório (1997) com amostras da 2ª e 6ª camadas da jazida de Chico-Lomã (teores de cinzas de 12,8 e 10,8%, respectivamente) mostrou que esses carvões apresentam fracas propriedades aglutinantes, podendo participar de misturas para coqueificação em substituição a carvões *soft* importados. Carvões *soft* são definidos como carvões de menor custo que apresentam pelo menos uma propriedade fora das especificações normais para a coqueificação, como por exemplo, teor de cinzas, enxofre ou possuem fracas propriedades coqueificantes.

Devido ao baixo *rank*, propriedades não coqueificantes e à alta reatividade, os carvões do sul do Brasil já foram utilizados com êxito no processo de redução direta SL/RN como redutores de pelotas de minério de ferro para a produção de ferro-esponja. Do início da década de 70 até aproximadamente 1990 foi operada a primeira planta industrial do Processo de Redução Direta SL/RN da então Aços Finos Piratini (AFP), atual Gerdau Aços Especiais (Unidade de Charqueadas - RS). Esta foi a primeira planta industrial SL/RN no mundo a operar com carvões de alto teor de cinzas e seu sucesso incentivou a implantação desse processo em países como Índia e África do Sul. Devido a isso, a Índia hoje é o maior produtor de ferro-esponja do mundo usando carvões não coqueificáveis. A principal causa da desativação da planta brasileira foi a pequena escala de produção (60 mil t/a), que não era vantajosa economicamente (OSÓRIO, VILELA e SAMPAIO, 2008).

A principal utilização atual para o carvão minerado no Rio Grande do Sul é a combustão para geração de energia elétrica. O baixo *rank*, as propriedades não coqueificantes e a alta reatividade fazem desse carvão um combustível possível de ser empregado para injeção em altos-fornos, reduzindo a dependência de carvões importados de alto custo. Há vários estudos que mostram que o carvão do Rio Grande do Sul tem potencial para ser injetado nas ventaneiras dos altos-fornos em misturas com carvões importados (GOMES *et al.*, 2003; OSÓRIO *et al.*, 2004; KALKREUTH *et al.*, 2005; GHIGGI, OSÓRIO e VILELA, 2006; MACHADO 2009). Desde o projeto e construção do simulador de PCI do LaSid-UFRGS estavam previstas três teses: a de Machado (2017), a de Rech (2018) e a esta. Todas empregaram o mesmo carvão brasileiro, porém o diferencial desta é que foi focada no carvão, enquanto as demais tiveram como foco o simulador de PCI, já que foram os primeiros trabalhos realizados no equipamento.

Machado (2017) teve como foco a automação do simulador de PCI, enquanto Rech (2018) abordou questões referentes ao projeto do mesmo.

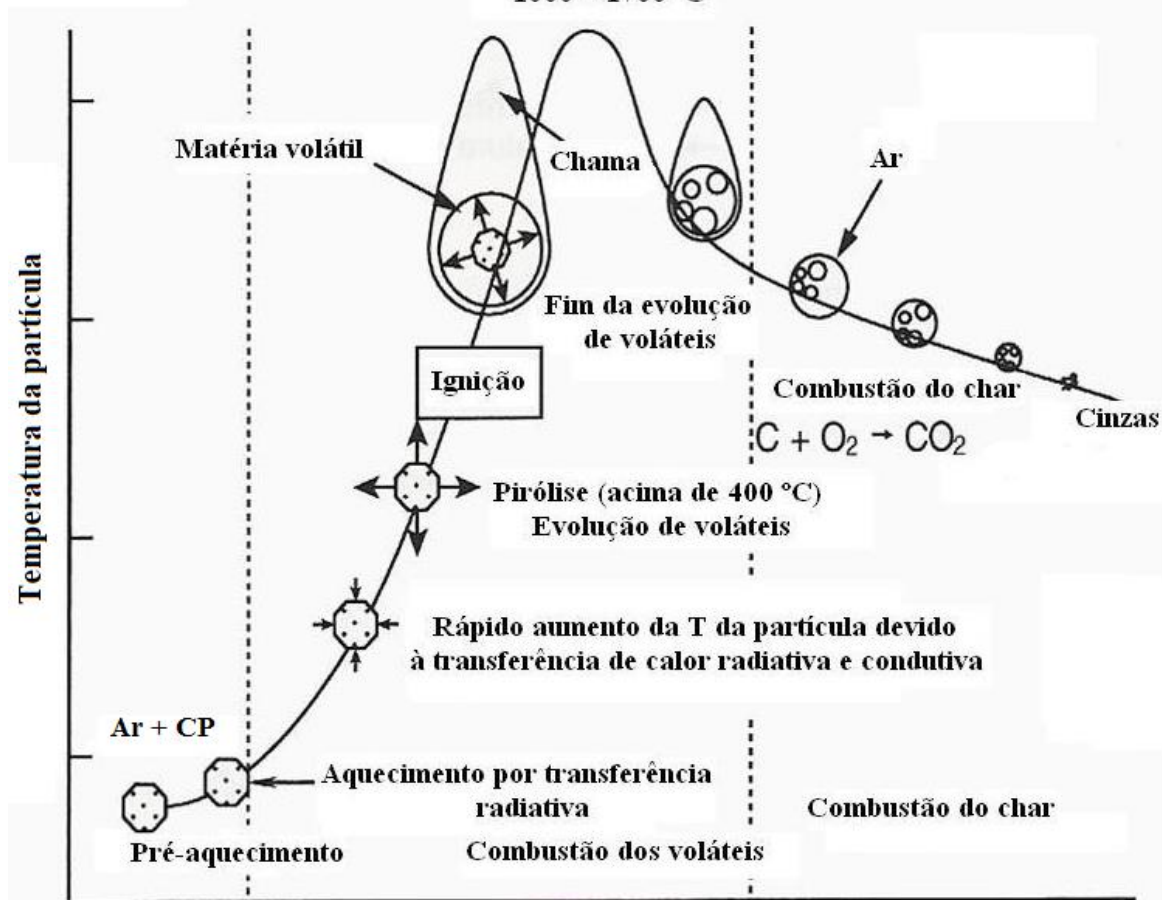
O alto teor de matéria mineral e enxofre do carvão brasileiro constituem um dos principais empecilhos à sua utilização para PCI. Devido a estas restrições, um modo de utilização seria em misturas com carvões importados já utilizados para injeção (GOMES, OSÓRIO e VILELA, 2006). O carvão da jazida do Leão apresenta grau de liberação da matéria orgânica suficiente para a geração de concentrados da ordem de 15-20% de teor de cinzas, com recuperações mássicas suficientes para viabilizar a abertura de novas minas. Estes carvões podem ser utilizados como constituintes de misturas para injeção em altos-fornos. Os teores de enxofre total, dos concentrados esperados, seriam da ordem de 1% (OSÓRIO, VILELA e SAMPAIO, 2008). Cabe destacar que a abertura de novas minas será viabilizada apenas com a instalação de usinas termelétricas de modo a aproveitar a grande quantidade de carvão com teor de cinzas mais elevado.

3.6 Combustão do carvão na zona de combustão do alto-forno

A combustão do carvão na zona de combustão do alto-forno é um parâmetro importante, pois afeta a quantidade de carvão que pode ser injetada. A combustão do carvão produz, juntamente com a do coque, calor e gases redutores para o processo siderúrgico. Carvões de baixa combustibilidade podem resultar em problemas operacionais, tais como permeabilidade reduzida devido ao acúmulo de *char* e distribuições indesejáveis de gás e temperatura. Em geral, a quantidade de *char* que deixa a zona de combustão aumenta com a taxa de injeção (CARPENTER, 2006).

O fenômeno de combustão de uma partícula de carvão pulverizado injetada é mostrado na Figura 4.

Figura 4. Ilustração do fenômeno de combustão de carvão empregado para PCI
1000 ~ 1700 °C



*CP: carvão pulverizado

Fonte: Adaptado de NARUSE e INADA, 2000

Tão logo as partículas de carvão são injetadas no alto-forno, elas são pré-aquecidas radiativamente pela chama. Então a matéria volátil é liberada e a ignição ocorre na partícula ou na fase gasosa. Embora dependa do tipo de carvão, carbono fixo também é queimado durante a liberação dos voláteis. A temperatura da partícula aumenta rapidamente com o progresso da combustão. Após quase toda a matéria volátil ter sido liberada a combustão do *char* se torna o processo dominante. A taxa de combustão do *char* é relativamente lenta comparada à evolução dos voláteis ou combustão. Finalmente, as cinzas são produzidas após a combustão se completar (NARUSE e INADA, 2000).

A combustão do *char* pode ser dividida em três regimes dependendo das etapas limitantes da reação (CARPENTER, 2006; SMOOT e SMITH, 1985; WU, 2005):

- regime I: em temperaturas abaixo de 873 K a combustão do *char* é controlada pela taxa das reações químicas, pois há tempo para o gás reagente difundir profundamente dentro dos poros das partículas antes de reagir com a superfície;
- regime II: em temperaturas entre 873 e 1073 K a combustão do *char* é controlada tanto por reação química quanto pela difusão do oxigênio nos poros das partículas. A maior parte da reação se dá na superfície das partículas do *char*;
- regime III: para temperaturas acima de 1073 K as reações são muito rápidas e a taxa de combustão do *char* é controlada pela difusão externa do oxigênio.

Nas altas temperaturas da zona de combustão o *char* provavelmente queima sob o regime III. Ao entrar na cuba, onde menores temperaturas estão presentes, as reações estarão principalmente sob controle químico (ESSENHIGH, 1991; WU *et al.*, 2007). Um trabalho desenvolvido por Wu *et al.* (2007) concluiu que em geral a extensão da combustão do *char* aumenta com a temperatura. Contudo, um estudo cinético dos autores sugeriu que temperaturas acima de 1673 K não aumentariam a extensão da combustão significativamente.

A combustão incompleta do *char* é o mais importante obstáculo técnico para atingir as taxas projetadas de PCI, uma vez que um tempo de residência muito curto está disponível para sua combustão (AL-OMARI, 2004). Rogers, Mathieson e Mason (2011) evidenciaram a importância da eficiência de combustão com base em dados de operação do alto-forno número 6 de Port Kembla da BlueScope Steel. A pesquisa revelou que um decréscimo de 1% no desempenho de combustão na parte de trás da zona de combustão corresponde a uma quantidade extra de *char* de 420 a 460 kg/h deixando a zona de combustão e entrando na coluna da carga.

Medidas para intensificar a combustão do carvão na região das ventaneiras/zona de combustão e aumentar as taxas de injeção incluem (CARPENTER, 2006):

- aumento do teor de oxigênio nas ventaneiras;
- ajuste da temperatura de sopro e da umidade;
- pré-aquecimento do carvão;
- uso de misturas de carvões;
- uso de aditivos.

3.7 Equipamentos para avaliação da combustão de carvões e *chars*

A grande dificuldade em comparar carvões e *chars* com relação à combustibilidade no alto-forno se deve ao fato de não existir um teste padrão. Além disso, a obtenção de medidas experimentais da combustão de materiais sólidos nas ventaneiras e zona de combustão do alto-forno esbarra em enormes dificuldades técnicas devido às condições hostis que prevalecem nessas áreas (MACHADO *et al.*, 2013). Uma alternativa aos estudos práticos é a utilização de modelos computacionais de combustão de carvão na zona de combustão (GUO *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2009), porém isto não elimina a necessidade de validação experimental dos resultados para otimizá-los.

Na Suécia há um alto-forno experimental em atividade que pertence à empresa LKAB. O reator está localizado na cidade de Luleå e foi construído em 1997 para o desenvolvimento de *pellets* de minério de ferro. O alto-forno experimental tem uma produtividade diária de 30 a 40 t/dia e é equipado com sistema para injeção de carvão pulverizado, óleo e outros materiais. O volume de trabalho é de 8,2 m³, o diâmetro ao nível das ventaneiras é de 1,2 m e a altura a partir do nível das ventaneiras é de 6 m. As ventaneiras têm diâmetro de 54 mm e a velocidade de sopro é de 150 m/s (DAHLSTEDT, HALLIN e WIKSTRÖM, 2000).

Apesar da experiência bem-sucedida do alto-forno experimental da LKAB há limitações financeiras e operacionais ligadas à construção e utilização rotineira de um reator sofisticado como esse. Por isso, outros equipamentos mais simples são comumente utilizados para a avaliação da combustibilidade e reatividade de carvões e *chars*, tais como termobalanças (BEAMISH *et al.*, 1998; RUBIERA *et al.*, 2002; GHIGGI *et al.*, 2007; OSÓRIO *et al.*, 2008; KALKREUTH *et al.*, 2013) e DTFs (ALVAREZ, BORREGO e MENÉNDEZ, 1997; LU, SAHAJWALLA e HARRIS, 2000; WU *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2013; DE GIROLAMO *et al.*, 2017). Estas técnicas não simulam as condições reais dos processos industriais, todavia permitem fazer avaliações comparativas, fornecendo suporte para a seleção de carvões para injeção.

Um tipo mais adequado de equipamento para avaliação da combustão visando injeção em altos-fornos são os simuladores de PCI (HUTNY *et al.*, 1996, GUPTA *et al.*, 2006; MACHADO, 2009; LI *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2016). Estes equipamentos operam em condições muito próximas das encontradas em um alto-forno. Geralmente simuladores de PCI são compostos de dois fornos, um para simular o sopro (~1473 K) e outro para simular a zona de combustão (~1973 K). Comparando-se um simulador de PCI com um DTF, este último

fornece um tempo de residência maior, porém com menores temperatura e taxa de aquecimento (LI *et al.*, 2013).

Na Tabela 2 estão sintetizadas as características de termobalanças, DTFs e simuladores de PCI. A seguir são apresentadas algumas pesquisas significativas desenvolvidas na área de combustão de carvões e *chars* empregando simuladores de PCI e termobalanças, visto que estes foram os equipamentos utilizados no trabalho.

Tabela 2. Tipos de equipamento para a avaliação da combustibilidade

Tipo de equipamento	Características	O que mede	Como mede
Termobalança	- leito fixo - taxa de aquecimento: 5 a 50 K/min - avaliação de carvões e misturas	Taxa de reação/temperaturas características	Primeira derivada da curva de perda de massa (DTG), chamada de perfil de combustão
Forno de queda livre (DTF)	- taxa de aquecimento: 10^4 a 10^5 K/s - $t_{residência} \sim 200$ ms - avaliação de carvões isolados	Eficiência de combustão - <i>Burnout</i>	Método <i>ash tracer</i> , que trata-se de um balanço de massa da quantidade de cinzas que entra e sai do reator
Simulador de PCI	- taxa de aquecimento: 10^5 a 10^6 K/s - $t_{residência} \sim 20$ ms - avaliação de carvões e misturas	Eficiência de combustão	Análise de gases de combustão quanto aos teores de CO, CO ₂ e CH ₄

3.7.1 Simuladores de PCI

Bortz (1983) simulou as condições operacionais de um alto-forno para o estudo da combustão de quatro tipos de carvões pulverizados e de um óleo em um simulador de PCI. A desvolatilização foi o fator determinante para o comportamento da combustão nos primeiros 10 ms. Partículas mais finas demonstraram pouco efeito no processo de desvolatilização. A principal vantagem de uma granulometria mais fina foi observada na região de combustão do *char*, onde uma distribuição de tamanho menor resultou em uma queima mais rápida. Carvões de alto *rank* tiveram menor combustibilidade, gerando mais fuligem.

Atkinson e Willmers (1990) avaliaram a injeção de carvão pulverizado em um simulador de PCI com duas toneladas de coque. A injeção de carvão alto-volátil causou um rápido aumento na pressão do sopro e uma redução na temperatura da zona de combustão de até 503 K. Na injeção de carvão baixo volátil, os níveis de CO₂ próximos à ventaneira não aumentaram, indicando combustão pobre. O carvão médio volátil foi o que menos provocou alterações na zona de combustão. Análises petrográficas mostraram que os finos de coque foram o principal componente da poeira, ou seja, o *char* foi consumido. A injeção de carvão contribuiu direta e indiretamente para o aumento da geração de poeiras: diretamente devido às partículas de carvão incombustas e não-combustíveis e indiretamente pelo aumento da produção de finos de coque por abrasão e enfraquecimento pelo ataque das cinzas do carvão e da escória. No caso do carvão alto-volátil, a rápida desvolatilização produziu partículas de *char* inchadas com uma grande cavidade, denominadas cenosferas. O carvão médio volátil também gerou cenosferas de um intervalo de tamanho similar. Mas isto não ocorreu no caso do carvão baixo volátil, o que é justificado pelo fato de as partículas deste carvão relativamente inerte terem sido praticamente inalteradas durante a passagem através do sopro.

Yamagata *et al.* (1992) investigaram o efeito da taxa de injeção, do tipo do carvão e de sua granulometria utilizando um modelo físico a quente com coque e modelos matemáticos. Uma maior taxa de injeção reduziu a combustibilidade em até 70% no caso de uma taxa de 300 kg/t_{gusa}. Com o decréscimo da matéria volátil no carvão a combustibilidade foi reduzida em até 60%. A eficiência da combustão poderia ser aumentada pelo consumo de *char* via reação de Boudouard. Com o aumento da granulometria a combustibilidade foi reduzida em até 30% para um tamanho de partícula de 285 µm a uma taxa de 200 kg/t_{gusa} e para um tamanho de 48 µm a 300 kg/t_{gusa}. A gaseificação do *char* via reação de Boudouard se mostrou insuficiente na taxa de injeção de 300 kg/t_{gusa}.

No CANMET (*Canada Centre for Mineral and Energy Technology*) desde 1993 há uma planta piloto de combustão de carvão que simula as condições de operação de um alto-forno. A temperatura de sopro é de 1173 K, a velocidade é de 200 m/s, a velocidade de injeção do carvão é de 34 m/s e o tempo de residência é de 20 ms. Experimentos realizados neste equipamento por Hutny *et al.* (1996) mostraram que quanto maior o teor de matéria volátil e menor a granulometria de injeção, maior a eficiência de combustão. Além disso, quanto maior a distância de injeção, ou seja, quanto maior o tempo de residência, melhor o desempenho. Para carvões de alto *rank*, o enriquecimento de oxigênio no sopro acelera a combustão. A reatividade

ao CO₂ dos *chars* gerados é proporcional à razão H/C. Foi confirmado que o *char* é mais reativo do que o coque.

Vamvuka, Schwanekamp e Gudenau (1996) verificaram em um simulador de PCI que a combustibilidade de carvões foi muito dependente do *rank* e da taxa de injeção. O uso de partículas maiores em geral melhorou a combustibilidade para razões O/C > 2, ao passo que as partículas menores queimaram melhor para razões O/C < 2. Para partículas de granulometria inferior a 150 µm a eficiência de combustão seguiu a ordem do *rank*, ou seja, carvões de menor *rank* queimaram melhor. Já para partículas maiores que 150 µm houve uma inversão nessa ordem.

Pipatmanomai *et al.* (2003) utilizaram um reator tipo *wire mesh* para simular a zona de combustão do alto-forno. Este reator foi equipado com um sistema de injeção de pulsos curtos (5-500 ms) de ar enriquecido com O₂. Foram avaliadas a pirólise, a combustão do *char* e sua gaseificação com CO₂. A taxa máxima de desvolatilização foi alcançada dentro do período de aquecimento, correspondente a um tempo de cerca de 300 ms e a uma taxa de 5000 K/min. A extensão da combustão foi limitada por difusão. Os resultados indicaram que a extensão da combustão e gaseificação do *char* na zona de combustão provavelmente são baixas. Contudo, uma proporção significativa do *char* seria gaseificada dentro do leito do alto-forno.

Com o objetivo de avaliar a combustão de misturas Reis (2003) realizou ensaios de combustão utilizando carvões de alto *rank* australiano e de baixo *rank* sul-africano, venezuelano e australiano. As variáveis de efeito mais significativo sobre a eficiência de combustão foram o *rank*, o tamanho da partícula e a taxa de injeção, além das interações do tamanho de partícula com a taxa de injeção, da temperatura do sopro com o enriquecimento de O₂ e da temperatura de sopro com a taxa de injeção. Foi verificado que o índice de combustibilidade das misturas é inversamente proporcional ao índice médio de *rank* das misturas. Contudo, a influência da composição maceral na combustibilidade não foi definitivamente elucidada.

Carvão brasileiro da Mina do Leão (RS) foi avaliado no simulador da zona de combustão da RWTH-IEHK (Aachen, Alemanha) juntamente com carvões importados, carvão vegetal e misturas binárias dos mesmos (MACHADO JGMS, 2009). A reatividade ao CO₂ foi avaliada em termobalança e forno Tammann. Apesar de terem sido utilizados equipamentos diferentes os resultados obtidos apresentaram considerável convergência. Por um lado, os teores de álcalis do carvão brasileiro foram maiores, e, por outro, este carvão apresentou baixo teor de fósforo. A desmineralização do carvão brasileiro revelou que sua reatividade é diretamente proporcional ao seu teor de cinzas. A reatividade do carvão brasileiro ocupou uma posição intermediária

entre a dos carvões importados (menos reativos) e a da biomassa (mais reativa). A mistura entre carvão brasileiro e carvão vegetal foi menos reativa que as matérias-primas individuais, o que foi atribuído à possível formação de um composto eutético de baixo ponto de fusão.

Li *et al.* (2012) fizeram comparações de resultados obtidos em DTF e no simulador de PCI da BHP e BlueScope. O tempo de residência do DTF foi de cerca de 200 ms e do simulador de PCI foi de cerca de 20 ms. A eficiência de combustão nos dois reatores aumentou quase linearmente com o teor de matéria volátil. Para carvões ricos em vitrinita, que é um componente mais reativo e facilmente oxidável, o desempenho independeu do equipamento. Em contraste, o carvão rico em inertinita apresentou maior eficiência de combustão no simulador de PCI. Isto foi atribuído às altas taxas de aquecimento do simulador, que provavelmente causou um aumento na proporção de inertinitas reativas. Em trabalho posterior (LI *et al.*, 2014) foi verificado que a eficiência de combustão dos carvões baixo voláteis testados ficou acima do esperado pelo seu teor de matéria volátil. Isto foi atribuído à distribuição granulométrica mais estreita destes carvões e a uma maior fragmentação de suas partículas durante a combustão no simulador. Além disso o *burnout* foi mais sensível ao teor de matéria volátil no DTF.

O MIRI (*Multifunctional Injection Rig for Ironmaking* – Simulador de PCI Multifuncional para Siderurgia) do Departamento de Ferrosos do RWTH-IEHK (Aachen, Alemanha) foi utilizado por Babich, Senk e Born (2014) para avaliar fatores que afetam a combustibilidade de carvões na zona de combustão do alto-forno. Este simulador permite o cálculo do grau de conversão por três métodos: i) análise do gás de topo usando balanço de nitrogênio; ii) teor de cinzas do combustível e do *char*; iii) teores de carbono e cinzas do combustível e do *char*. Os autores concluíram que maiores fluxos de oxigênio não são necessariamente vantajosos para a combustão de carvão. A presença de co-injetantes junto com o carvão pulverizado decresce o potencial oxidante da zona de combustão, sendo preciso efetuar ajustes neste sentido. A mistura de carvão pulverizado e CO antes da entrada na zona de reação causa um retardamento na combustão do carvão. Nessas condições o grau de conversão diminui, o *char* se torna mais angular, compacto e menos poroso. A presença de CO piora a conversão do carbono, mesmo quando a corrente de carvão pulverizado é separada da de CO pelo oxigênio.

A Tabela 3 contém um comparativo de simuladores de PCI encontrados na literatura. Os trabalhos considerados de maior relevância no assunto foram citados detalhadamente acima. As referências estão dispostas em ordem cronológica.

Tabela 3. Comparativo de simuladores de PCI

Instituição (País)	Tipo	Granulometria de injeção	Tempo de residência (ms)	Referência
IFRF (Holanda)	Bancada	70% < 74 μm	Não informado	Bortz (1983)
British Steel (Inglaterra)	Bancada	150, 531, 637 e 864 μm	Não informado	Atkinson e Willmers (1990)
Kobe Steel (Japão)	Bancada	70 a 80% < 74 μm	3 a 12	Suzuki, Uehara e Akedo (1990)
Sumitomo (Japão)	Bancada	48, 285 e 1180 μm	Não informado	Yamagata <i>et al.</i> (1992)
Nippon Steel Corporation (com coque) (Japão)	Bancada	50 e 150 μm	Não informado	Yamaguchi, Ueno e Tamura (1992)
Nippon Steel Corporation (sem coque) (Japão)	Bancada	54 μm	Não informado	Ueno, Yamaguchi e Tamura (1993)
NKK (Japão)	Bancada	80% < 74 μm	Não informado	Ariyama <i>et al.</i> (1994)
CANMET (Canadá)	Piloto	90% < 75 μm ou 99% < 1 mm	Não informado	Hutny <i>et al.</i> (1996)
Toyohashi (Japão)	Bancada	80% < 72 μm	10	Khairil <i>et al.</i> (2001)
Imperial College London (Inglaterra)	Bancada	125 a 150 μm	< 50	Pipatmanomai <i>et al.</i> (2003)
Usiminas (Brasil)	Bancada	80% < 74 μm	Não informado	Reis (2003)
UFOP (Brasil)	Bancada	0,07 a 0,2 mm (carvão vegetal)	Não informado	Assis (2008)
CSN (Brasil)	Bancada	80% < 74 μm	Não informado	Silva (2008)
IEHK/RWTH (Alemanha)	Bancada	90-125 μm	20	Machado (2009)
BHP e BlueScope (Austrália)	Piloto	80% < 90 μm	20	Li <i>et al.</i> (2012)

Constata-se que a grande maioria dos simuladores de PCI são de escala de bancada. Destaque deve ser dado para a enorme variabilidade na granulometria empregada, cujos valores chegam até a 1180 μm , bastante distante da granulometria típica de injeção (70-80% inferior a

75 μm). Isto certamente tem a ver com a *design* e a operação dos equipamentos, cujos detalhes podem ser consultados nas referências citadas. Observa-se que a eficiência de combustão varia bastante devido às diferentes granulometrias e também ao fato de a avaliação da eficiência de combustão ter sido feita em diferentes pontos de injeção. Além disso, existem diversas equações para o cálculo da eficiência de combustão, as quais foram determinadas de acordo com os parâmetros de cada equipamento.

3.7.2 Termobalanças

Le Manquais *et al.* (2009) fizeram um estudo comparativo entre a combustibilidade de *chars* gerados em termobalança e em DTF. Os *chars* de termobalança foram produzidos em nitrogênio entre 1173 e 1573 K. Já os *chars* de DTF foram gerados a 1573 K em atmosfera de 1% de oxigênio em nitrogênio para a queima do alcatrão formado. Foi verificado inchamento, onde o diâmetro das partículas aumentou até 50% durante a pirólise em DTF, o que se deve à alta taxa de aquecimento e/ou à presença de gases além de nitrogênio e oxigênio. Comparando-se *chars* gerados a mesma temperatura, a combustibilidade do *char* de DTF foi bastante superior à do *char* de termobalança. Isto indica uma mudança significativa na estrutura básica do *char*. Os autores listam três motivos que justificam este comportamento. O primeiro tem a ver com as diferentes extensões de grafitação devido às taxas de aquecimento e tempos de residência variados. O segundo é relativo à provável desvolatilização incompleta no DTF, de modo que os voláteis restantes favorecem a combustão. O terceiro leva em conta o aumento de porosidade, que pode ter levado a uma maior combustibilidade, mas somente se a combustão tiver sido controlada pela difusão de oxigênio nos poros.

Osório *et al.* (2008) avaliaram a combustibilidade em termobalança de duas séries de misturas binárias cujas combinações produziram perfis de combustão com diferentes formas. Os combustíveis utilizados foram carvão brasileiro sub-betuminoso, carvão australiano betuminoso alto-volátil e coque de petróleo. Os perfis de combustão experimentais das misturas de carvões sub-betuminoso/betuminoso alto volátil foram muito próximas dos perfis de combustão calculados. Já as curvas das misturas de carvão sub-betuminoso/coque de petróleo tiveram um comportamento diferente do esperado: a combustão iniciou após o esperado, a reatividade foi maior e o tempo de queima menor. Isto tudo indica efeitos sinérgicos para esta combinação sob as condições testadas. Uma razão para atraso na temperatura de início de combustão do carvão mais reativo (sub-betuminoso) quando em mistura com coque de petróleo

seria a redução de oxigênio disponível para o início da combustão devido à quimissorção de oxigênio no coque de petróleo.

Um estudo realizado por Barbieri (2013) avaliou a combustibilidade de carvões e misturas binárias de finos de carvão vegetal com carvões fósseis visando PCI. Foram utilizados três carvões fósseis de diferentes procedências e *ranks* para a formulação das misturas, as quais foram submetidas a ensaios de combustão não-isotérmicos em termobalança. As misturas apresentaram um aumento de combustibilidade em relação aos carvões fósseis individuais. Além disso, considerando-se a composição química dos carvões em estudo em termos de teor de cinzas, matéria volátil, enxofre e poder calorífico, misturas binárias entre os carvões fósseis e carvão vegetal nas proporções de 10, 20 e 50% de carvão vegetal seriam satisfatórias para PCI.

Jayaraman, Kok e Gokalp (2017) avaliaram a combustão de três diferentes granulometrias (60 μm , 800 μm e 3 mm) de carvão turco com 23,3% de matéria volátil em termobalança. Foi observado que a presença de oxigênio devido à desvolatilização do carvão não tem efeito direto nos intervalos de reação e temperaturas de pico para a amostra a 800 μm . Além disso, a taxa da perda de massa aumentou com a temperatura de combustão para todas as amostras. Com o decréscimo do tamanho de partículas os perfis de combustão se deslocaram para a zona de menores temperaturas. A amostra de maior combustibilidade foi a de granulometria de 60 μm , visto que foi a que apresentou a maior taxa de perda de massa na combustão. Isto foi atribuído ao fato das partículas menores apresentarem maior área superficial, o que favorece a ignição e combustão do carvão.

Mureddu *et al.* (2018) utilizaram diferentes taxas de aquecimento para ensaios de combustão em termobalança (10, 20, 30, 40 e 50 K/min). Os combustíveis empregados foram um carvão sub-betuminoso e madeira de pinho. Maiores taxas de aquecimento deslocaram os perfis de combustão para temperaturas mais altas e provocaram um aumento na taxa de reação. Segundo os autores isto é um indicativo de que o processo de decomposição é mais lento em taxas de aquecimento maiores, uma vez que a transferência de calor não é tão efetiva. A taxa de combustão máxima foi proporcional à taxa de aquecimento, o que foi atribuído ao aquecimento de partículas sólidas ser gradual em menores taxas de aquecimento, levando a uma transferência de calor mais eficaz para as porções interiores e entre as partículas. Além disso o intervalo de combustão se tornou mais amplo, mostrando que um aumento na taxa de aquecimento tendeu a postergar o processo de decomposição térmica. A atmosfera de oxi-

combustão melhorou a combustibilidade dos combustíveis testados, reduzindo o tempo de queima em relação à combustão de 32-49 min para 25-36 min.

3.7.2.1 Avaliação de carvão brasileiro em termobalança

Carvões brasileiros sub-betuminosos da Mina do Recreio (RS) foram avaliados quanto à combustão em DTF e quanto à reatividade em termobalança (KALKREUTH *et al.*, 2005). O processo de beneficiamento, realizado em escala laboratorial, reduziu significativamente o teor de cinzas e enxofre, embora em geral não tenha exercido qualquer efeito sobre a reatividade dos *chars* ao CO₂. Os teores de álcalis e fósforo foram fracamente afetados pelo beneficiamento, porém todas as amostras ficaram dentro dos teores aceitáveis para PCI. O carvão da Mina do Recreio poderia ser utilizado em misturas com carvões importados, de baixo teor de cinzas, de modo a compensar o alto teor de cinzas desse carvão.

Um estudo de misturas de carvão da Mina do Faxinal (RS) com coque de petróleo direcionado para PCI foi realizado por Ghiggi, Osório e Vilela (2006) em termobalança. O coque de petróleo apresenta baixíssimo teor de cinzas, sendo, portanto, adequado para compor misturas com o carvão brasileiro. Outra vantagem do coque de petróleo é seu baixo teor de enxofre. O aumento na proporção de coque de petróleo reduziu a combustibilidade da mistura e a reatividade dos *chars* ao CO₂. Os componentes da mistura queimaram de forma independente, fato comum na combustão de misturas de carvões de reatividades muito diferentes. Em trabalho posterior (GHIGGI *et al.*, 2007) os ensaios foram refeitos em termobalança, porém interrompidos a 50% de conversão. As partículas de carvão aumentaram regularmente sua refletância durante o aquecimento, independentemente da refletância dos carvões originais e das características dos combustíveis misturados. A combustão das partículas seguiu o modelo do núcleo não reagido, ou seja, a reação iniciou na superfície da partícula e se moveu em direção ao centro, deixando uma camada de cinzas para trás conforme a frente de reação avançou.

Osório *et al.* (2006) avaliaram em termobalança a reatividade ao CO₂ de misturas binárias de carvão da Mina do Faxinal (RS) e carvões importados para PCI. A reatividade do carvão brasileiro foi o dobro da reatividade dos carvões importados. O carvão Faxinal mostrou-se rico em vitrinita de baixa refletância, enquanto os carvões importados foram ricos em inertinita. A reatividade das misturas foi proporcional ao teor de carvão Faxinal adicionado. Misturas até o limite de 50% de carvão Faxinal atenderam aos parâmetros requeridos para injeção. Análises petrográficas dos *chars* revelaram que o carvão Faxinal produziu

preferencialmente estruturas altamente isotrópicas, muito reativas, enquanto os carvões importados geraram *chars* anisotrópicos, pouco reativos.

Cabe aqui definir materiais isotrópicos e anisotrópicos, recém mencionados. Um material carbonoso é dito isotrópico quando sua estrutura após passar por um estágio termoplástico é desordenada, com a presença de grande quantidade de sítios ativos, resultando em elevada reatividade, enquanto materiais anisotrópicos apresentam estrutura ordenada e menor reatividade (ALONSO *et al.*, 2001b). A microscopia ótica é a ferramenta mais versátil para o estudo da organização do material que compõe o *char*, pois esta técnica permite ao analista distinguir e quantificar os materiais isotrópicos e anisotrópicos após a passagem do carvão por um estágio termoplástico (ALONSO *et al.*, 2001a).

Machado (2009) elaborou misturas binárias de carvão e carvão vegetal na proporção de 50% para cada componente e avaliou sua reatividade ao CO₂ em termobalança. Os carvões utilizados foram um carvão brasileiro beneficiado, dois carvões australianos utilizados em PCI e carvão vegetal. Os *chars* foram produzidos na própria termobalança antes da troca de nitrogênio para CO₂. Foram empregadas temperatura de 1050 °C, vazão de CO₂ de 50 mL/min, isoterma de uma hora e granulometria inferior a 200 µm. O carvão vegetal foi o que apresentou a maior reatividade ao CO₂, seguido pelo carvão brasileiro e, por fim, pelos importados. Nos casos de mistura de carvão vegetal com carvões de alto *rank*, foi verificada uma conversão menor que a esperada nos primeiros momentos da gaseificação e em conversões mais altas houve aumento da velocidade de reação. Isto foi atribuído à possibilidade de as partículas de carvão vegetal terem sido circundadas pela fase plástica dos carvões importados, o que provocou atraso no início da gaseificação.

Uma pesquisa com carvão beneficiado da Mina do Butiá Leste (RS) e dois carvões australianos típicos de PCI foi desenvolvida por Pohlmann *et al.* (2011). *Chars* foram produzidos em DTF a 1573 K e o fator mais relevante para a combustibilidade foi o teor de oxigênio na atmosfera na qual o *char* foi gerado. O carvão brasileiro gerou *chars* de estruturas mais desordenadas, essencialmente isotrópicas, com maiores áreas superficiais, ao passo que os carvões importados, de maior *rank*, geraram *chars* com domínios anisotrópicos e áreas superficiais muito menores. A combustibilidade do carvão brasileiro foi maior frente aos importados e ainda poderia ser favorecida pela mudança da atmosfera convencional (O₂/N₂) para a de oxí-combustão (O₂/CO₂), onde o N₂ do ar é substituído por CO₂ para que CO₂ e H₂O sejam os principais gases liberados na combustão. Houve um aumento da área superficial de

mesoporos conforme o progresso da combustão, o que foi atribuído à coalescência e alargamento de microporos.

Kalkreuth *et al.* (2013) realizaram um estudo de combustão focado na petrografia das camadas superior, Banco Louco e inferior da Jazida de Candiota (RS). Em geral foi observado um predomínio de macerais do grupo da vitrinita, seguido pelos da inertinita e, por último, pelos da liptinita. Algumas camadas, em especial a Banco Louco, apresentaram altos teores de inertinita. A matéria mineral revelou ser composta de argilominerais seguidos de quartzo e pirita. Ensaios de combustão em termobalança mostraram que há diferenças de combustibilidade entre as camadas estudadas, as quais parecem estar mais relacionadas à composição maceral do que ao *rank*. As camadas investigadas apresentariam potencial para utilização na geração de energia elétrica.

3.8 Avaliação de *chars* de carvão pulverizado

O conhecimento das características do *char* pode grandemente simplificar a análise do processo global de combustão. Alonso *et al.* (2001a) destacam que a importância da avaliação do *char* reside no fato de que este é o produto final do estágio de pirólise e, ao mesmo tempo, o ponto inicial do estágio subsequente de gaseificação. Portanto, a partir da caracterização deste material é possível prever seu comportamento na combustão.

3.8.1 Estrutura de *chars*

A temperatura da pirólise, a taxa de aquecimento e a pressão são fatores chave que influenciam a estrutura química do *char*. *Chars* preparados a maiores temperaturas e menores taxas de aquecimento geralmente mostram maiores concentração de amorfos, aromaticidade e tamanho de cristalitos. Além disso, *chars* tendem a ser mais ordenados após tratamento térmico. Este ordenamento acarreta perda de reatividade durante altas temperaturas, havendo um decréscimo na taxa de reação com o avanço do processo de combustão. Mesmo com consideráveis diferenças na estrutura química de *chars* preparados a partir de carvões de diferentes *ranks*, após a pirólise tais diferenças são reduzidas (LU *et al.*, 2002).

Sobre a influência da taxa de aquecimento na estrutura do *char*, a literatura aponta que *chars* gerados em altas taxas de aquecimento apresentam maior porosidade e maior área superficial. O aumento de porosidade ocasionado pela liberação rápida de matéria volátil melhora a reatividade do *char*, especialmente para *chars* de carvões de baixo *rank*. Além disso

tem-se uma maior fluidez e maior liberação de alcatrão em altas taxas de aquecimento. A sensibilidade da reatividade do *char* à taxa de aquecimento é dependente do *rank* e da termoplasticidade do carvão. *Chars* de carvões de maior *rank* ou com elevada termoplasticidade são menos sensíveis à taxa de aquecimento (CAI *et al.*, 1994).

A formação da estrutura do *char* durante a pirólise e a combustão irá depender dos componentes petrográficos das partículas de carvão que lhe deram origem. Alguns componentes irão passar por um estado plástico, vesicular ou inchar e formar estruturas potencialmente anisotrópicas (LESTER *et al.*, 2010). Estruturas muito inchadas com uma grande cavidade produzida pela desvolatilização em altas taxas de aquecimento são comumente referidas como cenosferas, enquanto partículas com várias cavidades de tamanhos regulares homoganeamente distribuídas são geralmente chamadas de redes (ALVAREZ, BORREGO e MENÉNDEZ, 1997).

Segundo Jones *et al.* (1985), a inertinita produz uma maior proporção de *chars* maiores e mais densos (ou seja, de maior massa) quando comparada à vitrinita, porém essa diferença cai com o aumento do *rank*. Em contraste, um aumento do *rank* produz *chars* de vitrinita mais densos. Alonso *et al.* (2001a) afirmam que *chars* derivados de vitrinita são anisotrópicos e sua plasticidade aumenta com o *rank*, o que pode ser confirmado pela presença de paredes mais finas em *chars* de carvões de maior *rank*.

Liu *et al.* (2000) mostraram que o diâmetro médio da partícula de *char*, a porosidade e a esfericidade aumentou com o teor de vitrinita do carvão. A proporção de *chars* do tipo cenosfera também aumentou com o teor de vitrinita. O inchamento verificado foi atribuído ao alto teor de vitrinita e também à pressão da pirólise.

Um estudo realizado por Wu *et al.* (2003) revelou que o *rank* e os teores de voláteis e de vitrinita podem ser adotados como parâmetros para a previsão da morfologia do *char* a partir das propriedades do carvão. Em geral o aumento dos teores de umidade e de matéria volátil levou a uma maior proporção de partículas de paredes finas, enquanto o aumento do teor de vitrinita aumentou a proporção de partículas esféricas. Um aumento do teor de oxigênio pode resultar em partículas maiores do tipo rede e de paredes espessas. O aumento da refletância da vitrinita (consequentemente, do *rank*), leva a um aumento da proporção de partículas de paredes espessas, o que também foi verificado por Silva (2006). O mesmo autor mostrou também que carvões alto-voláteis (baixo *rank*) são mais reativos e apresentam maior eficiência de combustão, gerando *chars* mais porosos e menos espessos.

A respeito da porosidade, numerosos métodos para a determinação da distribuição do tamanho de poros são utilizados. Os poros são convencionalmente descritos em termos de três intervalos de tamanho (UNSWORTH, BARRATT e ROBERTS, 1991):

- macroporosidade: caracterizada pelos poros de diâmetro maior que 50 nm. A medida quantitativa da macroporosidade pode ser feita utilizando técnicas de análise de imagem, embora o método mais conveniente seja a porosimetria de mercúrio;
- mesoporosidade: caracterizada por poros entre 2 e 50 nm. Informações quantitativas podem ser obtidas usando adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K. Uma das principais limitações da técnica para carvões é que a difusão do nitrogênio dentro dos poros nesta temperatura é lenta e tempos impraticavelmente longos são necessários para atingir um equilíbrio verdadeiro. Isto é atribuído à presença de substancial microporosidade.
- microporosidade: caracterizada por poros menores que 2 nm. Informações quantitativas podem ser obtidas por adsorção de dióxido de carbono gasoso a 273 K e picnometria de Hélio. Pequenos microporos podem ser inacessíveis ao nitrogênio na temperatura usual de adsorção (77 K), mas acessíveis ao CO₂ na temperatura maior de análise do último caso.

Segundo Smith *et al.* (1994), aproximadamente toda a área superficial interna de carvão e *char* está concentrada em pequenos microporos e mesoporos. Yu *et al.* (2007) sustentam que microporos correspondem a mais de 90% da área superficial interna e, conseqüentemente, fornecem a maioria dos sítios de reação. Estes autores afirmam também que meso e macroporos são importantes para o transporte de massa das fases gasosas e respondem pela maior porção do volume total de poros.

Bend, Edwards e Marsh (1992) verificaram que *chars* com maior combustibilidade apresentavam poros interconectados e acessíveis e altas áreas superficiais de microporos. Analisando a aparência em microscópio eletrônico de varredura, Lu *et al.* (2000 e 2002) verificaram a ausência de microporos e mesoporos nesses *chars*, os quais foram gerados a partir de carvões australianos de alto *rank*. Esta característica foi confirmada através de ensaios de área superficial por adsorção de nitrogênio, que revelou valores muito baixos, entre 0,5 a 3 m²/g. Os *chars* gerados foram, portanto, dominados por macroporos. A pesquisa de Al-Omari (2004) mostrou que *chars* parcialmente combustos apresentam área superficial muito maior do que *chars* pirolisados, indicando que durante a combustão há a abertura de um número enorme

de poros fechados. Porém a reatividade não apresenta necessariamente uma correlação direta com a ampliação da área superficial.

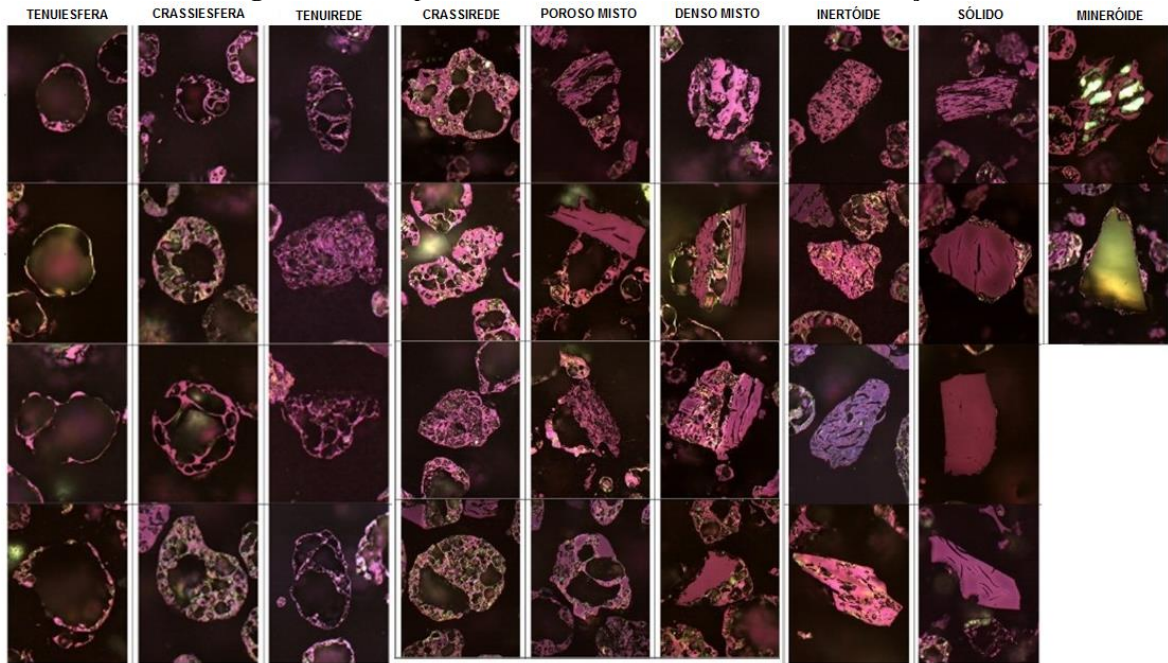
A temperatura na qual a máxima área superficial ocorre depende do carvão que deu origem ao *char*. Por exemplo, para um carvão alto volátil betuminoso tipo “A” a área de mesoporos permanece essencialmente constante ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) até 1173 K, enquanto a área de microporos atinge um máximo a 873 K. Já Lahaye e Prado (1987) sustentam que um aumento da temperatura ocasiona uma redução muito grande das áreas superficiais de micro e mesoporos. Os autores afirmam que a partir de 1673 K as áreas de micro e mesoporos são equivalentes, o que significa que todos os poros com diâmetro inferior a 5 Å são fechados.

Existem vários sistemas de classificação morfológica da estrutura do *char*, a maioria baseados em técnicas de processamento de imagem. A classificação da morfologia do *char* leva em consideração características como porosidade, forma das partículas, tamanho, espessura das paredes e o caráter anisotrópico ou isotrópico.

O sistema de classificação morfológica de *chars* desenvolvido por Bailey *et al.* (1990) é baseado no tamanho e distribuição de poros, espessura das paredes e anisotropia. Estas propriedades físicas influenciam a reatividade do *char*, seja ele produzido em atmosfera inerte ou oxidante. Os autores propuseram uma classificação baseada em 32 classes (16 subclasses isotrópicas e 16 anisotrópicas).

O sistema de classificação de morfologia *char* de Bailey *et al.* (1990) é periodicamente atualizado pela Comissão Internacional de Estudos sobre Carvão e Petrologia Orgânica (*International Committee for Coal and Organic Petrology – ICCP – Combustion Working Group*). Lester *et al.* (2010) fizeram a atualização mais recente, que resultou em um Atlas de *Char* (ICCP, 2010). Na Figura 5 estão representadas estruturas de *chars*, as quais foram classificadas em tenuiesferas, crassiesferas, tenuirede, crassirede, poroso misto, misto denso, inertóide, sólido e mineróide.

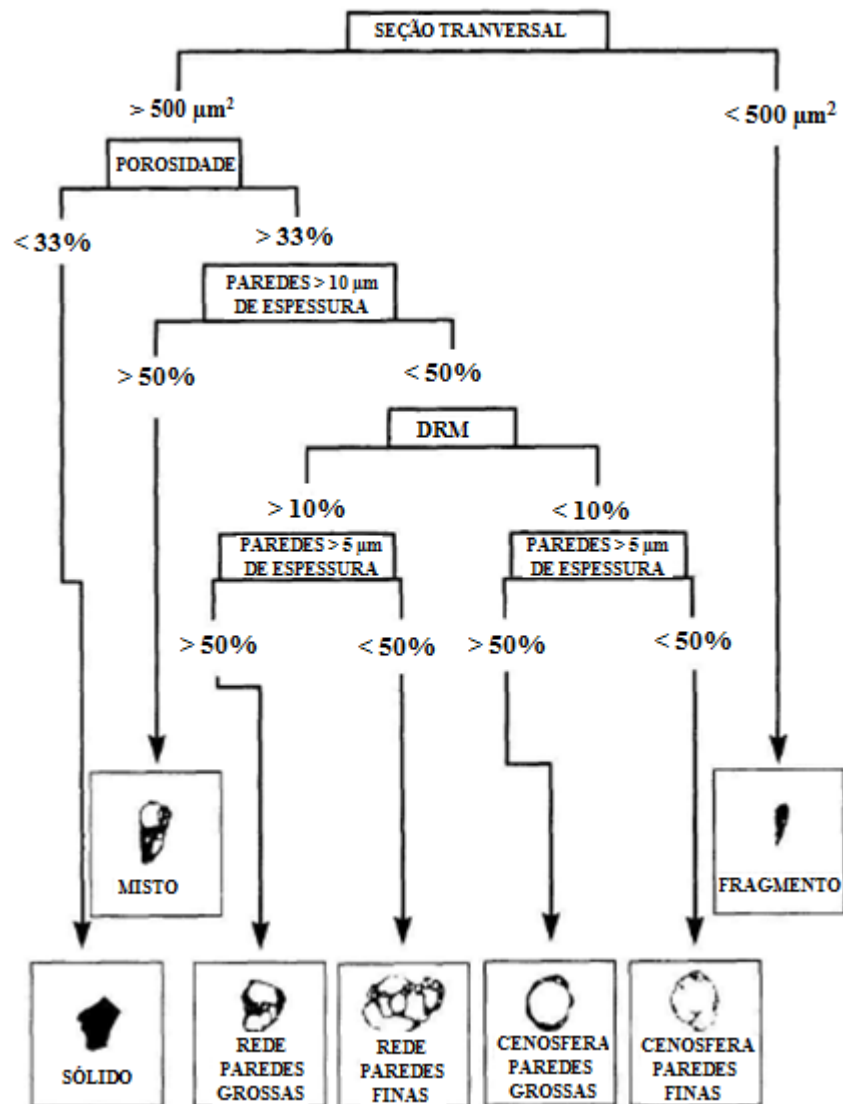
Figura 5. Exemplos de estruturas de *chars* e sua classificação



Fonte: LESTER *et al.*, 2010

Alvarez, Borrego e Menéndez (1997) apresentaram um sistema de classificação simplificado baseado na área da seção transversal, porosidade, espessura das paredes e distribuição radial de massa do *char*, o qual é mostrado na Figura 6.

Figura 6. Esquema de classificação da morfologia de *chars*



DRM: Distribuição radial de massa

Fonte: ALVAREZ, BORREGO E MENÉNDEZ, 1997.

Carvões betuminosos geralmente produzem *chars* com muitas cavidades grandes interconectadas por poros pequenos, com submicroporos se aproximando de dimensões moleculares. *Chars* de carvões de baixo *rank*, por sua vez, tendem a exibir macroporos somente do tipo fissura e uma rede estendida de microporos.

A reatividade do *char* está relacionada à morfologia do *char* inicial. Carvões que produzem *chars* de paredes espessas tendem a produzir maiores níveis de carbono incombusto do que carvões que produzem *chars* porosos de paredes finas. Vários sistemas

de classificação de morfologia de *char* foram propostos (CARPENTER, 2002). Infelizmente, não existe um consenso sobre o melhor sistema de classificação.

3.8.2 Reatividade de *chars* ao CO₂

Oliveira, Carvalho e Assis (1996) afirmam que o fato de não haver combustão completa dos finos injetados em altos-fornos a princípio não limita o processo, desde que o carvão tenha tempo suficiente para a oxidação na zona de elaboração do alto-forno. Esta zona compreende a região entre a zona de amolecimento e fusão e a região das ventaneiras (Figura 2). Enquanto uma partícula injetada na zona de combustão tem um tempo da ordem de milissegundos para atravessá-la, na zona de elaboração estima-se cerca de 2 a 3 s, até que não haja mais potencial para a reação de *solution loss* ou reação de Boudouard ($C_{(s)} + CO_{2(g)} + \text{calor} = 2 CO_{(g)}$). Os autores concluem que há uma competição entre o carbono proveniente do coque carregado pelo topo (pré-aquecido) até 1773 K e o carbono do carvão injetado pelas ventaneiras.

A reatividade do *char* se relaciona fortemente a fatores estruturais (diâmetro das partículas, porosidade, área específica, diâmetro de poros, etc.) assim como à reatividade intrínseca e difusão de reagentes em sua superfície externa (NOGAMI e TAKEDA, 2000). Além da estrutura física, a estrutura química também influencia a reatividade do *char* ao CO₂: estruturas menos ordenadas são mais reativas. *Chars* de carvões de menor *rank* geralmente são mais reativos ao CO₂ do que aqueles gerados a partir de carvões de mais alto *rank*. A presença de certos minerais tais como ferro e álcalis podem catalisar a reação de Boudouard (CARPENTER, 2006). Hurt, Sarofim e Longwell (1991) mostraram que a reação de gaseificação do *char* pelo CO₂ ocorre primariamente dentro da rede de microporos, na superfície dos poros maiores.

Knight e Sergeant (1982) reportaram um aumento da reatividade de *chars* ao CO₂ com a redução do teor de carbono. Eles atribuíram isto ao desenvolvimento da estrutura de poros e ao aumento de sítios ativos causados pela remoção de matéria volátil remanescente no *char* durante o estágio inicial de desgaseificação. Esta observação foi suportada por uma boa correlação entre a reatividade ao CO₂ e a quantidade de matéria volátil remanescente no *char*. Além disso, foi verificado que um aumento da taxa de aquecimento utilizada na preparação do *char* aumenta a reatividade ao CO₂. Taxas mais altas pareceram aumentar o número de sítios ativos pela redução do desenvolvimento de estruturas do tipo grafite.

Alonso *et al.* (2001a e 2001b) explicaram que o fato de carvões de baixo *rank* gerarem *chars* mais reativos é porque a estrutura deste tipo de carvão é isotrópica, repleta de ligações cruzadas, o que limita a mobilidade do material fundido e previne suas macromoléculas do coalescimento. Já no caso de carvões de maior *rank* o progresso da carbonificação reduz a quantidade de ligações cruzadas e, desta forma, a alta fluidez do material resulta na formação de uma estrutura anisotrópica, com domínios maiores e mais ordenados.

A reatividade intrínseca de *chars* produzidos a altas temperaturas é geralmente menor que a daqueles produzidos a temperaturas mais baixas, pois a maior mobilidade proporcionada pelas altas temperaturas favorece extensivas repolimerizações. Estas repolimerizações acarretam o colapso dos microporos, reduzindo a quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação (LE MANQUAIS *et al.*, 2009) e, conseqüentemente, reduzindo a reatividade. A taxa de aquecimento é importante, pois as repolimerizações tem cinética lenta quando comparadas ao craqueamento das moléculas na ejeção de voláteis.

Alonso *et al.* (2001a) produziram *chars* a 1273 e 1573 K e avaliaram sua reatividade intrínseca em termobalança através de método isotérmico. A reatividade intrínseca esteve relacionada às características petrográficas dos *chars* e às suas áreas superficiais medidas por adsorção de CO₂. O efeito da inertinita na reatividade de seus *chars* dependeu da habilidade de fusão deste maceral, o que é, em parte, dependente do *rank*. A inertinita exerceu um efeito negativo na reatividade de *chars* de carvões de baixo *rank* e um efeito positivo para carvões de alto *rank*. Isto foi atribuído ao fato de que macerais de inertinita produziram materiais isotrópicos (mais reativos) e anisotrópicos (menos reativos). A inertinita em carvões de baixo *rank* aumentou a quantidade de *char* anisotrópico, porém reduziu a quantidade de anisotropia em carvões de maior *rank*. Foi concluído que sempre que a inertinita atingir melhores propriedades plásticas que a vitrinita (normalmente em carvões de baixo *rank*), a reatividade do *char* será reduzida, enquanto o oposto irá ocorrer em carvões de alto *rank*.

Wu *et al.* (2007) simularam em um reator do tipo *wire mesh* uma atmosfera existente na zona de combustão (18% de CO₂/N₂, temperatura de 1773 K e pressão de 0,3 MPa) para avaliar a extensão de gaseificação do *char*. A granulometria utilizada para os carvões foi na faixa de 150 a 212 µm. A extensão da gaseificação foi próxima a 100% em 10 segundos, tendo sido o *char* completamente consumido. A reatividade ao CO₂ aumentou rapidamente, especialmente entre 1573 e 1773 K e a extensão da gaseificação aumentou com a concentração de CO₂.

3.9 Matéria mineral e cinzas no carvão

O termo “matéria mineral” se refere aos constituintes inorgânicos do carvão e é considerada a soma de todos os elementos que não são parte do conteúdo orgânico do carvão, que contém carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre e enxofre (RILEY, 2007). A matéria mineral deve ser considerada uma parte da estrutura do carvão e, portanto, as cinzas também devem ser levadas em conta quando um uso é concebido para o carvão. Resumidamente, o termo geral matéria mineral, tal como se aplica à ciência e à tecnologia do carvão, é uma expressão amplamente utilizada, mas muitas vezes falsa (e até mesmo mal interpretada), na medida em que os termos matéria mineral e cinzas são frequentemente usados de forma intercambiável. Isto é incorreto, uma vez que as cinzas são, na realidade, o resíduo remanescente após a combustão completa da porção orgânica da matriz de carvão para dióxido de carbono e água, etc. Assim, os constituintes das cinzas não ocorrem como tal no carvão, mas são formados como resultado de mudanças químicas que ocorrem na matéria mineral durante o processo de combustão. Essas mudanças geralmente envolvem a degradação de estruturas químicas complexas (como podem ocorrer em argilas e muitos minerais) com a formação dos óxidos metálicos (SPEIGHT, 2015).

As cinzas provenientes da combustão do carvão a altas temperaturas (entre 1073 e 1173 K) são compostas de diversas fases minerais, oriundas do carvão *in natura*. A composição química das cinzas apresenta uma grande variedade de óxidos, entre os quais se destacam: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , TiO_2 e SO_3 (VASSILEV e VASSILEVA, 1996). A matéria mineral no carvão perde peso durante a conversão térmica para cinzas devido à perda de água das argilas, à perda de CO_2 dos carbonatos tais como a calcita e à oxidação da pirita (FeS_2) a óxido férrico (Fe_2O_3). Além disso, qualquer cloro no carvão é convertido a HCl, porém a mudança na massa pode não ser significativa. A quantidade de cinzas pode ser maior, igual ou menor que a quantidade de matéria mineral no carvão, dependendo da natureza desta ou das mudanças químicas que ocorrem durante a geração das cinzas (SPEIGHT, 2015).

No caso de PCI, a matéria inorgânica remanescente da combustão do carvão injetado pelas ventaneiras pode se acumular sobre o coque estagnado (região do homem morto) e paredes na parte inferior do reator. Em decorrência deste comportamento as cinzas podem promover a queda de permeabilidade do leito poroso, reduzindo a ascensão dos gases e a descida dos líquidos através da carga, o que afeta a estabilidade do processo (ICHIDA *et al.*, 2001). É de grande relevância que as cinzas de carvões para PCI tenham propriedades que se ajustem às

condições operacionais do alto-forno, evitando ou minimizando instabilidades no processo (BAGATINI, 2007).

Sami, Annamali e Wooldridge (2001) afirmam que as cinzas do carvão são a principal fonte de sais de metais alcalinos no alto-forno. Os álcalis se volatilizam parcialmente, podendo se depositar nas regiões mais elevadas e menos quentes do forno, atacando o revestimento refratário, formando cascões, causando descida irregular da carga e aumentando as perdas térmicas do reator. Estas perdas térmicas se devem ao fato de as cinzas necessitarem de energia para serem aquecidas. O controle do teor de álcalis é particularmente importante no caso da injeção de biomassa, como carvão vegetal, visto que as biomassas naturalmente contêm maior teor desses elementos.

A fluorescência de raios X (FRX) é utilizada há muitos anos para análise química de elementos majoritários em materiais geológicos, incluindo cinzas de carvões e outros combustíveis fósseis. Esta técnica tem como vantagens a preparação de amostra relativamente simples, a possibilidade de automação e o intervalo de detecção, que varia de < 1 ppm até 100% em massa. Dentre as desvantagens estão sua baixa sensibilidade para elementos traço e a necessidade de correções de matriz para melhor precisão (HUGGINS, 2002).

A medida das temperaturas de fusibilidade das cinzas é um importante fator do comportamento das cinzas dos carvões durante a combustão, gaseificação, liquefação ou utilização destas cinzas. O ensaio é realizado no produto inorgânico derivado da matéria orgânica e inorgânica do carvão (VASSILEV *et al.*, 1995). De acordo com Thomas (2013), o comportamento das cinzas de carvão em altas temperaturas é uma reação direta à sua composição química. Óxidos de ferro, cálcio e potássio agem como fluxantes e reduzem a temperatura na qual a fusão ocorre, enquanto óxido de alumínio atua como refratário, apresentando temperaturas de fusibilidade mais elevadas.

Jenkins, Nandi e Walker Jr. (1973) avaliaram o efeito da matéria mineral na reatividade ao ar de *chars* de carvões dos EUA. Os *chars* mais reativos foram os de altas concentrações de cálcio e magnésio, portanto a remoção parcial desses elementos catalisadores por lavagem ácida poderia resultar em menor reatividade. Porém em alguns casos a desmineralização do carvão poderia aumentar a reatividade do *char*. A explicação é que a remoção da matéria mineral promove uma porosidade adicional no *char* que favoreceria tanto a acessibilidade do oxigênio em sua estrutura a ponto de superar a perda no efeito catalítico ocasionada. Os valores de

reatividade para todos os *chars* de carvões desmineralizados foram similares, enquanto para os não desmineralizados foram bastante diferentes.

Beamish *et al.* (1998) também observaram uma forte correlação direta entre o teor de cálcio e a reatividade, porém apenas no caso de cálcio organicamente ligado à estrutura do carvão. Neste estudo, os teores de potássio, alumínio, silício e titânio pouco influenciaram na reatividade. Além do cálcio, Al-Omari (2004) aponta o ferro como catalisador da oxidação de *chars* a baixas temperaturas. Por outro lado, estes minerais podem agir como fluxantes a baixas temperaturas, o que poderia levar a uma menor temperatura de fusão de aluminossilicatos. As fases fundidas podem restringir a acessibilidade do oxigênio ao carbono do *char* por obstrução física, retardando a oxidação.

A reatividade foi primariamente governada pelo efeito catalítico de álcalis no caso de carvões de baixo *rank* com menos de 80% de carbono (MIURA, HASHIMOTO e SILVESTON, 1989). Logo, a desmineralização de carvões deste tipo teria um efeito negativo em sua reatividade. Todavia, para carvões de maior *rank* um aumento na reatividade foi observado após a desmineralização. Isto pode ser atribuído a um efeito físico como aumento da área superficial ou a concentração de sítios ativos (SERIO, SOLOMON e BASSILAKIS, 1989) devido à perda de fluidez, que pode ser verificada por ensaio de FSI (RUBIERA *et al.*, 2002).

Vassilev *et al.* (1995) avaliaram a influência da composição química e mineral das cinzas de carvões em sua fusibilidade. As cinzas foram preparadas em alta e baixa temperatura. Os carvões de menor *rank* com maiores teores de enxofre, cálcio, magnésio, ferro e sódio produziram cinzas de baixas temperaturas de fusão, ao passo que carvões de maiores *rank* e teores de silício, alumínio e titânio apresentaram temperaturas de fusão maiores.

Estudos conduzidos por Qiu *et al.* (1999) revelaram um comportamento não aditivo (ou seja, com interações entre os componentes) quanto às temperaturas de amolecimento de misturas de cinzas de carvões típicos chineses. Tais temperaturas podem estar entre as temperaturas de amolecimento dos carvões individuais ou ainda serem inferiores a estas. A razão para este fato é que algumas combinações de componentes minerais do carvão produzem minerais eutéticos de baixos pontos de fusão.

A influência de um processo de intensiva desmineralização de carvão na combustão foi avaliada por Rubiera *et al.* (2002). Foram atingidas reduções do teor de cinzas e de enxofre de 95,2% e 52,0%, respectivamente. A desmineralização modificou a estrutura química da amostra, com um aumento nos teores de matéria volátil, oxigênio e nitrogênio. O carvão

desmineralizado apresentou maior combustibilidade que o carvão bruto, além de menor emissão de SO₂.

Gupta *et al.* (2006) destacam a importância da natureza heterogênea do carvão: à baixas temperaturas, a combustibilidade pode ser catalisada por associações mineral-carbono, enquanto à altas temperaturas, a eficiência de combustão do carvão pode ser influenciada pelo teor de matéria mineral assim como por associações entre esta.

De acordo com Bagatini (2007), cinzas fluidas em baixas temperaturas e com baixa viscosidade apresentam o melhor desempenho para PCI. Carvões com proporção equilibrada de silício e alumínio associado à presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos na matéria mineral devem atender com maior segurança às especificações do alto-forno. Elevados teores de silício na forma predominante de quartzo dificultam a fluidez das cinzas. Quantidades elevadas de alumínio aumentam as temperaturas de fusibilidade, enquanto elementos como potássio, sódio e magnésio normalmente acarretam na formação de silicatos de baixa temperatura de fusão, que devem influir favoravelmente para a fluidez das cinzas.

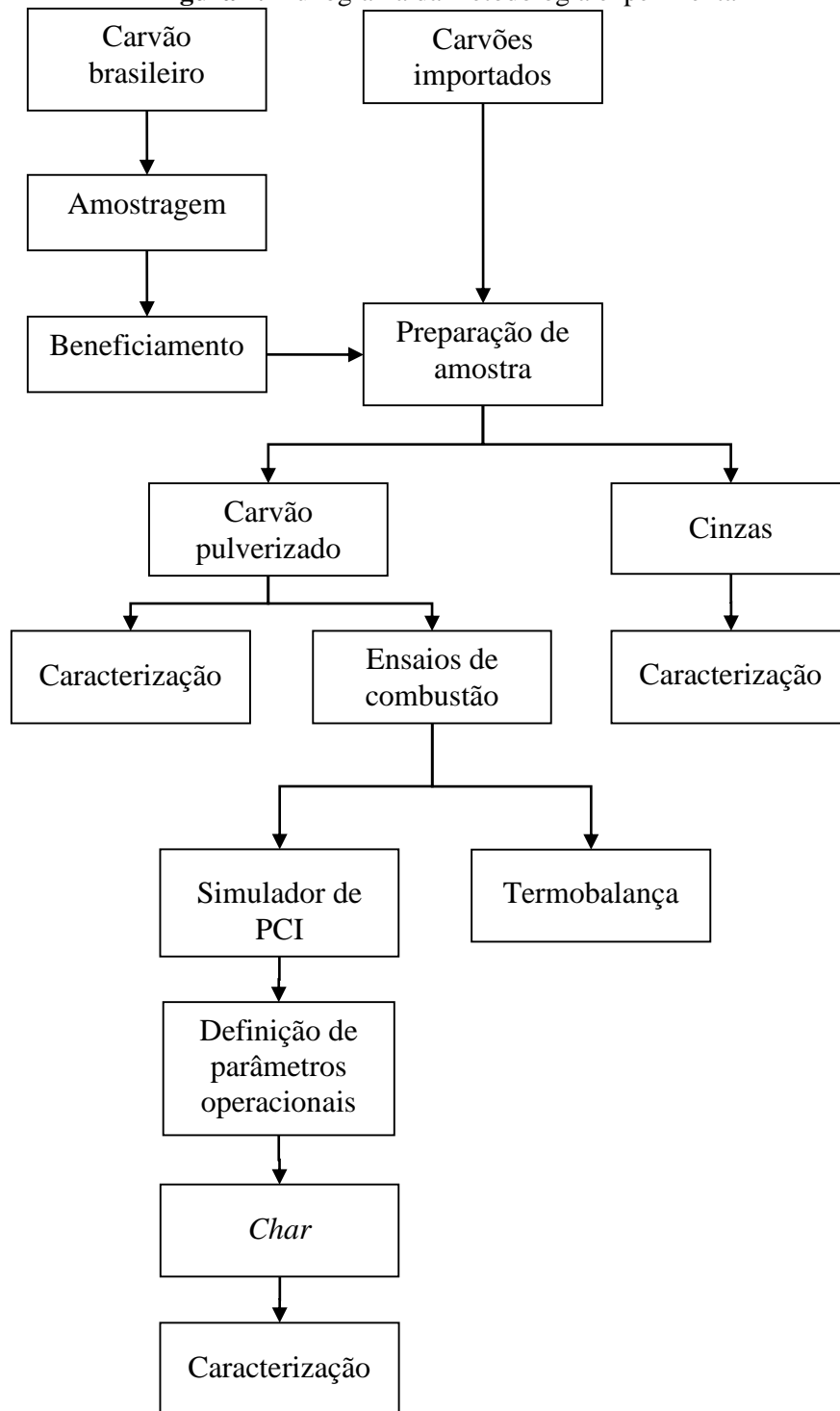
No trabalho de Machado (2009) o efeito da matéria mineral no caso de mistura entre carvão brasileiro e carvão vegetal foi analisado. Os resultados mostraram que possivelmente as cinzas geradas formaram um composto eutético de baixo ponto de fusão, o qual ocasionou uma camada protetora ao redor da partícula de *char* e assim atuou inibindo a gaseificação da mistura. Em ensaios de desmineralização do carvão brasileiro foi observado que quanto maior o teor de cinzas maior foi a reatividade do *char* ao CO₂ e mais rapidamente a gaseificação aconteceu. Isto aponta para um efeito catalítico da matéria mineral neste carvão, o que é corroborado pelo fato de a desmineralização do carvão brasileiro beneficiado ter reduzido sua reatividade ao CO₂. Porém a autora frisa que para confirmação disto é necessária uma investigação mais detalhada, pois praticamente não foram encontrados na literatura trabalhos sobre o comportamento de gaseificação de misturas de biomassa e carvão desmineralizado.

Ghiggi *et al.* (2011) investigaram o comportamento de cinzas de misturas de carvões para PCI em altas temperaturas e sua relação com a composição química e mineralógica. Cinzas com mais altos teores de silício e alumínio apresentaram temperatura de fluidez e viscosidade altas, enquanto cinzas com maiores teores de ferro, cálcio e enxofre tiveram temperaturas de fluidez e viscosidade mais baixas. As temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas não foram aditivas em relação às cinzas dos carvões individuais, revelando a existência de interações entre seus componentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia utilizados para o desenvolvimento da tese. De modo a atingir os objetivos propostos a metodologia seguiu o fluxograma geral apresentado na Figura 7. A seguir serão descritas as matérias-primas e sua caracterização, bem como a metodologia empregada. Ensaios que seguiram normas serão descritos mais brevemente, enquanto que os não normatizados serão explicados com maiores detalhes. Os carvões foram caracterizados por análises físicas, químicas e petrográficas e avaliados quanto à combustibilidade em simulador de PCI e em termobalança. Por fim, os *chars* gerados no simulador de PCI foram caracterizados.

Figura 7. Fluxograma da metodologia experimental



4.1 Matérias-primas

As matérias-primas avaliadas no estudo foram as seguintes:

- carvão brasileiro proveniente da Mina do Leão II. Sabe-se da literatura (NUNES, 2016) que este carvão quando na sua forma *run of mine* (ROM) possui originalmente cerca de 50% de cinzas e 2% de enxofre. Logo, é necessário beneficiamento para a redução destes teores visando aplicação em PCI. O carvão *run of mine* foi identificado como CB ROM. Após a definição da fração beneficiada a ser utilizada nos ensaios de combustão a amostra passa a ser identificada apenas como CB;
- carvões importados já em uso para PCI identificados como CA (carvão australiano) e CC (carvão colombiano). CA é um carvão baixo volátil e CC é alto volátil.

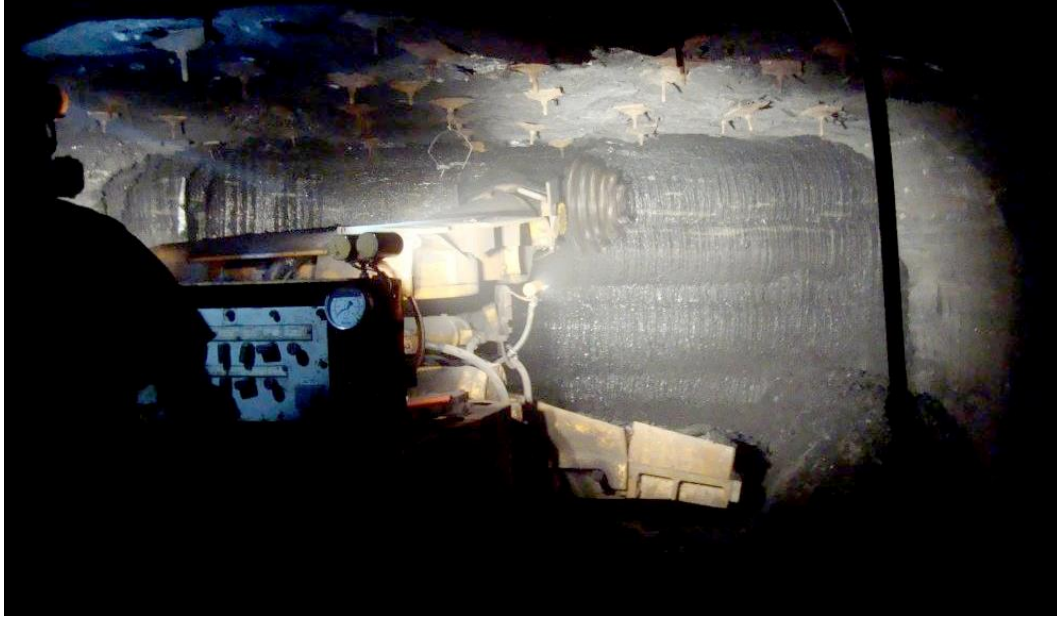
4.2 Amostragem do carvão brasileiro na Mina do Leão II

O carvão brasileiro foi coletado na Mina do Leão II, localizada na Estrada Granjinha, 1834 – Granjinha, município de Minas do Leão (RS). A amostragem de 400 kg do material foi realizada na camada inferior com minerador do tipo *roadheader*, modelo ALPINE - AM 50 (Figura 8). A amostra foi coletada em canal com as seguintes medidas aproximadas (altura x largura x profundidade): 2,10 m x 0,60 m x 0,60 m. A Figura 9 mostra a mineração sendo realizada.

Figura 8. Equipamento *continuous miner* ALPINE AM 50 utilizado para minerar o carvão brasileiro



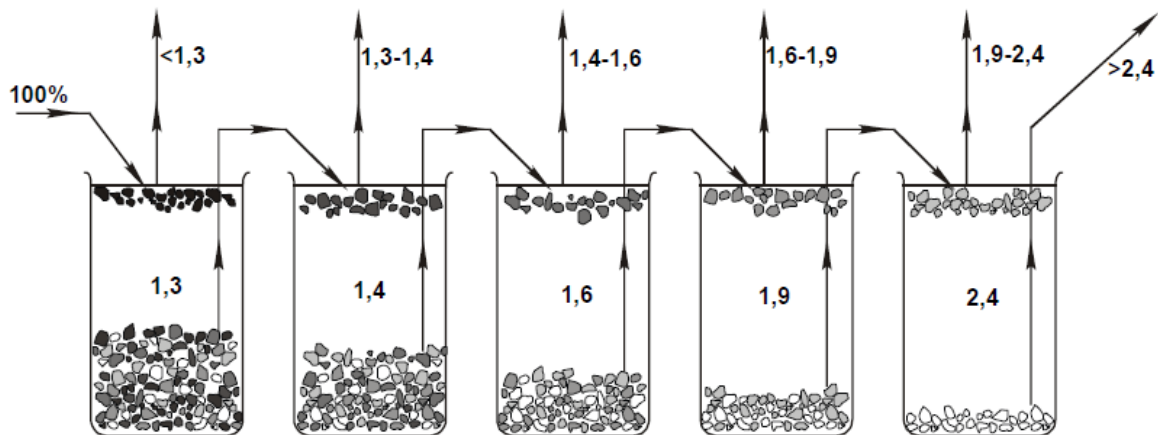
Figura 9. Camada inferior da Mina do Leão II sendo minerada



4.3 Ensaio de beneficiamento do carvão brasileiro

O carvão brasileiro passou por um processo de beneficiamento para adequação aos requisitos siderúrgicos quanto aos teores de cinzas e enxofre. O beneficiamento, de escala laboratorial, consistiu na separação de uma amostra representativa de 25 kg do carvão em diferentes frações de acordo com suas densidades pelo método de afunda-flutua utilizando meios densos orgânicos. Inicialmente a amostra, em granulometria 1-50 mm, foi inserida no líquido de menor densidade ($1,3 \text{ g/cm}^3$) e a fração flutuada foi recolhida. Esta fração passou por secagem, pesagem e caracterização quanto aos teores de cinzas, de C, de H, de N, de S total e de O por diferença. A fração afundada na densidade de $1,3 \text{ g/cm}^3$ foi imersa em um líquido de densidade de $1,4 \text{ g/cm}^3$, onde foi recolhido novamente o flutuado para análises. Foi-se então repetindo o procedimento de colocar a amostra afundada em um líquido de densidade maior e recolher os afundados até chegar ao líquido de maior densidade ($2,4 \text{ g/cm}^3$). A Figura 10 ilustra o procedimento detalhadamente.

Figura 10. Sequência de etapas para beneficiamento pelo método afunda-flutua em meios densos



Fonte: SAMPAIO e TAVARES, 2005

Foram empregadas misturas de benzeno (C_6H_6 , densidade $0,9 \text{ g/cm}^3$), tetracloretileno (C_2Cl_4 , densidade $1,6 \text{ g/cm}^3$) e bromofórmio ($CHBr_3$, densidade $2,9 \text{ g/cm}^3$) para atingir as densidades de $1,3$ a $2,4 \text{ g/cm}^3$ requeridas. A etapa de beneficiamento teve por objetivo alcançar um teor de cinzas de no máximo 20% , próximo ao valor mínimo praticado comercialmente. Inicialmente, foi determinada a curva de lavabilidade, que separa a amostra em frações densimétricas. A partir desta curva, foi definida a densidade de corte para obter a amostra com o teor de cinzas desejado. Foi feita a caracterização do carvão brasileiro ROM e da fração beneficiada selecionada para o estudo, assim como a caracterização das cinzas destas amostras. O beneficiamento foi realizado no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS, localizado em Porto Alegre - RS.

4.4 Preparação das amostras

A preparação das amostras foi feita por sucessivos quarteamentos e homogeneização das frações, seguida de cominuição de acordo com a norma ASTM D 2013/D2013M – 12. A granulometria de trabalho para os ensaios de combustão, tanto em simulador de PCI quanto em termobalança, foi de $36\text{-}75 \text{ }\mu\text{m}$. A escolha desta granulometria é justificada na seção 5.6. O material abaixo de $36 \text{ }\mu\text{m}$ foi removido através de peneiramento a vácuo usando uma peneiradora a jato de ar da marca Retsch modelo AS 200 *jet*. As amostras foram secas em estufa a 313 K por 24 h e armazenadas em dessecador até o momento da realização dos ensaios. A

preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, localizado em Porto Alegre - RS.

4.5 Procedimento experimental

A parte experimental foi dividida nas seguintes seções: caracterização dos carvões, caracterização das cinzas dos carvões, ensaios de combustão em simulador de PCI e em termobalança e caracterização dos *chars* obtidos no simulador de PCI.

4.5.1 Caracterização dos carvões brasileiro e importados

A caracterização de carvões pode ser dividida em três categorias: análise imediata, análise elementar e análises diversas. Esta última classe envolve vários tipos de análises físicas e químicas que são comumente solicitadas por produtores de carvão e compradores (RILEY, 2007). Como uma adequada caracterização é imprescindível para a avaliação da viabilidade de uso de um carvão para PCI foram feitas análises físicas, químicas e petrográficas. A seguir tem-se uma descrição breve de cada ensaio, sendo que maiores detalhamentos podem ser encontrados nas normas e referências citadas.

4.5.1.1 Análise imediata

A análise imediata fornece os teores de umidade, matéria volátil e cinzas. Alguns dos constituintes da matéria volátil são hidrogênio, monóxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos, vapores de alcatrão, amônia, alguns compostos orgânicos contendo enxofre e oxigênio e alguns gases incombustíveis, como vapores de dióxido de carbono e de água. Toda a matéria volátil provém da decomposição da matéria orgânica no carvão. O carbono fixo é obtido pela subtração da soma dos teores de umidade, cinzas e matéria volátil de 100 (RILEY, 2007). Os resultados da análise imediata são geralmente expressos em base seca. A análise imediata foi realizada de acordo com a norma ASTM D 7582-15 no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS. O equipamento utilizado foi uma termobalança modelo TGA 701 da marca LECO.

4.5.1.2 Análise elementar

A análise elementar indica a composição química do carvão em termos de C, H, N, O e S. O carbono determinado na análise elementar inclui o carbono da matéria volátil do carvão, enquanto isto não ocorre com o carbono fixo dado pela análise imediata. A análise elementar

foi realizada segundo a norma ASTM D 5373 - 16 em um equipamento Elementar vario MACRO CHNS no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS.

4.5.1.3 Poder calorífico superior

A análise de poder calorífico superior especifica a energia liberada na combustão completa de certa massa do combustível. Quanto maior o teor de carbono de um carvão, maior será o seu poder calorífico superior. Este ensaio foi realizado conforme descrito na norma ASTM D 5865-13 no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS. O equipamento utilizado foi uma bomba calorimétrica modelo C 200 da marca IKA.

4.5.1.4 Granulometria por difração de *laser*

O tamanho de partícula do carvão é o parâmetro mais definidor com respeito ao mecanismo dominante de combustão, pois influencia a desvolatilização, a ignição e a queima dos voláteis e do *char* (LAHAYE e PRADO, 1987). A análise granulométrica por difração de *laser* permite determinar o tamanho de partículas por difração de *laser* através do princípio do espalhamento radial de luz (BLOTT *et al.*, 2004). O método é não destrutivo e foi utilizado para determinar a distribuição de tamanho das partículas dos carvões e *chars* produzidos no simulador de PCI. Fez-se a dispersão das amostras em uma solução de água-etanol e a análise foi executada no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS. O equipamento utilizado foi um granulômetro a *laser* CILAS 1064.

4.5.1.5 Análise petrográfica

A análise petrográfica tem por objetivo determinar o *rank* do carvão através do poder refletor da vitrinita e sua proporção de macerais. O equipamento utilizado foi um Microscópio Leica DM6000 M disponível no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (LACAPETRO) do Instituto de Geociências da UFRGS, localizado em Porto Alegre - RS.

- Determinação do *rank*: o grau de evolução do carvão é feito através da comparação do poder refletor das vitrinitas presentes na amostra com padrões de refletância conhecidos. A classificação do carvão foi feita de acordo com a norma ASTM D 388-17. A determinação do poder refletor se deu através de 100 medidas na vitrinita em cada amostra, segundo a norma ISO 7404/5 (1984);

- análise dos macerais: as populações dos grupos de macerais da vitrinita, inertinita e liptinita e a matéria mineral foram determinadas segundo o sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (1963, 1998, 2000). A análise é baseada em 500 pontos (ISO 7403-3/1984) e os resultados são expressos em volume por cento.

4.5.1.6 Índice de inchamento livre

O ensaio para determinação do Índice de Inchamento Livre (FSI – *Free Swelling Index*) visa avaliar o poder aglutinante de um carvão. Idealmente carvões para PCI não devem apresentar propriedades aglutinantes, pois dessa forma pode haver entupimento da lança de injeção. O FSI é uma medida do aumento de volume do carvão quando aquecido sob condições específicas. Esse aumento de volume pode ser associado com propriedades plásticas do carvão: carvões que não exibem quaisquer propriedades plásticas quando aquecidos não apresentam inchamento livre. Os gases formados por decomposição térmica enquanto o carvão passa por uma condição plástica ou semifluida são os responsáveis pelo inchamento (RILEY, 2007). O ensaio é simples e relativamente rápido: uma amostra de carvão pulverizado abaixo de 0,25 mm é aquecida até 1098 K em 2 minutos e 30 segundos em um bico de Bunsen, de acordo com a norma ASTM D 720/D720M - 15. Os ensaios foram realizados no LaSid da UFRGS.

4.5.2 Caracterização das cinzas dos carvões

As cinzas foram preparadas de acordo com a norma ASTM D 3174 -12. A caracterização das cinzas foi feita através da determinação da composição química das mesmas por fluorescência de raios X (FRX) e por ensaios de fusibilidade das cinzas empregando microscópio de aquecimento.

4.5.2.1 Composição química das cinzas

A análise química multielementar para determinação da composição química das cinzas foi feita por fluorescência de raios X (FRX), um método não destrutivo que permite a identificação de elementos majoritários presentes nos carvões. Foram determinados os teores de Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, P, Ti e S. Embora os constituintes sejam reportados na forma de óxidos, eles ocorrem nas cinzas primariamente como uma mistura de silicatos, óxidos e sulfatos (RILEY, 2007). As cinzas foram preparadas pelo método descrito na norma ASTM D 3682 – 01 e a análise realizada segundo a norma ASTM D 4326-03 no Instituto de Geociências da UFRGS. Foi utilizado equipamento modelo RIX 2000 da marca Rigaku.

4.5.2.2 Fusibilidade de cinzas

O ensaio de fusibilidade de cinzas tem por objetivo avaliar o comportamento de amolecimento e fusão das cinzas de carvões. A deformação do corpo de prova é resultante das transformações de minerais e fases, reações sólido-sólido, amolecimento e fusão localizada de alguns minerais. Os ensaios foram realizados com registro por filmagem em vídeo de acordo com a norma DIN 51730:1998-04 em um microscópio de aquecimento LEITZ Type 050-054. As cinzas foram preparadas de acordo com a norma ASTM D 1857-87 e a forma da peça adotada para os ensaios foi o cilindro. Os ensaios foram realizados no LaSid da UFRGS.

4.5.3 Ensaio de combustão dos carvões em simulador de PCI

A avaliação da combustibilidade das amostras foi realizada no novo simulador de PCI desenvolvido no LaSid da UFRGS. O equipamento foi projetado para ser adequado às pesquisas de combustão em laboratório que melhor representem as condições de injeção em altos-fornos (MACHADO *et al.*, 2013).

4.5.3.1 Descrição do equipamento

As principais características objetivadas do simulador de PCI do LaSid-UFRGS foram ser tecnologicamente atualizado, automatizado, de configuração vertical e que possibilitasse a operação em modo discreto (*one shot*). O simulador de PCI do LaSid da UFRGS foi baseado principalmente nos modelos encontrados na Universidade Técnica de Aachen, na Alemanha (VAMVUKA, SCHWANERKAMP e GUDENAU, 1996; GUDENAU, 2003; MACHADO, 2009) e na Usiminas (REIS, 2003).

De maneira semelhante aos utilizados como referência, este equipamento simula a injeção de combustíveis sólidos desde a ventaneira até a zona de combustão e apresenta as mesmas áreas representativas destas regiões de um alto-forno real. Um grande diferencial deste equipamento em relação aos demais é sua operação sob elevado nível de automatização. Existem duas regiões de pressão: a região de pressão baixa (PB - que compõe todo o simulador exceto o sistema de coleta de gases, que se encontra sob vácuo nos ensaios) e a região de pressão alta (PA - responsável pelo pulso de transporte da amostra).

O simulador de PCI do LaSid-UFRGS apresenta algumas características importantes para possibilitar ampla variedade de testes experimentais com obtenção de dados de boa

qualidade. A aquisição de dados de pressão, temperatura e tempo é rápida e em tempo real. Pode-se destacar a possibilidade de variar os seguintes parâmetros (RECH *et al.*, 2018):

- tempo de residência da amostra;
- tipo de combustível;
- granulometria;
- massa de sólidos alimentados;
- composição da mistura gasosa;
- temperatura das zonas de pré-aquecimento e de combustão;
- pressão das zonas de pré-aquecimento e de combustão.

Contudo, atualmente os parâmetros que estão sendo variados são os seguintes:

- tipo de combustível;
- granulometria;
- massa de sólidos alimentados;
- temperatura das zonas de pré-aquecimento e de combustão;
- pressão das zonas de pré-aquecimento e de combustão.

O equipamento é composto por uma série de sensores de pressão e temperatura, que controlam as variáveis de entrada, a eficiência dos resfriadores e dados a serem coletados durante os ensaios. Os sensores de pressão possuem tempo de resposta de cerca de 1 ms. A utilização destes sensores de resposta rápida associada à instalação de uma filmadora de alta velocidade foi planejada com a finalidade de medir o tempo de residência da amostra de combustível no interior do forno de combustão (zona de combustão).

Um conjunto de válvulas configuradas sob rotinas automatizadas permite um controle preciso dos intervalos de tempo durante as simulações. Foram utilizadas válvulas solenóides de alto desempenho, com tempo de resposta inferior a 5 ms. Os gases e particulados (*char* e cinzas) resultantes da combustão são filtrados em um filtro sinterizado de bronze cujas esferas possuem diâmetro de 25 μm . Uma bomba de vácuo é responsável pela evacuação do simulador e do coletor de gases durante o ciclo de purga e a preparação de ensaios. Ao final do ensaio válvulas permitem a passagem de nitrogênio para o *char* a fim de resfriá-lo e protegê-lo de possíveis reações secundárias de oxidação.

A Figura 11 apresenta um esquema do equipamento e na Figura 12 tem-se uma foto do mesmo.

Figura 11. Esquema do simulador de PCI desenvolvido no LaSid-UFRGS

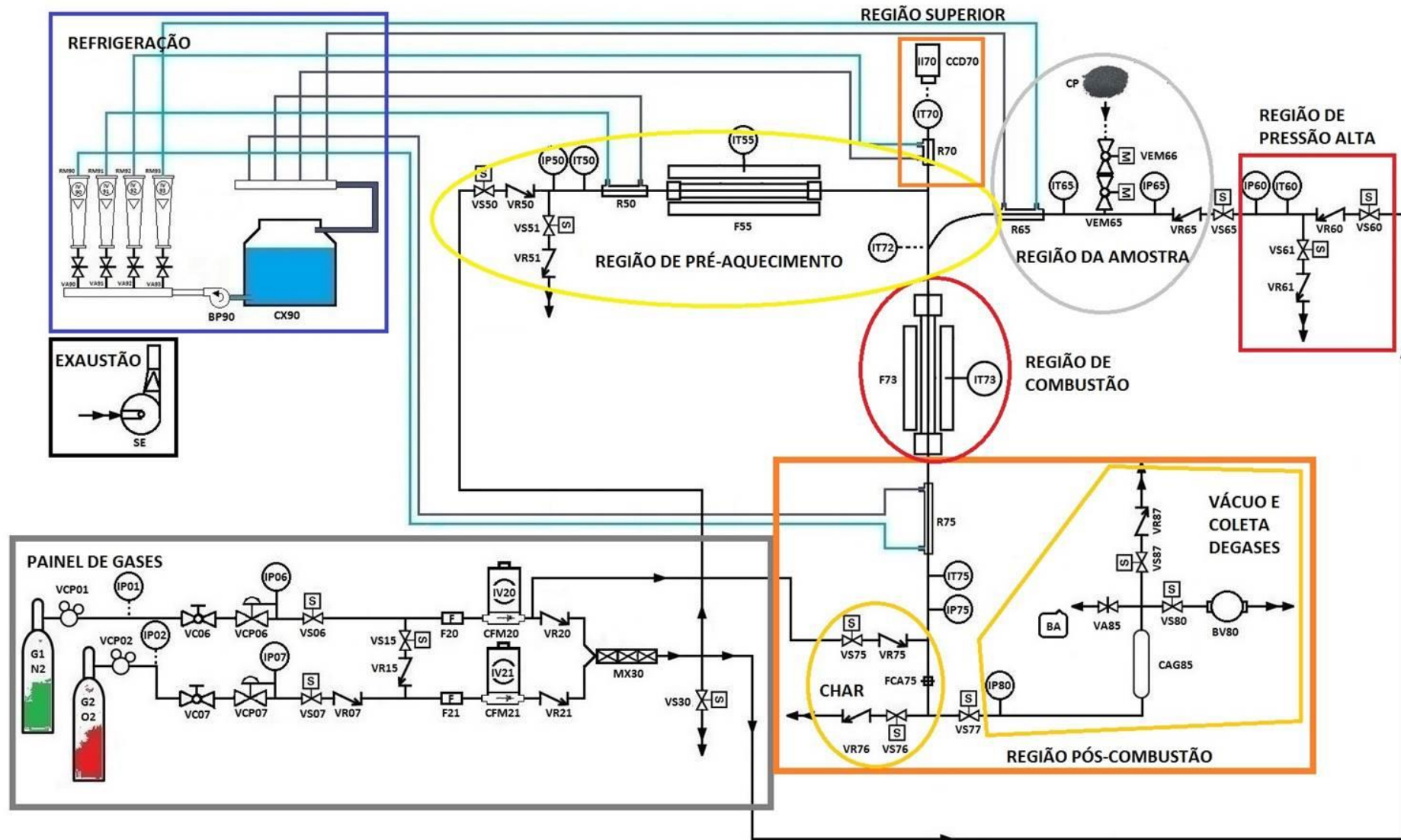


Figura 12. Foto do simulador de PCI desenvolvido no LaSid-UFRGS



O funcionamento do simulador de PCI pode ser descrito como se segue: a região de pré-aquecimento (Figura 11) é aquecida a 1173 K ao passo que a região de combustão é mantida a 1273 K. Por questões de segurança operou-se com reator de inox ao invés de reator de alumina visto que há histórico de sobrepressão no equipamento, por isso a temperatura na zona de combustão teve de ser 1273 K.

A amostra de carvão pulverizado é inserida manualmente com um funil em uma válvula pertencente à região de pressão baixa (PB). Realiza-se a pressurização com oxigênio da região de pressão alta (PA), seguida da pressurização lenta (também com oxigênio) da região de PB até que as pressões se igualem. A razão de empregar oxigênio é que em testes preliminares com ar foram obtidos *burnouts* muito baixos. Pretendia-se utilizar ar enriquecido, porém até o momento dos ensaios não tinha sido possível constituir misturas gasosas com o uso dos controladores mássicos disponíveis. Logo, para favorecer a queima optou-se por oxigênio como comburente.

Abre-se então a válvula VR76 (Figura 11) a fim de escoar o gás quente proveniente da região de pré-aquecimento e reduzir a pressão. Quando a pressão da PB atinge o valor estabelecido ocorre um pulso devido à diferença de pressão entre as duas regiões. Este disparo será o responsável por impulsionar a amostra através da região de combustão. O *char* e o gás de combustão são coletados para posterior análise para determinação da eficiência de combustão.

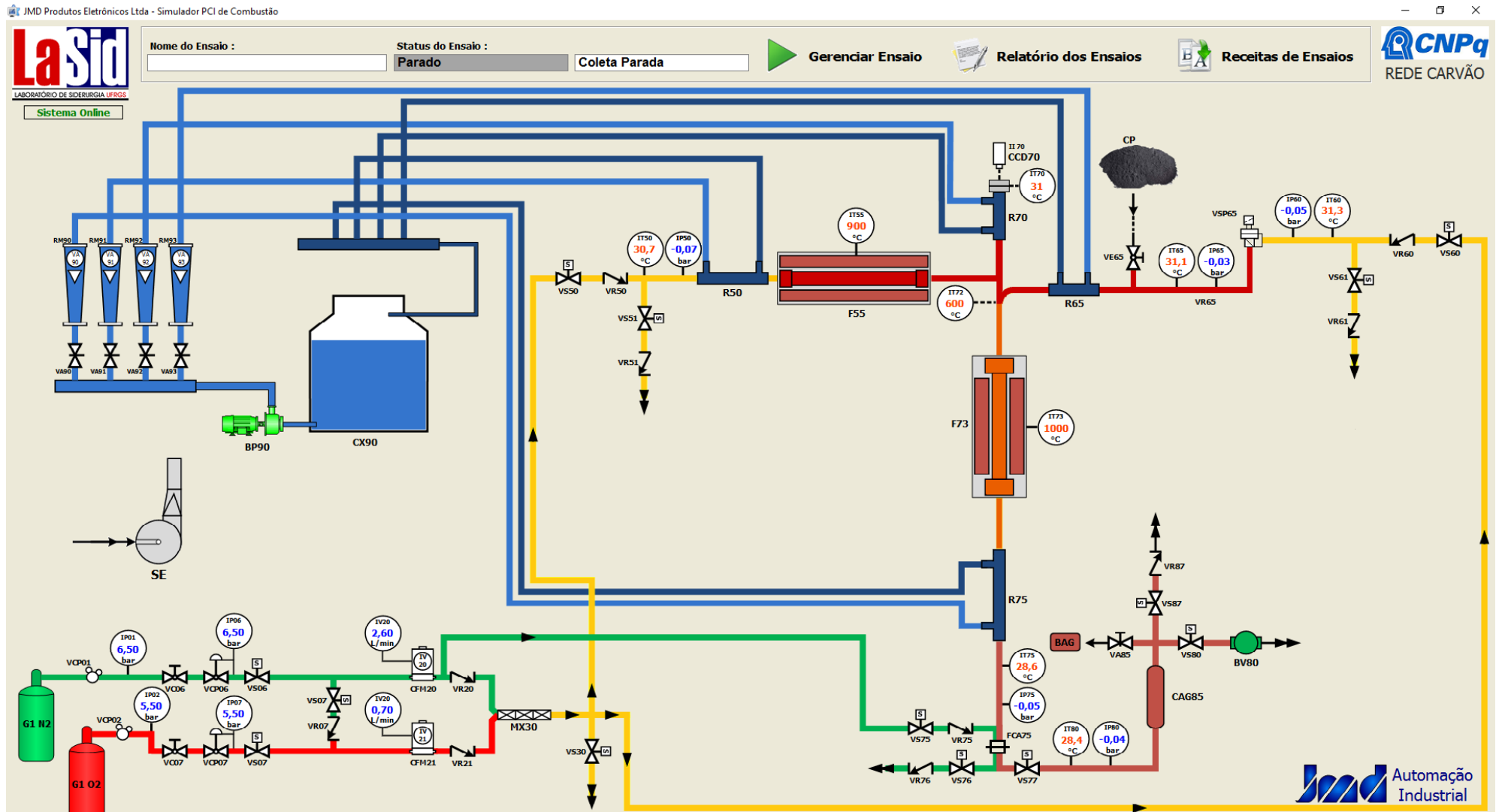
Uma imagem da tela do sistema supervisor do simulador de PCI do LaSid-UFRGS é mostrada na Figura 13. A operação do equipamento é realizada através de um Controlador Lógico Programável (CLP) utilizando o *software* Elipse E3. O sistema foi implantado pela empresa JMD Automação Industrial, com sede em Porto Alegre - RS. No *software* é possível a visualização das vazões dos gases, da pressão e da temperatura medidas em cada sensor, bem como do tempo de pressurização e do número de ciclos já realizados de limpeza. Os dados são adquiridos através de dois sistemas, um rápido e um lento. O lento coleta todos os dados gerados a cada 1 s desde que o ensaio é iniciado, enquanto o rápido é exclusivo da etapa imediatamente antes do pulso. Esta aquisição ocorre a cada 1 ms.

Apesar de a programação dos ensaios usualmente ocorrer via *software* também é possível ser feita a partir do CLP do equipamento. Ao final do ensaio pode-se consultar o gráfico traçado, assim como gerar um relatório em formato pdf e exportar os dados em uma planilha Excel para plotar gráficos em programas como Excel ou Origin.

Uma vantagem do simulador de PCI do LaSid-UFRGS é a possibilidade de se avaliar a combustibilidade de carvões através da análise do *char* ou dos gases gerados na combustão. Os demais simuladores de PCI existentes avaliam a combustibilidade através da análise de gases quanto aos teores de CO, CO₂ e CH₄ e a avaliação do *char* é feita somente em estudos específicos. A avaliação da combustibilidade através do gás gerado está em desenvolvimento no LaSid-UFRGS. Devido aos resultados da análise de gases não terem apresentado repetibilidade até o momento a avaliação inicial da eficiência de combustão (ou combustibilidade) no equipamento foi feita através do *char*.

Detalhes da automação e do projeto do simulador de PCI podem ser encontrados nos trabalhos de Machado (2017) e Rech (2018), respectivamente.

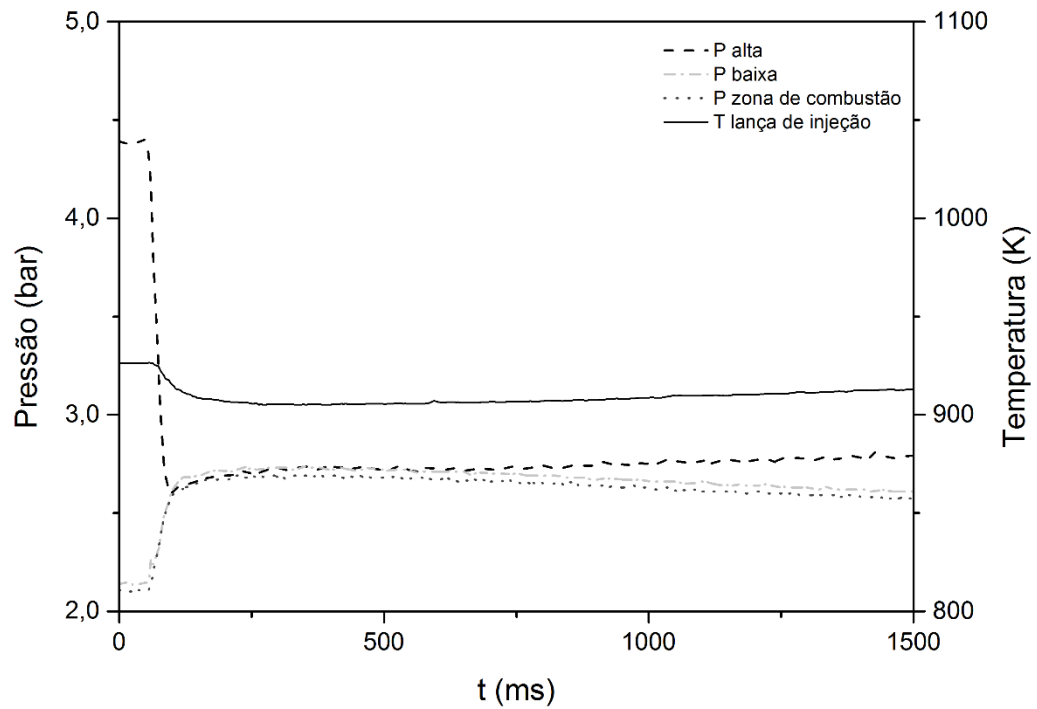
Figura 13. Tela do *software* do simulador de PCI



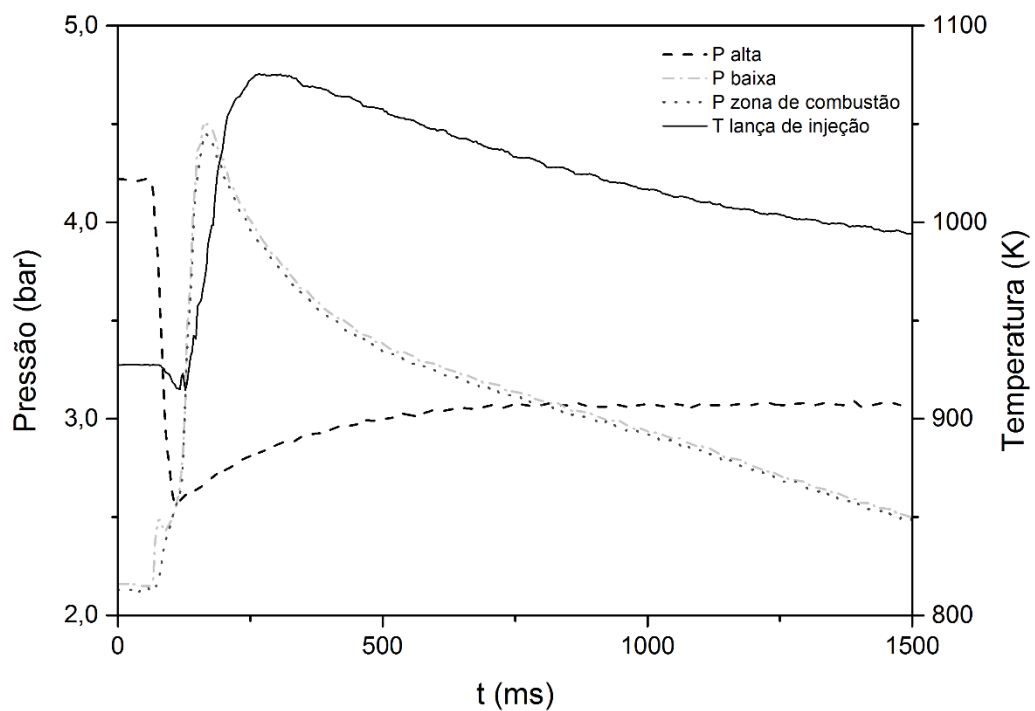
4.5.3.2 Definição de parâmetros para o simulador de PCI

A definição de parâmetros para o simulador de PCI foi fundamentada na repetibilidade dos ensaios de combustão no simulador de PCI empregando carvão brasileiro. Os ensaios foram realizados em triplicata nesta fase do estudo. Por tratar-se de um equipamento novo esta preocupação é particularmente justificável. Repetibilidade é definida como a diferença entre determinações replicadas realizadas no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, usando o mesmo equipamento e os mesmos métodos (SPEIGHT, 2015). Foram selecionados como parâmetros a pressão e a temperatura máxima atingidas durante a reação, pois são facilmente obtidos pelo sistema de aquisição de dados. A Figura 14 apresenta um comparativo entre um ensaio sem amostra (a) e com amostra (b), visando esclarecer as diferenças de temperatura e pressão observadas.

Figura 14. Comparativo entre ensaio sem amostra e com amostra



a) Ensaio sem amostra



b) Ensaio com amostra

Verifica-se na Figura 14a que no início do ensaio as pressões alta (PA) e baixa (PB) estão nos valores ajustados para o ensaio, cerca de 4 bar em PA e 2 bar em PB. Quando a válvula

de pulso é aberta, o excesso de pressão de PA é transferido para PB, ou seja, PA reduz e PB aumenta. Observa-se que a pressão em PB acompanha a pressão na zona de combustão. Isto ocorre porque há dois sensores de pressão na zona de pressão baixa, um imediatamente ao lado da válvula de pulso e da amostra (P baixa) e outro na zona de combustão (P zona de combustão). Este sente a onda de pressão com certo atraso, por isso o pequeno descompasso entre ambos os sensores. Ao final do ensaio há a equalização das pressões. Quanto à temperatura da lança de injeção, a qual é medida no ponto de encontro da amostra com o gás pré-aquecido, a redução em seu valor durante a passagem do gás é devido ao gás estar frio, pois é proveniente de um cilindro.

Diferente da Figura 14a, na Figura 14b existem picos de pressão e temperatura ocasionados pela reação de combustão ultrarrápida da matéria volátil do carvão. Neste caso, a queda de temperatura inicial também é atribuída, além da entrada do gás frio, à secagem e aquecimento do carvão até a pirólise ter início.

Os ensaios visando avaliação da repetibilidade da pressão e da temperatura máximas atingidas foram realizados com carvão brasileiro de granulometria de 25-75 μm em atmosfera de oxigênio. Como dito antes, a razão de empregar oxigênio como comburente é para favorecer a queima, visto que com ar os *burnouts* foram muito baixos e não havia a possibilidade de se usar ar enriquecido. As variáveis investigadas foram a massa de amostra e as pressões na zona de alta e de baixa pressão (PA/PB).

As massas avaliadas foram 1,0, 1,5 e 2,0 g e as pressões PA/PB foram 4/2 e 5/3 bar. As temperaturas empregadas foram de 1173 K no pré-aquecimento do gás e de 1273 K na zona de combustão. Como visto anteriormente, por questões de segurança operou-se com reator de inox ao invés de reator de alumina devido a histórico de sobrepressão no equipamento, por isso a temperatura na zona de combustão foi de 1273 K. Os ensaios foram feitos no mínimo em triplicata e os resultados expressos pela média e desvio padrão.

4.5.3.3 Combustibilidade dos carvões

A combustibilidade dos carvões foi determinada através da conversão do carbono (*burnout*) pelo método *ash tracer*. Este método consiste em um balanço de massa da quantidade de cinzas que entra e sai do reator obtida por combustão do carvão e do *char* (CARPENTER e SKORUPSKA, 1993; POHLMANN *et al.*, 2017). A principal dificuldade de aplicar um balanço de massa no caso da combustão de carvão é a complexidade da medida do volume de gás gerado

e da composição dos produtos gasosos. O *ash tracer* é um método alternativo onde o *burnout* é indiretamente calculado. Este método é baseado no pressuposto de que as cinzas não sofrem apreciável perda de massa durante a combustão do carvão. Embora a matéria mineral sofra diferentes mudanças químicas, tais como vaporização, oxidação e perda de água durante a combustão, estas mudanças estão dentro da margem de erro aceitável (AL-OMARI, 2005).

Após a geração dos *chars* no simulador de PCI os mesmos foram homogeneizados e submetidos à combustão em termobalança para avaliação do *burnout*. A termobalança neste caso foi utilizada apenas para produzir e quantificar as cinzas dos carvões e dos *chars* gerados no simulador de PCI. A quantidade de *char* gerada em cada experimento era suficiente para a avaliação do *burnout* (em média 200 mg). As condições dos ensaios de combustão dos carvões e dos *chars* foram as seguintes, visando simular a combustão do *char* no alto-forno:

- massa de amostra - 20 mg;
- granulometria – carvões: 36-75 μm ; *chars*: granulometria de coleta;
- atmosfera: ar sintético;
- vazão: 100 mL/min;
- temperatura inicial: 313 K;
- temperatura final: 1273 K;
- taxa de aquecimento: 30 K/min;

O cálculo do *burnout* foi feito segundo Equação 1:

Equação 1. Cálculo do *burnout* via método *ash tracer* em termobalança

$$\text{Burnout (\%)} = \left[1 - \left(\frac{C_{z_{inicial}}}{100 - C_{z_{inicial}}} \right) \left(\frac{100 - C_{z_{final}}}{C_{z_{final}}} \right) \right] \times 100$$

onde C_z inicial é o teor de cinzas da amostra antes de passar pelo simulador (carvão) e C_z final é o teor de cinzas da amostra após o ensaio de combustão no simulador de PCI (*char*).

O equipamento empregado para determinação do *burnout* foi uma termobalança NETZSCH, modelo STA 409 PC Luxx (mostrada na seção 4.5.5 - Figura 16), a qual se encontra disponível no LaSid da UFRGS.

4.5.4 Caracterização dos *chars* obtidos em simulador de PCI

Após cada experimento no simulador de PCI o *char* gerado foi resfriado em fluxo de nitrogênio e avaliado quanto à combustibilidade, à granulometria, à área superficial, à reatividade ao CO₂, e à morfologia. A importância dos ensaios de reatividade ao CO₂ reside no fato de que o *char*, ao sair da zona de combustão do alto-forno, encontra uma zona rica em CO₂ e nesta zona compete com o coque por este CO₂.

4.5.4.1 Granulometria por difração de *laser* dos *chars*

A análise granulométrica por difração de *laser* (descrita na seção 4.5.1.4) também foi realizada para os *chars* gerados no simulador de PCI. Cabe ressaltar que a granulometria do carvão é o parâmetro mais definidor com respeito ao mecanismo dominante de combustão (LAHAYE e PRADO, 1987), por isto a importância de sua avaliação. A análise foi executada no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS em um granulômetro a *laser* CILAS 1064.

Lahaye e Prado (1987) afirmam que a estrutura de poro do carvão não é relevante para a combustão, pois esta sofrerá grandes modificações durante pirólise. Assim, a avaliação da porosidade foi realizada somente para os *chars*. Segundo Roberts (2000), a porosidade do *char* não exerce um grande efeito em baixas temperaturas, porém em altas temperaturas, como é o caso neste trabalho, se torna bastante significativa.

4.5.4.2 Área superficial dos *chars*

A área superficial é uma propriedade importante para as reações sólido-gás, pois a reatividade do carvão cresce com o seu aumento (SPEIGHT, 2015). A avaliação da área superficial de mesoporos dos *chars* foi feita empregando o método isotérmico de adsorção de N₂ a 77 K e a análise de dados baseada na teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As amostras foram desgaseificadas a 573 K por 24 horas antes dos ensaios para a remoção de umidade e voláteis condensados, os quais poderiam impedir o acesso do gás adsorvente na

superfície. O equipamento utilizado é da marca Quantachrome, modelo NOVA 2200e, disponível no LaSid da UFRGS.

A adsorção de N₂ não caracteriza totalmente a área superficial de carvões e *chars*, que são altamente microporos. Na temperatura de 77 K, utilizada para avaliação de mesoporos, pequenos microporos não podem ser prontamente acessados, sendo necessário utilizar adsorção de CO₂ para esta finalidade e analisar os resultados através de outro método, como por exemplo, o método DR (Dubinin- Radushkevich). A energia de ativação de difusão em microporos na adsorção de N₂ é muito alta para a adsorção efetivamente atingir o equilíbrio, além de haver encolhimento dos poros nesta temperatura. Porém o método BET é valioso para medir poros maiores relevantes para o transporte durante a combustão (SMITH *et al.*, 1994) e os métodos BET e DR podem ser considerados complementares.

Apesar de o Laboratório de Siderurgia da UFRGS possuir um equipamento que realiza análise de microporos os resultados obtidos foram descartados pela falta de coerência observada. Para verificação da confiabilidade utilizaram-se como padrões amostras de *chars* com áreas superficiais conhecidas. O método empregado para avaliação da microporosidade foi o DR (Dubinin- Radushkevich). Os resultados de áreas superficiais de mesoporos foram próximos dos verdadeiros, porém as áreas superficiais de microporos foram muito inferiores ao esperado. Isto pode indicar que o equipamento esteja descalibrado para este tipo de porosidade ou que o vácuo empregado (1x10⁻³ mmHg) não seja suficiente para medir microporos, visto que os padrões utilizados foram avaliados anteriormente no *Instituto Nacional del Carbon – INCAR* (Espanha) empregando um equipamento provido de vácuo maior (1x10⁻⁶ mmHg). Não foi possível encontrar no país em tempo hábil outro equipamento para realização das análises de microporos, por isso no presente trabalho serão apresentados somente os resultados de mesoporosidade.

4.5.4.3 Reatividade dos *chars* ao CO₂

Os ensaios de reatividade dos *chars* ao CO₂ tiveram como propósito expor os *chars* a uma condição semelhante à qual este material incombusto é submetido no final da zona de combustão e início da cuba do alto-forno. Como visto anteriormente, nesta região o consumo do *char* remanescente depende da gaseificação pela reação de Boudouard ou reação de *solution loss* ($C_{(s)} + CO_{2(g)} + calor = 2 CO_{(g)}$). Os ensaios foram realizados através de gaseificação isotérmica dos mesmos com CO₂ a 1273 K via Análise Termogravimétrica (TGA) seguindo metodologia já estabelecida (OSÓRIO *et al.*, 2006; BORREGO *et al.*, 2008; POHLMANN *et*

al., 2010). Embora a avaliação da reatividade ao CO₂ em termobalança não simule as reais condições as quais o *char* está submetido no alto-forno (como por exemplo, a pressão e a composição gasosa), as taxas de reação de diferentes *chars* podem ser comparadas, fornecendo um indicativo do seu comportamento quando submetidos a condições semelhantes (POHLMANN, 2014).

Uma amostra representativa de 20 mg de *char* produzido em simulador de PCI foi colocada em um cadinho de alumina tipo prato e aquecida de 313 K até 1273 K a uma taxa de aquecimento de 30 K/min e vazão de N₂ de 100 mL/min. Numa segunda etapa, a atmosfera foi então trocada para CO₂ e a amostra foi mantida nessa isoterma até estabilização da perda de massa devido ao consumo de carbono pela reação de Boudouard. Os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata.

De acordo com Karr (1978), a quimissorção de oxigênio em *chars* recém preparados quando expostos ao ar, mesmo que em temperatura ambiente, pode resultar em uma alteração significativa da estrutura de poros do *char*, o que por sua vez pode afetar a reatividade. Para dessorver esse oxigênio quimissorvido, os *chars* preparados no simulador de PCI foram aquecidos na termobalança em atmosfera inerte (N₂) até atingir a temperatura de gaseificação com o CO₂.

Análises em termobalança não são padronizadas, por isso há diferentes formas de se avaliar a reatividade, como por exemplo, a reatividade máxima e a reatividade a certa conversão, estabelecida por cada grupo de pesquisa. O parâmetro de reatividade do *char* ao CO₂ adotado no presente trabalho foi a reatividade a 50% de conversão (ALONSO *et al.*, 2001a; OSÓRIO *et al.*, 2006; POHLMANN, 2010). Esta escolha foi fundamentada no fato de que a reatividade máxima ocorre nos primeiros instantes da troca do N₂ por CO₂, onde existe uma dificuldade em se determinar seu valor. Logo, a reatividade a 50% de conversão foi considerada mais adequada para apresentação dos resultados obtidos, visto que a reatividade já se estabilizou. A reatividade aparente ao CO₂ em cada ponto foi calculada através da Equação 2 (OSÓRIO *et al.*, 2006).

Equação 2. Cálculo da reatividade aparente do *char* ao CO₂ em termobalança

$$R = \frac{-1}{m_0} \left(\frac{dm}{dt} \right)$$

onde m_0 é a massa inicial isenta de cinzas (em miligramas) e dm/dt é a variação da perda de massa (miligramas) no instante de tempo t (em minutos), logo, a unidade da taxa de reação R é min^{-1} .

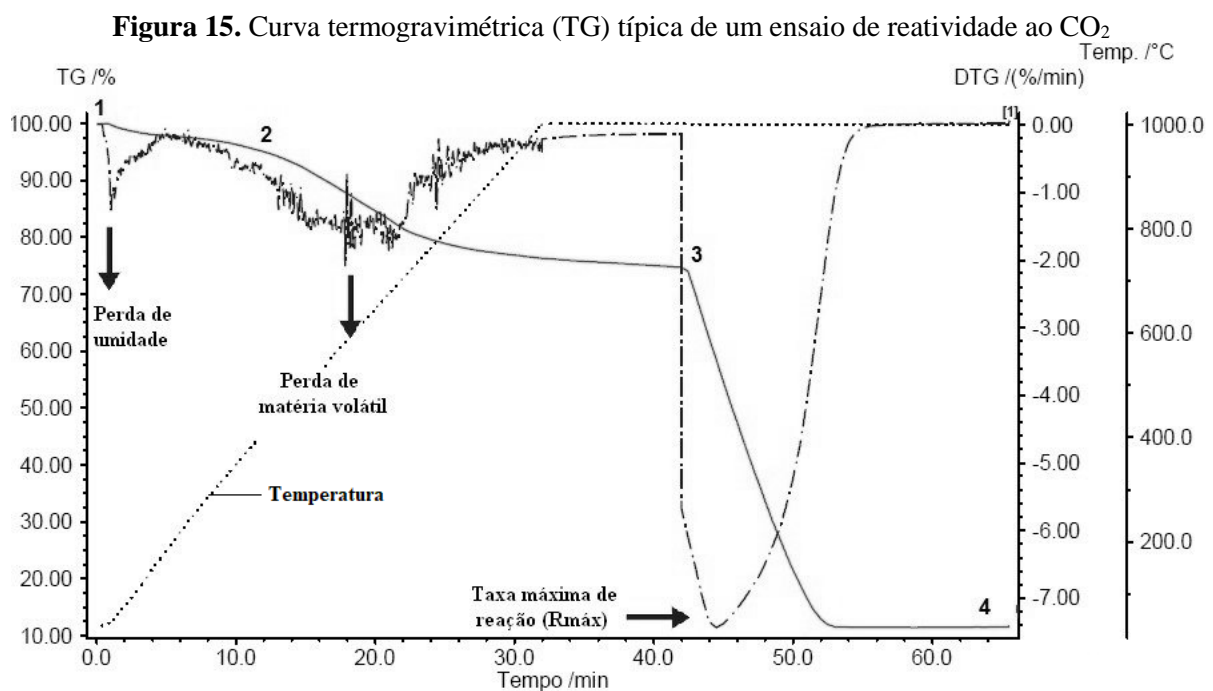
A conversão em cada ponto foi calculada segundo a Equação 3 (OLLERO *et al.*, 2002):

Equação 3. Cálculo da conversão de carbono em termobalança

$$X = \left(\frac{m_0 - m}{m_0 - m_c} \right) \times 100$$

na qual m_0 é a massa quando inicia o consumo de carbono pelo CO_2 , m é a massa em um determinado tempo de reação t e m_c é a massa de cinzas.

A Figura 15 mostra uma curva típica obtida em um ensaio de reatividade ao CO_2 . A curva em linha cheia mostra a perda de massa do *char* em miligramas em função do tempo (TG) e a curva em linha pontilhada mostra a derivada da perda de massa com o tempo (DTG). A curva de temperatura está indicada no gráfico e sua leitura é feita no eixo das ordenadas à direita.



Fonte: BARBIERI, 2013

Um efeito de empuxo é observado na Etapa 1 da Figura 15, porém o mesmo é corrigido através de teste em vazio. Na Etapa 2 tem-se a liberação de umidade e matéria volátil. A gaseificação efetivamente tem seu início na Etapa 3, com a introdução do CO₂ na câmara de reação, onde tem-se a massa inicial da amostra desvolatilizada (m_0). A matéria carbonosa é então consumida através da reação de Boudouard ou *solution loss* ($C_{(s)} + CO_{2(g)} + \text{calor} = 2 CO_{(g)}$), o que é representado no gráfico pela maior perda de massa em relação aos estágios precedentes. O final da reação corresponde à estabilização da perda de massa na Etapa 4, onde se tem a produção das cinzas.

Os ensaios de reatividade dos *chars* ao CO₂ foram realizados em uma termobalança NETZSCH, modelo STA 409 PC Luxx (Figura 16), a qual se encontra disponível no LaSid da UFRGS.

4.5.4.4 Microscopia ótica (MO) dos *chars*

A microscopia ótica teve por objetivo avaliar qualitativamente a estrutura da seção transversal dos *chars* quanto à porosidade e anisotropia, propriedades relacionadas à combustibilidade de carvões. Para isso os mesmos foram embutidos em resina orgânica em um molde de 5 por 5 mm. A seguir, foram lixadas com lixas de carbetto de silício (SiC) e polidas com alumina. As análises foram realizadas em um microscópio ótico sob luz polarizada incidente com placa de retardo de 1 λ e imersão em óleo. O equipamento utilizado foi um microscópio ótico da marca Leica modelo DFC280, disponível no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (LACAPETRO) do Instituto de Geociências da UFRGS.

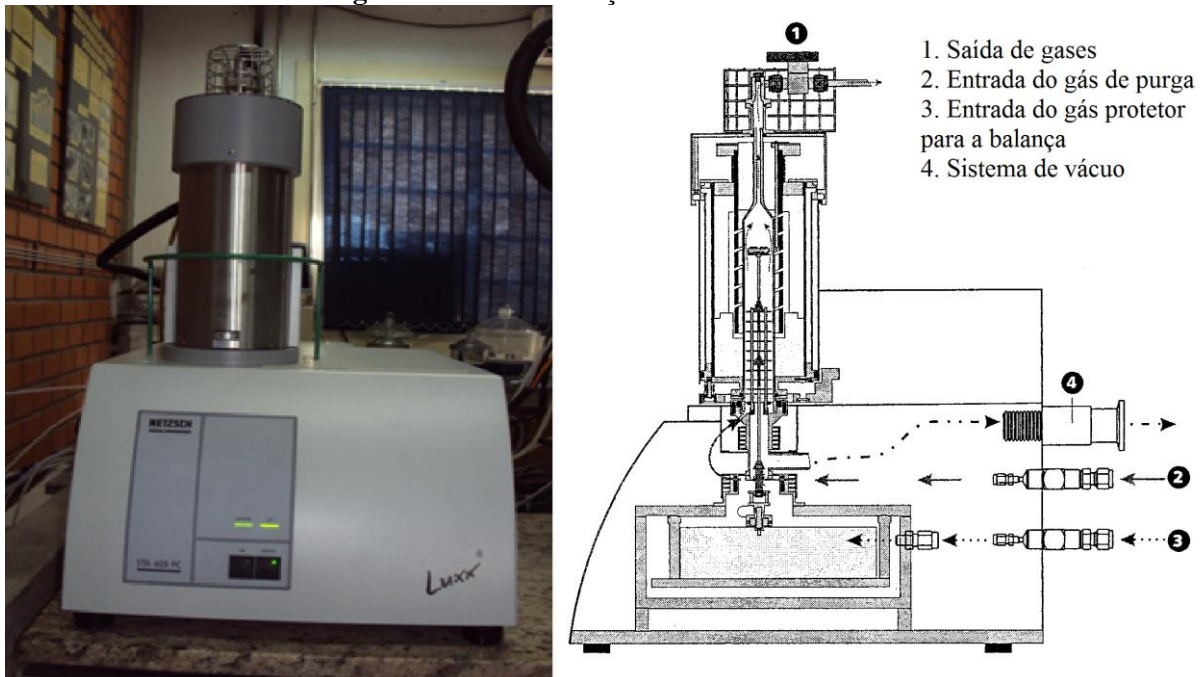
4.5.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos *chars*

Os *chars* foram observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) para avaliação de sua estrutura externa. Para isso, as amostras foram colocadas sobre fita dupla face de carbono em *stubs* de alumínio e metalizadas com ouro. A metalização tem por objetivo proporcionar uma superfície condutora que irá minimizar o dano à amostra e fornecer uma imagem não distorcida para visualização (KARR, 1978). A análise de MEV foi realizada no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS em um microscópio Tescan VEGA 3 SBH.

4.5.5 Ensaios de combustão dos carvões em termobalança

De modo a ser possível uma comparação entre a combustão em condições de diferentes pressões e taxas de aquecimento, fez-se avaliação da combustibilidade dos carvões também através de Análise Termogravimétrica (TGA). Para isso foi utilizada uma termobalança NETZSCH, modelo STA 409 PC Luxx, a qual se encontra disponível no LaSid da UFRGS. Uma foto e o esquema do equipamento são mostrados na Figura 16.

Figura 16. Termobalança Netzsch 409 PC Luxx



Fonte: Adaptado de POHLMANN, 2010

Uma amostra representativa de 20 mg de carvão em granulometria 36-75 μm foi colocada em um cadinho de alumina tipo prato e então aquecida de 313 K até 1273 K a uma taxa de aquecimento de 30 K/min e vazão de ar sintético de 100 mL/min. Os ensaios, não-isotérmicos, foram realizados no mínimo em duplicata.

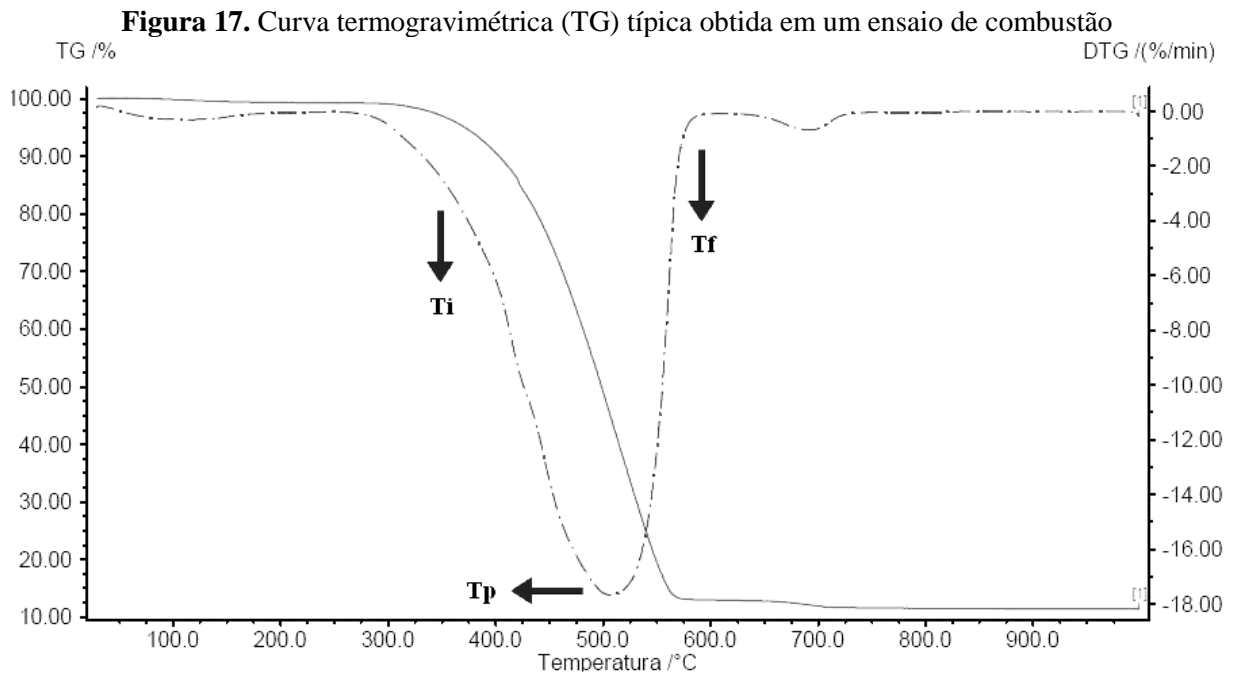
A primeira derivada da curva de perda de massa (DTG), que fornece a taxa de perda de massa com a temperatura, é chamada de perfil de combustão. A taxa de reação aparente (ou reatividade aparente) mede o consumo de reagente em função do tempo de reação. A Equação 2 (OLLERO *et al.*, 2002) permitiu o cálculo da reatividade aparente em cada ponto.

Os carvões foram avaliados quanto à combustibilidade através dos seguintes parâmetros

característicos extraídos dos perfis de combustão (ALONSO, 2001b; ULLOA *et al.*, 2005; OSÓRIO *et al.*, 2008):

- temperatura inicial de combustão (T_i): temperatura na qual a taxa de reação corresponde a 20% da taxa máxima. Antes do início da combustão ocorre quimissorção de oxigênio na estrutura do carvão, que é representada por um aumento de massa;
- temperatura de pico ou de máxima reação (T_p): temperatura correspondente à taxa máxima de reação. Quanto menor esta temperatura, mais reativo um carvão é. Esta temperatura é geralmente tomada como indicativa da combustibilidade do carvão. A temperatura de pico foi o parâmetro adotado para a ordem de combustibilidade das amostras avaliadas neste estudo;
- temperatura final de combustão (T_f): temperatura na qual a combustão está completa;
- taxa máxima de reação ou reatividade máxima ($R_{máx}$): reatividade que corresponde à máxima taxa de perda de massa. Este parâmetro é dependente da quantidade e características da amostra e também da sobreposição de fenômenos que ocorrem a altas temperaturas envolvendo os macerais. De acordo com Alonso *et al.* (2001b), as temperaturas características obtidas dos perfis de combustão são menos sensíveis a esse efeito de sobreposição e por isso são mais adequadas para avaliação da combustibilidade.

A Figura 17 apresenta um exemplo de uma curva típica obtida em um ensaio de combustão em termobalança. Em linha cheia: perda de massa com o tempo; em linha pontilhada: derivada da perda de massa com o tempo (ou perfil de combustão).



Ti: temperatura inicial de combustão, correspondente a 20% da reatividade máxima; Tp: temperatura de pico, correspondente à taxa máxima de reação; Tf: temperatura final de queima.

Fonte: BARBIERI, 2013

Infelizmente os *chars* produzidos em termobalança não puderam ser caracterizados, pois seriam necessários muitos ensaios apenas para gerá-los devido à pouca massa de amostra suportada pelo equipamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo inicialmente são apresentados e discutidos os resultados da caracterização do carvão brasileiro *run of mine* (ROM), assim como a caracterização de suas cinzas. A seguir tem-se os resultados dos ensaios de beneficiamento do carvão brasileiro. A partir disso é mostrado como foi feita a seleção da fração beneficiada utilizada, a qual é caracterizada na sequência. Também é apresentada a caracterização dos carvões importados objeto de estudo da tese e das cinzas dos mesmos. Logo após é feita uma discussão sobre os resultados dos ensaios de combustão em simulador de PCI e em termobalança e, então, a caracterização dos *chars* gerados no simulador de PCI.

5.1 Caracterização do carvão brasileiro ROM

A Tabela 4 apresenta o resultado da caracterização do carvão brasileiro *run of mine* através de análise imediata, análise elementar, poder calorífico superior e índice de inchamento livre.

Tabela 4. Análises imediata e elementar, poder calorífico superior (PCS) e índice de inchamento livre (FSI) do carvão brasileiro ROM. Valores dados em percentual mássico.

Amostra	U (%)	Cz _{bs} (%)	MV _{bs} (%)	CF _{bs} (%)	C _{bsic} (%)	H _{bsic} (%)	N _{bsic} (%)	S _{Total bsic} (%)	O _{bsic} (%)	PCS _{bs} (MJ/kg)	FSI
CB ROM	9,1	53,0	21,5	25,5	74,1	5,5	1,3	4,9	14,0	12,4	0

CB ROM: carvão brasileiro Leão II *run of mine*; U: umidade; Cz: cinzas; MV: matéria volátil; CF: carbono fixo; C: carbono; H: hidrogênio; N: nitrogênio; S_{Total}: enxofre total; O: oxigênio; PCS: poder calorífico superior; FSI: índice de inchamento livre; bs: base seca; bsic: base seca isenta de cinzas

Pode-se destacar os elevados teores de cinzas (53,0%) e de enxofre (4,9%) do CB ROM. Este carvão também apresenta um poder calorífico superior baixo, de 12,4 MJ/kg. Devido a essas características o carvão brasileiro precisa de beneficiamento para redução de seus teores de cinzas e enxofre, o que conseqüentemente aumentará seu poder calorífico.

A Tabela 5 apresenta os resultados da petrografia do carvão brasileiro ROM. Como as análises petrográficas realizadas neste estudo foram em base isenta de matéria mineral tem-se que vitrinita + inertinita + liptinita = 100%.

Tabela 5. Análise petrográfica do carvão brasileiro ROM

Rr (%)	0,48
Classificação ASTM	SB-B
Vitrinita (imm %)	42,6
Inertinita (imm %)	33,7
Liptinita (imm %)	23,8
Matéria mineral (%)	59,6
Outros	-

Rr (%): poder refletor da vitrinita; imm: isento de matéria mineral; SB-B: carvão sub-betuminoso tipo B

Verifica-se na Tabela 5 que o carvão brasileiro, classificado pelo *rank* segundo a norma ASTM, trata-se de um carvão sub-betuminoso tipo B. É um carvão com relativamente baixo teor de vitrinita (42,6%) e elevados teores de inertinita (33,7%) e de liptinita (23,8%). Conforme o esperado a partir da análise imediata, este carvão apresenta um teor de matéria mineral bastante elevado (59,6%).

5.2 Caracterização das cinzas do carvão brasileiro ROM

A Tabela 6 contém a composição química das cinzas obtidas por fluorescência de raios X (FRX), bem como as temperaturas características de fusibilidade das cinzas do carvão brasileiro ROM. A basicidade das cinzas foi calculada pela razão entre o somatório da fração molar dos óxidos básicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O e Na_2O) e o somatório da fração molar dos óxidos ácidos (Al_2O_3 e SiO_2), considerando o Fe^{3+} agindo como óxido básico devido a seu comportamento anfótero (GHIGGI, 2013). Também são apresentados os resultados considerando os teores dos elementos no carvão.

Tabela 6. Composição química das cinzas e temperaturas características de fusibilidade de cinzas do carvão brasileiro ROM. Valores dados em percentual mássico.

	Cinzas	Carvão
SiO ₂ (%)	55,1	29,2
Al ₂ O ₃ (%)	25,4	13,5
Fe ₂ O ₃ (%)	7,7	4,1
CaO (%)	3,1	1,6
K ₂ O (%)	1,3	0,7
Na ₂ O (%)	nd	nd
TiO ₂ (%)	1,2	0,6
MgO (%)	0,4	0,2
MnO (%)	0,1	0,1
P ₂ O ₅ (%)	0,1	0,1
SO ₃ (%)	1,8	1,0
Perda ao fogo (%)	2,2	-
Basicidade (%)	0,2	-
Álcalis* (%)	1,3	0,7
IDT (K)	1773	
ST (K)	>1773	
HT (K)	>1773	
FT (K)	>1773	

nd = quantidade não detectada; IDT: temperatura inicial de deformação; ST: temperatura de esfera; HT: temperatura de semiesfera; FT: temperatura de fluidez; *Álcalis = Na₂O + K₂O

Observa-se que o teor de álcalis do carvão (0,7%) é bastante superior ao máximo de 0,1% aceito para PCI (CARPENTER, 2006). Conforme visto anteriormente, os álcalis são elementos danosos ao alto-forno, pois recirculam e se acumulam no reator. Além disso para eliminar álcalis são necessárias menores basicidade e temperatura de chama, condições opostas às requeridas para a dessulfuração, logo sua eliminação é extremamente difícil.

As temperaturas características de fusibilidade das cinzas do carvão brasileiro são bastante altas, a partir de 1773 K. Isto é atribuído ao alto teor de SiO₂ da amostra, que provavelmente esteja na forma de quartzo, de difícil fusão. Cinzas com baixas temperaturas de fusibilidade podem ser problemáticas no alto-forno, visto que levam à formação do ninho de

pássaro, uma região altamente impermeável presente no final da zona de combustão composta por finos de coque, carvão e gotas de metal e escória. Infelizmente o microscópio de aquecimento utilizado não permite alcançar temperaturas maiores, então não foi possível determinar as temperaturas de esfera, de semiesfera e de fluidez, apenas sabe-se que são superiores a 1773 K.

5.3 Ensaio de beneficiamento do carvão brasileiro

A amostra de carvão brasileiro utilizada neste trabalho também foi estudada por Raposo (2015) em uma pesquisa cujo foco era o beneficiamento deste carvão visando aplicação em PCI. As amostras de carvão beneficiado foram compartilhadas e por esta razão os resultados dos ensaios de beneficiamento são aqui apresentados de forma mais sucinta. Maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho supracitado.

A matéria orgânica tipicamente tem uma densidade de cerca de $1,4 \text{ g/cm}^3$. Partículas mistas contendo matéria orgânica e matéria inorgânica possuem densidade entre $1,6$ e $2,0 \text{ g/cm}^3$ (OLIVEIRA, 2013), enquanto a matéria mineral tem densidade tipicamente maior que 2 g/cm^3 . A curva de lavabilidade relaciona a fração de massa de carvão recuperada em cada fração densimétrica. Para a cada fração densimétrica foram determinados os teores de cinzas, de carbono, de hidrogênio, de nitrogênio, de enxofre total e de oxigênio (este por diferença).

Os resultados da curva de lavabilidade pelo método afunda-flutua em meios densos orgânicos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados dos ensaios de beneficiamento afunda-flutua, do teor de cinzas e da análise elementar. Valores dados em percentual mássico.

Densidade (g/cm ³)	Recuperação mássica (%)	Cz _{bs} (%)	C _{bs} (%)	H _{bs} (%)	N _{bs} (%)	O _{bs} (%)	S _{Total bs} (%)
CB Fl 1,3	2,0	4,0	61,2	6,1	1,9	30,1	0,7
CB Fl 1,4	13,1	13,2	58,7	5,2	1,7	33,8	0,6
CB Fl 1,5	27,4	18,9	52,5	4,6	1,6	40,7	0,6
CB Fl 1,6	35,0	20,9	48,1	4,2	1,6	45,5	0,6
CB Fl 1,7	40,9	23,7	40,7	3,6	1,4	53,5	0,8
CB Fl 1,8	45,0	25,8	36,4	3,3	1,4	58,4	0,5
CB Fl 1,9	49,0	28,3	28,9	2,9	1,2	66,6	0,4
CB Fl 2,0	52,9	30,8	24,3	2,6	1,2	71,6	0,3
CB Fl 2,2	61,0	36,1	17,3	2,1	1,0	79,4	0,2
CB Fl 2,4	83,2	48,6	7,2	1,6	0,9	90,1	0,2
CB Af 2,4	100,00	54,3	4,4	1,3	0,8	87,6	5,9

CB Fl X: carvão brasileiro Leão II flutuado na densidade de X g/cm³; CB Af 2,4: carvão brasileiro Leão II afundado na densidade de 2,4 g/cm³; Cz: cinzas; C: carbono; H: hidrogênio; N: nitrogênio; O: oxigênio; S_{Total}: enxofre total; bs: base seca

Conforme se observa na Tabela 7 a densidade está relacionada ao teor de cinzas, ou seja, quanto maior a densidade de uma amostra de carvão maior o seu teor de matéria mineral. A fração com densidade menor que 1,3 g/cm³ (CB Fl 1,3) apresenta o menor teor de cinzas (4,0%), porém a menor recuperação mássica (2,0%). Esta fração é composta principalmente de matéria orgânica pura, enquanto a fração com densidade acima de 2,4 g/cm³ (CB Af 2,4) é constituída basicamente de minerais inorgânicos como pirita e rochas sedimentares. O teor de enxofre de todas as frações (exceto a afundada em 2,4 g/cm³) está dentro do limite aceitável de 1% para injeção em altos-fornos, portanto os fatores determinantes para a escolha da fração de trabalho são o teor de cinzas e a recuperação.

Desejava-se uma fração com teor de cinzas inferior a 20%, assim sendo as frações mais apropriadas para o estudo em questão foram as flutuadas nas densidades de 1,4 e 1,5 g/cm³, aqui denominadas CB Fl 1,4 e CB Fl 1,5, respectivamente. A fração CB Fl 1,4 tem um teor de cinzas de 13,2% e uma recuperação mássica de 13,1% enquanto a fração CB Fl 1,5 apresenta teor de cinzas de 18,9% e recuperação de 27,4%.

Industrialmente falando, trabalhar com a fração CB Fl 1,4 seria inviável do ponto de vista tanto econômico quanto ambiental, pois haveria necessidade de mineração de grandes quantidades de carvão, utilização de grandes volumes de meios densos para o beneficiamento e, conseqüentemente, enormes quantidades de rejeitos seriam geradas. Uma alternativa de menor custo seria o beneficiamento em jigues. De qualquer forma, somente um estudo de viabilidade econômica complementar a avaliação da viabilidade técnica de uso do carvão brasileiro para injeção em altos-fornos.

A fração CB Fl 1,5 foi selecionada, portanto, como a amostra de carvão brasileiro a ser utilizada nos ensaios de combustão devido à maior recuperação mássica em meios densos, passando a ser identificada a partir de agora apenas como CB. O carvão brasileiro *run of mine* (CB ROM) e a fração beneficiada foram caracterizados e seus resultados apresentados a seguir.

5.3.1 Caracterização do carvão brasileiro beneficiado

A Tabela 8 apresenta os resultados das análises imediata e elementar, do poder calorífico superior (PCS) e do índice de inchamento livre (FSI) do carvão brasileiro beneficiado (CB). A fim de verificar os efeitos do beneficiamento sobre as propriedades do carvão brasileiro e auxiliar a discussão, os resultados do carvão ROM são apresentados novamente nas tabelas a seguir.

Tabela 8. Análises imediata e elementar, poder calorífico superior (PCS) e índice de inchamento livre (FSI) do carvão brasileiro ROM e beneficiado. Valores dados em percentual mássico.

Amostra	U (%)	Cz _{bs} (%)	MV _{bs} (%)	CF _{bs} (%)	C _{bsic} (%)	H _{bsic} (%)	N _{bsic} (%)	S _{Total bsic} (%)	O _{bsic} (%)	PCS _{bs} (MJ/kg)	FSI
CB ROM	9,1	53,0	21,5	25,5	74,1	5,5	1,3	4,9	14,0	12,4	0
CB	13,9	18,9	32,3	48,8	78,7	5,1	1,3	0,7	14,2	25,0	0

CB ROM: carvão brasileiro Leão II *run of mine*; CB: carvão brasileiro Leão II flutuado na densidade de 1,5 g/cm³; U: umidade; Cz: cinzas; MV: matéria volátil; CF: carbono fixo; C: carbono; H: hidrogênio; N: nitrogênio; S_{Total}: enxofre total; O: oxigênio; PCS: poder calorífico superior; FSI: índice de inchamento livre; bs: base seca; bsic: base seca isenta de cinzas

Como o carvão CB tem teor de cinzas de 18,9% a injeção individual deste carvão não seria praticável devido a este teor ser bastante superior ao limite usual de 10% requerido pelos

altos-fornos. Implicações da utilização de carvão com alto teor de cinzas incluem a exigência de maior quantidade de calor para a fusão da escória e a geração de maior volume deste material. De acordo com Al-Omari (2005), durante a combustão do carvão o desempenho da transferência de calor é reduzido pela deposição das cinzas em superfícies ativas de transferência de calor. Além disso, os minerais do carvão poderiam causar erosão ou corrosão de tubos metálicos, especialmente minerais contendo enxofre. De qualquer forma, a prática estabelecida nas usinas siderúrgicas é a injeção de misturas de carvões, o que favorece a utilização de carvão brasileiro beneficiado, pois o teor de cinzas será reduzido quando misturado com carvões importados de baixo teor de cinzas ou coque de petróleo.

O teor de carbono fixo da fração beneficiada apresentou um aumento em relação ao carvão ROM ou seja, mais carbono se torna disponível para gerar energia. Isto também é importante do ponto de vista da taxa de substituição, pois quanto mais carbono no combustível maior será a taxa de substituição, então mais carvão é passível de ser utilizado na injeção. Houve também um aumento no poder calorífico pela redução no teor de cinzas, o que é vantajoso para o processo de combustão devido à maior energia liberada na queima.

A análise elementar revela que a redução no teor de enxofre do carvão brasileiro quando o mesmo foi beneficiado foi grande. Isto se deve ao fato de as frações piritosas, mais densas, terem sido reduzidas devido à sua liberação nos meios densos. Inclusive o valor atingido (0,7%) está abaixo do valor máximo aceito para PCI de 1% (CARPENTER, 2006). O enxofre é um elemento danoso tanto para processos de combustão quanto para o meio ambiente devido às emissões de SO_x. Na fabricação de gusa, este elemento causa fragilidade no aço.

De acordo com o esperado houve um grande ganho de poder calorífico superior na fração beneficiada de carvão brasileiro. O carvão CB ROM apresenta PCS de apenas 12,4 MJ/kg e chega a 25,0 MJ/kg no CB.

A ausência de FSI é considerada uma vantagem para injeção em altos-fornos, pois carvões para esta finalidade não devem possuir propriedades aglutinantes. Do contrário, pode haver problemas operacionais no alto-forno como o aumento do ninho de pássaro (região altamente impermeável no final da zona de combustão composta por finos de coque, carvão e gotas de metal e escória), que poderá ocasionar fluxo periférico de gases (CASTRO e TAVARES, 1998) ou aglutinação na lança de injeção.

A Tabela 9 apresenta os resultados da petrografia dos carvões brasileiros ROM e beneficiado.

Tabela 9. Análise petrográfica do carvão brasileiro ROM e beneficiado

	CB ROM	CB
Rr (%)	0,48	0,46
Classificação ASTM	SB-B	SB-B
Vitrinita (imm %)	42,6	58,8
Inertinita (imm%)	33,7	23,5
Liptinita (imm %)	23,8	17,6
Matéria mineral (%)	59,6	11,6
Outros	-	-

Rr (%): poder refletor da vitrinita; imm: isento de matéria mineral; SB-B: carvão sub-betuminoso tipo B

Verifica-se na Tabela 9 que pela norma ASTM o carvão brasileiro é classificado como sub-betuminoso tipo B. A matéria orgânica do CB ROM contém teores equilibrados de vitrinita, inertinita e liptinita. O beneficiamento provocou um enriquecimento no teor de vitrinita, que foi de 42,6% no carvão ROM para 58,8% em CB. O beneficiamento também causou uma redução nos teores de inertinita e de liptinita do carvão brasileiro, que foram de 33,7% para 23,5% (inertinita) e de 23,8% para 17,6% (liptinita).

O aumento no teor de vitrinita e decréscimo nos teores de inertinita e de liptinita também foram reportados por Wang *et al.* (2006), que justificam este fenômeno através das diferenças de densidades dos macerais. Em geral a densidade da fusinita, submaceral do grupo da inertinita, é maior do que a densidade da vitrinita, logo a inertinita tende a afundar no beneficiamento junto com a matéria mineral. Consequentemente, macerais do grupo da vitrinita são preferencialmente enriquecidos na fração beneficiada. No caso da liptinita acredita-se que esteja associada à matéria inorgânica, de maior densidade, por isso foi afundada. Esta hipótese é corroborada por Esterle (2006), que afirma que a segregação dos macerais é dependente da associação destes com a matéria mineral.

Verifica-se também que o teor de matéria mineral foi bastante reduzido, partindo de 59,6% no carvão ROM para 11,6% em CB. Os resultados são próximos dos encontrados por Machado (2009). A quantidade de cinzas (18,9%) foi maior do que a quantidade de matéria mineral (11,6%). Segundo Speight (2015) isto pode acontecer e depende da natureza das mudanças químicas que ocorrem durante a geração das cinzas.

5.3.2 Caracterização das cinzas do carvão brasileiro beneficiado

A composição química dos elementos majoritários obtida por fluorescência de raios X (FRX), a basicidade e as temperaturas características de fusibilidade das cinzas do carvão brasileiro beneficiado estão dispostas na Tabela 10. Também são apresentados os resultados considerando os teores dos elementos no carvão.

Tabela 10. Composição química das cinzas e temperaturas características de fusibilidade de cinzas do carvão brasileiro ROM e beneficiado. Valores dados em percentual mássico.

	CB ROM		CB	
	Cinzas	Carvão	Cinzas	Carvão
SiO ₂ (%)	55,1	29,2	57,2	10,8
Al ₂ O ₃ (%)	25,4	13,5	25,7	4,9
Fe ₂ O ₃ (%)	7,7	4,1	3,0	0,6
CaO (%)	3,1	1,6	3,0	0,6
K ₂ O (%)	1,3	0,7	1,5	0,3
Na ₂ O (%)	nd	nd	0,4	0,1
TiO ₂ (%)	1,2	0,64	1,6	0,3
MgO (%)	0,4	0,2	0,5	0,1
MnO (%)	0,1	0,1	0,1	0,0
P ₂ O ₅ (%)	0,1	0,1	0,2	0,0
SO ₃ (%)	1,8	1,0	2,4	0,5
Perda ao fogo (%)	2,2	-	3,3	-
Basicidade* (%)	0,2	-	0,1	-
Álcalis** (%)	1,3	0,7	1,9	0,4
IDT (K)	1773		1623	
ST (K)	>1773		1773	
HT (K)	>1773		>1773	
FT (K)	>1773		>1773	

nd = quantidade não detectada; *Basicidade = $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$; **Álcalis = $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; IDT: temperatura inicial de deformação; ST: temperatura de esfera; HT: temperatura de semiesfera; FT: temperatura de fluidez

Visando contribuir para a discussão sobre o efeito do beneficiamento no carvão brasileiro os resultados do carvão ROM foram apresentados novamente. A basicidade das cinzas foi calculada pela razão entre o somatório da fração molar dos óxidos básicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O e Na_2O) e o somatório da fração molar dos óxidos ácidos (Al_2O_3 e SiO_2), considerando o Fe^{3+} agindo como óxido básico devido a seu comportamento anfótero (GHIGGI, 2013).

O beneficiamento provocou uma grande redução no teor de Fe_2O_3 , que foi de 7,7% para 3,0%. Acredita-se que a maior densidade do ferro ($7,9 \text{ g/cm}^3$) seja responsável por este efeito, pois as partes mais ricas neste elemento são afundadas na densidade utilizada ($1,5 \text{ g/cm}^3$).

Os teores de Na_2O e MgO são bastante inferiores aos encontrados por Machado (2009) para um carvão brasileiro beneficiado com 15,7% de cinzas. No referido trabalho o teor de Na_2O é de 4,67% (aqui 0,4%) e o teor de MgO é de 1,22 (aqui 0,5%). Já o teor de P_2O_5 na presente tese excede o encontrado por Machado (2009): 0,2% versus 0,05%. Os demais resultados estão na mesma escala de grandeza.

As cinzas de maiores temperaturas características são as do carvão CB ROM, o que está em concordância com seu alto teor de matéria mineral. As temperaturas características de fusibilidade de cinzas foram maiores do que as observadas por Machado (2009), o que era esperado, visto que o teor de cinzas da amostra aqui avaliada é maior. Observa-se que houve uma redução da temperatura inicial de deformação (1773 K para 1623 K) e da temperatura de semiesfera (>1773 para 1773 K) com o beneficiamento. Sugere-se que isto esteja relacionado ao aumento do teor de Na_2O (de não detectado para 0,4%) e à redução do teor de Fe_2O_3 (de 7,7% para 3,0%). O Na_2O é conhecido por ser capaz de formar compostos eutéticos de baixo ponto de fusão, portanto esta hipótese é coerente. Porém esperava-se um aumento nas temperaturas características pela remoção de Fe_2O_3 , pois óxidos de ferro são conhecidos agentes fluxantes (BRYERS, 1995).

Sugere-se uma possível explicação para o comportamento oposto ao esperado em relação ao Fe_2O_3 baseada no trabalho de Vassilev *et al.* (1995). Estes autores afirmam que as características de fusibilidade das cinzas também dependem do tamanho das partículas de óxido de ferro que foram geradas durante a produção das cinzas. Partículas de óxido de ferro maiores seriam mais inertes e manteriam um comportamento refratário. Estes pesquisadores apresentam uma segunda justificativa: parte dos óxidos de ferro pode reagir com óxidos de alumínio para formar espinélios, que retardariam a ação fluxante dos óxidos de ferro. Porém deve-se fazer

uma ressalva a respeito dessas explicações: todas são fundamentadas apenas composição química das cinzas, não levando em conta a composição mineralógica.

5.4 Caracterização dos carvões brasileiro e importados

A Tabela 11 apresenta os resultados das análises imediata e elementar, poder calorífico superior (PCS) e índice de inchamento livre (FSI) das amostras. Para facilitar a visualização e a discussão os resultados foram dispostos em ordem crescente de matéria volátil e CB é apresentado novamente para comparação.

Tabela 11. Análises imediata e elementar, poder calorífico superior (PCS) e índice de inchamento livre (FSI). Valores dados em percentual mássico.

Amostra	U (%)	Cz _{bs} (%)	MV _{bs} (%)	CF _{bs} (%)	C _{bsic} (%)	H _{bsic} (%)	N _{bsic} (%)	S _{Total bsic} (%)	O _{bsic} (%)	PCS _{bs} (MJ/kg)	FSI
CA	2,6	10,6	15,4	74,0	91,2	4,4	1,9	0,8	1,8	31,5	1,5
CB	13,9	18,9	32,3	48,8	78,7	5,1	1,3	0,7	14,2	25,0	0
CC	3,3	10,8	38,0	51,2	82,5	5,6	1,8	0,9	9,3	29,8	2,0

CA: carvão australiano; CB: carvão brasileiro Leão II flutuado na densidade de 1,5 g/cm³; CC: carvão colombiano; U: umidade; Cz: cinzas; MV: matéria volátil; CF: carbono fixo; C: carbono; H: hidrogênio; N: nitrogênio; S_{Total}: enxofre total; O: oxigênio; PCS: poder calorífico superior; FSI: índice de inchamento livre; bs: base seca; bsic: base seca isenta de cinzas

Observa-se na Tabela 11 que o carvão CB provavelmente necessitaria de um processo de secagem antes da moagem para fins de injeção devido ao seu alto teor de umidade (13,9%). Embora os moinhos utilizados nas plantas de PCI também sequem o carvão com o auxílio de um gerador de gás quente (MOTTA, 2011), há risco de o alto teor de umidade de CB provocar problemas operacionais devido à aglomeração, como por exemplo no transporte até o moinho. O carvão CA é baixo volátil, enquanto os carvões CB e CC são alto voláteis. As amostras avaliadas no estudo apresentam teor de enxofre inferior a 1%, estando, portanto, dentro do limite aceito para alto-forno. Vale destacar que todo o enxofre presente no gusa é originário do carvão, por causa disso a importância do controle de seu teor. A utilização de carvões com alto teor de enxofre encarece os custos de produção do gusa devido à necessidade de processo de dessulfuração em virtude deste elemento causar fragilidade no aço.

Relembrando, o limite inferior de poder calorífico para carvões usualmente empregados para PCI é de 30 MJ/kg (CARPENTER, 2006). Assim sendo, pode-se afirmar que CA, de alto *rank*, é o carvão mais adequado para injeção, pois possui um poder calorífico de 31,5 MJ/kg. CC, carvão já em uso para PCI, tem poder calorífico próximo ao requerido (29,8 MJ/kg). Embora CB apresente um valor inferior ao mínimo estabelecido (25,0 MJ/kg), cabe frisar que este carvão não será utilizado isoladamente para injeção, logo seu baixo poder calorífico poderá ser compensado pelo de um carvão de alto *rank* componente da mistura a ser injetada.

Em relação ao índice de inchamento livre (FSI), as amostras CA e CC apresentam poder aglutinante fraco (FSIs de 1,5 e 2,0 respectivamente). O PCS do CB é comparável ao do carvão CC, já utilizado para injeção, embora seja um pouco inferior.

A Tabela 12 apresenta os resultados da petrografia dos carvões.

Tabela 12. Análise petrográfica

	CA	CB	CC
Rr (%)	1,54	0,46	0,61
Classificação ASTM	BBV	SB-B	SB-A
Vitrinita (imm %)	68,8	58,8	82,7
Inertinita (imm%)	31,2	23,5	14,7
Liptinita (imm %)	-	17,6	2,6
Matéria mineral (%)	8,2	11,6	6,2
Outros	-	-	-

Rr (%): poder refletor da vitrinita; imm: isento de matéria mineral; BBV: carvão betuminoso baixo volátil; SB-A: carvão sub-betuminoso tipo A; SB-B: carvão sub-betuminoso tipo B;

A matéria orgânica dos carvões é composta predominantemente de macerais do grupo da vitrinita. O teor de vitrinita variou de 58,8% (CB) a 82,7% (CC). O carvão CA, classificado como betuminoso baixo volátil, é rico em vitrinita (68,8%), contém um teor elevado de inertinita (31,2%) e não contém liptinita. A ausência de liptinita é característica de carvões de alto *rank* (ICCP, 1963) como este (Rr = 1,54%). Devido ao maior teor de inertinita pode-se esperar uma combustibilidade menor para este carvão, porém conforme visto na revisão bibliográfica, isto nem sempre é verdade (CHOUDHURY *et al.*, 2009). Os carvões CB e CC são de baixo *rank*, com refletâncias da vitrinita de 0,46% e 0,61%, respectivamente. CB se

destaca com seu alto teor de liptinita (17,6%), típico de carvões de baixo *rank* (ICCP, 1963). Dessa forma, espera-se uma elevada combustibilidade para CB, visto que a liptinita possui um alto teor de hidrogênio e matéria volátil (CRELLING, 1989).

Um detalhe a ser considerado é que o carvão CC possui mais matéria volátil (Tabela 11) porém apresenta bem menos liptinita (Tabela 12) quando comparado ao carvão CB. Isto pode ser atribuído ao maior *rank* de CC ($R_r = 0,61\%$) em relação a CB ($R_r = 0,46\%$). Sabe-se que a liptinita é um maceral que vai sendo reduzido com o aumento do *rank*, estando ausente em carvões de alto *rank* (CRELLING, 1989; ULHÔA e NORA, 1991).

5.5 Caracterização das cinzas dos carvões

A Tabela 13 apresenta os resultados da composição química das cinzas dos carvões obtida por fluorescência de raios X (FRX), a basicidade e as temperaturas características de fusibilidade de cinzas. Os resultados são apresentados também na base carvão.

Tabela 13. Composição química das cinzas e temperaturas características de fusibilidade de cinzas. Valores dados em percentual mássico.

	CA		CB		CC	
	Cinzas	Carvão	Cinzas	Carvão	Cinzas	Carvão
SiO ₂ (%)	43,3	4,6	57,2	10,8	58,8	6,4
Al ₂ O ₃ (%)	23,7	2,5	25,7	4,9	23,0	2,5
Fe ₂ O ₃ (%)	10,3	1,1	3,0	0,6	8,0	0,9
CaO (%)	8,3	0,9	3,0	0,6	1,6	0,2
K ₂ O (%)	0,9	0,1	1,5	0,3	0,9	0,1
Na ₂ O (%)	0,2	0,0	0,4	0,1	nd	nd
TiO ₂ (%)	1,2	0,1	1,6	0,3	1,3	0,1
MgO (%)	1,4	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1
MnO (%)	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
P ₂ O ₅ (%)	1,3	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0
SO ₃ (%)	3,2	0,3	2,4	0,5	2,5	0,3
P. F. (%)	4,6	-	3,3	-	3,3	-
B* (%)	0,3	-	0,1	-	0,1	-
Álcalis** (%)	1,1	0,1	1,9	0,4	1,0	0,1

IDT (K)	1493	1623	1633
ST (K)	1503	1773	1753
HT (K)	1523	>1773	1773
FT (K)	1573	>1773	>1773

nd = quantidade não detectada; P. F. = Perda ao fogo

*B (basicidade) = $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$

**Álcalis = $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$

IDT: temperatura inicial de deformação; ST: temperatura de esfera; HT: temperatura de semiesfera; FT: temperatura de fluidez

A basicidade das cinzas foi calculada pela razão entre o somatório da fração molar dos óxidos básicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O e Na_2O) e o somatório da fração molar dos óxidos ácidos (Al_2O_3 e SiO_2). O Fe^{3+} foi considerado agindo como óxido básico devido a seu comportamento anfótero (GHIGGI, 2013). As temperaturas características de fusibilidade de cinzas são referentes aos principais estágios de amolecimento e fusão, os quais também estão vinculadas às propriedades de fluidez das amostras.

A partir da Tabela 13 percebe-se que os óxidos majoritários são semelhantes nas amostras, sendo estes SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . A participação destes óxidos na composição química das cinzas dos carvões é de cerca de 80% do total. Mesmo que os demais óxidos existam em pequenas quantidades eles são significativos na avaliação da utilização de carvões. Por exemplo, o P_2O_5 , óxido derivado principalmente da apatita, comumente está presente no carvão em relativamente pequenas porcentagens, mas é considerado um elemento desfavorável no processo de produção do gusa e tem de ser removido por causar fragilidade ao aço, o que adiciona um custo extra (AL-OMARI, 2005). Os maiores teores de fósforo foram encontrados para o carvão CA (0,1%) e os carvões CB e CC não apresentaram este elemento na base carvão. Em PCI o limite superior de fósforo no carvão é 0,08% (CARPENTER, 2006).

Embora o carvão CC apresente o maior teor de enxofre entre os carvões avaliados (Tabela 11) as cinzas do carvão CA contêm maior teor de SO_3 devido à maior quantidade de cálcio desta amostra. Segundo Karr (1978) o enxofre que é liberado como gás reage com o cálcio, fixando dessa forma o sulfato nas cinzas, especialmente se durante a produção dessas cinzas não houver excesso de oxigênio.

A basicidade variou pouco, de 0,1 (CB e CC) a 0,3 (CA). A maior basicidade de CA se deve provavelmente ao maior teor de ferro e menor teor de silício, pois o teor de Al_2O_3 das amostras é semelhante.

O teor de álcalis do CB foi praticamente o dobro do apresentado pelos demais carvões. Os álcalis são elementos recirculantes no alto-forno, que acabam por aumentar o consumo de coque devido à sua degradação. Além disso, contribuem para a deterioração do refratário e para a desintegração do sinter, assim como provocam a formação de cascões (BABICH *et al.*, 2008). Gupta *et al.* (2006) afirmam que álcalis podem ter efeito catalítico sobre a taxa de reação de *chars*. Segundo Sawajwalla e Gupta (2005) os álcalis catalisam a combustão, sendo que este efeito é mais pronunciado para carvões de baixo *rank*.

O carvão CA apresentou a maior basicidade (0,3), os maiores teores de cálcio, magnésio e ferro as menores temperaturas características. Isto está de acordo com a literatura (BRYERS, 1995), que afirma que óxidos básicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O) agem como fluxantes, reduzindo as temperaturas de fusibilidade.

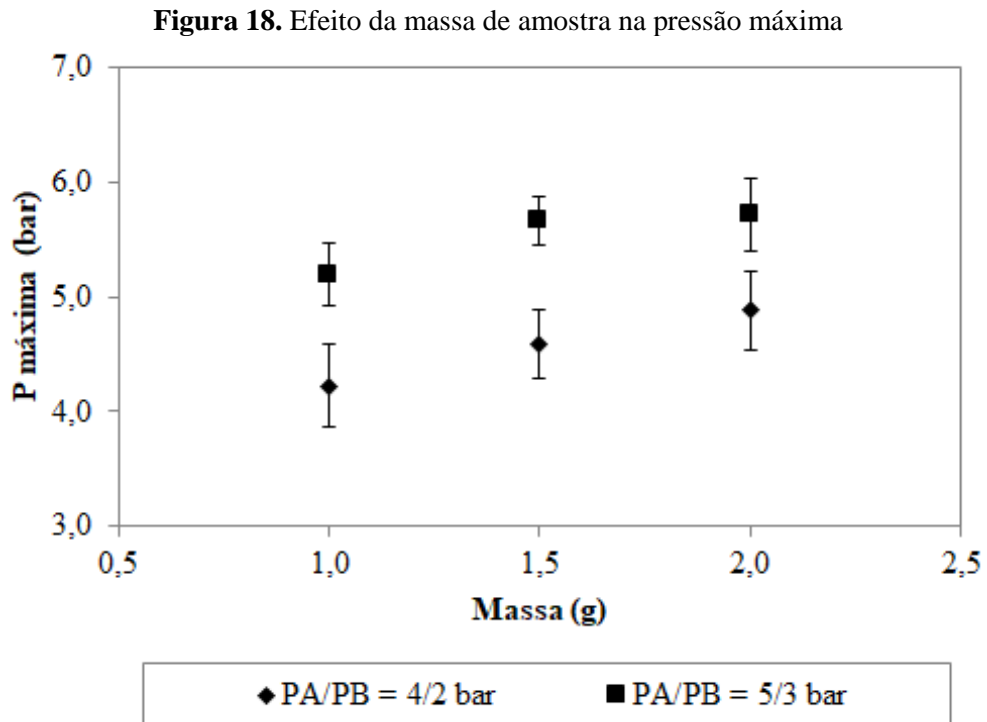
Os carvões de baixo *rank* (CB e CC) apresentaram temperaturas características de fusibilidade de cinzas semelhantes e estas foram bastante superiores às do carvão CA. Temperaturas elevadas são uma vantagem em PCI, pois podem minimizar a formação do ninho de pássaro, região que causa problemas de permeabilidade no alto-forno. A semelhança de temperaturas características de CB e CC pode ser atribuída à composição química das cinzas desses carvões ser semelhante. Contudo, Vassilev *et al.* (1995) defendem que uma explicação confiável das temperaturas características baseada somente na composição química não é adequada, sendo necessário saber também a forma como os elementos estão arrançados, ou seja, a composição mineralógica.

5.6 Definição de parâmetros para o simulador de PCI

Como mencionado anteriormente, a definição dos parâmetros utilizados no simulador de PCI consistiu na seleção da condição experimental de maior repetibilidade utilizando como amostra o carvão CB, foco do estudo. Como abordagem inicial foram considerados os parâmetros pressão e temperatura máximas, sendo que a última etapa foi a seleção da granulometria de trabalho.

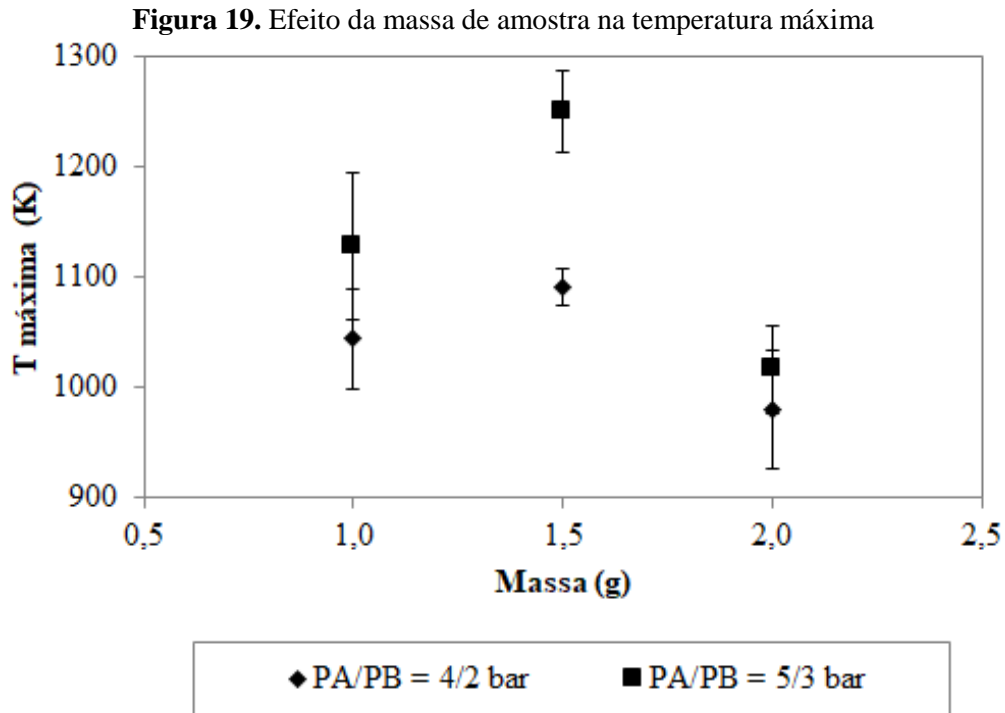
Na Figura 18 está representada a influência que cada uma das três massas de amostras testadas teve na pressão máxima atingida para os dois conjuntos de pressões avaliados (PA –

pressão na zona de alta pressão e PB – pressão na zona de baixa pressão). O desvio padrão da pressão máxima também está demonstrado nesta figura.



Observa-se que há um aumento da pressão máxima com a massa injetada para a condição de pressões PA/PB = 4/2 bar (ou seja, pressão de 4 bar na zona de alta pressão e pressão de 2 bar na zona de baixa pressão), o que está de acordo com o esperado, visto que mais massa de amostra injetada liberará maior quantidade de matéria volátil. No caso de PA/PB = 5/3 bar um aumento de pressão é verificado quando se altera a massa de 1,0 g para 1,5 g, porém a pressão não aumenta mais no caso de a massa ser variada de 1,5 g para 2,0 g. Isto pode ser explicado através do fato de que quando a pressão é aumentada tem-se um efeito de inibição da liberação da matéria volátil, pois esta encontra resistência do meio reacional. Esta hipótese é corroborada por Wall *et al.* (2002). O menor desvio padrão é verificado para a amostra de 1,5 g e pressão PA/PB = 5/3.

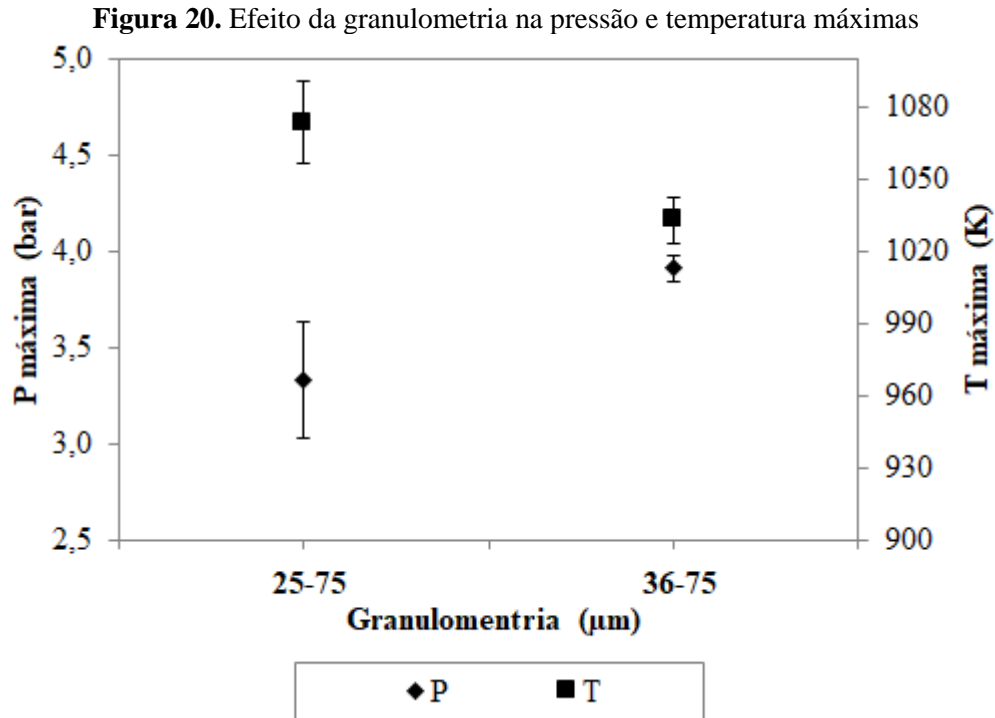
A Figura 19 é semelhante à anterior, porém agora o parâmetro avaliado é a temperatura máxima.



Nota-se que em ambas as condições de pressão o efeito da massa na temperatura máxima segue a mesma tendência: um aumento na temperatura quando a massa vai de 1,0 g para 1,5 g e posterior queda quando a massa é aumentada para 2,0 g. Isto pode ser atribuído à maior liberação de matéria volátil quando a massa de amostra é aumentada. Esse efeito de aumento da temperatura máxima foi mais pronunciado no caso de PA/PB = 5/3 bar. Quando a massa de carvão pulverizado sobe para 2,0 g há uma redução da temperatura máxima em ambos os casos, o pode ser atribuída ao efeito endotérmico de aquecimento de uma massa maior de amostra (KORETSKY, 2012). Nota-se que o desvio padrão da temperatura máxima para a condição de pressão PA/PB = 4/2 e massa de 1,5 g é o menor. Optou-se então por essa condição experimental para conduzir os ensaios de combustão no simulador de PCI, pois além de ser a que apresenta o menor desvio padrão esta condição envolve a temperatura, que é sabido da literatura (KORETSKY, 2012) que exerce mais influência na taxa de reação do que a pressão.

Partindo da condição estabelecida, fez-se uma avaliação da influência da granulometria na pressão e temperatura máximas, cujo resultado consta na Figura 20. Esta etapa teve por objetivo minimizar os desvios padrão tanto de pressão quanto de temperatura máximas permitindo, desta forma, a otimização da metodologia adotada. Isto foi alcançado através da redução das diferenças de tamanho de partículas, ou seja, pela queima de amostras de carvão

com faixa granulométrica mais estreita. A nova faixa testada foi de 36-75 μm e os resultados foram comparados à faixa 25-75 μm .



A Figura 20 revela uma redução de temperatura e um aumento de pressão quando é empregada granulometria mais uniforme (36-75 μm). A menor temperatura alcançada pode ser justificada pela maior área de partículas para ser aquecida quando a granulometria é mais grosseira.

O aumento de pressão devido ao estreitamento da faixa granulométrica pode ser explicado pela Termodinâmica em termos da geração de gás. Supondo-se idealidade do sistema devido às altas temperaturas e pressões razoavelmente baixas e tomando como premissas volume constante e homogeneidade da temperatura e pressão pode-se empregar a equação de estado dos gases ideais (Equação 4):

Equação 4. Equação de estado dos gases ideais

$$PV = nRT$$

onde P é a pressão, V é o volume, n é o número de mols, R é a constante universal dos gases e T é temperatura. Assim, pode-se estimar a concentração gasosa (ou número de mols gasosos gerados por unidade de volume) através da Equação 5:

Equação 5. Cálculo da concentração gasosa no simulador de PCI

$$\frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$$

Os dados utilizados para os cálculos da concentração gasosa foram obtidos no gráfico da Figura 20 e estão apresentados na Tabela 14. As pressões foram convertidas para Pascal de modo a ser possível a aplicação da Equação 5.

Tabela 14. Dados utilizados para o cálculo da concentração gasosa no simulador de PCI

Faixa granulométrica (μm)	P (Pa)	R ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	T (K)
25-75	$3,3 \times 10^5$	8,314	1073,5
36-75	$3,9 \times 10^5$	8,314	1032,9

Assim, tem-se que a concentração gasosa quando ocorre a combustão de carvão CB em granulometria mais ampla (25-75 μm) é de $37,0 \text{ mol/m}^3$, enquanto que para a granulometria mais estreita (36-75 μm) é de $43,7 \text{ mol/m}^3$. Como mais quantidade de gás é gerada na combustão do carvão de granulometria mais estreita haverá uma elevação da pressão para esta granulometria, conforme verificado na Figura 20.

Foi realizada análise granulométrica por difração de *laser* das amostras de carvão antes dos ensaios de combustão dada a importância da granulometria para o processo. Dessa forma foi possível determinar a distribuição de tamanho de partículas da faixa granulométrica utilizada (36-75 μm). Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 15.

Tabela 15. Análise granulométrica por difração de *laser*

Amostra	D _{Médio} (μm)	D ₉₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₉₀ / D ₁₀
CA	62,09	91,63	60,11	37,18	2,46
CB	66,24	95,18	64,65	40,27	2,36
CC	60,43	88,71	58,89	36,75	2,41

D_{Médio}: Diâmetro médio; D_X: diâmetro onde X% está em granulometria inferior ao valor mostrado;
D₉₀/ D₁₀: amplitude da distribuição do tamanho de partículas

Para os resultados de combustibilidade serem comparativos, a granulometria das amostras deve ser semelhante, visto que a este fator exerce grande influência na taxa de reação. Observa-se que isto de fato ocorreu, sendo que os carvões tiveram diâmetros médios de partículas variando de 60,43 a 66,24%. Isto denota uma adequada preparação dos carvões. As distribuições granulométricas dos carvões estão apresentadas no Apêndice B.

Portanto, a partir do exposto, os parâmetros experimentais selecionados para os ensaios de combustão no simulador de PCI foram os seguintes, tomando como base ensaios em triplicata:

- temperatura de pré-aquecimento: 1173 K;
- temperatura de combustão: 1273 K;
- atmosfera: oxigênio (justificada na seção 4.5.4.1);
- massa de amostra: 1,5 g;
- pressão na zona de alta pressão: 4 bar;
- pressão na zona de baixa pressão: 2 bar;
- granulometria da amostra: 36-75 μm.

Caso os ensaios tivessem sido realizados com ar sem variar as demais condições os *burnouts* seriam menores, visto que o teor de oxigênio disponível para combustão seria reduzido. Formas de aumentar esses valores seriam aumentar as temperaturas de pré-aquecimento e de combustão, aumentar as pressões ou reduzir a massa de amostra.

5.7 Ensaios de combustão dos carvões no simulador de PCI

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os gráficos representativos de pressão e temperatura com o tempo dos ensaios de combustão dos carvões CA, CB e CC, respectivamente. Para melhor visualização, na Figura 24 tem-se um gráfico comparativo entre as pressões máximas

atingidas durante os ensaios e na Figura 25 um gráfico comparativo das temperaturas máximas atingidas.

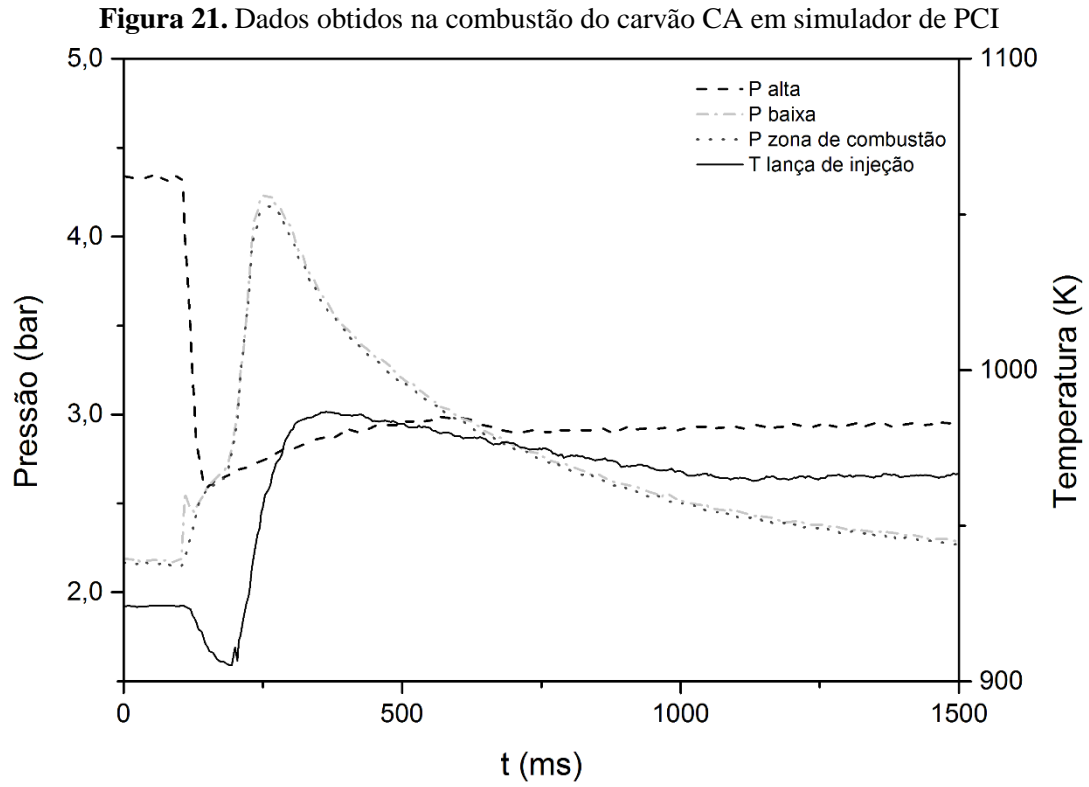


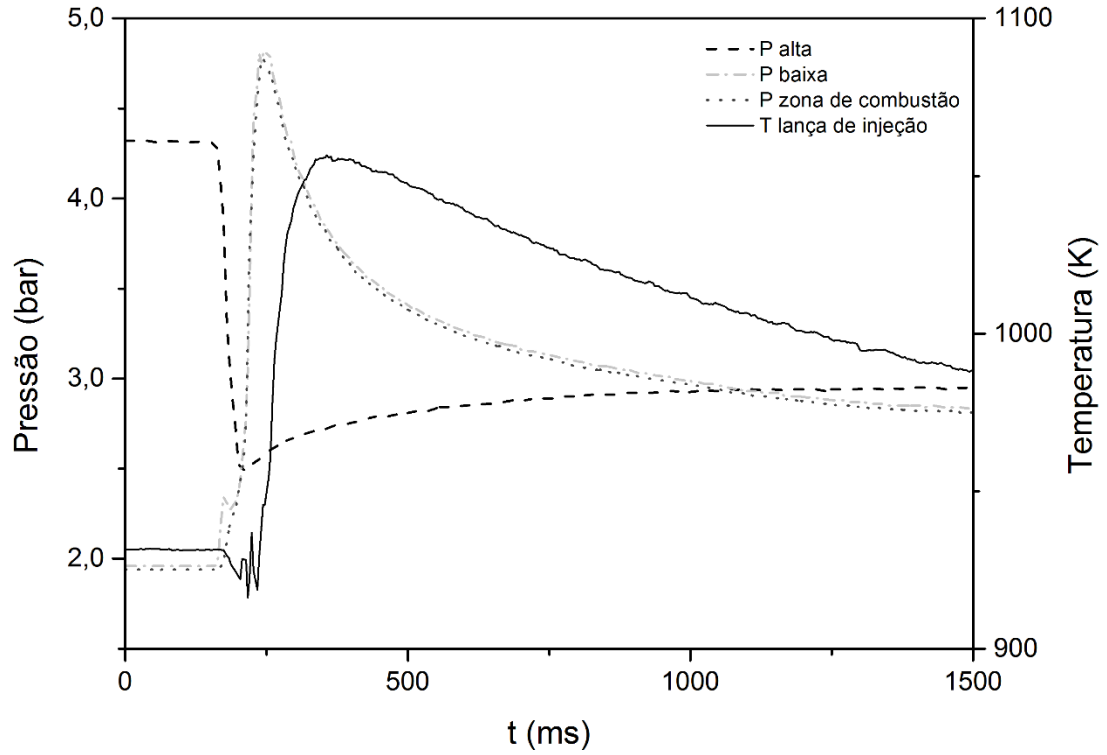
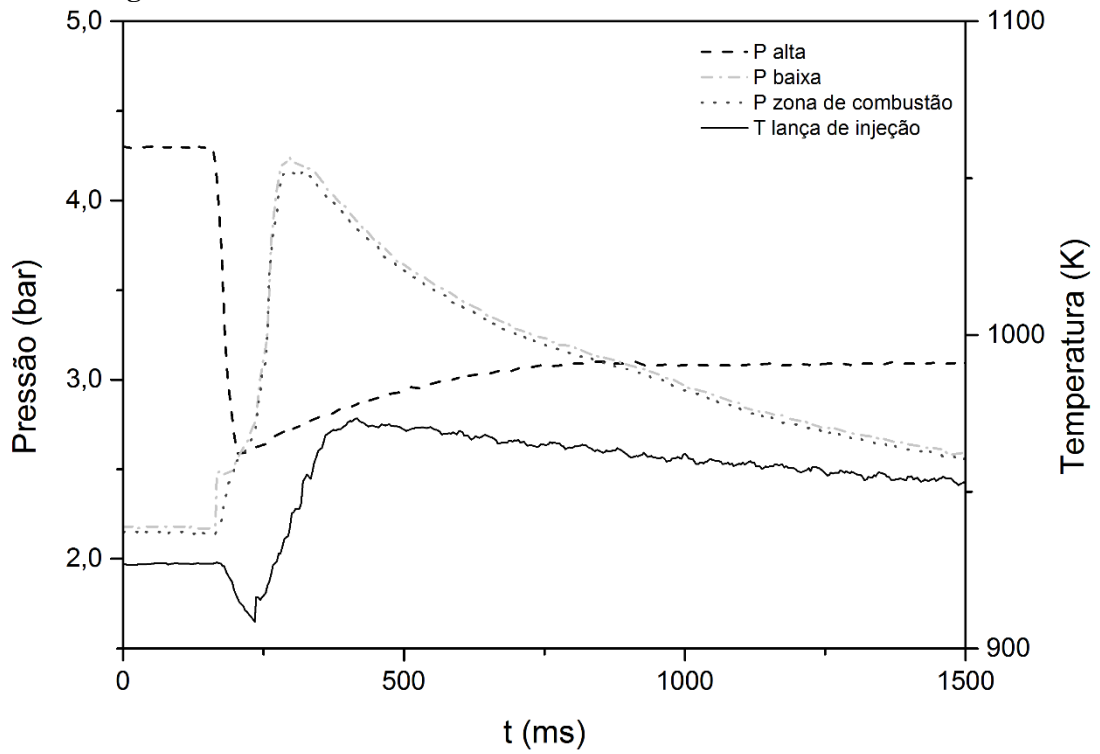
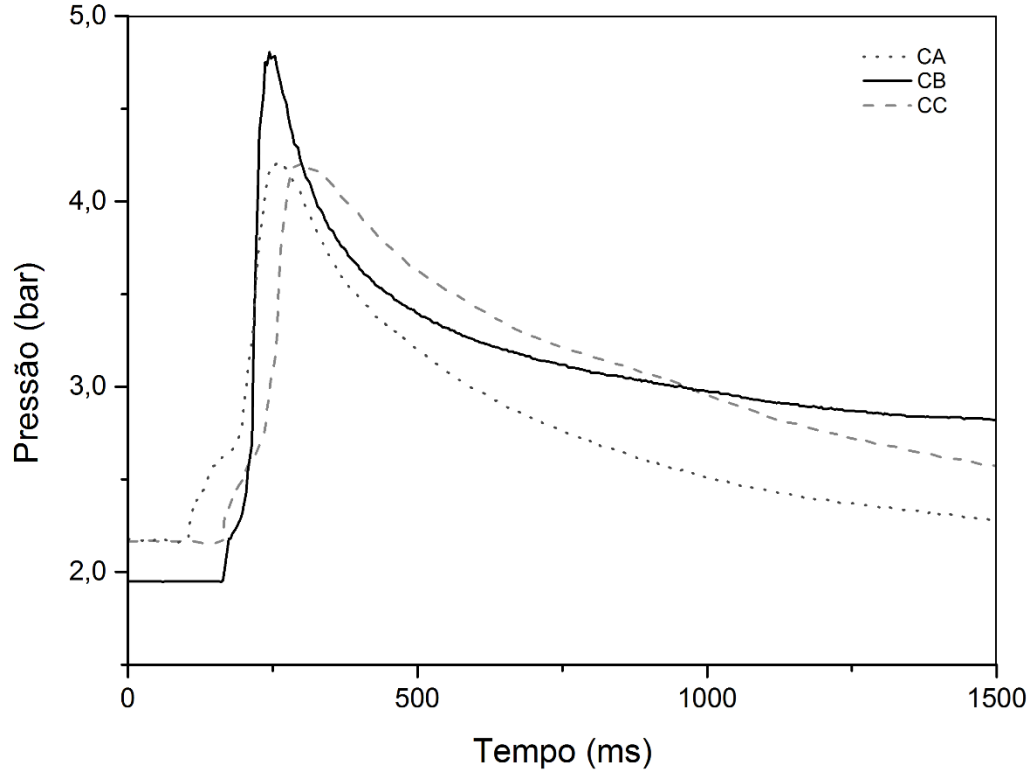
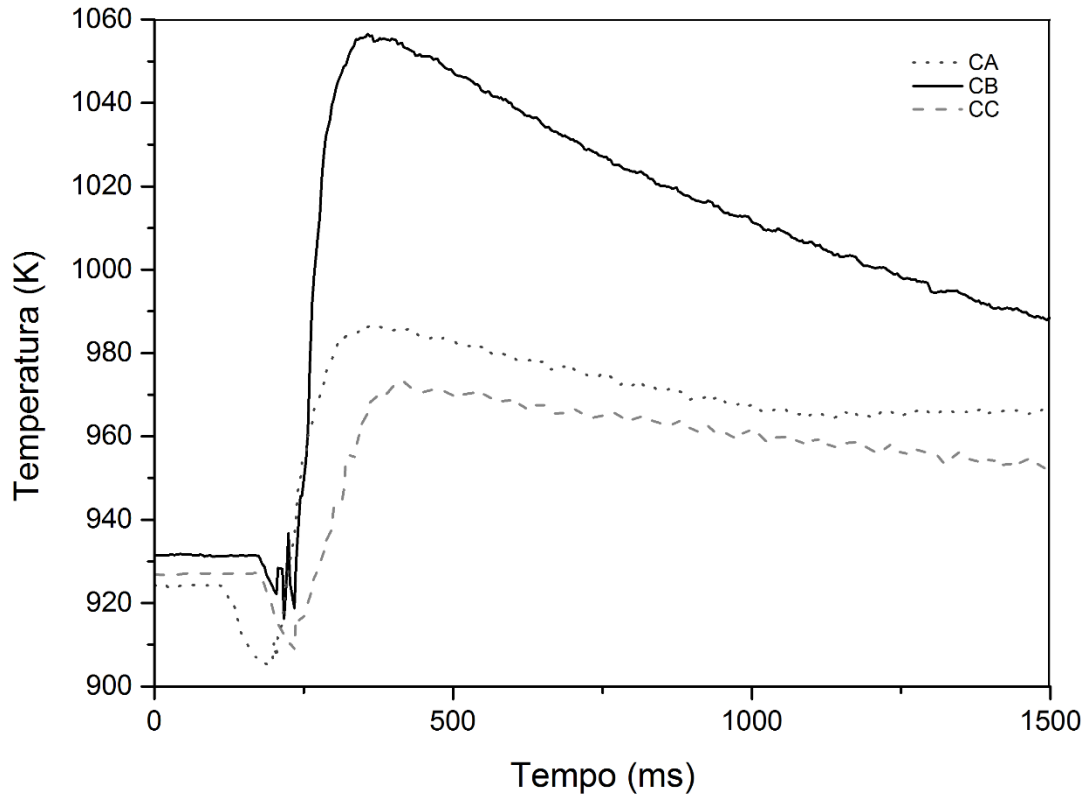
Figura 22. Dados obtidos na combustão do carvão CB em simulador de PCI**Figura 23.** Dados obtidos na combustão do carvão CC em simulador de PCI

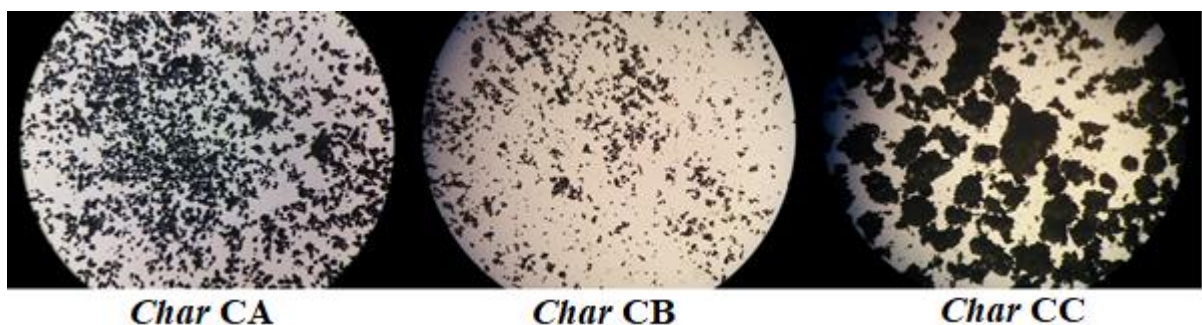
Figura 24. Pressões máximas atingidas nos ensaios de combustão em simulador de PCI**Figura 25.** Temperaturas máximas atingidas nos ensaios de combustão em simulador de PCI

Observa-se nos gráficos que no início do ensaio as pressões alta (PA) e baixa (PB) estão nos valores ajustados para o ensaio, cerca de 4 bar em PA e 2 bar em PB. Quando a válvula de pulso é aberta, o excesso de pressão de PA é transferido para PB, ou seja, PA reduz e PB aumenta. A razão de PB acompanhar a pressão na zona de combustão é que há dois sensores de pressão na zona de pressão baixa, um imediatamente ao lado da válvula de pulso e da amostra (P baixa) e outro na zona de combustão (P zona de combustão). Este sente a onda de pressão com certo atraso, por isso o pequeno descompasso entre ambos. Verifica-se picos de pressão e temperatura devido à combustão ultrarrápida da matéria volátil dos carvões. Ao final do ensaio há a equalização das pressões. A queda de temperatura na lança de injeção no início do ensaio é atribuída, além da entrada do gás frio, à secagem e aquecimento do carvão até a pirólise ter início.

Comparando-se os gráficos, nota-se que o carvão CB apresentou as maiores pressão e temperatura máximas, o que é condizente com seu alto teor de matéria volátil (32,3%). Porém comportamento similar ou mais intenso seria esperado para o carvão CC, cujo teor de matéria volátil é um pouco superior (38,0%). A etapa da combustão no simulador de PCI consiste na liberação e queima ultrarrápida da matéria volátil. Acredita-se que o carvão CC possa ter passado por um estágio aglomerante, pois seu *char* era diferente dos demais, com aglomeração de partículas. Isto pode ter limitado a liberação e queima dos voláteis desta amostra, o que justificaria os valores reduzidos de pressão e temperatura máximas. Uma questão importante a ser levantada neste ponto é se a matéria carbonosa ou as cinzas foram responsáveis pela aglomeração. Também é possível que ambas tenham aglomerado. Sugere-se estudos mais aprofundados para investigar a origem da aglomeração observada.

Na Figura 26 tem-se fotos dos *chars* obtidas em uma lupa da marca Olympus modelo SZX7 empregando aumento de duas vezes.

Figura 26. Aparência dos *chars* visualizados em lupa com aumento de 2 X



De fato, é possível observar um maior número de aglomerados no *char* do carvão CC. Na seção 5.8.1 será mostrado o resultado da análise granulométrica por difração de *laser*, onde tem-se a confirmação do grande aumento do tamanho das partículas para este carvão. O carvão CA apresenta aglomerados, porém em menor extensão. Isto é coerente pois comparando-se os FSI's o carvão que não sofreu aglomeração (CB) é o de menor FSI (0), o que sofreu aglomeração média (CA) é o de FSI intermediário (1,5) e o de maior aglomeração é o de FSI mais alto (2,0). Contudo, Wall *et al.* (2002) ressaltam que as propriedades físicas de carvões amolecidos em altas pressões, como o caso do simulador de PCI, não podem ser previstas a partir de dados tomados a pressão atmosférica, como o ensaio de FSI. Um carvão com quase nenhum inchamento em pressão atmosférica pode inchar significativamente em pressões elevadas.

5.7.1 Combustibilidade dos carvões

Após a geração dos *chars* no simulador de PCI os mesmos foram submetidos à combustão em termobalança para gerar cinzas para avaliação do *burnout* via método *ash tracer*. Os resultados (queimas únicas feitas em 10 vias) estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados de *burnout*

	CA	CB	CC
<i>Burnout (%)</i>	42,83	67,71	43,96
	47,58	60,67	51,41
	18,52	58,52	48,55
	48,78	61,79	74,56
	37,90	68,01	69,08
	51,51	50,67	71,28
	33,86	59,46	63,46
	53,04	48,45	65,25
	45,30	51,32	77,43
	50,11	58,57	65,61

Os *burnouts* do carvão CA variaram de 18,52 a 53,04%, os do carvão CB foram de 48,45 a 68,01% e os do carvão CC tiveram resultados entre 43,96 e 77,43%. Para representar

resultados na forma de média e desvio padrão é preciso primeiro verificar se os mesmos seguem uma distribuição normal quando se tem menos que 30 resultados, como neste caso. Para um tamanho de amostra acima de 30, ou seja, para mais de 30 observações, a distribuição das médias amostrais se aproxima de uma distribuição normal (LARSON e FABER, 2010; PINHEIRO *et al.*, 2012).

Visando avaliar se os resultados seguem uma distribuição normal foi executado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk (S-W) com grau de confiança de 95%. Este teste foi parte de uma análise estatística dos resultados de *burnout* realizada com o auxílio do *software Statistical Package for Social Sciences* (SPSS) versão 24.0. A Tabela 17 apresenta os resultados desta análise. A discussão que se segue foi baseada nas literaturas de Larson e Faber (2010) e Pinheiro *et al.* (2012).

Tabela 17. Análise estatística dos resultados de *burnout*

	CA	CB	CC
Nº de observações (n)	10	10	10
p-valor Shapiro-Wilk	0,06	0,40	0,35
Média amostral ($X_{\text{méd}}$)	42,94	58,51	63,06
Desvio padrão (s)	10,50	6,71	11,38
Valor mínimo ($X_{\text{mín}}$)	18,52	48,45	43,96
Valor máximo ($X_{\text{máx}}$)	53,04	68,01	77,43
Amplitude (A)	34,52	19,56	33,47
95% Intervalo de confiança para a média (limite inferior) (%)	35,43	53,71	54,92
95% Intervalo de confiança para a média (limite superior) (%)	50,45	63,32	71,20

Os resultados obtidos para o nível de significância (p-valor) para todas as amostras foram superiores a 0,05, caracterizando, portanto, uma distribuição normal. Os *burnouts* médios para os carvões CA, CB e CC foram, respectivamente, 42,94%, 58,51% e 63,06%. O maior desvio padrão foi encontrado para o carvão CC (11,38%), seguido do carvão CA (10,50%). O desvio padrão para o *burnout* do carvão CB foi o menor (6,71%), indicando uma maior repetibilidade nos ensaios frente aos carvões importados.

A média e o desvio padrão apresentados na Tabela 17 se referem apenas à amostra, sendo, portanto, estimadores pontuais. Tais estimadores em geral são insuficientes para julgar a magnitude do erro, visto que não se dispõe da média nem do desvio padrão da população. Cabe aqui estabelecer a diferença entre amostra e população: a amostra consistiu nos 10 ensaios de combustão realizados no simulador de PCI com cada um dos carvões deste estudo; população é o conjunto infinito de resultados possíveis de ensaios de combustão com esses carvões.

A Inferência Estatística utiliza os dados da amostra para fazer uma estimativa a respeito da população, os quais são expressos através de um intervalo de confiança e não de um único valor. Speight (2015) destaca a importância de se especificar intervalos de confiança para impedir que a precisão das medidas seja enfraquecida. A precisão é definida por este autor como a medida do grau de conformidade de medidas replicadas, isto é, o grau de conformidade entre os resultados individuais obtidos sob condições muito semelhantes.

A interpretação do intervalo de confiança é a seguinte: no caso do carvão CA, tem-se 95% de confiança de que o intervalo de *burnouts* que varia de 35,43 a 50,45% contém a média real de *burnout* desse carvão, ou seja, a média da população. O intervalo é amplo, indicando que a média foi estimada com reduzida precisão. Já no caso do carvão CB o intervalo é mais estreito (53,71 a 63,32%), logo esta amostra permitiu maior precisão na estimativa de sua média. De fato, verifica-se que o desvio padrão para o *burnout* desta amostra é o menor (6,71%) em relação aos demais (11,38% para CC e 10,50% para CA). A amostra CC também apresentou um amplo intervalo de confiança (54,92 a 71,20%), novamente indicando uma menor precisão na estimativa da média de *burnout*.

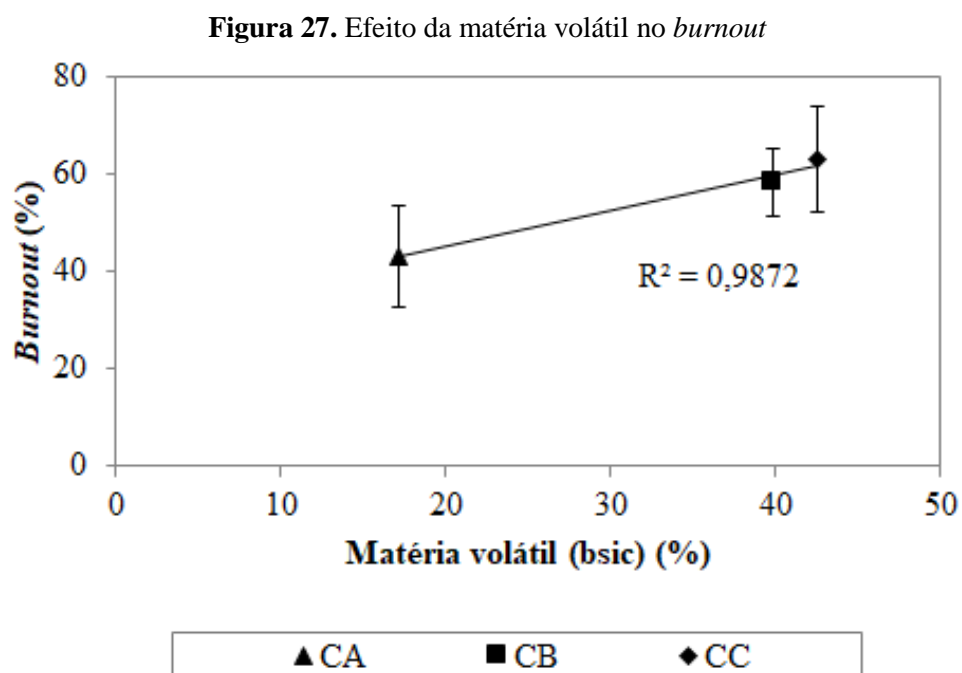
Verifica-se uma sobreposição nos intervalos de confiança dos *burnouts* dos carvões CB e CC, indicando não ser possível, por conseguinte, diferenciá-los empregando os parâmetros atuais. Com o intuito de confirmar se as diferenças entre os resultados de *burnout* desses carvões foram insignificantes fez-se uma análise de variância ANOVA, mostrada no Apêndice A. Nessa análise concluiu-se que não existem diferenças significativas de *burnout* para os carvões CB e CC, logo estes carvões possuem estatisticamente o mesmo *burnout*. Apesar disso, como mostrado na Figura 24 e na Figura 25, o comportamento de pressão e temperaturas máximas foi diferente. Logo, acredita-se que a utilização de dados de pressão e temperatura, prontamente disponíveis pelo supervisor do simulador de PCI, seja uma forma coerente de separar carvões com teores de matéria volátil próximos.

Uma outra possibilidade para diferenciar a combustibilidade de carvões de teores de matéria volátil tão próximos seria a avaliação da combustibilidade através da análise dos gases gerados na combustão, como é feito nos demais simuladores de PCI existentes. Este estudo está em desenvolvimento no LaSid-UFRGS, conforme já mencionado.

Pode-se concluir, portanto, que a metodologia empregada para simulador de PCI empregando *burnout* é bastante eficiente para avaliar a combustibilidade de carvões de teores de matéria volátil distintos, como CA e CB ou CA e CC. Já no caso de carvões com teores de matéria volátil semelhantes, como CB e CC, não é possível diferenciá-los empregando os parâmetros atuais. Foi feita uma exploração inicial correlacionando pressão e temperatura com *burnout*, a qual é apresentada no Apêndice C. Contudo, é necessário um tratamento de dados aprofundado de modo a se chegar a um ou mais parâmetros adequados de diferenciação.

Foi feita uma avaliação dos fatores que influenciaram no *burnout*, a qual está apresentada a seguir. Para isso foram utilizados os valores médios de *burnout* de modo a ser possível traçar os gráficos. Entretanto, como mencionado anteriormente, a forma mais correta de expressar os resultados é através de intervalos de confiança.

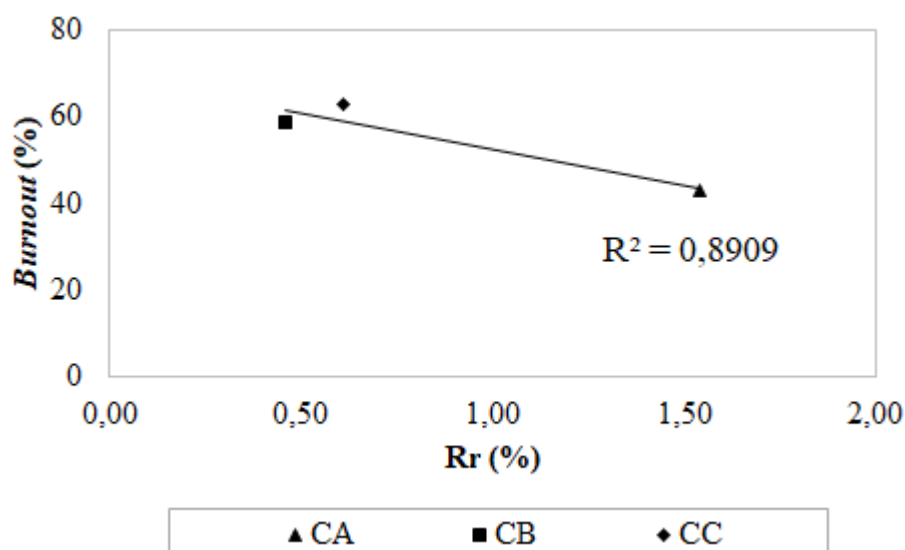
A Figura 27 apresenta os resultados de *burnout* relacionados ao teor de matéria volátil, aqui expressa em base seca isenta de cinzas de modo a verificar o efeito da matéria volátil sobre a matéria carbonosa.



Existe um aumento linear de *burnout* (fator de determinação - $R^2 = 0,9872$) com a matéria volátil para todos os carvões, tendência também observada por Suzuki, Uehara e Akedo (1990), Hutny *et al.* (1996) e Li *et al.* (2012). Nota-se que em base seca isenta de cinzas, aqui utilizada, os teores de matéria volátil dos carvões CB e CC são muito próximos. Além disso, levando em consideração o desvio padrão mostrado para o *burnout* de cada carvão na Figura 27 verifica-se que existe uma sobreposição dos resultados.

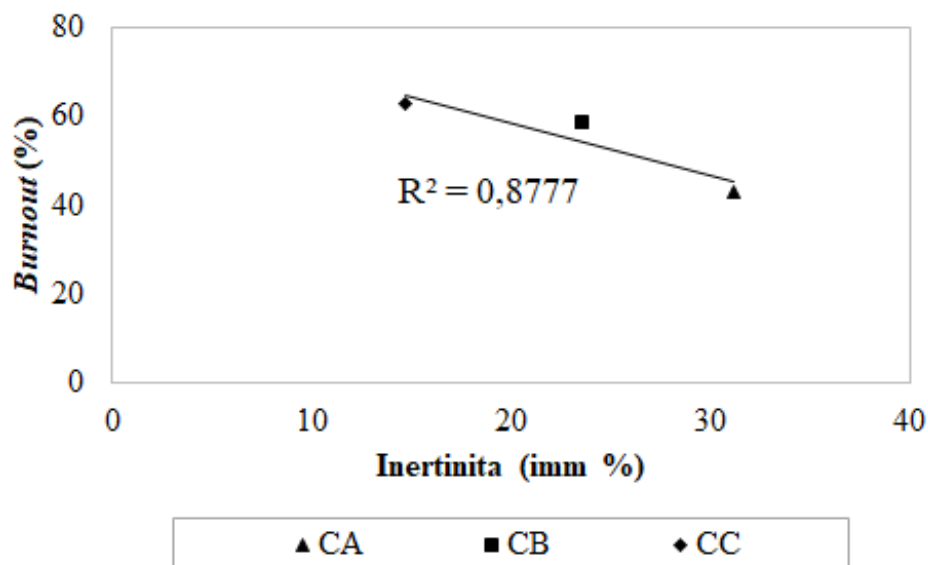
A Figura 28 apresenta o efeito do *rank*, avaliado pela refletância da vitrinita, sobre o *burnout*.

Figura 28. Efeito do *rank* no *burnout*



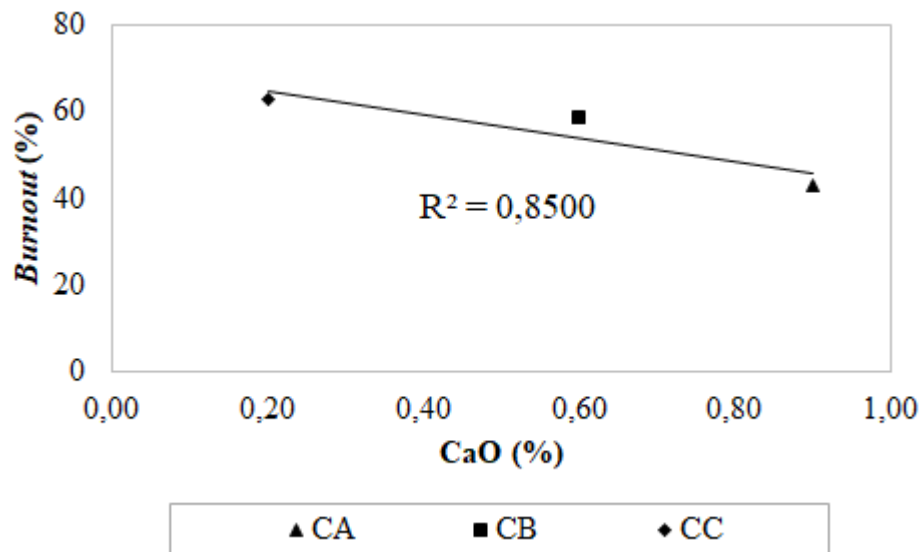
O *rank* exerceu um forte efeito negativo no *burnout* dos carvões. Percebe-se um aumento de *burnout* com a redução da refletância da vitrinita, ou seja, com a redução do *rank*. Isto está em concordância com a literatura, que reporta que carvões de baixo *rank* são mais reativos (SOMOOTH e SMITH, 1985; ALONSO *et al.* 2001a; RUBIERA *et al.*, 2002).

Dentre os macerais, o único efeito importante no *burnout* encontrada foi para a inertinita, o qual está mostrado na Figura 29.

Figura 29. Efeito do teor de inertinita no *burnout*

Houve uma redução de *burnout* com o aumento do teor de inertinita, onde foi obtido um fator de determinação de 0,8777. Este comportamento está de acordo com a afirmação de Hutny, Lee e Price (1991) de que um alto teor de inertinita, formada por cadeias carbônicas aromáticas, geralmente está relacionado a uma baixa combustibilidade.

Foi feita uma tentativa de correlacionar constituintes da matéria mineral do carvão com o *burnout* de modo a verificar se houve catálise ou inibição da combustão por estes elementos. A única correlação importante encontrada foi envolvendo o CaO do carvão. A Figura 30 mostra o efeito do teor deste no *burnout*. Méndez *et al.* (2003) também não obtiveram sucesso em estabelecer relações entre a matéria mineral e o comportamento de combustão de carvões. De acordo com Al-Omari (2005), o comportamento de elementos inorgânicos individuais é fortemente afetado pela sua forma no carvão. Estes minerais podem estar agregados ou dispersos na matriz orgânica ou como elementos ligados a esta. Tais fatores poderiam ser os responsáveis por comportamentos fora do esperado.

Figura 30. Efeito do teor de CaO no *burnout*

Observa-se que o cálcio (aqui expresso na forma de óxido, como são dados os resultados de fluorescência de raios X das cinzas dos carvões) exerceu um impacto negativo no *burnout*. Dessa forma, pode-se suspeitar que o cálcio agiu como um inibidor da reação de combustão, porém essa hipótese precisa ser investigada. Machado (2009) verificou um efeito inibidor de cálcio na gaseificação de um *char* de mistura de carvão brasileiro e carvão vegetal. Já Jenkins, Nandi e Walker Jr. (1973) observaram um efeito catalítico de cálcio nos *burnouts* de linhito e carvões betuminosos alto voláteis. Porém os autores destacam que isto ocorre apenas se o cálcio estiver bem distribuído. Do contrário, se estiver concentrado em grandes aglomerados, agirá como inibidor. Outra abordagem para a catálise ou inibição por cálcio é apresentada por Beamish *et al.* (1998), que observaram uma forte correlação direta entre o teor deste elemento e a reatividade, porém apenas no caso de cálcio organicamente ligado à estrutura do carvão.

5.8 Caracterização dos *chars* obtidos no simulador de PCI

A seguir tem-se os resultados das análises de caracterização dos *chars* gerados no simulador de PCI. São apresentados os resultados de análise granulométrica por difração de *laser*, área superficial de mesoporos, reatividade ao CO₂ e microscopias (óptica e eletrônica).

5.8.1 Granulometria por difração de *laser* dos *chars*

A distribuição de tamanho de partículas obtida por difração de *laser* está apresentada na Tabela 18. Para facilitar a comparação com os carvões a análise destes é mostrada novamente.

Tabela 18. Análise granulométrica por difração de *laser* dos carvões e dos *chars*

Amostra	D _{Médio} (μm)	D ₉₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₉₀ /D ₁₀
CA	62,09	91,63	60,11	37,18	2,46
CB	66,24	95,18	64,65	40,27	2,36
CC	60,43	88,71	58,89	36,75	2,41
<i>Char</i> CA	137,72	358,43	90,76	39,68	9,03
<i>Char</i> CB	60,24	104,18	59,69	12,83	8,12
<i>Char</i> CC	187,14	418,55	145,73	24,97	16,76

D_{Médio}: Diâmetro médio; D_X: diâmetro onde X% está em granulometria inferior ao valor mostrado;
D₉₀/ D₁₀: amplitude da distribuição do tamanho de partículas

Verifica-se uma redução no diâmetro médio no *char* do carvão CB (de 66,24 μm para 60,24 μm). De acordo com Lahaye e Prado (1987), levando em conta apenas a combustão, seria esperada uma redução nos tamanhos de partícula para *chars*, pois há um consumo parcial da matéria carbonosa. Além disso, o regime turbulento em que as partículas são injetadas no reator no momento do pulso faz com que colidam contra as paredes do equipamento, sendo fragmentadas. Esta hipótese é suportada por Wall *et al.* (2002), que explicam que em altas pressões a fragmentação do *char* é mais violenta, pois mais partículas de *char* de paredes finas e, portanto, mais frágeis, são formadas ao final da pirólise.

Observa-se que houve um aumento do diâmetro médio das partículas de *char* em relação ao carvão que lhe deu origem para os carvões CA e CC. CA aumentou de 62,09 μm para 137,72 μm e CC aumentou de 60,43 μm para 187,14 μm. Estes resultados são coerentes com os resultados de FSI (Tabela 11), onde os carvões CA e CC apresentam aglutinação (FSI's de 1,5 e 2,0, respectivamente). O diâmetro médio das partículas de *char*, o D₉₀ e o D₅₀ aumentaram de acordo com o teor de vitrinita no carvão que lhes deu origem, fenômeno observado também na pesquisa de Liu *et al.* (2000). Isto é o esperado, visto que são as vitrinitas (no intervalo de *rank* de 0,7 a 1,7%) que incham durante o aquecimento do carvão. Da Tabela 12 tem-se que os teores de vitrinita dos carvões em ordem decrescente deste maceral são 82,7% para CC, 68,8% para CA e 58,8% para CB. Além disso a alta taxa de aquecimento do simulador de PCI provavelmente tenha influenciado neste aumento de granulometria.

Os efeitos de consumo/fragmentação e inchamento/aglutinação ocasionaram um aumento de amplitude da distribuição do tamanho de partículas para todas as amostras. Dessa forma, a distribuição granulométrica dos *chars* foi muito mais ampla que as dos carvões. A distribuição granulométrica destes, por ser bastante uniforme, indica que o método de

preparação das amostras foi repetitivo, permitindo a fixação da granulometria como parâmetro experimental para os ensaios de combustibilidade. Nas Figuras 31 a 33 estão gráficos comparativos das distribuições granulométricas dos carvões e dos *chars*.

Figura 31. Comparativo da distribuição granulométrica do carvão e do *char* CA

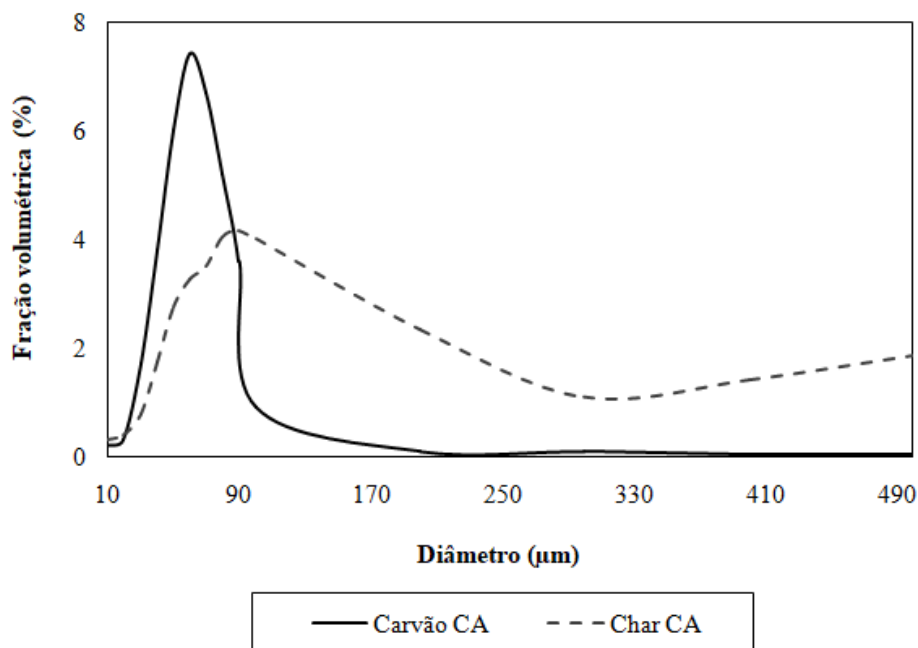


Figura 32. Comparativo da distribuição granulométrica do carvão e do *char* CB

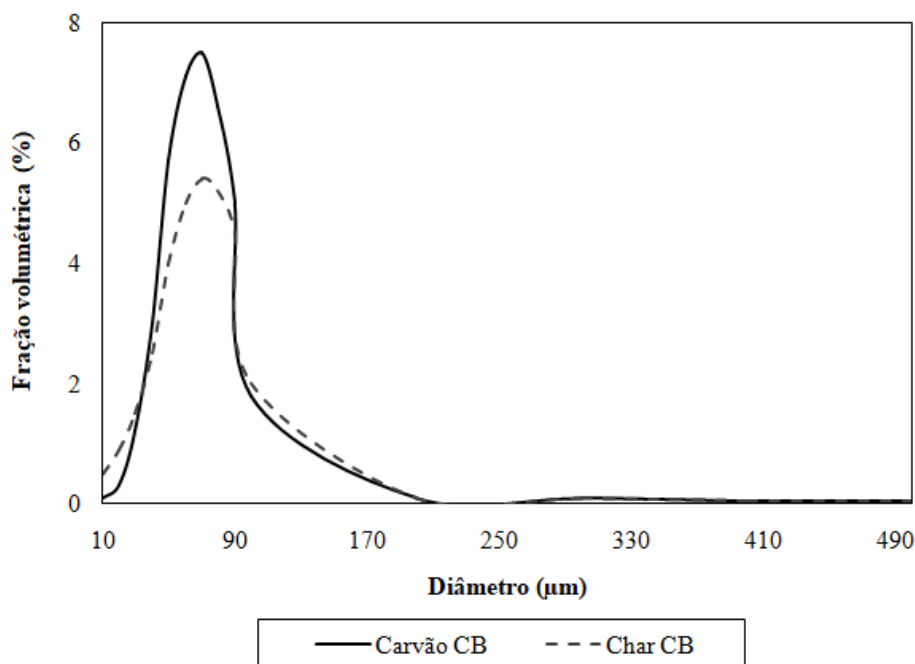
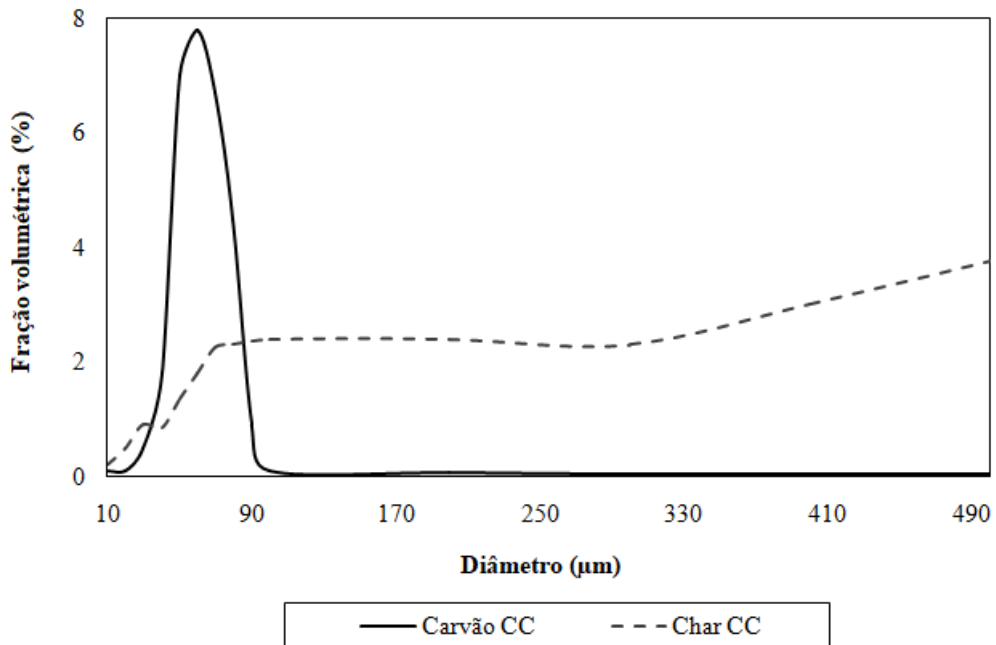


Figura 33. Comparativo da distribuição granulométrica do carvão e do *char* CC



Conforme os gráficos, o *char* CB foi o que menos sofreu mudanças de granulometria em relação ao carvão, enquanto o *char* CC foi o mais distinto em relação ao carvão que lhe deu origem, pois sofreu aglutinação. No Apêndice B (Figuras 1 a 6) estão apresentados os histogramas de distribuição granulométrica para os carvões e para os *chars*.

Levando em conta o caso limite onde não há inchamento/aglutinação, seria esperada apenas redução do tamanho de partícula devido ao consumo pela combustão, como visto anteriormente. Dessa forma, é possível estimar quais seriam os diâmetros médios dos *chars*. Assumindo as partículas como aproximadamente esféricas seu volume pode ser calculado através da Equação 6:

Equação 6. Cálculo do volume médio das partículas assumindo formato esférico levando em conta o diâmetro médio

$$V = \pi \frac{d^3}{6}$$

onde V é o volume médio da partícula e d é o diâmetro médio da partícula.

Uma segunda forma de representação de volume médio de partículas é a mostrada na Equação 7:

Equação 7. Cálculo do volume médio das partículas assumindo formato esférico e considerando $V = m/\rho$

$$V = \frac{(m_C + m_{Cz})}{\rho}$$

onde m_c é a massa de material combustível, m_{cz} é a massa de cinzas ou material não combustível e ρ é massa específica média da partícula.

Igualando a Equação 6 e a Equação 7 e isolando o diâmetro médio tem-se a Equação 8:

Equação 8. Cálculo do diâmetro médio de partículas

$$d = \left(\frac{6 (m_C + m_{Cz})}{\pi \rho} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Considerando d_0 como o diâmetro inicial da partícula, ou seja, o diâmetro da partícula de carvão, e d como o diâmetro final da partícula, ou seja, o diâmetro do *char*, pode-se fazer uma relação entre os diâmetros do carvão e do *char* (Equação 9):

Equação 9. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do *char*

$$\frac{d}{d_0} = \frac{\left(\frac{6 (m_C + m_{Cz})}{\pi \rho} \right)^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{6 (m_{C_0} + m_{Cz})}{\pi \rho} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

onde m_{c_0} é a massa de material combustível inicial (do carvão).

Assumindo que a massa de material combustível e a massa específica da partícula não variem significativamente, a Equação 9 pode ser simplificada para a Equação 10:

Equação 10. Relação simplificada entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do *char*

$$\frac{d}{d_0} = \left(\frac{m_C + m_{Cz}}{m_{C_0} + m_{Cz}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

No final da combustão a massa de material combustível remanescente pode ser representada em função da massa de material combustível inicial e do *burnout* pela Equação 11:

Equação 11. Quantidade de material combustível remanescente após a combustão

$$m_C = m_{C_0} * (1 - Burnout)$$

Substituindo-se a Equação 11 na Equação 10 tem-se a Equação 12:

Equação 12. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do *char* em função do *burnout*

$$\frac{d}{d_0} = \left(\frac{(1 - Burnout)m_{C_0} + m_{Cz}}{m_{C_0} + m_{Cz}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Separando a fração em duas parcelas tem-se a Equação 13:

Equação 13. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do *char* em função do *burnout* representada em duas parcelas

$$\frac{d}{d_0} = \left((1 - \text{Burnout}) \frac{m_{C_0}}{m_{C_0} + m_{Cz}} + \frac{m_{Cz}}{m_{C_0} + m_{Cz}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Cada parcela da Equação 13 representa o teor de material combustível e de não combustível. Ao fazer a substituição de cada fração pelo seu respectivo teor de material combustível ou não combustível chega-se à Equação 14:

Equação 14. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do *char* em função do *burnout* e teores de material combustível e não combustível

$$\frac{d}{d_0} = \left((1 - \text{Burnout})\%C + \%Cz \right)^{\frac{1}{3}}$$

onde %C é a fração mássica de material combustível e %Cz é a fração mássica de material não combustível.

É possível representar a fração de material combustível em função do material não combustível (1- %Cz), resultando dessa forma na Equação 15:

Equação 15. Relação entre os diâmetros médios de partículas do carvão e do *char* em função do *burnout* e teor de material não combustível

$$\frac{d}{d_0} = \left((1 - \text{Burnout})(1 - \%Cz) + \%Cz \right)^{\frac{1}{3}}$$

A Equação 15 permite estimar a variação do diâmetro de uma partícula de carvão sabendo-se apenas o *burnout* e o teor de matéria não combustível supondo carvão com ausência de propriedades aglutinantes. Os valores de *burnout* e teor de matéria não combustível são

expressos em escala de 0 e 1 e a matéria não combustível é aproximada pelo teor de cinzas dos carvões. Os resultados esperados de tamanho de partícula para os *chars* são apresentados na Tabela 19, onde a coluna de variação expressa o desvio percentual do $D_{\text{Médio}}$ do *char* experimental em relação ao valor estimado pela Equação 15.

Tabela 19. Resultados estimados para o diâmetro de partícula dos *chars*

Amostra	$D_{\text{Médio}}$ carvão (μm)	$D_{\text{Médio}}$ <i>char</i> (μm)	<i>Burnout</i>	Cz	$D_{\text{Médio}}$ <i>char</i> estimado (μm)	Variação (%)
CA	62,09	137,72	0,429	0,106	52,84	160
CB	66,24	60,24	0,585	0,189	53,46	13
CC	60,43	187,14	0,631	0,108	45,86	308

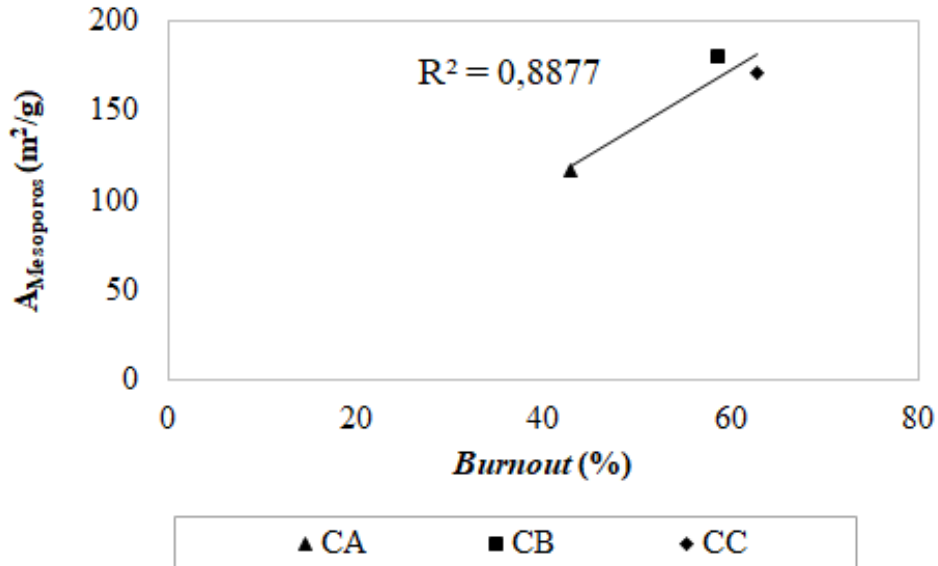
Observa-se que os diâmetros médios dos *chars* foram superiores aos estimados pela Equação 15, que desconsidera efeitos de inchamento/aglutinação. Isto é esperado, uma vez que esta estimativa representa o limite inferior do diâmetro de um *char* para um dado *burnout* e teor de cinzas. O carvão CB, que não apresentou propriedades aglutinantes (FSI = 0, da Tabela 11), teve uma variação que pode ser considerada desprezível frente às demais (13 %). O *char* CC, cujo carvão possui o maior FSI (2,0), apresentou a maior variação (308%) em relação ao valor estimado para o diâmetro das partículas de *char*, o que sugere forte influência dos fenômenos de inchamento/aglutinação sobre a granulometria final. Pode-se dizer que a variação entre os diâmetros experimental e estimado seguiu a ordem de FSI (CB < CA < CC), o que explica a distribuição granulométrica dos *chars*. Os *chars* CA e CC, que apresentam propriedades aglutinantes, apresentaram um aumento proporcional na amplitude da distribuição do tamanho de partículas conforme Tabela 18. Uma implicação deste aumento no tamanho das partículas de *char* para o alto-forno seria maior dificuldade de consumo deste material, o que poderia levar a problemas de permeabilidade. Contudo, deve-se lembrar que em altos-fornos os *chars* são gerados em condição de alta pressão, logo é possível que ocorra inchamento.

5.8.2 Área superficial dos *chars*

A área superficial de mesoporos dos *chars* foi medida empregado o método isotérmico de adsorção de N_2 a 77 K e a análise de dados baseada na teoria de Brunauer-Emmett-Teller

(BET). Os resultados estão contidos na Figura 34, que mostra o efeito do *burnout* na área superficial de mesoporos.

Figura 34. Efeito do *burnout* dos carvões na área superficial de mesoporos dos chars



A área superficial de mesoporos dos chars de carvões alto voláteis (CB e CC) foi semelhante, 181 m²/g para CB e 171 m²/g para CC. Embora a diferença seja pequena, o carvão CC possui maior teor de matéria volátil que CB (CB = 32,3% e CC = 38%, da Tabela 11). Logo, esperava-se que a área superficial de mesoporos do char CC fosse um pouco superior à do char CB. O comportamento inesperado ocorrido parece estar relacionado ao poder aglutinante do carvão CC (cujo diâmetro médio das partículas passou de 60,43 μm para 187,14 μm, da Tabela 18), que pode ter ocasionado o fechamento de poros.

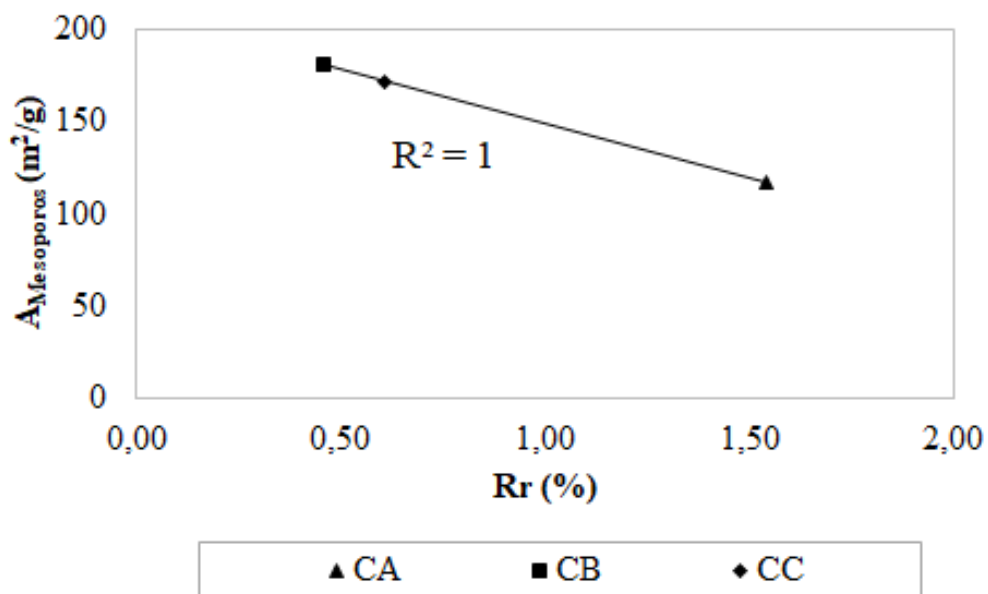
Uma segunda abordagem considera que a área superficial do char CB tenha sido superior ao esperado. A respeito disso sabe-se que vitrinitas de baixo *rank*, como as do carvão CB, sofrem uma oxidação mais extensiva nos estágios iniciais da pirólise. Esta oxidação previne o amolecimento da matéria carbonosa no desenvolvimento das propriedades plásticas, o que resulta em um menor inchamento e uma maior área superficial de mesoporos (ALVAREZ *et al.*, 2007). Outra possível explicação para a maior área superficial do char CB é o maior teor de cinzas do carvão CB (Tabela 11). Segundo Gale, Fletcher e Bartholomew (1995), impurezas minerais podem catalisar a conversão de poros pequenos para poros maiores.

No caso do *char* CA o valor da área superficial de mesoporos foi de 116 m²/g, o menor de todos. O carvão que deu origem a este *char* sofreu inchamento assim como CC, porém em menor grau (o diâmetro médio passou de 62,09 μm para 137,72 μm, da Tabela 18). Alvarez *et al.* (2007) explicam que as propriedades plásticas de vitrinitas de alto *rank*, como as de CA, são pouco afetadas pelo oxigênio do meio. Contudo, o teor de matéria volátil de CA é cerca de metade do valor apresentado pelos demais carvões (15,4%, da Tabela 11), logo é coerente que sua área de mesoporos seja a menor.

Em geral a área superficial de mesoporos foi proporcional ao *burnout*, o que é coerente, pois maior *burnout* indica que mais matéria volátil foi liberada, portanto mais porosidade foi gerada. Em relação à reatividade do *char* ao CO₂, conforme a literatura (YU *et al.*, 2007), a gaseificação com CO₂ ocorre primariamente na superfície de poros maiores. Logo, espera-se uma relação direta entre a área de mesoporos do *char* e a sua reatividade ao CO₂.

Na Figura 35 tem-se a relação entre o *rank* do carvão dado pela refletância da vitrinita e a área superficial de mesoporos do *char*.

Figura 35. Efeito do *rank* do carvão na área superficial de mesoporos do *char*

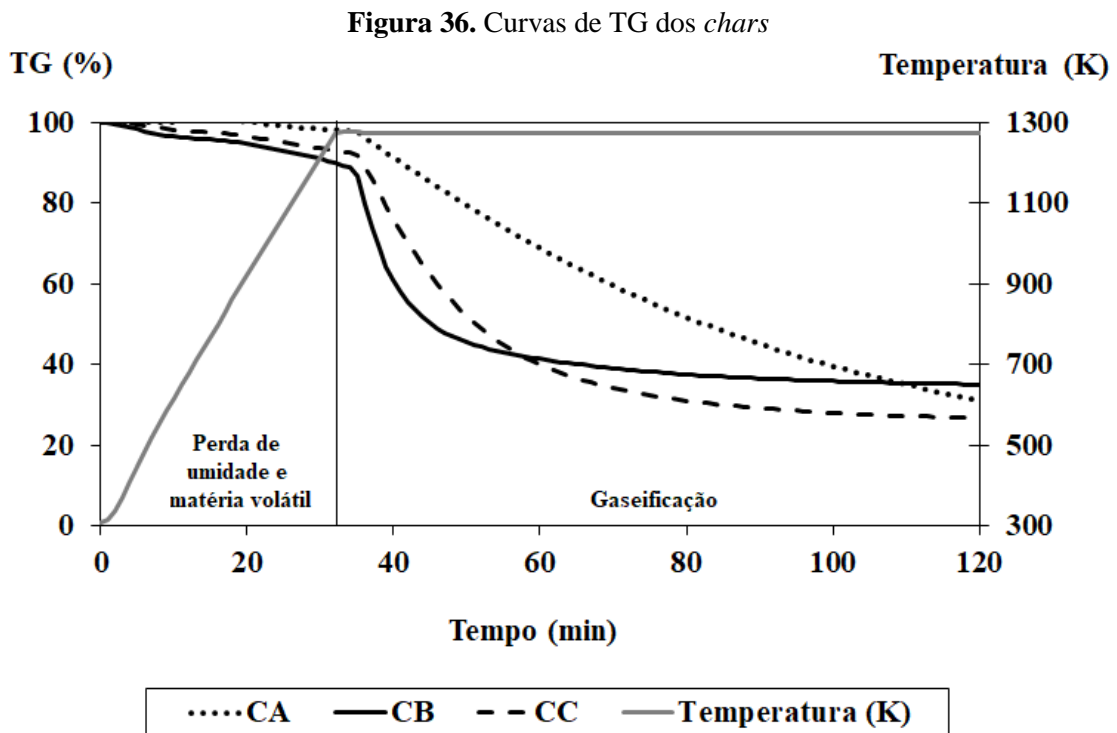


Segundo Alvarez e Borrego (2007), a área superficial do *char* depende das características petrográficas do carvão. Verifica-se que quanto maior a refletância da vitrinita do carvão maior foi a área superficial de mesoporos. Portanto, quanto mais alto o *rank* do carvão

menor a área superficial do *char* gerado. Em outras palavras, o *rank* do carvão atuou com um fator de determinação de 100% sobre a área superficial de mesoporos dos *chars*.

5.8.3 Reatividade dos *chars* ao CO₂

Como visto anteriormente, os ensaios para avaliação da reatividade dos *chars* foram feitos através de gaseificação isotérmica dos mesmos com CO₂ a 1273 K via Análise Termogravimétrica (TGA). A Figura 36 apresenta as curvas de perda de massa (TG) com o tempo e a temperatura para os *chars* gerados no simulador de PCI.



A perda de massa até cerca de 473 K deve-se à liberação de umidade e possivelmente de uma pequena quantidade de compostos orgânicos voláteis (KARR, 1978). As perdas de matéria volátil dos carvões CA, CB e CC foram de cerca de 2%, 10% e 7%, respectivamente. Estes valores foram medidos imediatamente antes da etapa de gaseificação, ou seja, antes da troca da atmosfera de N₂ para CO₂ que ocorre em 1273 K. Verifica-se que a perda de matéria volátil dos *chars* não seguiu a ordem de matéria volátil dos carvões (CC > CB > CA, da Tabela 11). Como a temperatura atingida no simulador de PCI é superior à temperatura da análise imediata, a matéria volátil do *char* não é a mesma determinada pela análise imediata. O aumento

de temperatura leva à ruptura de ligações fracas, formando mais matéria volátil. A quantidade desta dependerá da estrutura do carvão, que consiste de compostos aromáticos e alifáticos ligados uns aos outros via hetero-átomos e grupos funcionais (ERINCIN *et al.*, 2005).

Em uma condição ideal um *char* deve estar desvolatilizado após passar por processo de tratamento térmico. Porém o curto tempo de residência no simulador de PCI provavelmente não promoveu total desvolatilização. De acordo com Roberts (2000), *chars* produzidos em altas pressões, como neste caso, mantêm voláteis residuais como resultado de desvolatilização incompleta. Alonso *et al.* (2001a) explicam que *chars* que ainda contém voláteis maior possuem maior reatividade devido à presença de carbonos alifáticos (hibridização sp^3), intrinsecamente mais reativos que carbonos aromáticos (sp^2).

O *char* CB é o que apresenta a maior reatividade ao CO_2 , representada pela maior inclinação da curva de perda de massa na etapa de gaseificação. Quanto à estabilização da perda de massa, ambos os carvões alto voláteis tem seu término de reação em momentos próximos. O *char* do carvão CA além de perder massa lentamente não chegou à estabilização da perda de massa nem com 120 minutos, o que é condizente com seu alto *rank* (Tabela 12).

As curvas de derivada da perda de massa (DTG) das amostras estão apresentadas na Figura 37 e a Tabela 20 contém os valores da taxa de reação dos *chars* a 50% de conversão e o tempo para atingir esta conversão.

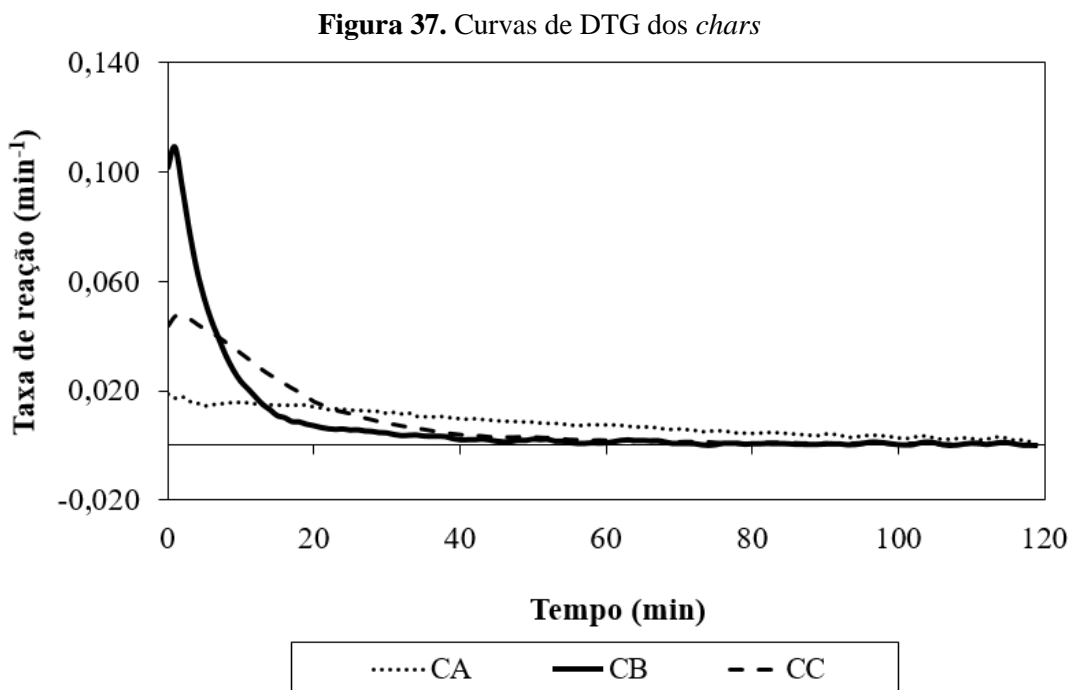
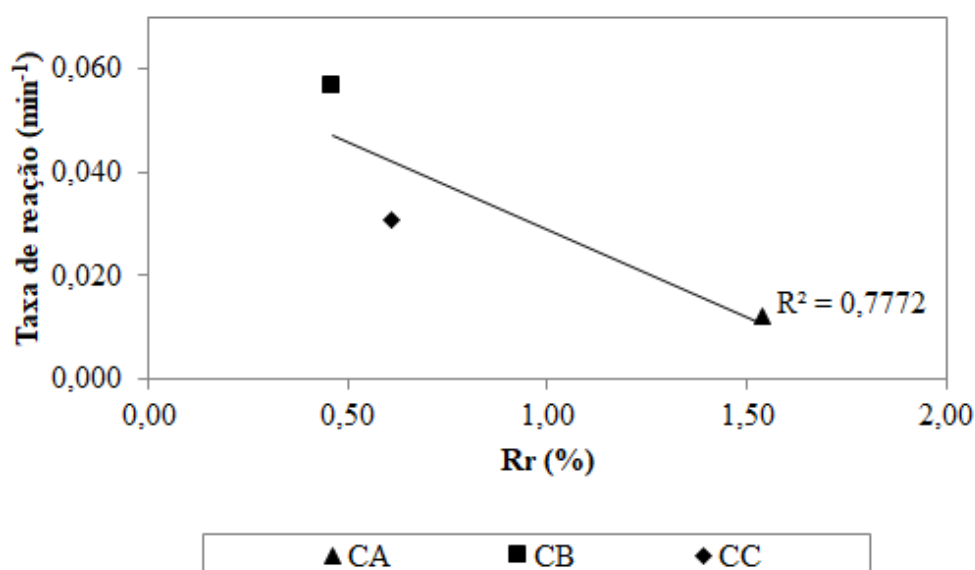


Tabela 20. Taxa de reação dos *chars* ao CO₂ a 50% de conversão e tempo para atingir esta conversão

Amostra	R _{50%} (min ⁻¹)	t _{50%} (min)
Char CA	0,0121	34,0
Char CB	0,0568	5,6
Char CC	0,0307	11,5

A ordem de reatividade dos *chars* ao CO₂ é CB > CC > CA. Este resultado está coerente com o *rank* dos carvões (Tabela 12), onde sua ordem é CB < CC < CA. Sabe-se da literatura que a reatividade dos *chars* ao CO₂ aumenta com a diminuição do *rank*. A estrutura de carvões de baixo *rank* é isotrópica, repleta de ligações cruzadas, o que limita a mobilidade do material fundido e previne suas macromoléculas do coalescimento (ALONSO *et al.*, 2001a).

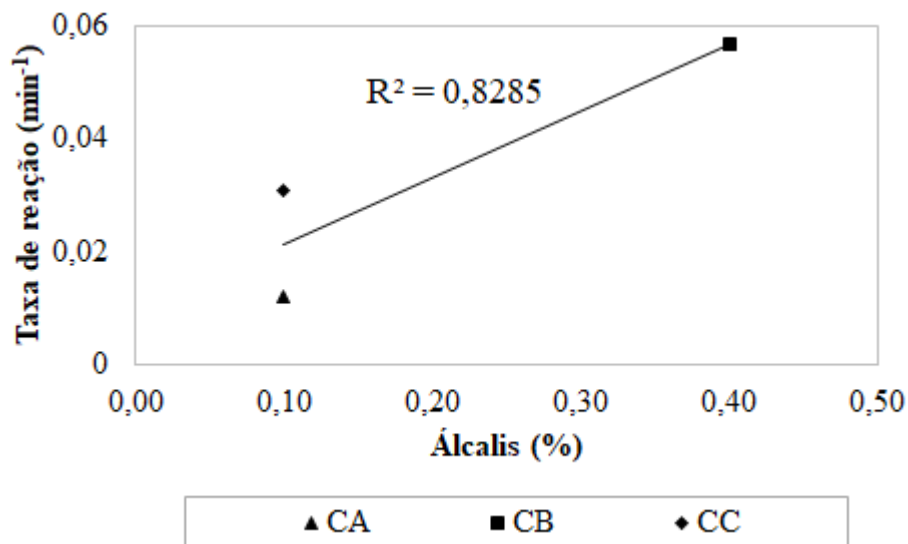
A Figura 38 mostra o efeito do *rank* dado pela refletância da vitrinita (Rr %) na taxa de reação dos *chars* ao CO₂ a 50% de conversão.

Figura 38. Efeito do *rank* do carvão na taxa de reação dos *chars* a 50% de conversão

A refletância da vitrinita está intimamente relacionada à organização do retículo cristalino. A maior organização está associada a uma maior estabilidade da estrutura molecular. Então é esperado um decréscimo na taxa de reação conforme a refletância aumenta, o que de fato foi observado na Figura 38. O comportamento da taxa de reação dos *chars* seguiu a tendência esperada: redução de seu valor com o aumento do *rank*.

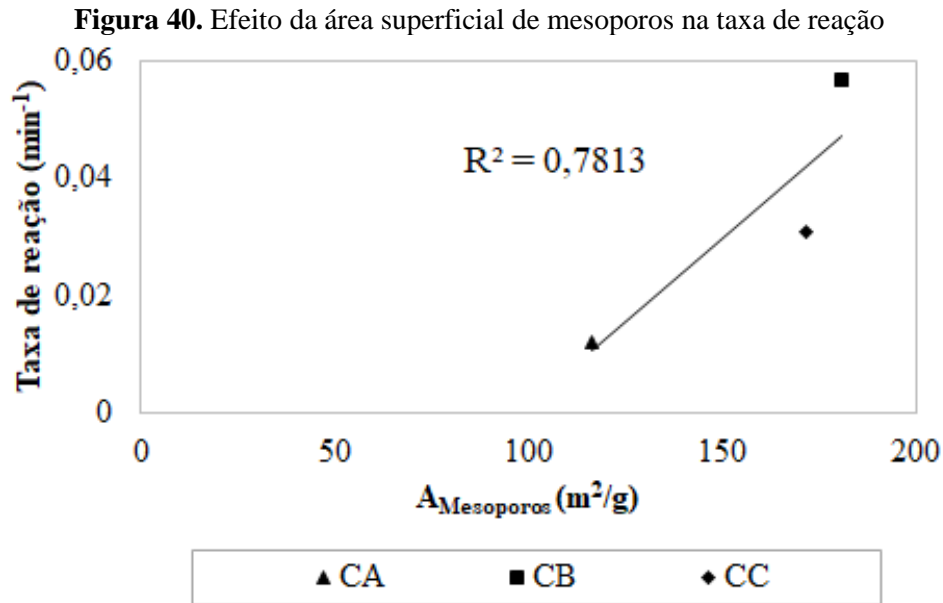
A Figura 39 mostra como o teor de álcalis influencia na reatividade ao CO₂ dos *chars*.

Figura 39. Efeito do teor de álcalis na taxa de reação dos *chars* a 50% de conversão



A reatividade dos *chars* a 50% de conversão foi proporcional ao teor de álcalis, o que está em conformidade com a literatura (CARPENTER, 2006). Os álcalis são conhecidos por atuarem como catalisadores da reação de Boudouard, desse modo aumentam as taxas de reação de gaseificação pelo CO₂. O maior teor de álcalis do carvão CB pode ser um outro fator para a maior reatividade ao CO₂ do *char* deste carvão. Conforme mostrado na Tabela 13, o teor de álcalis de CB é praticamente o dobro do apresentado pelas demais amostras.

A Figura 40 mostra o efeito da área superficial de mesoporos na taxa de reação.

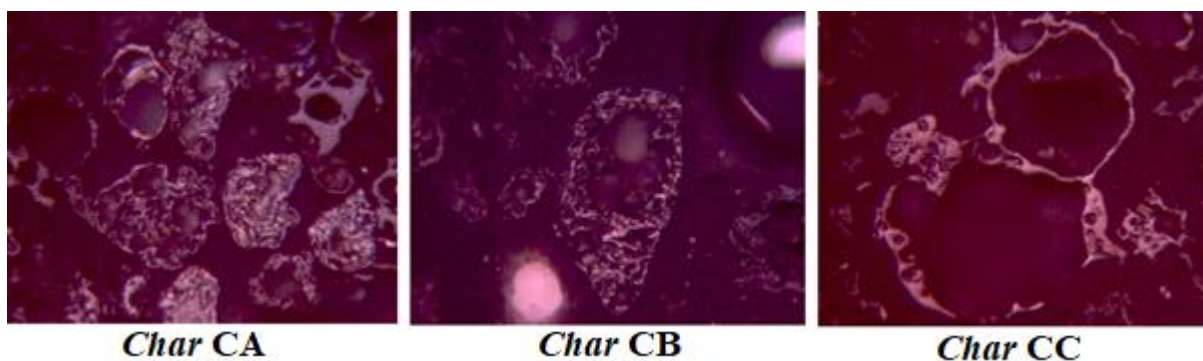


Observa-se uma relação direta entre a área superficial de mesoporos do *char* e taxa de reação, o que está de acordo com a literatura (YU *et al.*, 2007). Uma maior área superficial de mesoporos facilita a difusão do gás nas partículas de *char*, melhorando a taxa de reação (WELLS e SMOOT, 1991).

Como dito anteriormente, os *chars* de termobalança não puderam ser avaliados para comparação com os de simulador de PCI, pois seriam necessários muitos ensaios apenas para gerá-los devido à menor massa utilizada. De acordo com a literatura (WALL *et al.*, 2002), espera-se que os *chars* de simulador de PCI sejam menos reativos que os de termobalança, pois de acordo com os autores citados *chars* gerados a altas pressões são menos reativos. Pressões altas aumentam a fluidez do carvão, o que leva a um maior ordenamento das camadas de carbono e redução na área superficial. Assim, há perda de reatividade do *char*, já que há menos sítios ativos disponíveis para reagir.

5.8.4 Microscopia ótica (MO) dos *chars*

A Figura 41 apresenta imagens qualitativas dos *chars* obtidas em microscópio ótico sob luz polarizada incidente, com placa e retardo de 1λ e imersão em óleo. O aumento utilizado foi de 500 vezes.

Figura 41. Micrografia ótica dos *chars*

Observa-se que todos os *chars* apresentam matéria carbonosa. O *char* CA apresentou dominância de partículas derivadas da vitrinita com estrutura do tipo rede e presença de textura anisotrópica em alguns pontos, indicando maior ordenamento. Isto é condizente com o maior *rank* deste carvão ($R_r = 1,54\%$, da Tabela 12). Segundo Alonso *et al.* (2001a), carvões de alto *rank* sofrem mudanças drásticas em seu arranjo molecular durante a pirólise rápida como consequência da alta fluidez do material fundido e isto resulta na formação de domínios maiores e mais ordenados. O *char* CA apresentou algumas partículas massivas e isotrópicas provenientes da inertinita, o que está de acordo com a análise petrográfica, que mostra que este é o carvão com maior teor de inertinita entre os avaliados (31,2%, de acordo com a Tabela 12). A estrutura anisotrópica deste *char* também está de acordo com o menor *burnout* encontrado para o carvão (intervalo de confiança de 35,43 a 50,45%, da Tabela 17) e a menor reatividade ao CO_2 ($R_{50\%} = 0,0121 \text{ min}^{-1}$, da Tabela 20). No caso da combustão em termobalança, igualmente este carvão foi o de menor combustibilidade (T_p de 851 K, da Tabela 21).

O *char* CC apresentou dominância de partículas derivadas da vitrinita e foi composto primariamente de cenosferas de paredes finas, essencialmente isotrópicas, ou seja, mais desordenadas. Esta maior desordem indica mais sítios ativos disponíveis para a reação na estrutura carbonosa, ou seja, maior reatividade do *char*. Porém não foi o que ocorreu: este *char* apresentou reatividade intermediária ao CO_2 em relação aos demais ($R_{50\%} = 0,0307 \text{ min}^{-1}$, da Tabela 20). A morfologia do *char* CC está coerente com o maior teor de vitrinita do carvão CC (82,7%, da Tabela 12) e com a literatura, que aponta que durante a pirólise vitrinitas rapidamente amolecem e liberam voláteis, levando a *chars* com poros grandes e com baixa densidade de carbono (ROBERTS, 2000). Wall *et al.* (2002) reforçam que *chars* deste tipo são favorecidos por altas pressões (WALL *et al.*, 2002), como a do simulador de PCI. Além disso

a elevada taxa de aquecimento deste equipamento favorece a maior porosidade observada no *char* CC devido à rápida liberação de matéria volátil.

Assim como o *char* CC, o *char* CB apresentou partículas derivadas primordialmente da vitrinita e textura ótica isotrópica (desordenada). Porém ao invés de cenosferas foram observadas partículas do tipo rede, com maior densidade de carbono. Logo, esperava-se que este *char* fosse menos reativo ao CO₂ do que o *char* CC. Contudo, de acordo com a Tabela 20, este foi o *char* de maior reatividade ao CO₂ ($R_{50\%} = 0,0568$).

Duas possibilidades são colocadas para o comportamento anômalo dos *chars* CB e CC quanto à reatividade ao CO₂:

- a) o *char* CC teve menor reatividade do que o esperado. Neste caso provavelmente o grande inchamento sofrido pelo carvão CC (cujo diâmetro médio passou de 60,43 μm no carvão para 187,14 μm no *char*, da Tabela 18) tenha limitado o acesso do CO₂ à superfície do *char*, reduzindo assim sua reatividade. Esta hipótese é corroborada pela menor área superficial deste *char* (171 m²/g frente a 181 m²/g do *char* CB, conforme Figura 34);
- b) o *char* CB teve reatividade maior do que o esperado. Segundo Roberts (2000), para carvões de baixo *rank* a reatividade é mais dependente da quantidade (e natureza) da matéria inorgânica associada à porção orgânica do *char*. Como o carvão CB tem quase o dobro do teor de cinzas do carvão CC (vide Tabela 11), a influência do efeito catalítico da matéria mineral parece ter se evidenciado. Esta hipótese é corroborada por Machado (2009), que mostrou que a reatividade deste mesmo carvão é proporcional ao teor de cinzas, e por Zou *et al.* (2014), que mostraram que *chars* provenientes de combustão sob efeito catalítico tiveram maior reatividade embora tenham apresentado estruturas mais ordenadas. Aqui o fato de o *char* CB ter apresentado estrutura do mesmo tipo do *char* de menor reatividade ao CO₂ (CA) mesmo sendo o mais reativo é uma forte evidência de que esta hipótese é válida. Mais uma evidência que suporta esta hipótese é a forte correlação entre o teor de álcalis (conhecidos catalisadores da reação de Boudouard) no carvão CB e a taxa de reação de seu *char* a 50% de conversão ($R^2 = 0,8225$) (Figura 39).

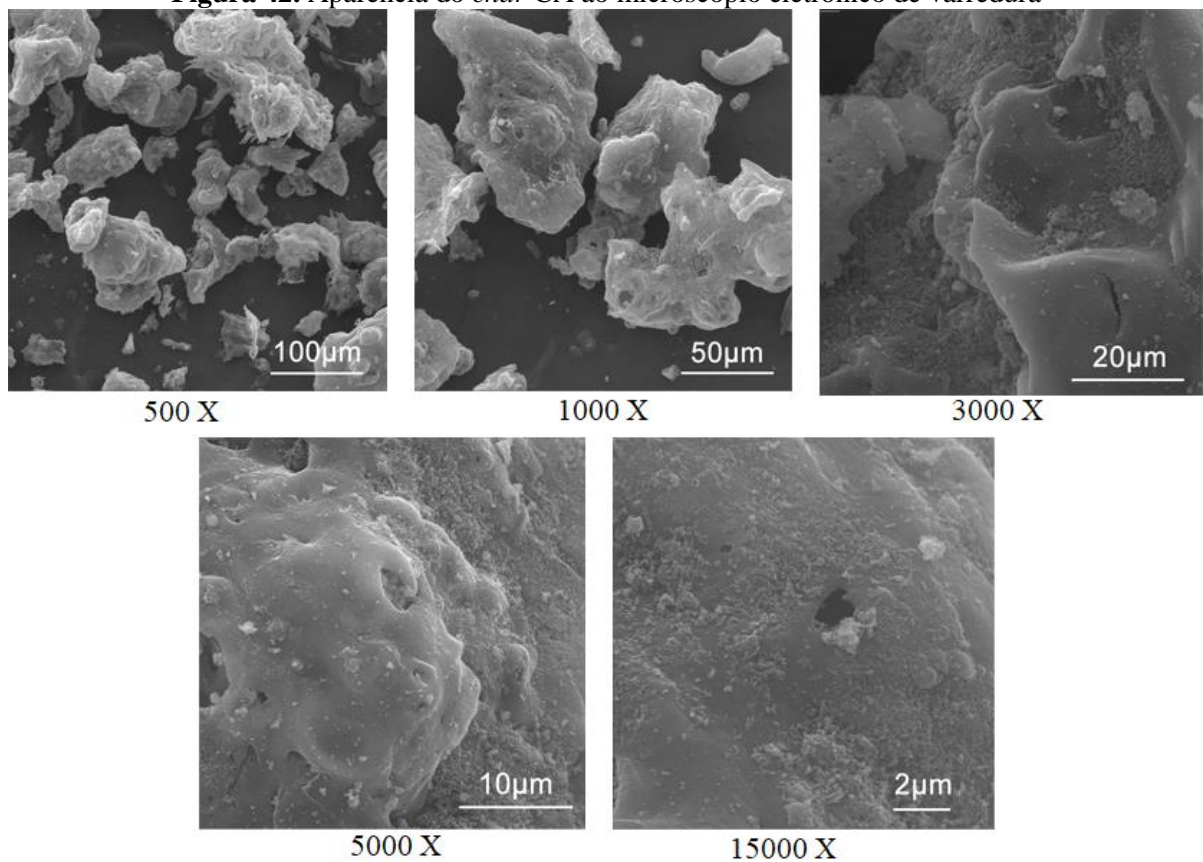
Comparando-se a combustibilidade no simulador de PCI dos carvões cujos *chars* tiveram estrutura isotrópica (CB e CC), estes carvões apresentaram estatisticamente o mesmo

burnout (intervalos de confiança de 53,71 a 63,32% para CB e 54,92 a 71,20% para CC, da Tabela 17), o que pode ser atribuído à matéria volátil semelhante destes carvões (Tabela 11).

5.8.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos *chars*

A seguir são apresentadas imagens qualitativas obtidas em microscópio eletrônico de varredura para os *chars*. Foram utilizados 5 tipos de aumentos: 500, 1000, 3000, 5000 e 15000 vezes. A Figura 42 contém imagens da morfologia do *char* CA.

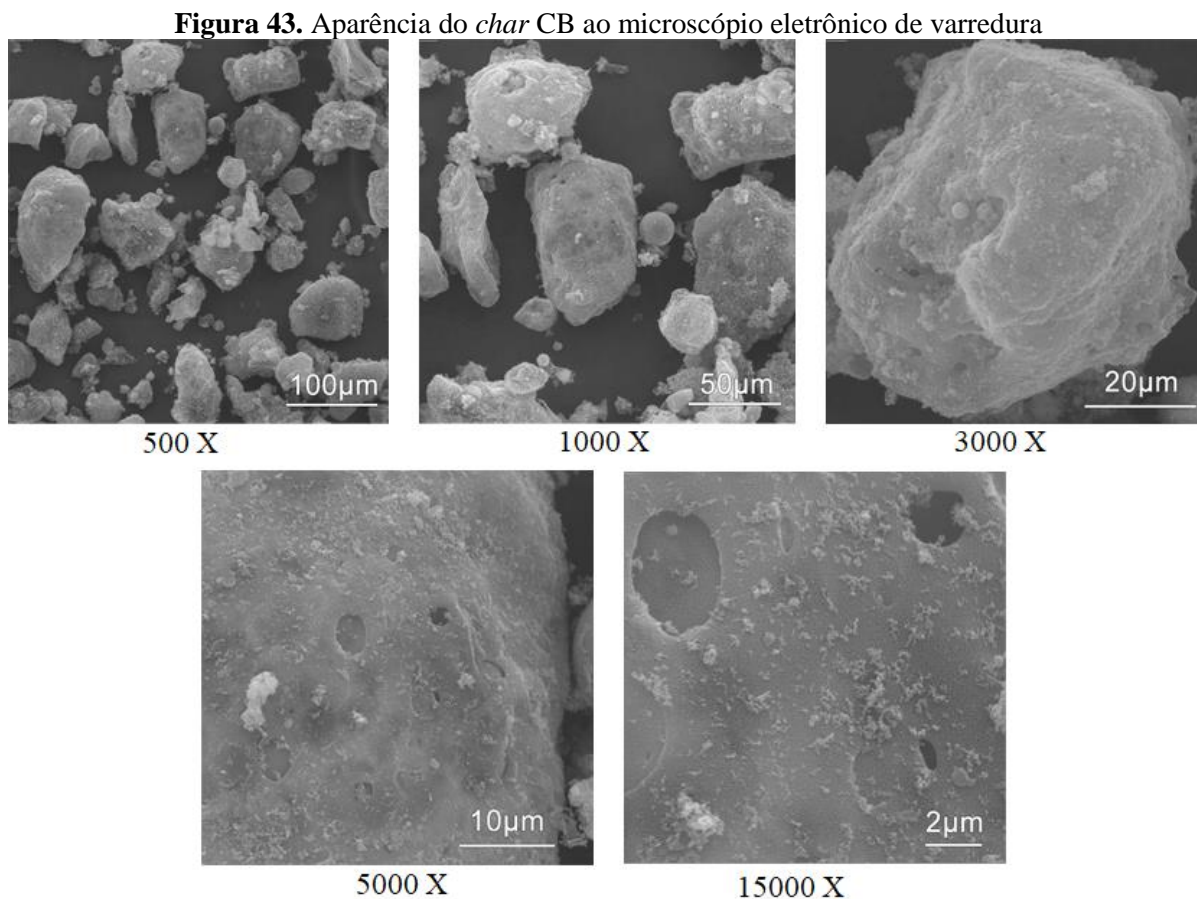
Figura 42. Aparência do *char* CA ao microscópio eletrônico de varredura



O *char* CA é composto primordialmente de partículas de pouca porosidade, o que está de acordo com o menor teor de matéria volátil do carvão CA (15,4%, na Tabela 11) e com o maior teor de inertinita deste carvão, (31,2%, na Tabela 12). Além disso a maior densidade do *char* CA está em concordância com a menor combustibilidade do carvão que lhe deu origem (Tabela 17) e com sua menor reatividade ao CO₂ (Tabela 20). Segundo Carpenter (2002),

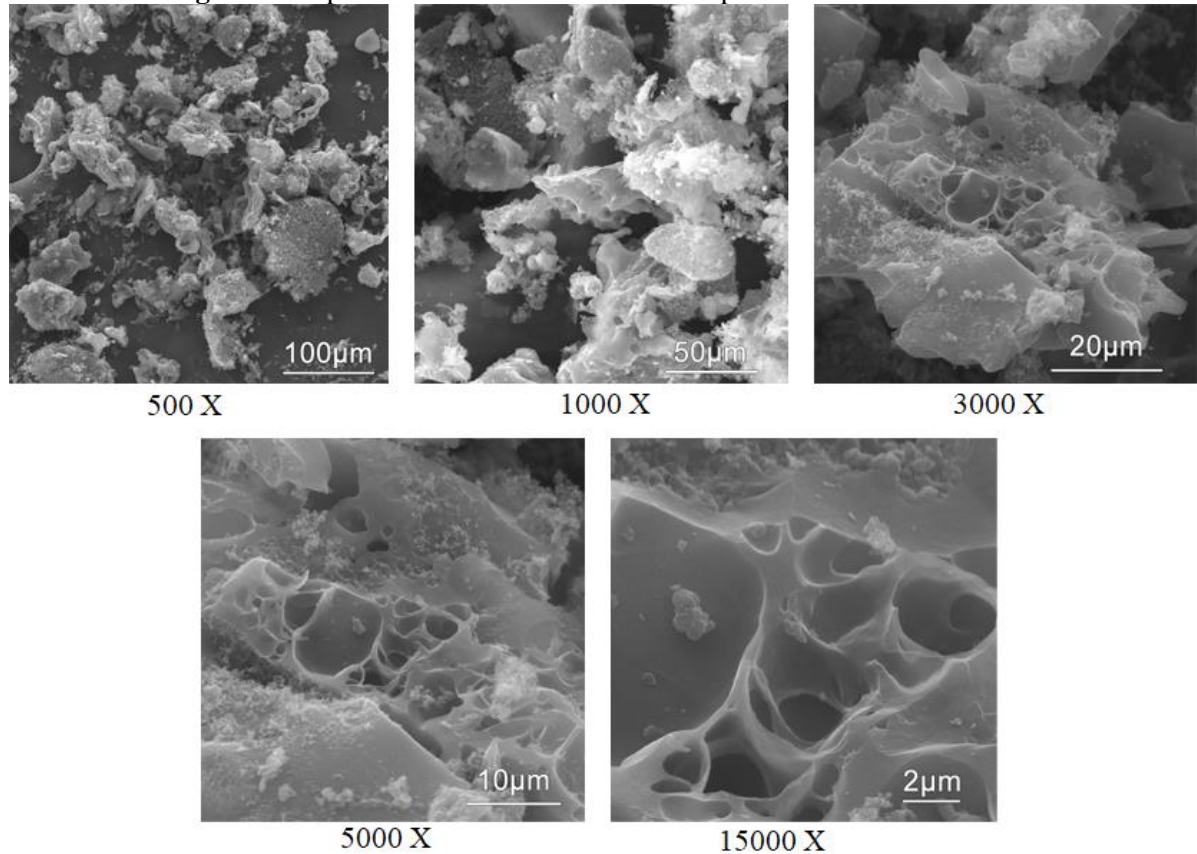
carvões que geram *chars* de paredes espessas tendem a produzir maiores níveis de carbono incombusto do que carvões que produzem *chars* porosos de paredes finas.

Na Figura 43 tem-se a aparência do *char* CB.



No caso do *char* CB observa-se o desenvolvimento de alguns poros de grande tamanho, apesar de as partículas em geral apresentarem porosidade reduzida. O carvão CB apresenta teor de inertinita médio, então é esperado que a porosidade de seu *char* seja intermediária às dos demais *chars*. De fato, na Figura 41 essa característica é melhor observada. O *char* deste carvão apresentou a maior reatividade ao CO₂, porém conforme mencionado anteriormente isso parece estar associado a um efeito catalítico de álcalis.

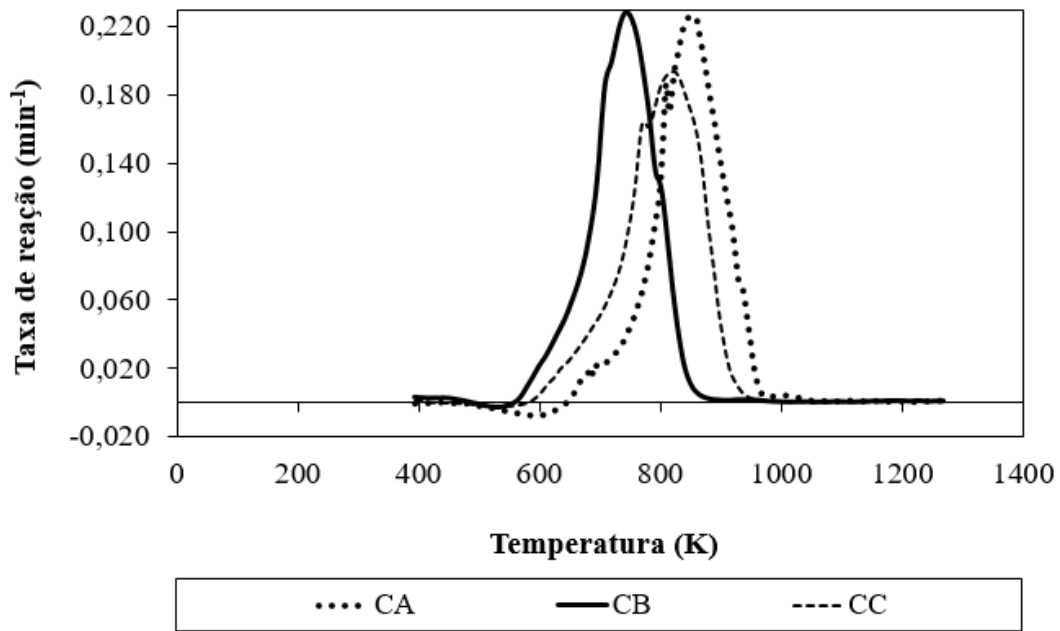
A morfologia do *char* CC é apresentada na Figura 44.

Figura 44. Aparência do *char* CC ao microscópio eletrônico de varredura

O *char* CC se diferencia dos *chars* CA e CB, pois apresenta elevada porosidade dentro das paredes do *char*, com poros interconectados. Isto está de acordo com o alto teor de matéria volátil apresentado pelo carvão CC (38,0%, na Tabela 11). A porosidade observada é atribuída à liberação da matéria volátil durante a pirólise. Porém, o carvão CC não foi o de maior *burnout*, mas sim apresentou combustibilidade equivalente à do carvão CB (Tabela 17) quando queimado no simulador de PCI. Este *char* apresentou reatividade ao CO₂ intermediária aos demais, o que, conforme explicado anteriormente, pode ser devido a este *char* ter tido reatividade menor do que o esperado e/ou ao *char* CB ter tido reatividade maior do que o esperado. A elevada porosidade do *char* do carvão CC é melhor visualizada na microscopia ótica, onde o *char* CC foi que apresentou as paredes mais finas (Figura 41).

5.9 Ensaio de combustão dos carvões em termobalança

Na Figura 45 estão representados os perfis de combustão dos três carvões avaliados e na Tabela 21 estão dispostas a temperatura inicial de queima, a temperatura de pico e a temperatura final de combustão extraídas desses perfis, bem como o intervalo de combustão.

Figura 45. Perfis de combustão dos carvões**Tabela 21.** Temperaturas características de combustão para os carvões

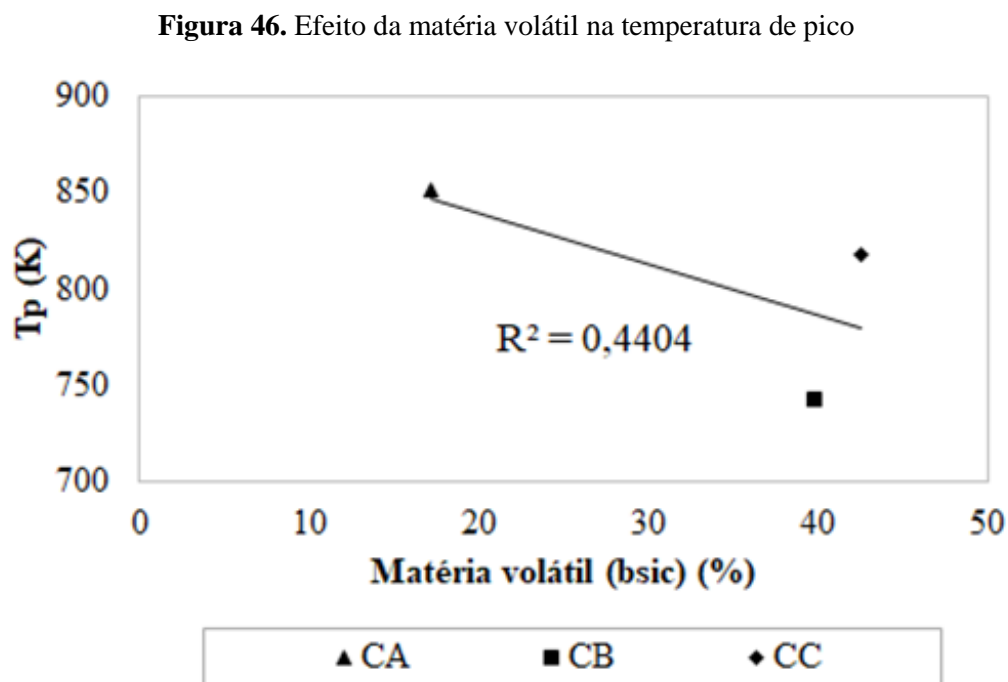
Amostra	Ti (K)	Tp (K)	Tf (K)	Intervalo de combustão (Tf-Ti) (K)
CA	750	851	959	209
CB	637	743	852	215
CC	676	818	926	250

Ti: temperatura de início de combustão, correspondente à 20% da taxa máxima de reação; Tp: temperatura de pico, correspondente à taxa máxima de reação; Tf: temperatura final de combustão, correspondente à taxa de $0,01 \text{ min}^{-1}$.

Observa-se que o perfil de combustão de CB está deslocado para menores temperaturas características, portanto é considerado o carvão de maior combustibilidade. De fato, a ordem de combustibilidade dada pela Tp (adotada como parâmetro neste trabalho para a combustibilidade avaliada em termobalança) é $CB > CC > CA$. Este resultado está coerente com o *rank* dos carvões (Tabela 12), onde sua ordem é $CB < CC < CA$. Aqui tem-se uma tendência diferente dos carvões CB e CC: no simulador de PCI os carvões CB e CC apresentaram estatisticamente a mesma combustibilidade. Acredita-se que o carvão CC quando submetido a condições mais drásticas no simulador teve sua combustão favorecida, pois uma alta taxa de aquecimento promove maior liberação da matéria volátil (SMOOTH e SMITH, 1985; GALE, FLETCHER e BARTHOLOMEW, 1996). Além do mais acredita-se que quando

submetido ao regime turbulento do simulador de PCI o carvão CC teve maior dispersão (embora tenha gerado um *char* mais aglomerado) e, portanto, maior contato com o oxigênio, o que favoreceu sua combustibilidade.

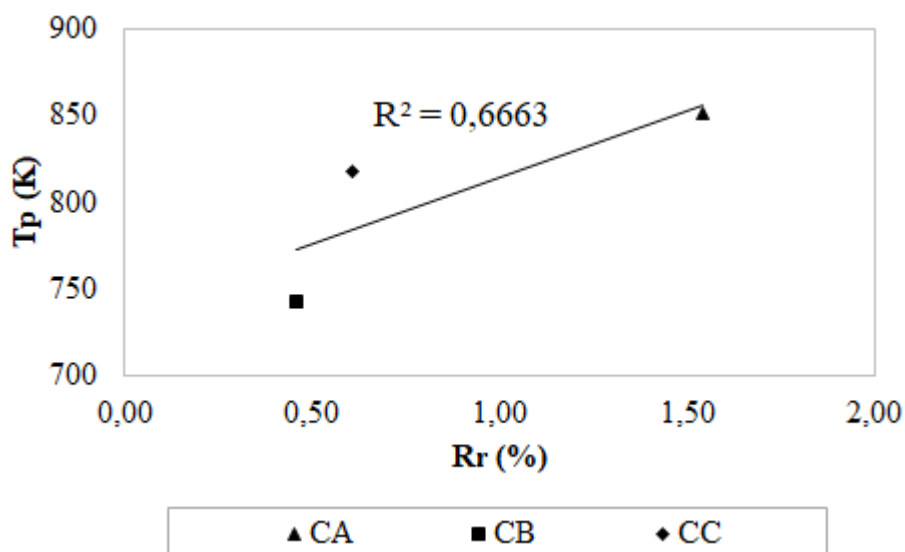
A exemplo da Figura 27, que relaciona matéria volátil com *burnout*, parâmetro de combustibilidade do simulador de PCI, na Figura 46 tem-se a relação de matéria volátil com a temperatura de pico, parâmetro de combustibilidade da termobalança.



Neste caso da relação da temperatura de pico com a matéria o fator de determinação é baixo ($R^2 = 0,4404$), enquanto na relação de *burnout* com a matéria volátil (Figura 27) o fator de determinação foi elevado ($R^2 = 0,9872$). Ou seja, o simulador de PCI apresenta resultados de combustibilidade mais condizentes com os encontrados na literatura do que os apresentados pela termobalança. Contudo, a repetibilidade do simulador ainda não está adequada, ao passo que a termobalança é um equipamento sabidamente bastante repetitivo.

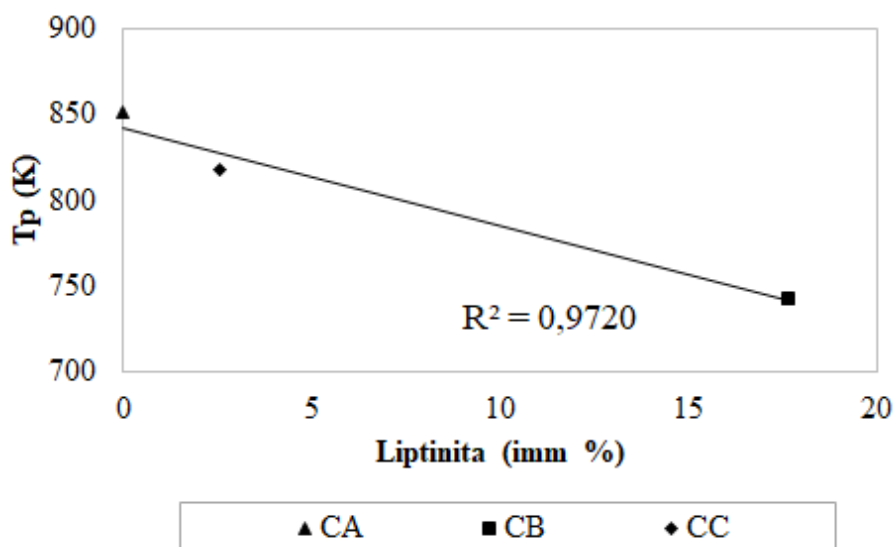
A Figura 47 mostra o efeito do *rank*, caracterizado pela refletância da vitrinita, na temperatura de pico.

Figura 47. Efeito do *rank* na temperatura de pico



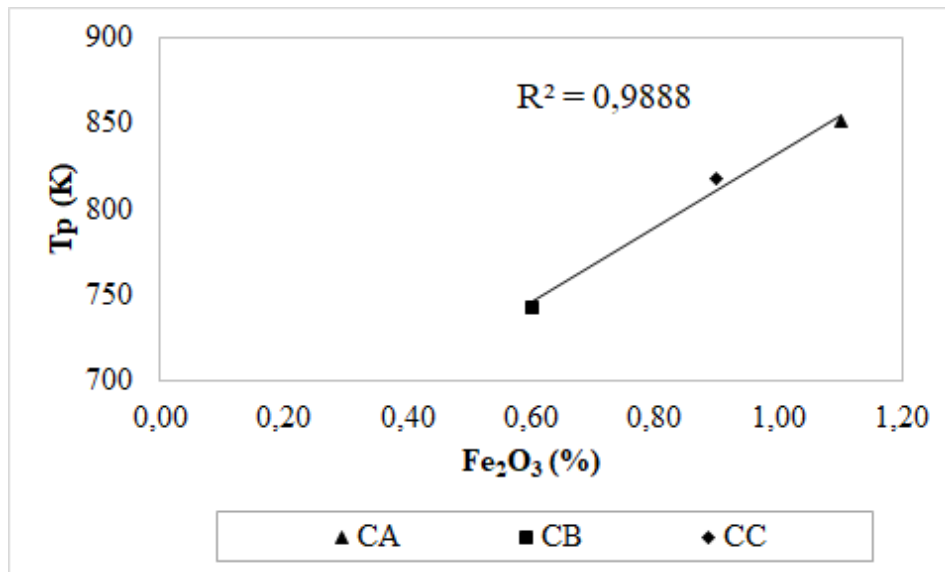
Assim como no simulador de PCI, o *rank* exerceu um efeito negativo na combustibilidade dos carvões em termobalança, conforme o esperado (SOMOOTH e SMITH, 1985; ALONSO *et al.* 2001a; RUBIERA *et al.*, 2002). Isto é traduzido por um aumento na temperatura de pico com o aumento da refletância da vitrinita.

Um outro fator que poderia estar relacionado às menores temperaturas características do carvão CB frente ao CC em termobalança é seu maior teor de liptinita. A Figura 48 mostra o efeito do teor deste maceral na temperatura de pico. Verificou-se uma redução na temperatura de pico com o teor de liptinita, ou seja, um aumento de combustibilidade com o teor desta. Isto pode ser justificado pela maior liberação de voláteis na combustão por parte desse grupo de macerais em relação aos demais (vitrinita e inertinita), pois os macerais do grupo da liptinita são caracterizados por uma alta razão H/C (VAN KREVELEN, 1981). Não foram encontrados efeitos significativos de vitrinita e inertinita na temperatura de pico.

Figura 48. Efeito do teor de liptinita na temperatura de pico

Ainda a respeito dos perfis de combustão, os carvões CA e CC apresentaram uma inflexão em seus perfis (Figura 45). Cumming e McLaughlin (1982) afirmam que este fenômeno está associado a propriedades de inchamento. Eles explicam que devido às amostras incharem dentro de uma massa impermeável a acessibilidade do oxigênio é reduzida, ocasionando uma redução na taxa de reação. De fato, os carvões CA e CC apresentaram propriedades aglutinantes: seus FSIs foram de 1,5 e 2,0, respectivamente (Tabela 11).

Assim como no caso da combustão no simulador de PCI (avaliada pelo *burnout*), tentou-se correlacionar constituintes da matéria mineral do carvão com a temperatura de pico, parâmetro de combustibilidade da termobalança. Isto teve por objetivo verificar se houve catálise ou inibição da combustão por estes elementos. O único efeito significativo na temperatura de pico foi encontrado para o teor de Fe_2O_3 , apresentado na Figura 49.

Figura 49. Efeito do Fe_2O_3 na temperatura de pico

Verifica-se uma correlação muito forte entre o teor de Fe_2O_3 e a temperatura de pico, (R^2 de 0,9888). Este aumento da combustibilidade do carvão ocasionado pelo Fe_2O_3 está de acordo com a literatura (AL-OMARI, 2004; GUPTA *et al.*, 2006; GRIGORE, 2007). Méndez *et al.* (2003) atribuem o efeito da matéria mineral na combustibilidade não a um efeito catalítico, mas a uma mistura física de macerais e minerais, o que favoreceria a difusão do gás reativo. Grigore (2007) destaca que a influência da matéria mineral na combustão é um assunto complexo, porém que para uma correta avaliação deve-se levar em consideração também a composição mineralógica e não somente a composição química.

5.10 Resumo dos fatores que afetaram a combustibilidade em simulador de PCI e em termobalança

A partir do exposto, tem-se que os fatores que afetaram a combustibilidade no simulador de PCI, tendo o *burnout* como parâmetro, foram os seguintes:

- teor de matéria volátil (bsic) – $R^2 = 0,9872$ (Figura 27);
- *rank* – $R^2 = 0,8909$ (Figura 28);
- teor de inertinita – $R^2 = 0,8777$ (Figura 29).
- teor de CaO – $R^2 = 0,8500$ (Figura 30);

Os fatores que afetaram a combustibilidade em termobalança, tendo a temperatura de pico como parâmetro, foram os seguintes:

- teor de Fe_2O_3 - $R^2 = 0,9888$ (Figura 49);
- teor de liptinita - $R^2 = 0,9720$ (Figura 48);
- *rank* - $R^2 = 0,6663$ (Figura 47);
- teor de matéria volátil (bsic) - $R^2 = 0,4404$ (Figura 46).

5.11 Considerações em relação às diferenças de combustibilidade em simulador de PCI e em termobalança

As diferenças entre simulador de PCI e termobalança são basicamente a pressão e a taxa de aquecimento. O simulador de PCI opera com alta taxa de aquecimento e alta pressão, enquanto a termobalança opera com baixa taxa de aquecimento e à pressão atmosférica. A massa de amostra também é diferente, o simulador utilizou 1,5 g e a termobalança 20 mg.

De acordo com Wall *et al.* (2002) o aumento da pressão reduz a taxa de desvolatilização e aumenta a combustibilidade. Segundo os autores, em altas pressões a evaporação do alcatrão é suprimida e mais reações cruzadas (*cross-linking*) ocorrem. O alcatrão então é repolimerizado e craqueado mais significativamente, resultando em maior geração de *char* e hidrocarbonetos leves.

Seebauer, Petek e Staudinger (1997) mostraram que há um aumento na desvolatilização em altas taxas de aquecimento, o que é justificado por um aumento na geração de alcatrão. Segundo os autores há duas reações competindo pelo consumo da fase fluida (metaplasto): a evaporação do alcatrão e a formação do *char*. Quanto maior a taxa de aquecimento menos tempo está disponível para o craqueamento do alcatrão e conseqüentemente mais alcatrão é produzido.

Como exposto acima, a literatura aponta que uma alta pressão reduz a desvolatilização, enquanto uma alta taxa de aquecimento aumenta a desvolatilização. No simulador de PCI a influência da matéria volátil na combustibilidade foi muito grande. Isto se traduz por um fator de determinação elevado ($R^2 = 0,9872$) no gráfico do efeito da matéria volátil no *burnout* (Figura 27), parâmetro de combustibilidade deste equipamento. Pode-se dizer, portanto, que o processo de desvolatilização foi favorecido no simulador de PCI. A partir dos trabalhos de Wall *et al.* (2002) e de Seebauer, Petek e Staudinger (1997) sugere-se que a alta taxa de aquecimento tenha sido a responsável por isto. A influência da matéria volátil no simulador de PCI foi mais pronunciada do que a influência do *rank* do carvão, pois o gráfico do efeito do *rank* (dado pela refletância da vitrinita) no *burnout* apresentou um fator de determinação baixo ($R^2 = 0,8909$, da Figura 28). Neste caso, esperava-se que o carvão de maior teor de matéria volátil tivesse a maior

combustibilidade. Porém CB e CC apresentaram estatisticamente a mesma combustibilidade, como mostrado na Tabela 17 e no Apêndice A. Devido a diferença de matéria volátil entre estes carvões ser baixa (CB possui 32,3% e CC 38%, da Tabela 11) e ser ainda mais reduzida quando estes valores são transformados para base seca isenta de cinzas (CB = 39,8% e CC = 42,6%), pode-se dizer que os resultados obtidos foram coerentes.

Em termobalança o *rank* teve mais efeito sobre a combustibilidade do que a matéria volátil. Isto foi evidenciado por um maior R^2 (0,6663) no gráfico que relaciona a refletância da vitrinita com a temperatura de pico (Figura 47), parâmetro de combustibilidade da termobalança. O efeito da matéria volátil sobre a temperatura de pico teve um R^2 de 0,4404 (Figura 46). Segundo Roberts (2000), em pressão atmosférica, como neste caso, a significância dos fatores que influenciam as taxas de reação depende largamente do *rank* do carvão. A explicação para esta afirmação é que o *rank* está diretamente relacionado à estrutura do carvão, mais precisamente ao grau de ordenamento da matéria carbonosa. Quanto maior a desordem na estrutura (ou seja, quanto menor o *rank*), maior a quantidade de sítios ativos, e, conseqüentemente, maior a combustibilidade de um carvão. Le Manquais *et al.* (2009) destacam que a disponibilidade de sítios ativos é crucial na determinação da combustibilidade em termobalança. Dessa forma, em termobalança o carvão de maior combustibilidade foi o de menor *rank*, CB, cuja refletância da vitrinita é 0,46 (Tabela 12). Sua temperatura de pico foi a menor dentre os carvões avaliados (743 K, da Tabela 21).

Um fato a ser mencionado é o maior teor de inertinita do carvão CB (23,5%, da Tabela 12) frente a CC (14,7%, da Tabela 12), que poderia desfavorecer a combustibilidade deste carvão. Porém em compensação CB possui o maior teor de liptinita dentre todos os carvões (17,6%, da Tabela 12), um aspecto positivo para a combustibilidade. A respeito da combustão de um carvão com alto teor de inertinita no simulador de PCI, Wall *et al.* (2002) afirmam que a inertinita é claramente capaz de apresentar fusibilidade similar à da vitrinita sob altas pressões. Dessa forma, a combustibilidade no simulador de PCI seria pouco afetada pelo alto teor de inertinita de CB. Já em termobalança o possível efeito de redução de combustibilidade ocasionado pelo maior teor de inertinita de CC parece ter sido superado pelo alto teor de liptinita aliado ao efeito catalítico da matéria mineral deste carvão.

6 CONCLUSÕES

Em relação à seleção de uma fração beneficiada de carvão brasileiro com características adequadas para futura utilização na forma de misturas com carvões importados pode-se concluir que:

- o beneficiamento causou um aumento no teor de matéria volátil (de 21,5% para 32,3%), de carbono fixo (de 25,5% para 48,8%) e de poder calorífico (de 12,4 MJ/kg para 25,0 MJ/kg) e uma redução do teor de enxofre (de 4,9% para 0,7%) na amostra beneficiada, aspectos favoráveis para o processo de combustão. Além disso o beneficiamento não promoveu a formação de propriedades aglutinantes deste carvão (cujo FSI é 0).

Em relação à caracterização das cinzas do carvão brasileiro beneficiado e seu comportamento a alta temperatura pode-se concluir que:

- o teor de álcalis (possíveis catalisadores da reação de Boudouard) nas cinzas do carvão brasileiro foi praticamente o dobro do apresentado pelos demais carvões (0,2%);
- o carvão brasileiro apresentou temperaturas características de fusibilidade de cinzas semelhantes às do carvão colombiano já em uso para PCI e estas foram bastante superiores às do carvão australiano também já em uso para PCI.

Em relação à definição de parâmetros experimentais para o simulador de PCI pode-se concluir que dentre as condições experimentais testadas as que produziram a maior repetibilidade foram as seguintes:

- massa de amostra: 1,5 g;
- pressão na zona de alta pressão: 4 bar;
- pressão na zona de baixa pressão: 2 bar;
- granulometria da amostra: 36-75 μm .

Em relação à avaliação das diferenças de combustibilidade do carvão brasileiro e de carvões importados em simulador de PCI e em termobalança pode-se concluir o seguinte:

- a combustibilidade dos carvões em simulador de PCI seguiu a ordem de matéria volátil (CC ~ CB > CA). No simulador de PCI o processo de desvolatilização foi favorecido

pela alta taxa de aquecimento, tendo a matéria volátil exercido grande influência na combustibilidade;

- a metodologia simplificada utilizada em ensaios no simulador de PCI para determinação de *burnout* por intervalos de confiança mostrou-se adequada para diferenciar *burnouts* de carvões com teores de matéria volátil distintos. Contudo, para carvões com teores de matéria volátil semelhantes é necessária a utilização de outra sistemática;
- a combustibilidade em termobalança seguiu a ordem do *rank* ($CB > CC > CA$), logo, o *rank* teve mais efeito sobre a combustibilidade do que a matéria volátil, como no caso do simulador de PCI.

Em relação à avaliação da reatividade ao CO_2 dos *chars* gerados em simulador de PCI via ensaios termogravimétricos pode-se concluir o seguinte:

- a reatividade dos *chars* obtidos no simulador de PCI ao CO_2 seguiu a ordem $CB > CC > CA$. Este resultado está coerente com o *rank* dos carvões, onde sua ordem é $CB < CC < CA$.

Em relação à avaliação da estrutura dos *chars* gerados no simulador de PCI pode-se concluir o seguinte:

- a área superficial de mesoporos dos *chars* gerados no simulador de PCI foi proporcional ao *burnout* e foi fortemente influenciada pelo *rank* do carvão que lhe deu origem. Além disso, o poder aglutinante do carvão CC provavelmente reduziu a área superficial de seu *char*;
- a microscopia ótica revelou que o *char* CC, mesmo possuindo partículas cenosféricas, que sabidamente são de maior reatividade ao CO_2 , apresentou reatividade menor do que o *char* CB, que possui partículas do tipo rede.

Por fim, conclui-se que a combustibilidade em escala de laboratório do carvão brasileiro é equivalente à de um carvão importado utilizado industrialmente para PCI (carvão colombiano de baixo *rank*). Além disso, comparando-se estes dois carvões de mesmo *rank* o carvão brasileiro apresenta como vantagens maiores temperaturas de fusibilidade de cinzas, ausência de propriedades aglutinantes e maior reatividade ao CO_2 do *char* gerado. Estas características do carvão brasileiro o tornam um combustível adequado para uso em misturas para PCI, o que

traz vantagens do ponto de vista da inserção de uma matéria-prima nacional no processo siderúrgico. Embora tenha sido constatado que o carvão brasileiro possui viabilidade técnica de uso são necessários estudos de viabilidade econômica para sua utilização, pois este carvão se encontra na região sul do país, longe das usinas siderúrgicas integradas, o que encarece seu transporte. Além disso são necessárias a implementação de plantas de beneficiamento (as mais próximas estão no estado de SC) e de termelétricas para aproveitamento da fração não-siderúrgica com maior teor de cinzas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos em simulador de PCI, ainda correspondentes à fase pré-operacional, proporcionaram maior compreensão do funcionamento do equipamento, o que permitirá futuros ajustes de modo a otimizar o processo. A partir disso, como futuros temas de pesquisas sugerem-se:

- otimização da metodologia do simulador de PCI:
 - utilização de massas menores de amostra de carvão para ensaios em simulador de PCI, como, por exemplo, 0,5 g;
 - aumento da temperatura de pré-aquecimento (que simula o sopro) visando condições mais próximas das do alto-forno. Isto pode ser feito com a inserção de um novo forno que maximize a área quente;
 - utilização de um reator de alumina, o que permite maiores temperaturas de combustão;
 - injeção contínua de gás quente da zona de pré-aquecimento em direção à amostra de modo a favorecer o contato do carvão com gás quente;
 - realização de ensaios de com amostras desgaseificadas (ou seja, com *char* e não com carvão) visando compreender o efeito da matéria volátil na combustão;
 - avaliação da combustão através da composição dos gases de combustão e não somente através do *char* gerado;
 - desenvolvimento de uma equação de combustão para o simulador de PCI do LaSid-UFRGS que envolva análise de gases nos moldes das já existentes para outros simuladores.
- avaliação da combustibilidade de carvão brasileiro para PCI:
 - geração de *chars* em termobalança em quantidade suficiente para caracterização e comparar com *chars* gerados em DTF e simulador de PCI;
 - avaliação no simulador de PCI de misturas de carvão brasileiro e combustíveis de baixos teores de cinzas industrialmente utilizados (como biomassa e coque de petróleo) para compensar o elevado teor de cinzas do carvão brasileiro;

- comparação do comportamento de misturas no simulador de PCI e em termobalança.
- validação industrial de dados obtidos na combustão de carvões e misturas;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-OMARI, Y. **Influence of coal ash and process conditions on coal/char reactivity for PCI into BF.** 2004. Thesis (Master of Engineering) – The University of New South Wales, Sydney, 2004.

ALONSO, M. J. G.; BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D.; KALKREUTH, K.; MENÉNDEZ, R. **Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion.** Fuel, v. 80, p. 1857-1870, 2001b.

ALONSO, M. J. G.; BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D.; PARRA, J. B.; MENÉNDEZ, R. **Influence of pyrolysis temperature on char optical texture and reactivity.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 58-59, p. 887-909, 2001a.

ALVAREZ, D.; BORREGO, A. G. **The evolution of char surface area along pulverized coal combustion.** Energy & Fuels, v. 21, p. 1085-1091, 2007.

ALVAREZ, D.; BORREGO, A. G.; MENÉNDEZ, R. **Unbiased methods for the morphological description of char structures.** Fuel, v. 76, n. 13, p. 1241-1248, 1997.

ARAÚJO, L. A. **Manual de Siderurgia.** São Paulo, SP. Editora Arte e Ciência. p.5 –14, 1997.

ARIYAMA, T.; SATO, M.; YAMAKAWA, Y.; YAMADA, Y.; SUZUKI, M. **Combustion behaviour of pulverized coal in tuyere zone of blast furnace and influence of injection lance arrangement on combustibility.** ISIJ International, v. 34, n. 6, pp. 476–483, 1994.

ARIYAMA, T. Combustion behavior of PC particle group. In: ISHII, K. **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation.** 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. Cap. 3, p. 37-62.

ASSIS, C. F. C. **Caracterização de carvão vegetal para a sua injeção em altos-fornos a carvão vegetal de pequeno porte.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

ATKINSON, C. J.; WILLMERS, R. R. **Blast furnace coal injection studies using a tuyere raceway investigation rig.** Fuel Processing Technology, v. 24, p. 107-115, 1990.

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, v. 36, n. 10, p. 1250–1258, 1996.

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

BAGATINI, M. C. **Comportamento em altas temperaturas das cinzas de carvões para PCI em função da composição química e mineralógica.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BARBIERI, C. C. T. **Estudos de misturas de carvões e biomassa visando a combustão em alto-forno.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

BEAMISH, B. B., SHAW, K. J, 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, v. 53, p. 243-253, 1998.

BEND, S. L.; EDWARDS, I. A. S.; MARSH, H. **The influence of rank upon char morphology and combustion.** Fuel, v. 71, p. 493-501, 1992.

BLOTT, S. J.; CROFT, D. J.; PYE, K.; SAYE, S. E.; WILSON, H. E. **Particle size analysis by laser diffraction**. Geological Society, London, Special Publications, v. 232, n. 1, p. 63–73, 2004.

BORTZ, S. **Coal injection into the blast furnace**. Luxembourg: Comission of the European Communities, 1983. 104 p. Contract No 7210.AA/601.

CAI, H.-Y.; GÜELL, 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, v. 75, n. 1, p. 15-24, 1994.

CARPENTER, A. M. **Coal quality assessment – the validity of empirical tests**, IEA Clean Coal Center, London, 2002.

CARPENTER, A. M. **Use of PCI in blast furnaces**. IEA Clean Coal Center, London, 2006.

CARPENTER, A.; SKORUPSKA, N. **Coal combustion: Analysis and testing**. IEA Coal Research, IEACR/64, London, 1993.

CASTRO, L. F. A., CARNEIRO, R. T. S.; ULHÔA, M. B.; TAVARES, R. P. **Injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do alto-forno**. Contrato de Cooperação Técnica entre Usiminas e Fundação Cristiano Ottoni, Belo Horizonte, Outubro, 1997.

CASTRO, L. F. A.; FIGUEIRA, R. M.; TAVARES, R. P. **Princípios básicos e processos de fabricação do gusa ao aço líquido**. Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. Belo Horizonte, 1997.

CASTRO, L. F. A., TAVARES, R. P. **Efeitos da injeção de carvão pulverizado nas condições operacionais do alto-forno**. 53º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, p. 2004-2018, 1998.

CHOUDHURY, N.; BISWAS, S.; SARKAR, P.; KUMAR, M.; GHOSAL, S.; MITRA, T.; MUKHERJEE, A.; CHOUDHURY, A. **Influence of rank and macerals on the burnout**

behaviour of pulverized Indian coal. International Journal of Coal Geology, v. 74, p. 145-153, 2009.

CRELLING, J. C. The Nature of Coal Material. In: **Introduction to Carbon Science**. 1. ed. London, UK: Butterworthe, 1989. Cap. 8, p. 269-284.

CUMMING, J. W.; MCLAUGHLIN, J. **The thermogravimetric behaviour of coal.** Thermochemica Acta, v. 57, p. 253-272, 1982.

DAHLSTEDT, A.; HALLIN, M.; WIKSTRÖM, J. **Effect of raw material on blast furnace performance: the use of an experimental blast furnace.** 4th European Coke and Ironmaking Congress Proceeding, 2000, vol 1, p 138-145.

DE GIROLAMO, A.; LAMEU, N. K.; ZHANG, L.; NINOMIYA, Y. **Ignitability and combustibility of Yallourn pyrolysis char under simulated blast furnace conditions.** Fuel Processing Technology, v. 156, p. 113-126, 2017.

DENO, T.; OKUNO, Y. Introduction – High rate PCI operation in Japan. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. Cap. 1, p. 1-14.

DIN 51730: Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): DIN 51730: **Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens.** Beuth, Berlin. 1998.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Ministério das Minas e Energia. **Informativo anual da Indústria Carbonífera.** Brasília, 2000.

DU, S.-W.; CHEN, W.-H.; LUCAS, J. A. **Pulverized coal burnout in blast furnace simulated by a drop tube furnace.** Energy, v. 35, p. 576-581, 2010.

ERINCIN, D.; SINAG, A.; MISIRHOGLU, Z.; CANEL, M. **Characterization of burning and CO₂ gasification of chars from mixtures of Zonguldak (Turkey) and Australian bituminous coals.** Energy Conversion and Management, v. 46, p. 2748-2761, 2005.

ESTERLE, J. S. Mining and beneficiation. In: SUÁREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J. C. Applied coal Petrology – The role of Petrology in coal utilization. 1. ed. Nova York, EUA: Academic Press, 2008. Cap. 3, p. 61-83

GALE, T. K.; FLETCHER, T. H.; BARTHOLOMEW, C. H. **Effects of pyrolysis conditions on internal surface areas and densities of coal chars prepared at high heating rates in reactive and nonreactive atmospheres.** Energy & Fuels, v. 9, p. 513-524, 1995.

GALE, T. K.; FLETCHER, T. H.; BARTHOLOMEW, C. H. **Effects of pyrolysis heating rates on intrinsic reactivities of coal chars.** Energy & Fuels, v. 10, p. 766-775, 1996.

GHIGGI, M. L. F., OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F. **Estudo da reatividade de carvão do Faxinal e coque de petróleo para uso em PCI.** 36° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, Ouro Preto, 2006.

GHIGGI, M. L. F., OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F., BARROS, R. J. T., CRUZ JR, R. **Avaliação do comportamento das cinzas de misturas de carvões para PCI em altas temperaturas e sua relação com a composição química e mineralógica.** 41° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, Vila Velha, 2011.

GOMES, M. L. I., OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F., KALKREUTH, WOLFGANG. **Avaliação das propriedades de misturas de carvões gaúchos e importados para PCI.** 33° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, Ouro Preto, p. 98-107, 2003.

GOMES, M. L. I., OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F. **Thermal analysis evaluation of the reactivity of coal mixtures for injection in the blast furnace.** Materials Research, v. 9, p. 91-95, 2006.

GRIGORE, M. **Factors influencing coke gasification with carbono dioxide.** 2007. Thesis (Doctor of Philosophy) – The University of New South Wales, Sydney, 2007.

GUDENAU, H. W.; SENK, D.; FUKADA, K.; BABICH, A.; FROEHLING, C., GARCÍA, L. L.; FORMOSO, A.; ALGUACIL, F. J.; CORES, A. **Coke, char and organic waste behaviour**

in the blast furnace with high injection rate. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, v. 39, p. 367-377, 2003.

GUO, B.; ZULLI, P.; ROGERS, H.; MATHIESON, J. G.; YU, A. **Three-dimensional simulation of flow and combustion for pulverised coal injection.** *ISIJ International*, v. 45, n. 9, p. 1272–1281, 2005.

GUPTA, S., AL-OMARI, Y., SAHAJWALLA, V., FRENCH, D. **Influence of carbon structure and mineral association of coals on their combustion characteristics for pulverized coal injection (PCI) application.** *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 37B, 457-473, 2006.

HURT, R. H.; SAROFIM, A. F.; LONGWELL, J. P. **The role of microporous surface area in the gasification of chars from a sub-bituminous coal.** *Fuel*, v. 70, p. 1079-1082, 1991.

HUTNY, W. P., LEE, G. K., PRICE, J. T. **Fundamentals of coal combustion during injection into a blast furnace.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 17, p.373-395, 1991.

HUTNY, W. P., GIROUX, L., MACPHEE, J. A., PRICE, J. T. **Quality of coal for blast furnace injection.** In: *Blast Furnace Injection Symposium, Cleveland. Proceedings. Ohio*, p. 1-31, 1996.

ICHIDA M., ORIMOTO T., TANAKA T., KOIZUMI F. **Behavior of pulverized coal ash and physical property of dripping slag under high pulverized coal injection operation,** *ISIJ International*, v. 41, n. 4, p. 325–332, 2001.

International Committee for Coal and Organic Petrology - ICCP. **Atlas of Chars.** 2014. Disponível em: <www.nottingham.ac.uk/~eczehl/charatlas>. Acesso em: 31 jul. 2014.

International Committee for Coal and Organic Petrology - ICCP. **The new vitrinite classification ICCP System.** *Fuel*, 77, 349-358. 1998.

International Committee for Coal and Organic Petrology - ICCP. **The new inertinite classification ICCP System.** Fuel, 80, 459-471. 2000.

International Committee for Coal Petrology - ICCP. 2nd Edition, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France.1963.

International Organization for Standardization – ISO. **ISO 7404/3-1984: Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition.** 1984.

International Organization for Standardization – ISO. **ISO 7404/5-1984: Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.** 1984.

JAYARAMAN, K; KOK, M. V.; GOKALP, I. **Pyrolysis, combustion and gasification studies of different sized coal particles using TGA-MS.** Applied Thermal Engineering, v. 125, p. 1446-1455, 2017.

JENKINS, R. G., NANDI, S. P., WALKER JR, P. L. **Reactivity of heat-treated coals in air at 500 °C.** Fuel, v. 52, p. 288-293, 1973.

JONES, R. B.; McCOURT, C. B.; MORLEY, C.; KING, K. **Maceral and rank influences on the morphology of coal char.** Fuel, v. 64, p. 1460-1467, 1985.

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

KALKREUTH, W.; LUNKES, K. M.; OLIVEIRA, J.; GHIGGI, M. L.; OSÓRIO, E.; SOUZA, K.; SAMPAIO, C. H.; HIDALGO, G. **The lower and upper coal seams of the Candiota Coalfield, Brazil — Geological setting petrological and chemical characterization, and**

studies on reactivity and beneficiation related to their combustion potential. International Journal of Coal Geology, v. 111, p. 53-66, 2013.

KARR, C. Jr. **Analytical Methods for coal and coal products.** Vol. 1 Academic Press. New York, 1978.

KIM, J.-H.; KIM, R.-H.; KIM, G.-B.; **Effect of coal fragmentation on PCI combustion zone in blast furnace.** Experimental Thermal and Fluid Science, v. 79, p. 266-274, 2016.

KIZGUT, S.; BARIS, K.; YILMAZ, S. **Effect of chemical demineralization on thermal behaviour of bituminous coals.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 86, p. 483-488, 2006.

KNIGHT, A. T., SERGEANT, G. D., **The gasification rates of Australian coal-derived chars.** Fuel, v. 61, p. 145-149, 1982.

KORETSKY, M. D. **Engineering and chemical thermodynamics.** 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 704 p., 2012.

LAHAYE, J.; PRADO, G. **Fundamentals of the physical-chemistry of pulverized coal combustion.** Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 502 p., 1987.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística aplicada.** São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2010.

LE MANQUAIS, K.; SNAPE, C.; MCROBBIE, I.; BARKER, J.; PELLEGRINI, V. **Comparison of the combustion reactivity of TGA and drop tube furnace chars from a bituminous coal.** Energy & Fuels, v. 23, p. 4269-4277, 2009.

LESTER, E.; ALVAREZ, D.; BORREGO, A. G.; VALENTIM, B.; FLORES, D.; CLIFT, D. A.; ROSENBERG, P.; KWIECINSKA, B.; BARRANCO, R.; PETERSEN, H. I.; MASTALERZ, M.; MILENKOVA, K. S.; PANAITESCU, C.; MARQUES, M. M.; THOMPSON, A.; WATTS, D.; HANSON, S.; PREDEANU, G.; MISZ, M.; WU, T. **The procedure used to develop a coal char classification—Commission. III Combustion**

Working Group of the International Committee for Coal and Organic Petrology.
International Journal of Coal Geology, v. 81, p. 333-342, 2010.

LI, H.; ELLIOTT, L.; ROGERS, H.; AUSTIN, P.; JIN, Y.; WALL, T. Reactivity study of two coal chars produced in a drop-tube furnace and a pulverized coal injection rig. Energy & Fuels, v. 26, p. 4690-4695, 2012.

LI, H.; ELLIOTT, L.; ROGERS, H.; AUSTIN, P.; JIN, Y.; WALL, T. Coal burnout in a pilot-scale rig simulating pulverised coal injection and a laboratory drop tube furnace. 10th Australian Coal Science Conference, Brisbane, 2013.

LIU, G.; BENYON, P.; BENFELL, K. E.; BRYANT, G. W.; TATE, A. G.; BOYD, R. K.; HARRIS, D. J.; WALL, T. F. The porous structure of bituminous coal chars and its influence on combustion and gasification under chemically controlled conditions. Energy & Fuels, v. 14, p. 869-876, 2000.

LU, L.; SAHAJWALLA, V.; HARRIS, D. Characteristics of chars prepared from various pulverized coals at different temperatures using drop-tube furnace. Energy & Fuels, v. 14, p. 869-876, 2000.

LU, L.; SAHAJWALLA, V.; KONG, C.; MCLEAN, A. Chemical structure of chars prepared under conditions prevailing in the blast furnace PCI operation. ISIJ International, v. 42, n. 8, p. 816-825, 2002.

MACHADO, A. S.; RECH, R. L.; MACHADO, J. G. M. S.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. Construção de um simulador da zona de combustão do alto-forno para a avaliação de combustíveis sólidos e gasosos. IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Gramado, p. 304-318, 2013.

MACHADO, A. S.; RECH, R. L.; MACHADO, J.G.M. S.; VILELA, A.C. F.; OSÓRIO, E. Construção de um simulador da zona de combustão do alto-forno para a avaliação de combustíveis sólidos e líquidos. In: Anais do IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, p. 304-318, Gramado, 2013.

MACHADO, A. S. **Automação de simulador de combustão para avaliação dos fenômenos transientes durante a desvolatilização e combustão de carvões para injeção em altos-fornos.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

MACHADO, J. G. M. S. **Estudo da reatividade e combustão de carvões minerais, carvão vegetal e misturas.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MACHADO, J., POHLMANN, J., OSÓRIO, E., VILELA, A., BABICH, A., SENK, D., GUDENAU, H.-W. **Consumption of coal and charcoal by secondary reactions at their injection into blast furnaces.** 3rd International Meeting on Ironmaking and 2nd International Symposium on Iron Ore, São Luís, p. 803-814, 2008.

MACHADO, J. G. M. S., OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F. **Reactivity of Brazilian coal, charcoal, imported coal and blends aiming to their injection into blast furnaces.** Materials Research, v. 13, n. 3, p. 287-292, 2010.

MARSH, H. Carbon materials: An overview of carbon artifacts. In.: MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRÍGUES-REINOSO, F. **Introduction to carbon technologies.** Publicaciones de la Universidad de Alicante. Spain, 1997. cap. 1, 1-33.

MATSUZAKI, S.; ICHIDA, M.; SUGIYAMA, T.; YAMAGUCHI, K.; DENO, T. **Behaviour of fines and coal combustibility with high rate pulverized coal injection in blast furnace.** La Revue de Métallurgie - CIT, mars 1998, p. 359-368, 1997.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Informativo Anual da Indústria Carbonífera.** Brasília, Jul. 2000, 217 p.

MIURA, K., HASHIMOTO, K., SILVESTON, P. L. **Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity,** Fuel, v. 68, p. 1461-1475, 1989.

MOTTA, R. S. N. **Automação e controle de sistemas de injeção de carvão pulverizado em altos-fornos.** Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Itajubá, 2011.

MOURÃO, M. **Introdução à Siderurgia.** ABM, São Paulo, 2007.

MUREDDU, M.; DESSÌ, F.; ORSINI, A.; FERRARA, F.; PETTINAU, A. **Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis.** Fuel, v. 212, p. 626-637, 2018.

NARUSE, I., INADA, T. In: ISHII, K. **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation.** 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. Cap. 2, p. 15-35.

NOGAMI, H., TAKEDA, K. Modeling of pulverized coal combustion. In: ISHII, K. **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation.** 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. Cap. 5, p. 83-121.

OLIVEIRA, M. A.; CARVALHO, K. M. G.; ASSIS, P. S. **Aspectos relativos à distribuição de carga e à combustão do redutor, considerando a injeção de carvão pulverizado em altos-fornos.** 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, p. 383-402, 1996.

OLIVEIRA, L. S.; WARD, C. R.; SAMPAIO, C. H.; QUEROL, X.; CUTRUNEO, C. M. N. L.; TAFFAREL, S. R.; SILVA, L. F. O. **Partitioning of mineralogical and inorganic geochemical components of coals from Santa Catarina, Brazil, by industrial beneficiation processes.** International Journal of Coal Geology, v. 116-117, p.75-92, 2013.

OLLERO, P.; SERRERA, A.; ARJONA, R.; ALCANTARILLA. **Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination.** Fuel, v. 81, n. 15, p. 189-2000, 2002.

OSÓRIO, E. **Utilização de carvões da jazida de Chico-Lomã para a produção de coque.** 1997. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de

Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

OSÓRIO, E.; GOMES, M. L. I.; VILELA, A. C. F.; KALKREUTH, W.; BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D. **Evaluation of combustion and properties of south Brazilian coal and high rank coals for use in PCI**. In: 2nd International Meeting on Ironmaking Proceedings, Vitória, p. 169-179, 2004.

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 (PCI)**. International Journal of Coal Geology, v. 68, p. 14-29, 2006.

OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F., SAMPAIO, C. H. **Nota Técnica – Carvão e coque. Estudo prospectivo do setor siderúrgico**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008.

OSÓRIO, E.; GHIGGI, M. L. F.; VILELA, A. C. F.; KALKREUTH, W. D.; BORREGO, A. G. **Non-isothermal combustion behaviour of coal blends in a thermobalance as seen by optical microscopy**. Thermochemica Acta, 2008, v. 475, p1-7.

PINHEIRO, J.; CARVAJAL, S.; CUNHA, S.; GOMES, G. **Probabilidade e estatística: quantificando a incerteza**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

PIPATMANOMAI, S.; PATERSON, N.; DUGWELL, D. R.; KANDIYOTI, R. **Investigation of coal conversion under conditions simulating the raceway of a blast furnace using a pulsed air injection, wire-mesh reactor**. Energy & Fuels, v. 17, p. 489-497, 2003.

POHLMANN, J. G. **Avaliação da reatividade ao CO₂ de chars obtidos em atmosferas convencional (O₂-N₂) e de oxi-combustão (O₂-CO₂) com vistas à aplicação no alto-forno**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

POHLMANN, J. G.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F.; BORREGO, A. G.; DIEZ, M. A. **Avaliação da combustibilidade e reatividade ao CO₂ de chars de carvão brasileiro e importados obtidos em atmosferas convencional e de oxi-combustão.** III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Gramado, 2011.

POHLMANN, J. G. **Avaliação da combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e carvões com vistas à injeção em altos-fornos.** 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

POHLMANN, J. G.; OSÓRIO, E., VILELA; A. C. F.; DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. **Pulverized combustion under conventional (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions of biomasses treated at different temperatures.** Fuel Processing Technology. v. 155, p.174–82, 2017.

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

RAPOSO, F. L. Q. **Caracterização tecnológica de carvão da Mina do Leão II (Camada Inferior) para a geração de carvões pulverizados de injeção em ventaneiras (PCI), Brasil - RS.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

RECH, R. L. **Desenvolvimento de equipamento para estudos de injeção de carvão pulverizado em altos-fornos siderúrgicos.** 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

REDIVO, R. V. **Caracterização tecnológica do carvão das camadas Barro Branco e Bonito para fins energéticos na região de Criciúma – SC.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2002.

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

RIBEIRO, J. L., CATEN, C. T. **Projeto de Experimentos – Apostila de curso**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Porto Alegre: UFRGS, 2000.

RILEY, J. T. **Routine coal and coke analysis: Collection, interpretation and use of analytical data**. Manual N. 57. ASTM International Manual Series. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 2007.

RIZZO, E. M. S. **Processo de fabricação de ferro-gusa em alto-forno**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2009.

ROGERS, H.; MATHIESON, J. G.; MASON, M. B. **The impact of coal petrographic composition on the combustion of pulverised coals under simulated blast furnace tuyere injection conditions**. CHEMECA Proceedings, 2011.

ROSENBERG, P.; PETERSEN, H. I.; THOMSEN, E. **Combustion char morphology related to combustion temperature and coal petrography**. Fuel, v. 75, p. 1071-1082, 1996.

RUBIERA, F., ARENILLAS, A., PEVIDA, C., GARCÍA, R., PIS, J. J., STEEL, K. M., PATRICK, J. W. **Coal structure and reactivity changes induced by chemical demineralisation**. Fuel Processing Technology, v.79, p. 273-279, 2002.

SAMI, M., ANNAMALAI, K., WOOLDRIDGE, M. **Co-firing of coal and biomass fuel blends**. Progress in Energy and Combustion Science, 2001, v. 27, p. 171-214.

SAMPAIO, C. H.; TAVARES, L. M. M. **Beneficiamento gravimétrico: uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade**. Porto Alegre, RS. Editora UFRGS. 2005.

SEEBAUER, V.; PETEK, J.; STAUDINGER, G. **Effect of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis.** Fuel, v. 76, n. 13, p. 1277-1282, 1997.

SERIO, M. A., SOLOMON, P. R., BASSILAKIS, R. **The effects of mineral sand pyrolysis conditions on char gasification rates,** Preprint, Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. ACS, Div. Fuel Chem., v. 34, n. 1, p. 9-21, 1989.

SHEN, Y. S.; GUO, B. Y.; YU, A. B.; ZULLI, P. **A three-dimensional numerical study of the combustion of coal blends in blast furnace.** Fuel, v. 88, p. 255-263, 2009.

SILVA, A. M.; **Estudo da combustão de carvões e misturas com o coque verde de petróleo injetadas em altos fornos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

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

SMITH, K. L.; SMOOT, L.D.; FLETCHER, T. H.; PUGMIRE, R. J. Char oxidation, conversion, and reaction rate processes. In: _____ **The structure and reaction processes of coal.** New York: Plenum Press, 1994. Cap.6, p. 325-408.

SMOOT, L. D., SMITH, P. J. Heterogeneous char reaction processes. In: _____ **Coal combustion and gasification.** New York: Plenum Press, 1985. Cap.4, p. 77-108.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of coal analysis.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 368 p., 2015.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and technology of coal.** New York: Mardel Dekker Inc., 664 p., 1994.

- STEER, J. M.; MARSH, R.; SEXTON, D.; GREENSLADE, M. **A comparison of partially burnt coal chars and the implications of their properties on the blast furnace process.** Fuel Processing Technology, v. 176, p. 230-239, 2018.
- SUZUKI, T.; UEHARA, T.; AKEDO, H. **Combustion characteristics of pulverized coal for blast furnace coal injection.** Ironmaking Conference Proceedings, 1990, p. 465-471.
- THOMAS, L. **Coal Geology.** 2. ed. Chichester, UK: John Willey and Sons, 2013, 454 pp.
- TIWARI, H. P.; DAS, A.; SINGH, U. **Novel technique for assessing the burnout potential of pulverized coals-coal blends for blast furnace injection.** Applied Thermal Engineering, v. 130, p. 1279-1289, 2018.
- UENO, H.; YAMAGUCHI, K.; TAMURA, K. **Coal combustion in the raceway and tuyere of a blast furnace.** ISIJ International, v. 33, n. 6, p. 640–645, 1993.
- ULHÔA, M. B.; NORA, S. C. L. **Introdução à petrografia do carvão.** Em: Carvão Metalúrgico para Siderurgia. ABM. Parte I, 1991, 229-278.
- ULLOA, C., *et al.* **Char characterization and DTF assays as tools to predict burnout of coal blends in power plants.** Fuel, 2005 v.84, p. 247-257.
- UNSWORTH, J. F.; BARRATT, D. J.; ROBERTS, P. T. **Coal quality and combustion performance:** An international perspective. v. 19. Amsterdam: Elsevier, 1991.
- VAMVUKA, D.; SCHWANERKAMP, G.; GUDENAU, H. W. **Combustion of pulverized coal with additives under conditions simulating blast furnace injection.** Fuel, v. 75, p. 1145-1150, 1996.
- VAN KREVELEN, D. W. **Coal Typology Chemistry Physics Constitution.** 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1981.

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

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

WALL, T. F.; FHELAN, W. J.; BORTZ, S. **Coal burnout in the IFRF No. 1 Furnace.** Combustion and Flame, v. 66, p. 137-150, 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, v. 28, p. 405-433, 2002.

WANG, W.; QIN, Y.; WEI, C.; LI, Z.; GUO, Y.; ZHU, Y. **Partitioning of elements and macerals during preparation of Antaibao coal.** International Journal of Coal Geology, v. 68, p. 223-232, 2006.

WELLS, W. F.; SMOOT, L. D. **Relation between reactivity and structure for coals and chars.** Fuel, v. 70, p. 454-458, 1991.

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, v.21, p. 2325-2334, 2007.

WU, T.; CLOKE, M.; BARRANCO, R.; LESTER, E. **The relationship between char morphology and its parental coal properties.** In: 12th International Conference on Coal Science. Cairns, 2003.

WU, T.; GONG, M.; LESTER, E.; HALL, P. **Characteristics and synergistic effects of co-firing of coal and carbonaceous wastes.** Fuel, v.104, p. 194-200, 2013.

WU, Z. **Fundamentals of pulverized coal combustion**. CCC/95, London, UK, IEA Clean Coal Centre, 2005, 36 p.

YAMAGATA, C.; SUYAMA, S. HORISAKA, S.; TAKATANI, K. KAJIWARA, Y.; KOMATSU, S.; SHIBUTA, H.; AMINAGA, Y. **Fundamental study on combustion of pulverized coal injected into coke bed at high rate**. ISIJ International, v. 32, n. 6, p. 725–732, 1992.

YAMAGUCHI, K.; UENO, H.; TAMURA, K. **Maximum injection rate of pulverized coal into blast furnace through tuyeres with consideration of unburnt char**. ISIJ International, v. 32, n. 6, p. 716-724, 1992.

YU, J.; LUCAS, J. A.; WALL, T. F. **Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 33, p. 135-170, 2007.

ZOU, C.; WEN, L.; ZHANG, S.; BAI, C.; YIN, G. **Evaluation of catalytic combustion of pulverized coal for use in pulverized coal injection (PCI) and its influence on properties of unburnt chars**. Fuel Processing Technology, v. 119, p. 136-145, 2014.

**APÊNDICE A – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE
COMBUSTIBILIDADE E REATIVIDADE**

Ensaio de combustibilidade em simulador de PCI

Tabela 1. Dados de *burnout* utilizados para a construção da tabela ANOVA

Fator controlável	Tipo de carvão		
	CA	CB	CC
Níveis de fator controlável	42,826	67,714	43,958
	47,579	60,666	51,405
	18,519	58,520	48,547
	48,779	61,785	74,562
	37,899	68,006	69,076
	51,511	50,672	71,281
	33,864	59,458	63,461
	53,037	48,446	65,253
	45,303	51,324	77,432
	50,112	58,569	65,612

Tabela 2. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de *burnout*

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	2226,011	2	1113,006	11,72
Residual	2563,226	27	94,934	F tabelado
Total	4789,238	29		3,35

$S_x = 3,08$

$L_d = 9,24$

O resultado da Tabela Anova mostra que o valor calculado de F é maior do que o F tabelado para um intervalo de confiança de 95%. Isto indica que existem diferenças significativas entre os *burnouts* dos carvões. Ou seja, há influência do tipo de carvão no *burnout*.

A diferença entre as médias em uma comparação múltipla de médias será significativa se seu valor for superior ao limite de decisão (RIBEIRO e CATEN, 2000). A diferença entre as médias foi significativa para os carvões CA e CB e para CA e CC, ou seja, os *burnouts* de CB e CC não diferem significativamente.

Ensaio de combustibilidade em termobalança

Tabela 3. Dados de temperatura de pico – Tp (K) utilizados para a construção da tabela ANOVA

Fator controlável	Tipo de carvão		
Níveis de fator controlável	CA	CB	CC
	843	743	818
	858	743	818

Tabela 4. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de temperatura de pico – Tp (K)

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	12158,333	2	6079,167	162,11
Residual	112,500	3	37,5	F tabelado
Total	12270,833	5		9,55

$S_x = 4,33$

$L_d = 12,99$

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}} \rightarrow$ Há influência do tipo de carvão na temperatura de pico.

Pela comparação múltipla de médias todas as amostras diferem significativamente quanto à temperatura de pico.

Reatividade dos chars ao CO₂

Tabela 5. Dados de reatividade (min⁻¹) a 50% de conversão - R_{50%} utilizados para a construção da tabela ANOVA

Fator controlável	Tipo de carvão		
Níveis de fator controlável	CA	CB	CC
	0,00019	0,00092	0,00045
	0,00021	0,00097	0,00058

Tabela 6. Tabela ANOVA construída a partir dos dados reatividade (min⁻¹) a 50% de conversão - R_{50%}

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	5,59E-07	2	2,797E-07	84,76
Residual	9,90E-09	3	3,30E-09	F tabelado
Total	5,693E-07	5		9,55

S x = 4,062E-05

Ld = 1,219E04

F calculado > F tabelado → Há influência do tipo de carvão na reatividade dos chars a 50% de conversão.

Pela comparação múltipla de médias todas as amostras diferem significativamente quanto à R_{50%}.

APÊNDICE B – DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS

Carvões

Figura 1. Distribuição granulométrica o carvão CA

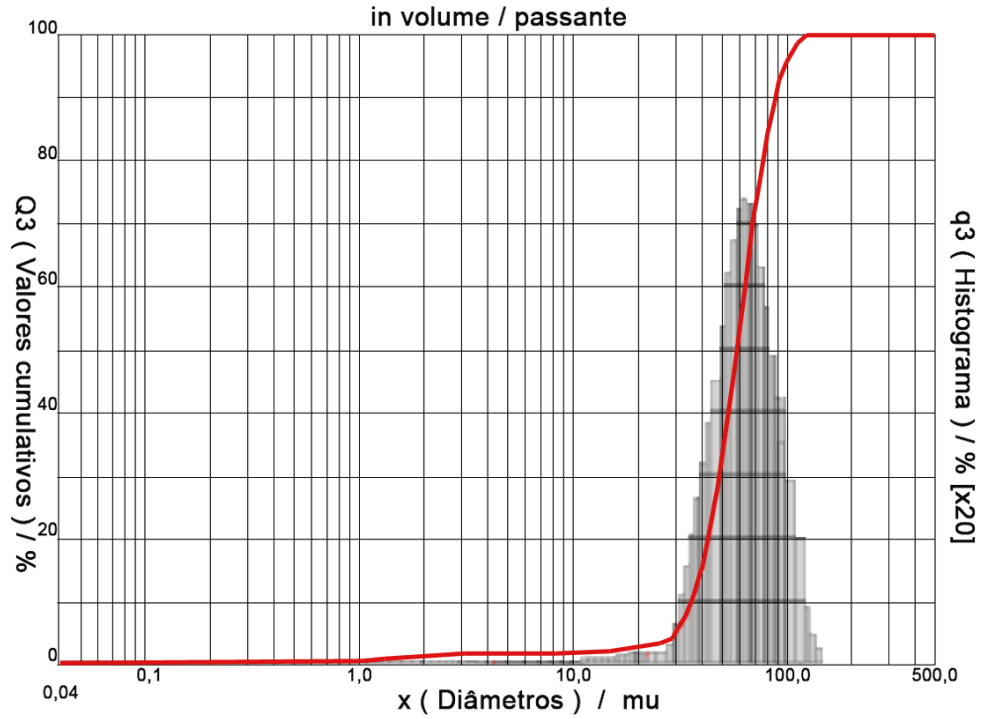


Figura 2. Distribuição granulométrica para o carvão CB

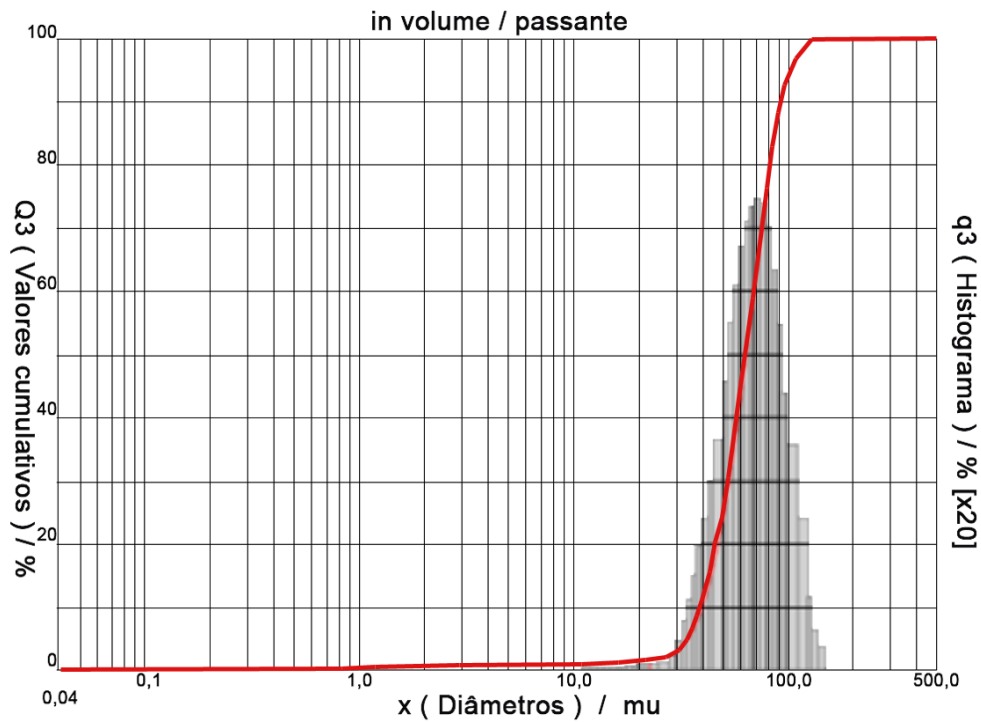


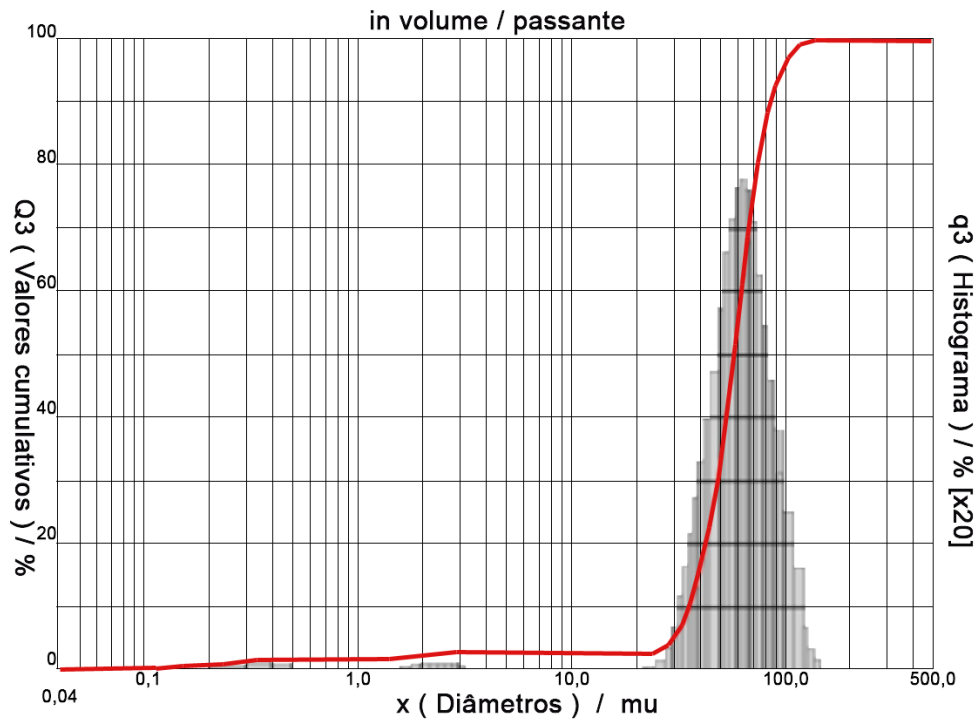
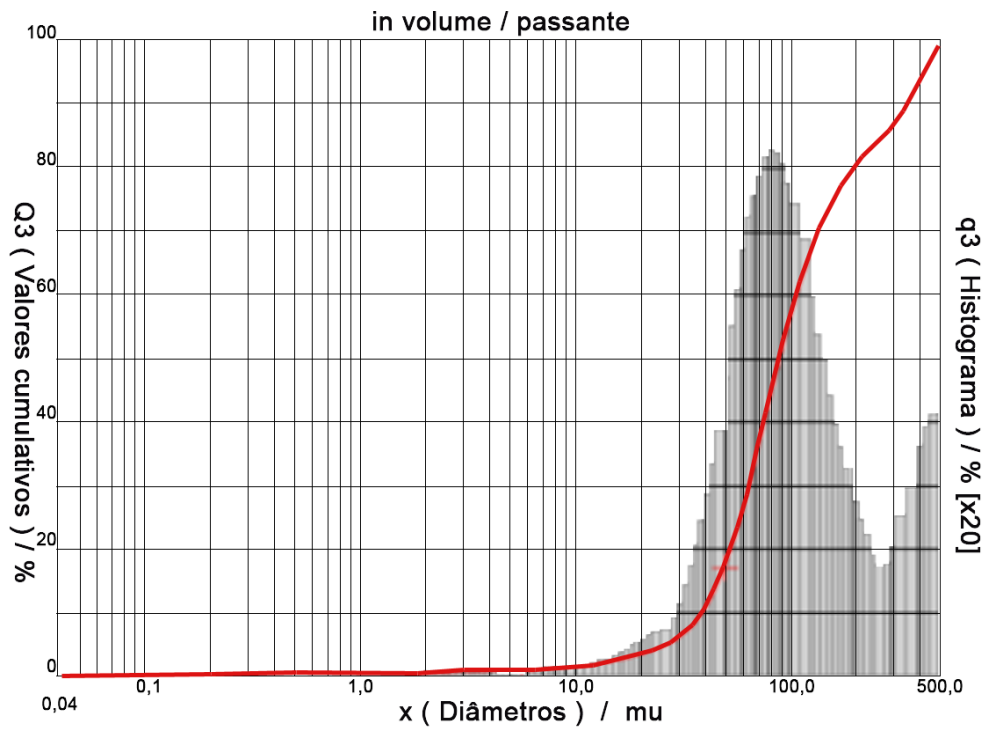
Figura 3. Distribuição granulométrica para o carvão CCChars**Figura 4.** Distribuição granulométrica para o char CA

Figura 5. Distribuição granulométrica para o *char* CB

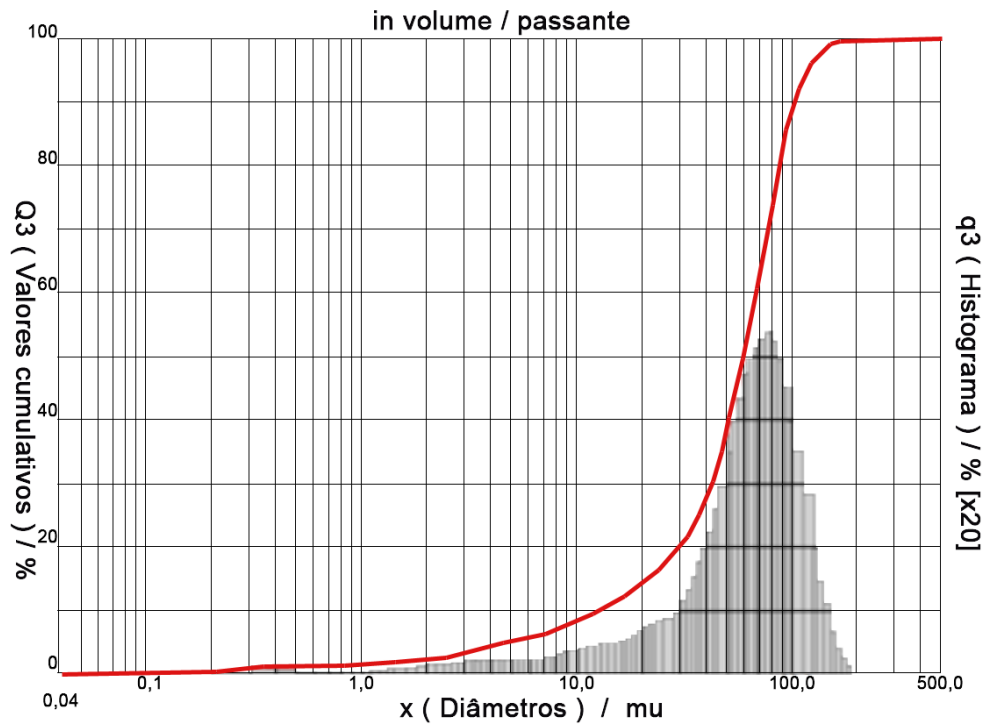
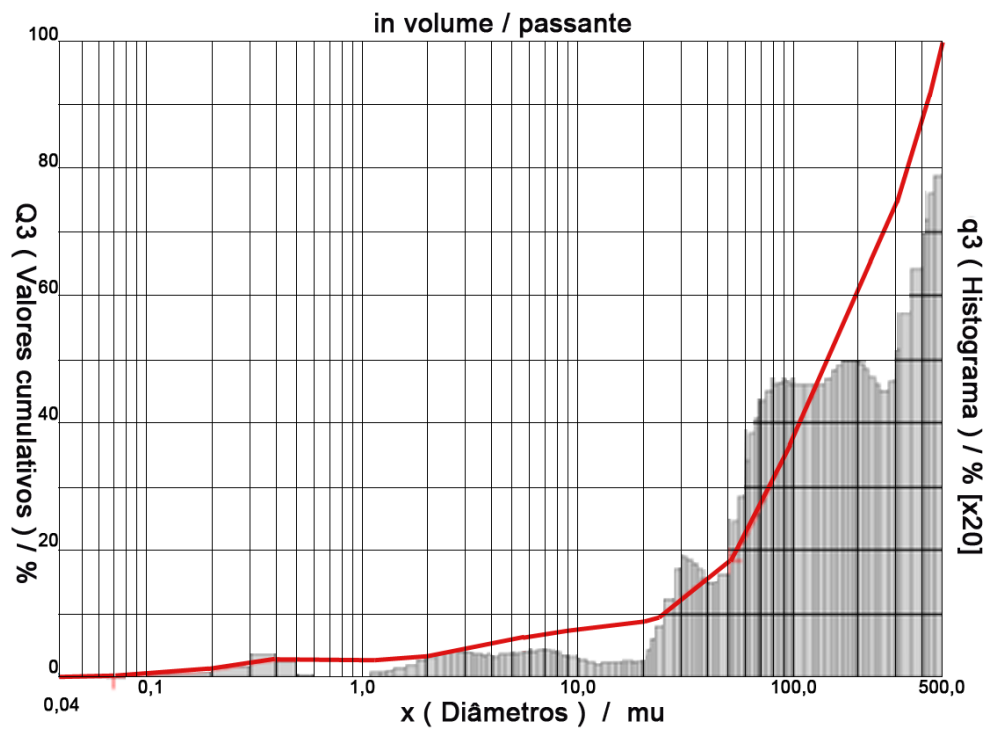


Figura 6. Distribuição granulométrica para o *char* CC



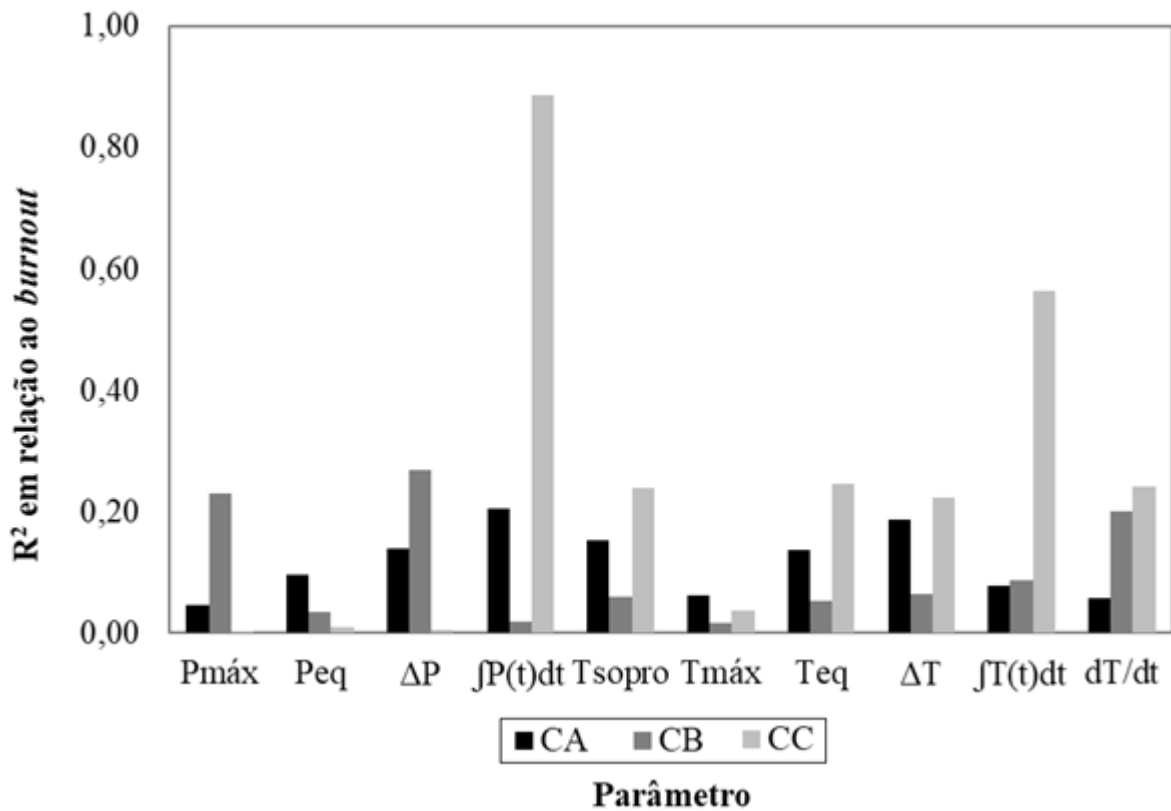
APÊNDICE C – CORRELAÇÃO ENTRE PRESSÃO E TEMPERATURA E *BURNOUT*

Buscou-se algum parâmetro ou a combinação de parâmetros obtidos da aquisição de dados que pudessem ser correlacionados com o *burnout*. Os seguintes parâmetros foram utilizados para testar essa correlação:

1. pressão máxima - $P_{m\acute{a}x}$;
2. pressão de equilíbrio (pressão ao final do ensaio onde as pressões das zonas de alta e baixa pressão se equalizam) - P_{eq} ;
3. variação de pressão (diferença entre pressão máxima e pressão de equilíbrio) - ΔP ;
4. área sob a curva de pressão integrada entre os tempos da primeira e segunda equalizações de pressão - $\int P(t)dt$;
5. temperatura de sopro - T_{sopro} ;
6. temperatura máxima - $T_{m\acute{a}x}$;
7. temperatura de equilíbrio (temperatura na pressão de equilíbrio) - T_{eq} ;
8. variação de temperatura (diferença entre temperatura máxima e temperatura de equilíbrio) - ΔT ;
9. área sobre a curva de temperatura integrada entre os tempos correspondentes à temperatura de equilíbrio e a temperatura máxima - $\int T(t)dt$;
10. taxa de variação de temperatura aproximada por uma reta no intervalo de aquecimento - dT/dt

Os resultados dos fatores de determinação (R^2) entre cada parâmetro e o *burnout* estão apresentados na Figura 1.

Figura 1. Fatores de determinação entre os parâmetros testados e o *burnout* para cada carvão



É notável que a maior correlação entre os parâmetros testados e o *burnout* é apresentada pelo carvão CC utilizando $\int P(t)dt$ e $\int T(t)dt$. Como a diferença de matéria volátil entre este carvão (42,6%) e o carvão CB (39,8%) não é significativamente grande, tal fenômeno não pode ser justificado exclusivamente pelo efeito da matéria volátil. Os demais parâmetros apresentaram fraca correlação com o *burnout* para todas as amostras. Este resultado inconclusivo requer mais pesquisa.