

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

ESTUDO DA PRODUÇÃO E DESEMPENHO DE COQUES ALTAMENTE REATIVOS
CONTENDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COM FOCO NO AUMENTO DE
EFICIÊNCIA E MITIGAÇÃO DE EMISSÃO DO ALTO-FORNO

Anderson Azevedo Agra

Tese de doutorado em Engenharia

Porto Alegre

2023

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

ESTUDO DA PRODUÇÃO E DESEMPENHO DE COQUES ALTAMENTE REATIVOS
CONTENDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COM FOCO NO AUMENTO DE
EFICIÊNCIA E MITIGAÇÃO DE EMISSÃO DO ALTO-FORNO

Anderson Azevedo Agra

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e 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

Coorientador: Prof. Dr. Ismael Vemdrame Flores

Porto Alegre

2023

Dedico este trabalho a minha família e amigos, mas de forma muito especial à minha mãe, Aida Teresinha Maia de Azevedo, minha maior incentivadora ao longo desta jornada acadêmica

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, sou imensamente grato ao Professor Eduardo Osório, meu orientador e amigo, pela confiança depositada ao longo dos anos de orientação, pelos valiosos ensinamentos compartilhados e pelo apoio nos momentos desafiadores que fazem parte da jornada acadêmica.

Um agradecimento especial ao Professor Dr. Ismael Flores, meu co-orientador e amigo, por todas as discussões construtivas, correções e suporte fornecido para aprimorar este trabalho. Destaco sua habilidade em sugerir modificações e correções sempre de maneira muito gentil.

Também gostaria de expressar minha gratidão ao Professor Dr. -Ing. Antônio C.F. Vilela, coordenador do Laboratório de Siderurgia da UFRGS, por ter aberto as portas do LaSid desde o já distante ano de 2014. Foi nesse ambiente que não apenas adquiri conhecimentos sobre siderurgia, mas também desenvolvi o senso crítico científico e aprendi a valorizar as relações humanas e o trabalho em equipe.

Agradeço ao Dr. Roberto Bruna por ter aceitado participar desta tese como membro da banca, representando a Ternium. Suas sugestões significativas e contribuições foram muito valiosas desde a etapa de qualificação.

Expresso minha gratidão ao Professor Dr. Marcelo Mourão, por ter disponibilizado seu tempo e expertise como avaliador deste trabalho. Sua vasta experiência em pesquisa na área da siderurgia foi fundamental para aprimorar este estudo.

Agradeço ao meu amigo Me. Eng. Bruno Pinheiro, gerente do P&D Ternium, pelo incentivo, discussões técnicas importantes e apoio ao longo do trabalho.

Expresso minha gratidão aos outros profissionais que contribuíram para esse trabalho, André Hirano, Ana Jaccard e Cristiano Neville, que à época eram membros da Ternium. Suas contribuições e sugestões durante as reuniões técnicas foram extremamente valiosas.

Agradeço ao Prof. Dr. Bruno Flores por seus ensinamentos ao longo dos anos em que trabalhamos juntos. De relevante importância para a minha formação, não apenas pelos conhecimentos compartilhados por meio de discussões técnicas, mas também pelo exemplo de um profissional que atua com maestria no seu campo de atuação.

Quero expressar minha sincera gratidão ao meu amigo e Engenheiro Metalúrgico, Vicente Martin, que me auxiliou em diversos experimentos, especialmente na confecção dos briquetes.

Também gostaria de agradecer a Diestéfano Oliveira, que me acompanhou desde o recebimento das matérias-primas utilizadas nesta tese, tendo uma grande colaboração na execução de experimentos, como os testes de plastometria e dilatometria.

Meus agradecimentos ao Dr. Gerson Miltzarek por sua ajuda na preparação das amostras para os ensaios de microscopia ótica e por disponibilizar a estrutura do LAPROM para as diversas atividades de preparação e ensaios utilizados ao longo desta tese.

Aos bolsistas de iniciação científica que me auxiliaram nas atividades experimentais ao longo deste trabalho, em especial a Rodrigo Oliveira, Filipe Viegas, Bruno Schafer, Carol Baldi e Victor Goldschmit.

Aos colegas do LaSid, os Engenheiros Me. Anderson Nicolodi, Gabriel Kramer, Christian Manera, Hector Picarte, Matheus Fraga e Vagner Costa, que compartilharam comigo as várias fases e dificuldades típicas da vida acadêmica.

Gostaria de agradecer à instituição Ternium, que acreditou no tema deste trabalho e financiou parte do estudo.

Meus agradecimentos também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de estudo.

Agradeço do fundo do meu coração à minha família, que sempre me incentivou e acreditou em mim, mesmo nos momentos mais desafiadores.

À minha companheira de vida, Vitória Eugênia da Costa Lagranha, gostaria de expressar minha profunda gratidão. Sua paciência, incentivo, apoio e amor foram fundamentais para que eu pudesse concluir esta etapa. Sua presença ao meu lado tornou tudo mais significativo e valioso.

Por fim, quero dedicar um agradecimento especial à minha mãe, Ainda Teresinha Maia de Azevedo. É a você que tudo devo. Com base em seu imenso esforço, você me criou sabendo que eu não tinha tudo, mas tinha tudo o que precisava para buscar o que era necessário. Você foi minha maior incentivadora e seu amor incondicional me proporcionou alcançar patamares que eu nem mesmo havia sonhado antes.

RESUMO

A redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE), aumento da eficiência energética e a reutilização de resíduos siderúrgicos são necessidades prementes da siderurgia. A utilização de uma nova matéria-prima, chamada coque altamente reativo (CAR), produzida a partir da carbonização de misturas de carvões e minério de ferro, é sugerida como uma tecnologia estratégica para o alto-forno (AF) capaz de auxiliar nesses objetivos citados. O CAR, que é mais reativo que o coque tradicional, pode ser usado como substituto parcial ou total do *nut coke* nas camadas de carga ferrosa do AF. Essa substituição aumenta a eficiência da redução dos óxidos de ferro, resultando em menor consumo de combustíveis e emissões. O objetivo principal deste estudo foi analisar a viabilidade de usar resíduos siderúrgicos como substituto do minério de ferro na produção de CAR. Foram conduzidos estudos usando diferentes combinações de carvões, minério de ferro e resíduos ferrosos, variando teores e granulometria. Essas misturas foram avaliadas em termos de pirólise, propriedades termoplásticas e reatividade, medindo a conversão e temperatura de gaseificação em diferentes composições gasosas. A resistência mecânica, microestrutura e outros parâmetros foram avaliados em CAR produzidos em escala de laboratório. Os resultados foram utilizados para analisar os benefícios operacionais do alto-forno, considerando o diagrama de Rist e balanço de massa dos elementos deletérios nos resíduos. Ao analisar o comportamento das misturas, observou-se que a degradação da fluidez é mais significativa em resíduos finos com alto grau de oxidação, especialmente compostos por Fe_2O_3 . Por outro lado, resíduos ricos em FeO , como carepas, afetam menos a termoplasticidade das misturas. Quanto ao aumento da reatividade, verificou-se que é importante a dispersão adequada dos elementos catalisadores, alcançada através do uso de resíduos finos, bem como o teor de ferro e outros compostos capazes de catalisar a gaseificação do carbono. Houve uma correlação positiva entre a degradação termoplástica e a resistência mecânica dos CAR produzidos, indicando que resíduos com menor impacto na termoplasticidade permitem a obtenção de coques mais resistentes. Esse resultado se deve à capacidade da fração carbonosa em absorver esses componentes inertes, relacionada à espessura da parede da microestrutura do CAR. Dessa forma, a produção de CAR de alta reatividade e com resistência mecânica adequada é possível, pela correta seleção de matérias-primas e dosagem na mistura. A avaliação do balanço de massa e energia indicou a possibilidade de redução de até 30,4 kg/t_{HM} o consumo de carbono no AF, substituindo o *nut coke* por CAR em 40 kg/t_{HM}. Isso representa uma economia anual de 73 kt/ano de combustível e uma redução de 194 kt_{CO2}/ano para um alto-forno com capacidade de 2,41 Mt_{HM}/ano. O balanço dos elementos recirculantes mostrou que a utilização de alguns resíduos ricos em Zn deve ser limitada, mas que podem ser superadas por meio de processamentos pirometalúrgicos e físicos. Em conclusão, este estudo demonstrou que é viável utilizar CAR produzidos a partir de resíduos, trazendo vantagens em relação ao uso de minério de ferro. Além disso, essa abordagem pode contribuir para a redução das emissões de GEE no processo siderúrgico e está alinhada ao conceito de economia circular.

Palavras-chaves: Coque altamente reativo (CAR), Resíduos siderúrgicos, Eficiência energética, Redução de emissões, descarbonização.

ABSTRACT

The steel industry currently faces the challenges of reducing emissions, improving energy efficiency, and recycling steelmaking waste. One strategic solution proposed for blast furnaces (BF) is the use of highly reactive coke (HRC), a new raw material produced by carbonizing coal and iron ore mixtures. HRC, which exhibits greater reactivity compared to traditional coke, can partially or fully replace *nut coke* in the ferrous burden layers of the BF. This substitution enhances the efficiency of iron oxide reduction, resulting in reduced fuel consumption and emissions. This study aimed to assess the feasibility of utilizing iron and steelmaking wastes (I&S wastes) as a substitute for iron ore in HRC production. Various combinations of coal, iron ore, and I&S wastes were examined, with variations in content and particle size. These blends were evaluated in terms of pyrolysis, thermoplastic properties, and reactivity, including conversion and starting reaction temperature measurements under different gas compositions. Laboratory-scale HRC were produced to assess mechanical strength, microstructure, and other parameters. The results were used to analyze the operational benefits of the blast furnace using the Rist diagram, mass balance of deleterious elements in the waste, and the required quantities in different scenarios. When studying the mixture behavior, it was observed that fluidity degradation was more significant in fine wastes with a high degree of oxidation, especially those composed of Fe_2O_3 . Conversely, residues rich in FeO , such as mill scale, had a lesser impact on thermoplasticity. The dispersion of catalyst elements achieved through the use of fine residues, along with the iron content and other compounds capable of catalyzing carbon gasification, was found to be important for increasing reactivity. A correlation was observed between thermoplastic degradation and the mechanical strength of the produced HRC, indicating that less thermoplasticity-impacted waste allows for the production of tougher coke. This outcome can be attributed to the carbonaceous fraction's ability to absorb inert components, which is linked to the microstructure's wall thickness in HRC. Thus, the production of HRC with high reactivity and adequate mechanical strength is possible, by the correct selection of raw materials and dosage in the mixture. The evaluation of mass and energy balance indicated that replacing *nut coke* with HRC at $40 \text{ kg/t}_{\text{HM}}$ could potentially reduce carbon consumption by up to $30.4 \text{ kg/t}_{\text{HM}}$. This corresponds to an annual fuel saving of 73 kt/year and a reduction of $194 \text{ ktCO}_2/\text{year}$ for a blast furnace with a capacity of $2.41 \text{ Mt}_{\text{HM}}/\text{year}$. The analysis of recirculating elements revealed limitations in using some Zn-rich wastes, which could be overcome through pyrometallurgical and physical processing. In conclusion, this study demonstrates the viability of utilizing HRC produced from waste, offering advantages over traditional iron ore usage. Furthermore, this approach contributes to emissions reduction in the steelmaking process and aligns with the principles of a circular economy.

Keywords: Highly Reactive Coke (HRC), Iron and Steelmaking Waste, Energy Efficiency, Emissions Reduction, Decarbonization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estatísticas de produção científica no tema CAR, explicitando o número de artigos por (a) ano de produção e (b) por país.*	12
Figura 2 - Esquema idealizado de distribuição de temperaturas do gás e dos sólidos ao longo do alto forno e as reações químicas que ocorrem nas três principais zonas.	13
Figura 3 - Diagrama de equilíbrio Fe-O-C (linhas pretas), curva de Boudouard (linha laranja) e faixa de composição gasosa típicas de operação do AF (região em verde).	14
Figura 4 - Impacto da utilização de CAR no AF sob os aspectos do diagrama de operação. ...	15
Figura 5 – Influência da taxa de substituição, tamanho e método de carregamento de CAR na taxa de redução do sínter.	17
Figura 6 - Efeito do uso de CAR no AF por simulação computacional (a) efeito na utilização do gás e (b) distribuição vertical das variáveis.....	18
Figura 7 - Formas de produção de CAR (a) adição pós-carbonização e (b) adição pré-carbonização.	28
Figura 8 - Fluxograma do processo de produção de <i>ferro-coke</i> em planta piloto com capacidade de 30t/dia	31
Figura 9 – Curva de perda de massa de ensaio (a) e diferencial de perda de massa (b) de carbonização de termobalança de briquetes contendo carvão, ligante e minério de ferro.	32
Figura 10 - Curva de perda de massa de gaseificação de coque convencional, CAR e misturas.	33
Figura 11 - Efeito da adição de diferentes fontes ferrosas na reatividade do CAR.....	34
Figura 12 - Efeito da adição de minério de ferro na mistura de carvões, visto (a) na plastometria Gieseler e (b) na dilatométrica Audibert-Arnu.....	36
Figura 13 - Microestruturas típicas de CAR, composta por poros (regiões escuras), matriz (regiões com tons intermediário) e ferro metálico (regiões mais claras).	37
Figura 14 - (a) Efeito do teor de fonte ferrosa no índice de tamboramento de CAR e (b) efeito da dilatação das misturas e o percentual de fonte ferrosa no DI^{150}_6	38
Figura 15 - Efeito do teor de fonte ferrosa e método de fabricação no índice de tamboramento I^{600} do CAR.....	39
Figura 16 - Efeito da utilização do CAR nos parâmetros do alto-forno por ensaios em simulador de AF.	42
Figura 17 - Efeito do teor de ferro do CAR e o perfil de temperatura e redução ao longo do reator em simulador físico de alto-forno.	42

Figura 18 - Efeito da taxa de adição de CAR na (a) temperatura da ZRT e (b) no grau de redução direta, indireta e por H ₂ , por simulação.	44
Figura 19 - Impacto do uso de CAR no consumo de combustíveis no alto-forno.	45
Figura 20 - Perfil de pirólise dos carvões (fontes de carbono) utilizados no estudo.	49
Figura 21 – Distribuição do tamanho das partículas do MF nas diferentes frações granulométricas estudadas.	51
Figura 22 - Distribuição granulométrica dos resíduos siderúrgicos na condição de uso (após moagem).	52
Figura 23 - Perfil de pirólise do minério de ferro e resíduos utilizados no estudo.	53
Figura 24 - Instrumento utilizado nos ensaios de pirólise. (a) Analisador Netzsch STA 409 (b) Cadinho tipo prato.	56
Figura 25 - Avaliação do comportamento de pirólise em TGA de misturas de carvão e diferentes teores de MF (a) perda de massa e (b) variação da perda de massa em função da temperatura, e (c) demarcação de fenômenos identificados na curva de TG da amostra BS-MF30.	58
Figura 26 - Curvas de perda de TG e DTG dos ensaios de pirólise em TGA de misturas contendo resíduos siderúrgicos como FEC.	60
Figura 27 - Efeito do teor de MF na degradação das propriedades termoplásticas. (a) Misturas do carvão B1 em diferentes teores de MF e (b) Máxima fluidez de misturas com diferentes FC e em teores distintos de MF.	61
Figura 28 - (a) curvas de plastometria de misturas de carvão e diferentes FEC, (b) Impacto dos diferentes FEC estudadas na degradação as propriedades termoplásticas.	63
Figura 29 - Comportamento de misturas de carvões e FEC em ensaio de dilatométrica. (a) Efeito do teor de MF e (b) Efeito do tipo de FEC.	64
Figura 30 - Área superficial das FEC e o poder deletério sobre a (a) fluidez e (b) intervalo plástico nos ensaios de plastometria Gieseler das misturas com o carvão B1.	68
Figura 31 - Relação entre o $OR_{Fe_2O_3}/Fe_{Total}$ e (a) a máxima fluidez e (b) o intervalo plástico nos ensaios de Plastometria Gieseler para misturas das FEC com o carvão B1.	70
Figura 32 - Relações entre os valores medidos e calculados de (a) variação de máxima fluidez e (b) intervalo plástico das misturas do carvão B1 com as FEC estudadas.	71
Figura 33 - Instrumento utilizado nos ensaios de pirólise. (A) Analisador Netzsch STA 409 PC Luxx (B) Cadinho tipo prato.	77
Figura 34 - Curvas típicas de (a) perda de massa em relação a temperatura e (b) taxa de perda de massa, DTG, também em relação à temperatura em ensaios de reatividade dinâmico com coque convencional e com um CAR.	79

Figura 35 – (a) Demarcações de regiões características em curva típica de DTG em ensaio de gaseificação de CAR e (b) curva de geração de CO ($\mu\text{mol/S.g}$) no ensaio de reatividade para coque convencional e CAR.	80
Figura 36 – (a) Curvas de TG e (b) DTG dos CAR com distintos teores de MF no ensaio reatividade dinâmico em atmosfera com $\text{CO/CO}_2 = 50/50$	81
Figura 37 – (a) conversão dos CAR em função da temperatura, (b) conversão em função do teor de MF-M.	82
Figura 38 - (a) geração de monóxido de carbono em função da temperatura e (b) temperatura de início de gaseificação dos CAR.	83
Figura 39 - (a) Relação entre a conversão e o teor de MF dos CAR e (b) Variação da temperatura de início de gaseificação em relação ao teor de MF.	85
Figura 40 - Curvas de TG (a-c) e DTG (d-f) dos CAR produzidos com diferentes teores e granulometrias de MF nos ensaios de reatividade em atm de $\text{CO/CO}_2 = 50/50$	86
Figura 41 - Valores de conversão total (a-c com 10, 20 e 30% de MF) e temperatura de início de gaseificação (d f com 10, 20 e 30% de MF) dos CAR produzidos utilizando distintos tamanhos de partículas de MF.	87
Figura 42 - (a) Conversão total dos CAR e (b) Temperatura de início de gaseificação dos CAR produzidos com diferentes teores de MF nos ensaios de reatividade dinâmico em atmosfera com $\text{CO/CO}_2 = 0/100$	90
Figura 43 - Comparação da (a) conversão total e (b) temperatura de início de gaseificação dos CAR nos ensaios de reatividade realizados em atmosferas de $\text{CO/CO}_2 = 50/50$ e $\text{CO/CO}_2 = 0/100$	91
Figura 44 – Parâmetros de reatividade do CAR produzido com a FC BS; (a) curva de TGA, (b) conversão em função do teor de MF-M, (c) geração de monóxido de carbono em função da temperatura e (d) temperatura de início de gaseificação em função do teor de MF-M.	93
Figura 45 – Impacto do teor de MF sobre parâmetros obtidos em ensaio de reatividade em TGA (a) aumento em conversão total e (b) redução na temperatura de início de gaseificação.	94
Figura 46 - Avaliações termogravimétricas de CAR produzidos com resíduos como FEC (a) conversão em função da temperatura, (b) conversão total para cada FEC testado, (c) geração de monóxido de carbono em função da temperatura e (d) temperatura de início de gaseificação em função dos FEC avaliados.	96
Figura 47 - Efeito do teor de Fe^0 nos CAR e seus respectivos valores de (a) conversão total e (b) temperatura de início de gaseificação ($^{\circ}\text{C}$)	98

Figura 48 - Efeito do teor de Fe^0 na (a) conversão total e (b) temperatura de início de gaseificação de CAR produzidos com diferentes tipos, granulometrias e teores de FEC, além de distintas FC.	99
Figura 49 - (a) conversão total e (b) temperatura de início de gaseificação medidas e calculadas a partir do modelo estatístico desenvolvido.	100
Figura 50 - Fluxograma dos passos de produção dos briquetes em escala de laboratório.	107
Figura 51 - Índices de resistência ao tamboramento em função do número de revoluções para os CAR produzidos (a) com minério de ferro e (b) com resíduos.....	112
Figura 52 - Relação entre a degradação de máxima fluidez e o índice de tamboramento para os CAR (a) produzidos com MF e (b) produzidos com resíduos.....	114
Figura 53 - Resistência a compressão dos CAR produzidos em escala de laboratório.	115
Figura 54 - Relações entre a resistência a compressão e (a) o índice de tamboramento I600 (%) e (b) a variação percentual de máxima fluidez nas misturas precursoras dos CAR.....	116
Figura 55 – Relação do índice CRI com (a) a conversão em ensaio de reatividade em TGA em CO_2 e (b) com o índice CSR.....	118
Figura 56 - Relação entre o índice de resistência (percentual retido no peneiramento) em função do número de revoluções do tamboramento.....	119
Figura 57 - Mosaicos de campos obtidos por microscopia ótica demonstrando a microestrutura dos CAR de estudo.	121
Figura 58 – Forma como a matriz carbonosa envolve o ferro na microestrutura do CAR. ...	122
Figura 59 - Relação entre a espessura de parede (W) e os índices de tamboramento e compressão para (a) os CAR produzidos com MF e (b) para os CAR produzidos com 30% das diferentes FEC estudadas.	125
Figura 60 - Diagrama de Rist ou diagrama operacional para o caso base de estudo.....	128
Figura 61 - Efeito da redução da temperatura da zona de reserva térmica na linha de peração	131
Figura 62 - Redução no consumo de coque e emissão de CO_2 (a) por tonelada de ferro-gusa produzido e (b) por ano de operação, em função da temperatura de reserva térmica.	132
Figura 63 - Relação entre temperatura de início de gaseificação e temperatura da zona de reserva térmica em estudos da literatura.	133
Figura 64 - Efeitos dos CAR produzidos em laboratório sobre (a) o consumo de carbono e (b) a mitigação de emissão de CO_2 nos alto-forno, obtidos pelo modelo de Rist.....	134
Figura 65 - Fluxograma do balanço de massa para cálculo do teor de elementos deletérios adicionados no AF pela FEC.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização das propriedades químicas, petrográficas e reológicas das matérias-primas carbonosas.	47
Tabela 2 - Caracterização química das fontes de catalisadores utilizadas no estudo.	50
Tabela 3 - Tamanho médio estatístico das partículas das MP em diferentes condições de preparo, calculado pelo método de Rosin-Rammler.	52
Tabela 4 - Misturas de carvões (FC) e de fontes de elementos catalisadores utilizadas nos estudos de pirólise em TGA e ensaios termoplásticos em plastometria e dilatometria.	54
Tabela 5 - Impacto em máxima fluidez e intervalo plástico de misturas com diferentes FC e teores de MF.	62
Tabela 6 - Área superficial calculada para as fontes de elementos catalisadores.	67
Tabela 7 - Oxigênio redutível ligado às fases FeO, Fe ₂ O ₃ e total.	69
Tabela 8 - Condições e sistemas utilizados no estudo de reatividade dos CAR em escala de laboratório.	73
Tabela 9 - Caracterização química dos CAR de laboratório utilizados no estudo.	75
Tabela 10 - Critérios de determinação de temperatura de início de gaseificação encontrados na literatura.	78
Tabela 11 - Compilado de dados dos CAR produzidos em escala de laboratório, contendo dados medidos em ensaios de reatividade em TGA, caracterização e dados normalizados.	102
Tabela 12 - Misturas de FC, FEC e ligantes utilizadas para produção de CAR de laboratório.	106
Tabela 13 - Caracterização química e reatividade em TGA dos CAR produzidos em escala de laboratório.	110
Tabela 14 - Dados do ensaio de tamboramento dos CAR produzidos em escala de laboratório.	111
Tabela 15 - Percentual de degradação termoplástica das misturas precursoras dos CAR em função do teor e tipo de fonte de elemento catalisador.	113
Tabela 16 - Índices de CRI e CSR dos CAR de laboratório produzidos.	117
Tabela 18 - Parâmetros microestruturais dos CAR produzidos em escala de laboratório.	120
Tabela 19 - Características do AF do caso base utilizado na modelagem.	128
Tabela 20 - Efeito da temperatura de início de gaseificação sobre parâmetros operacionais do alto-forno.	131

Tabela 21 - Dados de consumo de combustíveis, redução indireta e temperatura de início da zona de reserva térmica para as operações com CAR de estudo.....	133
Tabela 22 - Quantidades de Zn, Na e K adicionadas no AF devido a utilização de resíduos como FEC na produção de CAR.	137
Tabela 23 - Quantidade teórica de FEC necessária para produção de CAR em diferentes composições (FC/FEC) e CAR-rate ($\text{kg}_{\text{CAR}}/\text{t}_{\text{HM}}$).	138
Tabela 24 - Geração de resíduos siderúrgicos por tonelada de ferro-gusa ou aço produzido e geração anual considerando um AF com produção de 2,41 $\text{Mt}_{\text{HM}}/\text{ano}$	139

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AF – Alto-forno

AV – Alto-volátil

BV – Baixo-volátil

CA – Carepa

CaO – Óxido de cálcio

CAR – Coque altamente reativo

C – Carbono

C_{fix} = carbono fixo

CRI – *Coke reactivity index*

CSR – *Coke strength after reaction*

Cz – Cinzas

D – Diâmetro equivalente

FC – Fonte de carbono

Fe⁰ – Ferro metálico

Fe₂O₃ – hematita

Fe₃O₄ – magnetita

FeO - Wustita

Fe_t – Ferro total

FEC – Fonte de elemento catalisador

H – Hidrogênio

H/C = relação hidrogênio e oxigênio

I = Inertinita

I₆₀₀ – Índice de resistência ao tamboramento

IP – Intervalo plástico

K - Potássio

LA – Lama fina de aciaria

LB – Lama de alto-forno

LD – Conversor LD (Linz-Donawitz)

L – Liptinita

MF – Minério de ferro

MF-F – Minério de ferro com tamanho de partícula < 75 µm

MF-G – Minério de ferro com tamanho de partícula < 1000 µm

MF-M – Minério de ferro com tamanho de partícula < 150 µm

MM – Matéria mineral

MaxF – Máxima Fluidez

MV – Médio-volátil

N = Nitrogênio

Na = Sódio

O = Oxigênio

O/C = relação oxigênio e carbono

O_{red} – Oxigênio redutível

P – Porosidade

PF – Perda ao Fogo

RC – Resistência à compressão

RD – Redução direta

RDCI – Região derivada de componentes inertes

RDCR – Região derivada de componentes reativos

RI – Redução indireta

R/I = relação entre macerais reativos e inertes (Vit + Lip + 1/3 Sf) / (MM + Ine – 1/3 Sf)

Rm = refletância média da vitrinita

RF – Mistura de resíduos Ferrosos

Sf = semifusinita

S = enxofre

Ta – Temperatura de amolecimento do ensaio de plastometria

Tr – Temperatura de ressolidificação do ensaio de plastometria

TG – Termogravimetria

T1 – Temperatura de amolecimento do ensaio de dilatometria

T2 – Temperatura de máxima contração do ensaio de dilatometria

T3 – Temperatura de máxima dilatação do ensaio de dilatometria

Ts – Temperatura de início de gaseificação

T_{ZRT} – Temperatura da zona de reserva térmica

V = Vitrinita

W – Espessura de parede

Z_{RT} – Zona de reserva térmica

Zn - Zinco

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO À TESE.....	6
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	8
2.1. OBJETIVO GERAL.....	8
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
2.3. ESTRUTURA DA TESE.....	9
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. COQUE ALTAMENTE REATIVO – MOTIVAÇÕES E FUNDAMENTOS.....	10
3.1.1. <i>Histórico do desenvolvimento e publicações científicas.....</i>	<i>10</i>
3.1.2. <i>Fundamentos teóricos da tecnologia.....</i>	<i>13</i>
3.1.3. <i>Benefícios do uso de CAR na redução da wüstita e formas de utilização</i>	<i>16</i>
3.1.4. <i>Influência da qualidade do sínter no uso do CAR</i>	<i>19</i>
3.2. GASEIFICAÇÃO AO CO ₂ DO COQUE (REAÇÃO DE BOUDOUARD)	19
3.2.1. <i>Cinética da reação de gaseificação ao CO₂.....</i>	<i>20</i>
3.2.2. <i>Efeito das propriedades do coque sob a reatividade.....</i>	<i>23</i>
3.2.3. <i>Catálise da reação de gaseificação ao CO₂ do coque.....</i>	<i>25</i>
3.3. CAR – ROTAS DE FABRICAÇÃO, CARBONIZAÇÃO E REATIVIDADE.....	27
3.3.1. <i>Produção de CAR com adição de catalisador pós-carbonização</i>	<i>28</i>
3.3.2. <i>Produção de CAR com adição de catalisador pré-carbonização.....</i>	<i>29</i>
3.3.3. <i>Carbonização de misturas de carvões e fontes de elementos catalisadores.....</i>	<i>31</i>
3.3.4. <i>Impacto da adição de minério de ferro na reatividade do CAR.....</i>	<i>33</i>
3.4. CAR – TERMOPLASTICIDADE, MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	35
3.4.1. <i>Impacto da adição de fontes de catalisadores na termoplasticidade das misturas</i>	<i>35</i>
3.4.2. <i>Impacto da adição de fontes de catalisadores na microestrutura do CAR.....</i>	<i>36</i>
3.4.3. <i>Impacto da adição de fontes de catalisadores na resistência mecânica a frio do CAR</i>	<i>38</i>
3.4.4. <i>Impacto da adição de fontes de elementos catalisadores na resistência mecânica a quente do CAR</i>	<i>40</i>
3.5. CAR – EFEITOS DA UTILIZAÇÃO NO ALTO-FORNO.....	41
3.5.1. <i>CAR no alto-forno – testes de simulação física</i>	<i>41</i>
3.5.2. <i>CAR no alto-forno – testes de simulação computacional.....</i>	<i>43</i>
3.5.3. <i>CAR no alto-forno – testes industriais.....</i>	<i>44</i>
CAPÍTULO 4 – MATÉRIAS-PRIMAS SELECIONADAS PARA O ESTUDO	46
4.1. INTRODUÇÃO.....	46
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE CARBONO ESTUDADAS	46
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE ELEMENTOS CATALISADORES.....	49

CAPÍTULO 5 – MISTURAS DE FC/FEC: AVALIAÇÃO DO PERFIL DE PIRÓLISE E DEGRAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS	54
5.1. INTRODUÇÃO.....	54
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS	54
5.2.1. Misturas de FC e FEC utilizadas no estudo	54
5.2.2. Avaliação do comportamento de pirólise em TGA	55
5.2.3. Impacto da adição de fontes de elementos catalisadores na termoplaticidade das misturas	56
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.3.1. Efeito das fontes de elementos catalisadores no comportamento de pirólise de misturas com carvões	57
5.3.3. Influência da fonte de elemento catalisadores nos parâmetros de Dilatometria Audibert-Arnu das misturas estudadas	64
5.3.4. Discussão sobre o efeito das fontes de elementos catalisadores sobre as propriedades termoplásticas das misturas precursoras de coque altamente reativo	66
5.4. CONCLUSÕES.....	71
CAPÍTULO 6 – EFEITO DO TIPO, GRANULOMETRIA E TEOR DE FEC SOB A REATIVIDADE DE CAR EM ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	73
6.1. INTRODUÇÃO.....	73
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS	73
6.2.1. Variáveis, misturas e condições estudadas.....	73
6.2.2. Produção dos CAR em escala de laboratório.....	74
6.2.3. Características químicas dos CAR de escala de laboratório	74
6.2.4. Ensaio de reatividade em TGA	76
6.2.5. Método de correção das curvas de TGA	77
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
6.3.1. Efeito do teor de adição de MF-M na reatividade dos coques altamente reativos.....	81
6.3.2. Efeito da granulometria do MF na reatividade do CAR	85
6.3.3. Efeito da atmosfera de reação nos ensaios termogravimétrico dos CAR produzidos com MF	89
6.3.4. Efeito da fonte de carbono na reatividade dos CAR produzidos com MF-M.....	92
6.3.5. Efeito da FEC na reatividade dos CAR.....	95
6.4. CONCLUSÕES.....	103
CAPÍTULO 7 – AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO E PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE CAR EM ESCALA DE LABORATÓRIO.....	105
7.1. INTRODUÇÃO.....	105
7.2. MATERIAS E MÉTODOS	105
7.2.1. Misturas selecionadas para o estudo.....	105
7.2.2. Briquetagem e carbonização laboratorial.....	106

7.2.3.	<i>Ensaios de caracterização dos CAR de laboratório.....</i>	<i>107</i>
7.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
7.3.1.	<i>Análise química e de reatividade em TGA dos CAR produzidos.....</i>	<i>110</i>
7.3.2.	<i>Resistência mecânica à abrasão – I₆₀₀.....</i>	<i>111</i>
7.3.3.	<i>Resistência mecânica à compressão – Compressão diametral.....</i>	<i>115</i>
7.3.4.	<i>Reatividade ao CO₂ e resistência mecânica a abrasão após a reação – CRI/CSR.....</i>	<i>117</i>
7.3.5.	<i>Caracterização microestrutural.....</i>	<i>120</i>
7.3.6.	<i>Relações entre parâmetros microestruturais e a resistência mecânica dos CAR.....</i>	<i>123</i>
7.4.	CONCLUSÕES.....	125
	CAPÍTULO 8 – ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DO USO DE RESÍDUOS COMO FEC NA PRODUÇÃO DE CAR.....	127
8.1.	INTRODUÇÃO.....	127
8.2.	METODOLOGIA.....	127
8.2.1.	MODELAGEM DO ALTO-FORNO: DIAGRAMA DE RIST.....	127
8.2.2.	AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS DELETÉRIOS AO ALTO-FORNO.....	129
8.2.3.	GERAÇÃO DOS RESÍDUOS E A DISPONIBILIDADE PARA A UTILIZAÇÃO COMO FEC PARA PRODUÇÃO DE CAR.....	130
8.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	130
8.3.1.	REDUÇÃO DE CONSUMO DE COMBUSTÍVEIS E MITIGAÇÃO DE EMISSÃO PELO USO DE CAR COM RESÍDUO.....	130
8.3.2.	AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS DELETÉRIOS PROVENIENTES DE RESÍDUOS USADOS COMO FEC NA PRODUÇÃO DE CAR.....	135
8.3.3.	AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE PRODUZIR CAR COM RESÍDUOS COMO FEC: CRUZAMENTO DE DADOS DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS E DEMANDA DE MISTURAS.....	138
8.4.	CONCLUSÕES.....	140
	CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES GERAIS DA TESE.....	141
	CAPÍTULO 10 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	144
	CAPÍTULO 11 - REFERÊNCIAS.....	145
	CAPÍTULO 12 - ANEXOS.....	155

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO À TESE

As emissões de gases do efeito estufa (GEE) pela siderurgia em 2020 totalizaram 2,6 bilhões de toneladas, representando cerca de 7 a 9% das emissões antropogênicas globais de CO₂ (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2021). Estima-se que a cada tonelada de aço produzido são geradas em média 1,89 toneladas de CO₂ (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2021). No Brasil, 39% das emissões dos GEE do setor industrial provém da siderurgia (SEEG, 2020). Em plantas integradas com AF/LD, o alto-forno é o processo que mais impacta em emissões, sendo responsável por 69% do CO₂ emitido (ORTH; ANASTASIJEVIC; EICHBERGER, 2007). Esses números destacam as atuais necessidades da siderurgia, como a redução das emissões de gases do efeito estufa, o aumento da eficiência energética e a utilização avançada dos resíduos siderúrgicos gerados nos processos.

No contexto das emissões, surge o desafio da descarbonização, que consiste em reduzir e substituir gradualmente o consumo de combustíveis fósseis até sua completa substituição. Isso pode ser alcançado através da utilização de combustíveis renováveis, como biomassa, ou da implementação de processos que empregam hidrogênio gerado de forma renovável como gás redutor. Em relação aos resíduos, os princípios da economia circular e do resíduo zero buscam incentivar a conversão de resíduos e rejeitos dos processos em coprodutos ou matérias-primas para outras indústrias ou para a próprio processo gerador. Isso é crucial para um setor que gera aproximadamente 670 kg de resíduos sólidos para cada tonelada de aço produzida pela rota AF/LD (DAS et al., 2007).

Realisticamente, a transição efetiva para uma siderurgia de zero carbono ou completamente baseada em redutores de fontes renováveis só será possível a longo prazo. Isso requer a consolidação de novos processos projetados para esses cenários e o desenvolvimento de tecnologias complementares, como a produção e o transporte de hidrogênio verde. Mesmo nos cenários mais otimistas de sustentabilidade, de acordo com roadmaps como o da IEA (2020), estima-se que em 2050 a produção global de ferro primário por meio de altos-fornos ainda representará cerca de 30% do total. Portanto, o contínuo desenvolvimento de tecnologias para as rotas tradicionais, especialmente para o processo de alto-forno, continua sendo essencial, não apenas para a competitividade das empresas, mas também para alcançar as metas de redução de emissões.

Nesse sentido, uma tecnologia surgida inicialmente no Japão mostra-se bastante atrativa. Trata-se do coque altamente reativo (CAR), produzido a partir da carbonização de misturas de

carvões e minério de ferro. A utilização dessa nova matéria-prima no alto-forno promete melhorar drasticamente a eficiência de redução dos óxidos de ferro no reator, como consequência da diminuição da temperatura de reserva térmica (T_{ZRT}) (NAITO et al., 2001, 2006). Essa redução na T_{ZRT} é possível justamente pelo emprego de coque com maior reatividade. A teoria por trás dessa tecnologia reside no fato de que coques com reatividade elevada começam a reagir com CO_2 em temperaturas mais baixas que coques convencionais, levando a redução da T_{ZRT} dos altos-fornos. Como consequência a concentração do gás ($CO/(CO + CO_2)$) de equilíbrio Fe/FeO muda no sentido de menor teor de CO necessário requerida para reação de redução. Além disso, perante os aspectos cinéticos, essa redução de temperatura também se mostra importante, uma vez que permite a redução da wüstita em temperaturas inferiores às aquelas em que se inicia o amolecimento de fases de ferro responsáveis pela obstrução de microporos da carga ferrosa. Portanto, com o emprego do CAR é possível observar o aumento da eficiência de utilização do gás redutor e redução de consumo de agente redutor no AF (NAITO; NOMURA; KATO, 2010; SHIMOYAMA, 2010).

A forma de utilização de maior potencial para o CAR no AF se dá junto a carga ferrosa, substituindo total ou parcialmente o *small/nut coke*. Essa utilização permite que a permeabilidade à passagem de gases dentro do alto-forno seja mantida pelo coque convencional, enquanto o CAR atua exclusivamente na formação de gases redutores. Além disso, a maior reatividade do CAR torna este material um protetor do coque convencional, visto que reage preferencialmente com o CO_2 , sendo uma espécie de material de sacrifício do ponto de vista de gaseificação (BABICH; SENK; GUDENAU, 2009; NOMURA et al., 2010).

Somada as vantagens de aumento de eficiência energética e mitigação de emissões, essa linha de pesquisa levanta também a possibilidade de inserção de matérias-primas menos nobres no processo de fabricação de ferro-primário. Isso é válido tanto para os materiais carbonosos, que incluem o uso de carvões não coqueificáveis, como para a carga ferrosa, que permite o uso de minérios de baixa redutibilidade. Nesse ponto se abre também uma janela de oportunidades para a inserção de rejeitos e resíduos ferrosos. Contudo, até o presente momento o número de estudos reportados na literatura com essa abordagem é escasso. Dessa forma, vislumbra-se que esse seja um ponto de forte apelo tecnológico e científico, em especial no cenário brasileiro, no qual os setores de mineração e siderurgia geram quantidades massivas de resíduos ferrosos. Este trabalho de tese de doutorado se propõe a investigar a produção e o desempenho metalúrgico de CAR utilizando resíduos siderúrgicos. Os conhecimentos de cunho teórico e prático experimental, a nível de laboratório, têm potencial de contribuir científica e tecnologicamente com a comunidade acadêmica e as indústrias nacionais, respectivamente.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese foi avaliar o potencial do uso de resíduos siderúrgicos como fonte de elementos catalisadores (FEC) para a produção de coques altamente reativos (CAR), por meio de comparações com o CAR produzido com minério de ferro e o coque convencional utilizado como *nut coke*.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades relevantes dos carvões e das fontes de elementos catalisadores da gaseificação ao CO₂, como minério de ferro e resíduos siderúrgicos;
- Analisar e comparar como o uso de minério e resíduos de ferro como FEC afeta o comportamento termoplástico e as alterações no perfil de pirólise das misturas com diferentes fontes de carbono (FC) avaliadas;
- Determinar o grau de metalização alcançado nos CAR produzidos em escala de laboratório, a fim de verificar a efetividade da redução dos óxidos durante a carbonização
- Comparar a capacidade cinética dos CAR produzidos em escala de laboratório através de avaliações em ensaios termogravimétricos, como temperatura de início de gaseificação e conversão;
- Analisar as propriedades tecnológicas dos CAR, como a resistência mecânica a frio por tamboramento e compressão, reatividade ao CO₂ (CRI) e resistência a abrasão após a reação (CSR);
- Caracterizar as microestruturas geradas pelas diferentes fontes de elementos catalisadores nos CAR e relacioná-las aos resultados dos ensaios tecnológicos;
- Estimar os benefícios do uso de CAR em altos-fornos, utilizando as condições de contorno obtidas nos ensaios realizados e o diagrama de Rist/operação;
- Avaliar o balanço dos elementos prejudiciais (Zn, Na e K) presentes nos resíduos e sua entrada no alto-forno para várias condições de produção e taxas de utilização de CAR;
- Realizar o cruzamento de dados entre a geração dos resíduos siderúrgicos mais comuns e a quantidade necessária dos materiais para a produção de CAR;

2.3. ESTRUTURA DA TESE

Para o melhor entendimento do leitor, esta tese foi dividida em oito capítulos, como descrito a seguir:

Capítulo 1: introdução às questões de estudo e assuntos abordados da tese.

Capítulo 2: apresentação do objetivo geral e específicos, bem como a estrutura da tese.

Capítulo 3: revisão bibliográfica de trabalhos científicos no tema estudado e área correlatas.

Capítulo 4: descrição e caracterização das matérias-primas selecionadas para o estudo.

Capítulo 5: estudo em misturas de FC/FEC, pela avaliação do perfil de pirólise e degradação das propriedades termoplásticas.

Capítulo 6: estudo do impacto do tipo, granulometria e teor de FEC sob a reatividade de CAR em ensaios termogravimétricos.

Capítulo 7: avaliação da produção e propriedades tecnológicas de CAR contendo resíduos siderúrgicos em escala de laboratório.

Capítulo 8: análise técnica dos potenciais benefícios e limitações do uso de resíduos siderúrgicos como FEC para a produção de CAR.

Capítulo 9: conclusões gerais da tese

Capítulo 10: sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 11: referências bibliográficas consultadas.

Capítulo 12: anexos de análises estatísticas e metodologias utilizadas em análise de dados.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O coque altamente reativo (CAR) é uma matéria-prima siderúrgica inovadora, obtida através da carbonização de carvões e fontes de elementos catalisadores (FEC) na reação de gaseificação do carbono. Essa tecnologia surgiu no Japão no início dos anos 2000 e desde então foram exploradas diversas rotas de fabricação e materiais, buscando o desenvolvimento de um CAR viável tanto tecnicamente quanto economicamente. A principal motivação por trás dessa tecnologia é a redução do consumo de combustíveis fósseis nos altos-fornos (AF) e, conseqüentemente, a mitigação das emissões de gases de efeito estufa. O uso dessa matéria-prima possibilita o aumento da eficiência das reações de redução no reator, alcançado pela redução da temperatura da reserva térmica (T_{ZRT}). Para embasar os estudos realizados nesta tese, serão abordados tópicos como o histórico de desenvolvimento, estatísticas de produção científica, fundamentos da tecnologia, processos de produção e relatos de testes industriais.

3.1. COQUE ALTAMENTE REATIVO – MOTIVAÇÕES E FUNDAMENTOS

3.1.1. Histórico do desenvolvimento e publicações científicas

Os primeiros estudos científicos que evidenciaram as vantagens do coque altamente reativo no alto-forno foram relatados de forma indireta. Naito et al. (1991) conduziram um estudo em um simulador adiabático de alto-forno no centro de pesquisa da Nippon Steel Corporation. O objetivo era examinar a quantidade de álcalis adicionados ao coque para reproduzir as condições reais de operação do alto-forno. Os pesquisadores observaram que, à medida que a concentração de álcalis na superfície do coque aumentava, houve uma redução na temperatura da zona de reserva térmica (ZRT) e um aumento na taxa de redução do sínter. Esses resultados eram contrários às diretrizes da época, que não favoreciam o uso de coques altamente reativos. No entanto, estudos subsequentes confirmaram os resultados iniciais (NAITO et al., 2001). Essas pesquisas serviram de base para o desenvolvimento realizado por outros autores e institutos (NAITO; NOMURA; KATO, 2010).

A partir dessas descobertas, iniciou-se a busca por métodos de produção de coques altamente reativos que atendessem às condições favoráveis para sua aplicação no alto-forno. Inicialmente, surgiu a ideia de produzir coque altamente reativo por meio da composição de misturas contendo carvões de baixo grau de carbonificação (Rank). É amplamente conhecido na literatura que carvões de baixo Rank geram estruturas isotrópicas com um grande número de sítios reativos para a gaseificação ao CO_2 , resultando em coques altamente reativos (FLORES et al., 2017b; GRAY; DEVANNEY, 1986; KARR, 1978). No entanto, o uso desses carvões geralmente leva à formação de coques extremamente porosos (AGRA et al., 2019a;

SATO; PATRICK; WALKER, 1998), que apresentam resistência mecânica insuficiente para aplicação (AGRA et al., 2019b; PATRICK, 1983). Essa falta de resistência mecânica afeta a permeabilidade do alto-forno durante a operação, tornando sua utilização inviável.

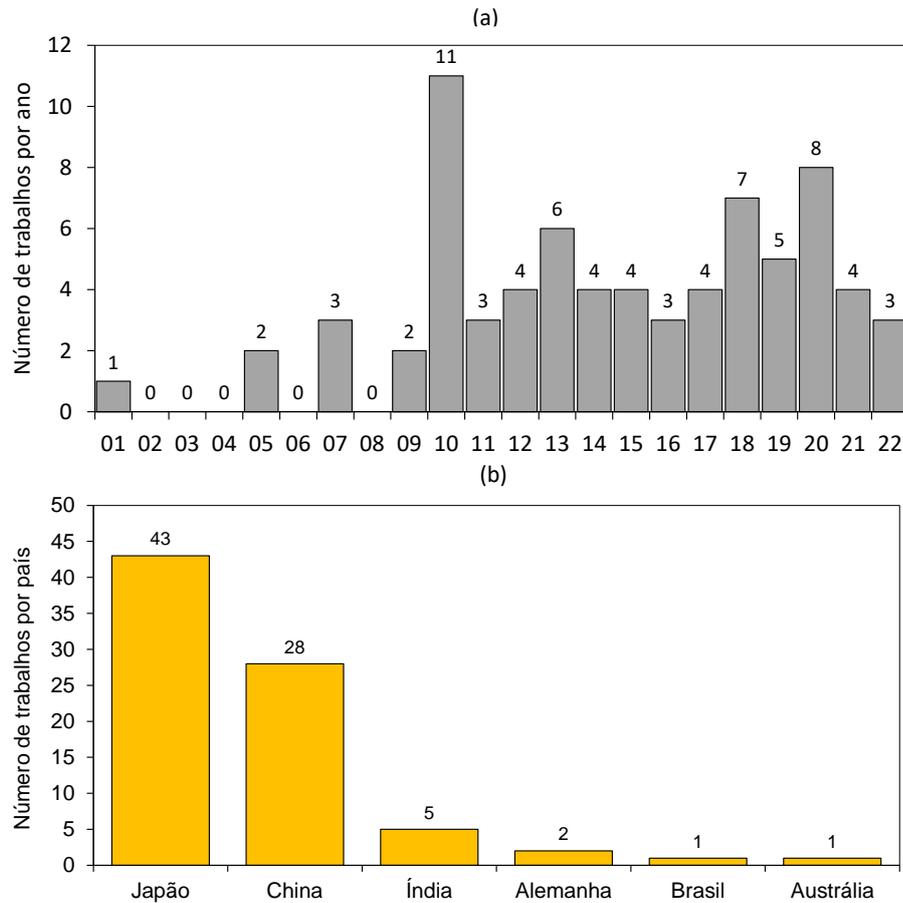
Posteriormente, foi sugerido a possibilidade de produzir CAR por meio de misturas de carvões e materiais catalisadores. Os metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição são os materiais com potencial para essa aplicação. A utilização de metais alcalinos é bastante limitada devido à possibilidade de recirculação dentro do alto-forno durante a operação. Portanto, os primeiros estudos concentraram-se nos metais alcalinos terrosos, especialmente o cálcio. A Nippon Steel Corporation, em particular, realizou uma série de estudos nesse tema, os quais serão discutidos em detalhes posteriormente (NOMURA, 2014; NOMURA et al., 2005; NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007).

Outra rota explorada e promissora é o uso de minério de ferro como fonte de elemento catalisador na produção de CAR. Essa abordagem é especialmente interessante porque o ferro é o próprio produto do alto-forno, de modo que os óxidos de ferro reduzidos durante a carbonização são desejáveis no processo. No entanto, um desafio nessa estratégia é a forma de produção, uma vez que os tijolos de revestimento dos fornos de coqueificação convencionais contêm óxidos de silício, que têm um alto potencial de reagir com os óxidos de ferro e formar Fayalita, um composto com baixo ponto de fusão que pode ser prejudicial aos fornos. Portanto, foram realizados estudos para contornar essa dificuldade, além de avaliar outras rotas de produção, que serão abordadas posteriormente neste texto.

No cenário apresentado, vários incentivos levaram ao desenvolvimento dessa tecnologia no Japão, incluindo dois projetos nacionais denominados "*Estudo sobre a tecnologia de produção de coque de alta resistência e alta reatividade usando ferro metálico como catalisador*" de 2006 e "*Pesquisas sobre processos inovadores de produção de ferro gusa*" de 2009. Os resultados desses esforços são evidentes ao analisar as estatísticas de produção científica nesse campo, como mostrado na Figura 1.

Ao analisar esses dados, fica claro o crescente interesse no tema ao longo dos últimos anos, conforme demonstrado pelo aumento no número de trabalhos publicados. Embora os primeiros estudos tenham surgido no início dos anos 2000, houve poucos desenvolvimentos nessa área até a década seguinte, quando finalmente ocorreu um aumento significativo na quantidade de publicações sobre o assunto.

Figura 1 - Estatísticas de produção científica no tema CAR, explicitando o número de artigos por (a) ano de produção a partir de 2001 e (b) por país.*



*Pesquisas realizadas no primeiro trimestre de 2022.

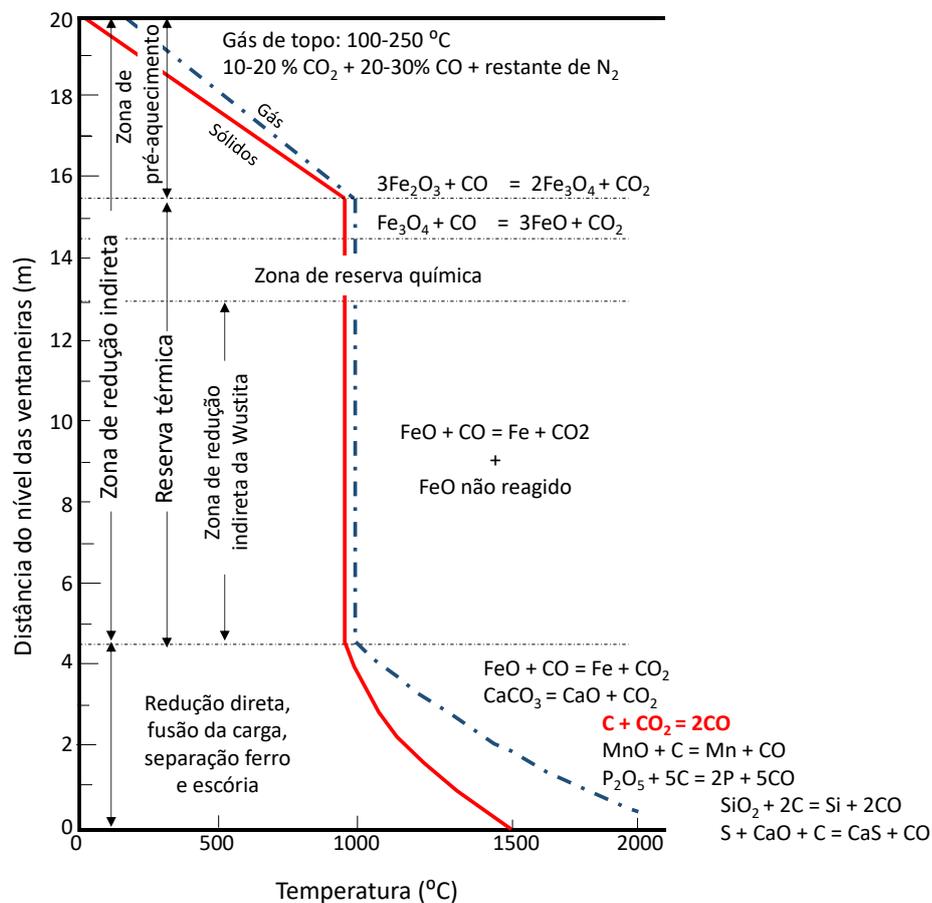
A estratificação dos dados destes trabalhos mostra que inicialmente havia um domínio completo dos institutos Japoneses na condução destes trabalhos, o que é um reflexo direto dos incentivos dos projetos de pesquisas nacionais anteriormente mencionados. Empresas como *Nippon Steel Corporation* e *JFE Steel* e universidades como *Tohuko University* e *Hokkaido University*, são as responsáveis pelo maior número de trabalhos no tema. A partir da maior difusão do tema, outros países iniciaram desenvolvimentos de estudos sobre CAR. Um desses países é a China, que atualmente é o país responsável pelo maior número de publicações anuais no tema. Uma característica dos trabalhos desenvolvidos na China, e que difere da condução japonesa, é a concentração da totalidade dos trabalhos sendo conduzidos por universidades. Por fim, uma particularidade dos trabalhos que tratam sobre CAR é que devido a origem do tema com desenvolvimento primordial no Japão, uma parte importante da literatura sobre o assunto encontra-se exclusivamente em japonês (cerca de 29%).

3.1.2. Fundamentos teóricos da tecnologia

O CAR se destaca por sua notável capacidade cinética na reação de gaseificação ao CO_2 , em comparação com os coques convencionalmente utilizados no alto-forno. Dois parâmetros de extrema importância relacionados a essa capacidade cinética, também conhecida como reatividade ao CO_2 , são a temperatura de início de gaseificação e as taxas dessa reação. A reatividade do coque desempenha um papel fundamental no perfil térmico do alto-forno (conforme ilustrado na Figura 2) e, de forma geral, é o fator determinante para a definição da temperatura da zona de reserva térmica.

A ZRT pode ser compreendida como a região em que a diferença de temperatura entre o sólido e o gás é mínima durante o processo, resultando em uma baixa troca térmica entre eles. A temperatura dessa zona está acima da qual ocorrem taxas significativas de gaseificação do coque e abaixo da qual a gaseificação praticamente não ocorre, inclusive na própria zona de reserva térmica.

Figura 2 - Esquema idealizado de distribuição de temperaturas do gás e dos sólidos ao longo do alto forno e as reações químicas que ocorrem nas três principais zonas.



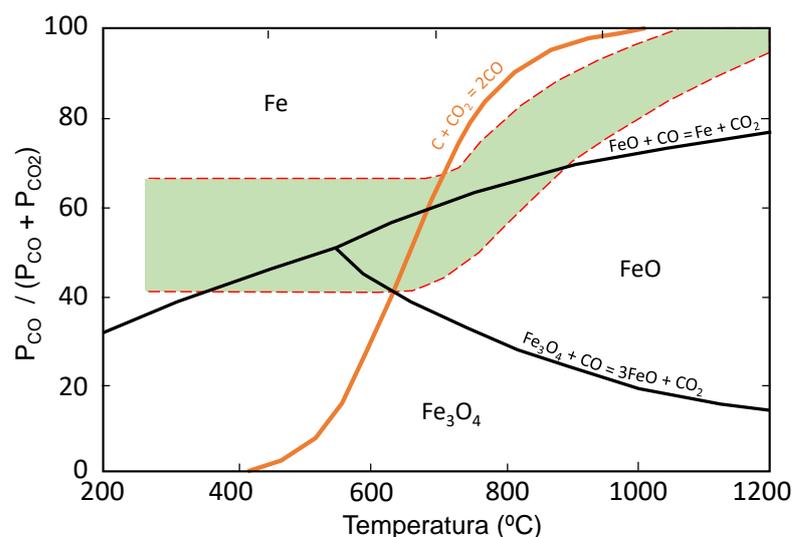
Fonte: adaptado de BISWAS (1981).

Na zona de reserva térmica, a reação de wustita para ferro ocorre por redução indireta, o que significa que não há consumo de carbono devido à reação de Boudouard. A força motriz para essa reação é proporcional à diferença entre a concentração do gás redutor na ZRT e a composição do gás em equilíbrio termodinâmico com FeO/Fe (conforme mostrado no diagrama Fe-O-C da Figura 3). Quanto maior for a diferença entre essas composições, indicando um maior poder redutor da atmosfera de reação em comparação com o equilíbrio, mais favorável é a termodinâmica da reação.

Devido à natureza exotérmica da reação de redução indireta da wustita para ferro, observa-se que a concentração do gás em equilíbrio com a fração de redução de Fe para FeO é deslocada em direção a uma menor capacidade redutora em temperaturas mais baixas (conforme ilustrado na Figura 3). Em outras palavras, o uso de coque altamente reativo permite a redução da temperatura da reserva térmica e, nessas condições, a concentração do gás em equilíbrio com a wustita de ferro apresenta um menor poder redutor. Isso resulta em um aumento relativo na força motriz para a redução da wustita (dada pela diferença entre as composições). Esse raciocínio está em linha com a descrição fornecida pelo diagrama de operação (diagrama de Rist), conforme visto na

Figura 4.

Figura 3 - Diagrama de equilíbrio Fe-O-C (linhas pretas), curva de Boudouard (linha laranja) e faixa de composição gasosa típicas de operação do AF (região em verde).

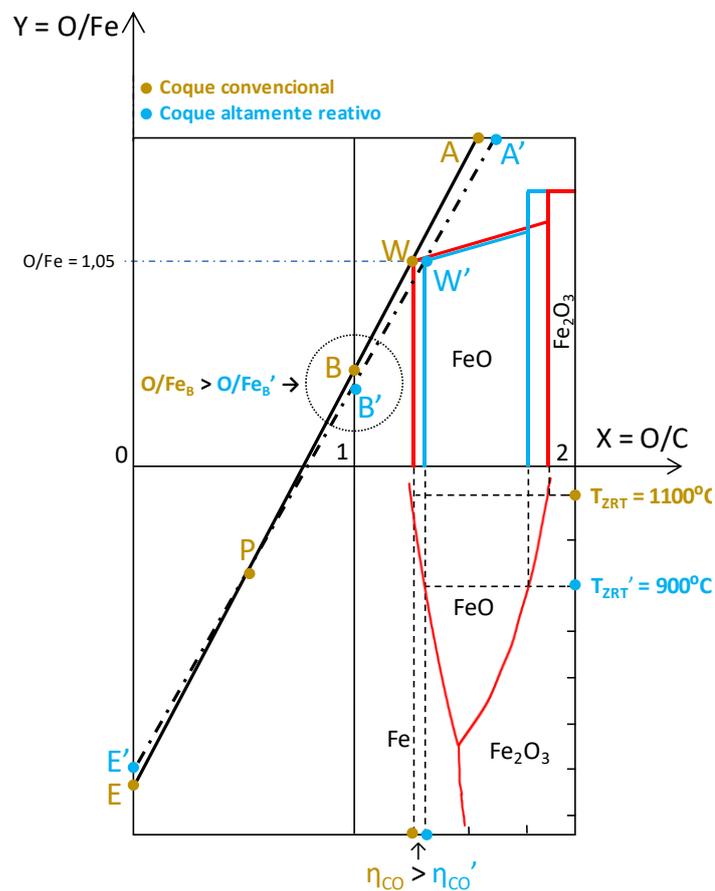


Fonte: adaptado de FISCHER et al. (1999).

No diagrama apresentado na Figura 4 é possível visualizar os impactos teóricos da utilização de CAR no AF, onde as seguintes mudanças na linha de operação, em relação ao coque convencional, podem ser verificadas:

1. A inclinação da linha de operação, definida como o carbono ativo (n_C^A), é reduzida pelo uso de coque com maior reatividade.
2. Devido a maior capacidade cinética do CAR frente a reação de gaseificação, a temperatura de reserva térmica do AF é reduzida. No diagrama de operação essa temperatura pode ser aproximada, com boa precisão, pela leitura da temperatura no diagrama Fe-O-C, através da projeção do ponto de equilíbrio entre o gás e a wüstita, na linha de operação ($W \rightarrow W'$).

Figura 4 - Impacto da utilização de CAR no AF sob os aspectos do diagrama de operação.



3. A alteração da temperatura da zona de reserva térmica (ZRT) resulta em uma maior diferença entre a composição do gás presente na reserva térmica (indicada pela faixa de composição em verde na Figura 3) e a composição de equilíbrio entre o gás e a wüstita de ferro ($\eta_{CO} \rightarrow \eta_{CO}'$).

4. Com o gradiente de composição aumentado, tem-se mais condições (força motriz) para a remoção de oxigênio da carga por redução indireta ($B \rightarrow B'$).
5. Além disso, o requerimento de aporte térmico no AF é diminuído ($E \rightarrow E'$).
6. Em relação a composição do gás de topo, é visualizado que a utilização do CAR aumenta o aproveitamento do gás, isto é, tem-se no topo do AF um gás mais oxidado ($A \rightarrow A'$).
7. Por fim, devido as consequências citadas anteriormente, a quantidade de carbono para redução do minério é diminuída devido a menor sollicitação energética e maior aproveitamento do gás no processo. Portanto, a quantidade de carbono necessário para a função de redução dos óxidos de ferro é menor pelo uso de CAR, repercutindo diretamente na redução do *coke-rate* e mitigação da emissão de GEE.

UJISAWA *et al.* (2005) compararam os efeitos de diversas modificações em parâmetros de processos do alto-forno e as respectivas implicações em *coke-rate* e no consumo de carbono, através de análises com base no diagrama de operação. Foi demonstrado, por exemplo, que a diminuição da temperatura da ZRT, efeito ocasionado pela utilização de CAR, repercute em reduções expressivas do *coke-rate*. Segundo os resultados apresentados pelos autores, a redução da temperatura da zona de reserva térmica em 100, 200 e 300°C repercutem em reduções de *coke-rate* em 29, 49 e 70 kg_{coque}/t_{HM}, respectivamente. Os dados indicam ainda que a redução em 200°C na temperatura da ZRT é tão eficiente em redução do consumo de carbono quanto combinar as técnicas de injeção de CH₄ em 60 Nm³/t_{HM} e o aumento na temperatura do sopro em 100 °C, ambas reduzindo cerca de 10% o consumo de carbono.

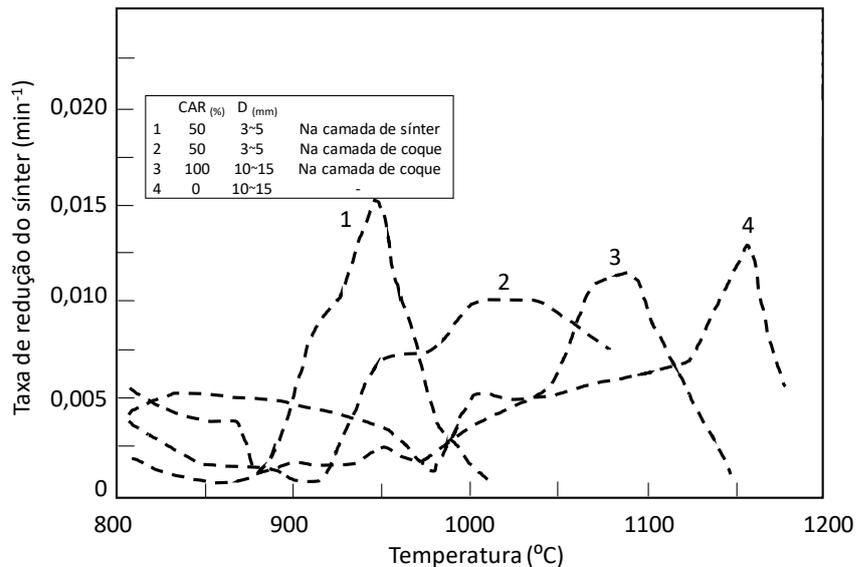
3.1.3. Benefícios do uso de CAR na redução da wüstita e formas de utilização

No item anterior tratou-se dos aspectos teóricos que fundamentam o uso de CAR no alto-forno. Em síntese, foi relatado que a quantidade de oxigênio da carga removido por redução indireta pode ser amplificada devido à redução da temperatura da ZRT. Essa conclusão é baseada na termodinâmica, onde o benefício atrelado ao uso do CAR está relacionado com o aumento da diferença de concentração de gás redutor no reator e aquele em equilíbrio com a wüstita-ferro. No entanto, sabe-se que reações químicas e a velocidade de difusão das espécies reagente tem dependência com a temperatura, logo, é interessante identificar também o efeito da utilização de CAR do ponto de vista cinético.

Para responder esse questionamento, NAITO *et al.* (2001, 2006) avaliaram diferentes formas de utilização CAR, através de ensaios em simulador de alto-forno (*adiabatic blast furnace inner reaction simulator - BIS*). Foi testada a utilização de CAR como substituto ao coque convencional e como *nut coke*, isto é, como um material estrutural e como material

adicionado junto às camadas de sínter, respectivamente. Devido ao diâmetro interno do reator, as granulometrias das matérias-primas foram limitadas, para o sínter utilizou-se a faixa de 10~15 mm e para o CAR duas faixas foram testadas, 3~5 mm e 10~15 mm. Relativo às taxas de substituição, foram testadas 0, 50 e 100%. Na Figura 5 são apresentadas curvas das taxas de redução do sínter nas diferentes configurações experimentais avaliadas.

Figura 5 – Influência da taxa de substituição, tamanho e método de carregamento de CAR na taxa de redução do sínter.



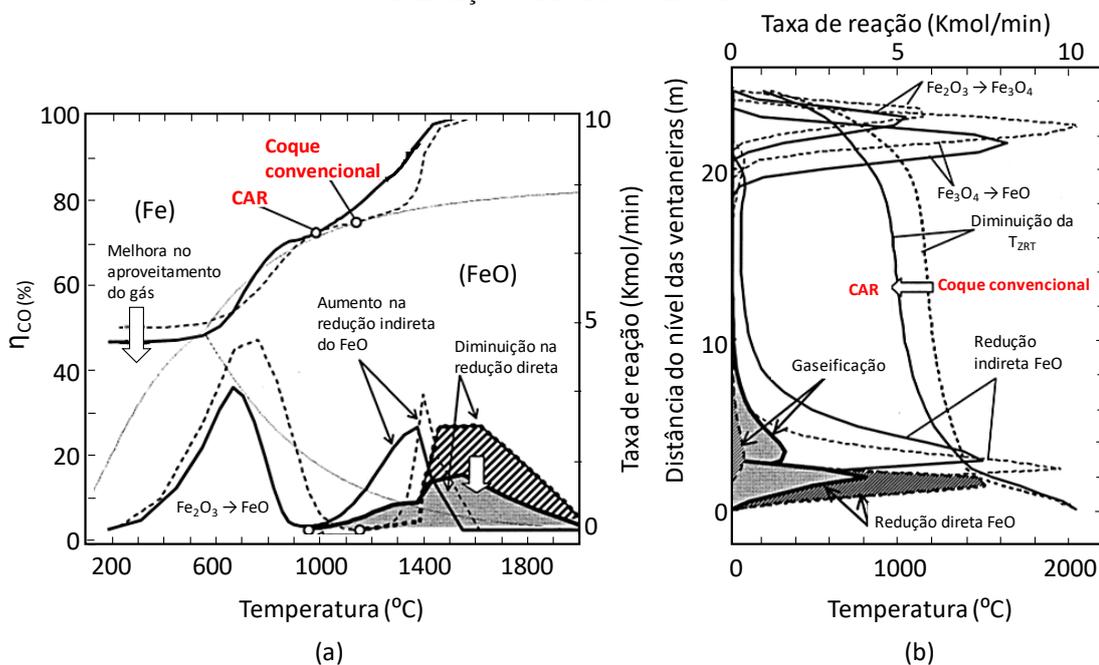
Fonte: adaptado de NAITO *et al.* (2001, 2006).

Conforme pode ser observado na figura, a utilização do CAR em substituição ao coque convencional, modifica o pico da taxa de redução do sínter para temperaturas menores. Segundo os autores, essa diminuição de temperatura é determinante na eficiência das reações de redução, uma vez que em aproximadamente 1100°C se observa o amolecimento de algumas fases do sínter, que ocasionam obstrução de microporos e, como consequência, afetam significativamente nas taxas de redução a partir de 1150°C. Quando se utiliza CAR, a redução de wustita à ferro tem condições de ocorrer em temperaturas inferiores à essas de obstrução de microporos, favorecendo na cinética das reações.

Mais tarde, resultados semelhantes foram obtidos por UJISAWA *et al.* (2005), a partir simulações computacionais (TAKATANI; INADA; UJISAWA, 1999). Na Figura 6a é apresentado o aproveitamento do gás no alto-forno e as taxas das diferentes reações de redução que se sucedem no reator, em simulações considerando emprego de coque convencional e de CAR. Já na Figura 6b, o perfil das reações é apresentado em conjunto com o perfil térmico. Nessas figuras os resultados da simulação considerando a carga de CAR são representadas por linhas sólidas, enquanto para o coque convencional são utilizadas linhas tracejadas.

Conforme pode ser visto na Figura 6^a, o aproveitamento do gás no processo na operação com uso do CAR é maior em comparação ao coque convencional. Além disso, esses resultados também demonstram o aumento da redução indireta da wustita pelo uso do CAR, com conseqüente diminuição da redução direta. Na Figura 6b, por sua vez, além das taxas das reações de redução já mencionadas, é possível verificar que a diminuição na temperatura da ZRT é acompanhada da ocorrência da reação gaseificação do CAR em menor temperatura e com maior taxa. Esses resultados são coerentes e concordam tanto com àqueles obtidos a partir do diagrama de operação (RIST; MEYSSON, 1967), quanto com os resultados experimentais extraídos dos ensaios em simulador de alto-forno (NAITO et al., 2001, 2006).

Figura 6 - Efeito do uso de CAR no AF por simulação computacional (a) efeito na utilização do gás e (b) distribuição vertical das variáveis.



Fonte: adaptado de UJISAWA et al., 2005.

Referente à forma de utilização do CAR no alto-forno, a Figura 5 revela que o uso como *nut coke* é mais efetivo no aceleração das reações de redução. Além dessa importante vantagem técnica, o uso de CAR como *nut coke* também é considerado favorável em termos de resistência mecânica, uma vez que as principais demandas mecânicas sobre esse material ocorrem durante seu transporte até o carregamento, fora do reator. Por fim, diversos autores argumentam que o uso de CAR como *nut coke* pode proteger o coque convencional, pois, devido à sua maior reatividade, o CAR reage preferencialmente com o CO_2 , enquanto o coque convencional de alta resistência mecânica permanece intacto (BABICH; SENK; GUDENAU, 2009; GAVEL, 2017; NATSUI et al., 2013; NOMURA et al., 2010; WANG et al., 2016).

3.1.4. Influência da qualidade do sinter no uso do CAR

A qualidade do sinter utilizado e sua capacidade de aproveitar os benefícios do uso do CAR são pontos essenciais a serem avaliados. Estudos mostram que o CAR oferece condições favoráveis para a redução indireta da wustita, mas essas condições só podem ser aproveitadas se o sinter tiver redutibilidade suficiente (UJISAWA et al., 2005). Pesquisas demonstraram que o uso combinado de CAR com sinter de alta redutibilidade resulta em redução do consumo de combustível (NAITO et al., 2001, 2006). No entanto, quando utilizado um sinter de baixa redutibilidade, o CAR não traz as vantagens esperadas e pode ser até pior do que o coque convencional (MENG; SHAO; ZOU, 2020). Portanto, é necessário que o sinter tenha uma redutibilidade mínima adequada para que as vantagens do uso de CAR sejam alcançadas, como mostraram estudos anteriores

UJISAWA et al., (2005) reportaram a avaliação de testes em simulador de AF de configurações com coques de diferentes reatividades (CRI de 30 e 45%) e sinter com distintas redutibilidades. Esses testes identificaram um valor limite (*threshold*) de redutibilidade, acima da qual as vantagens de utilização de coque de alta reatividade são mais evidentes (JIS-RI de 67%). Esse valor de redutibilidade, no entanto, não é algo tão extraordinário para os padrões de cargas atuais. A título de exemplo, LU et. al., (2015) reportam que o índice de redutibilidade (ISO 7215) típica de sinter e pelotas utilizadas nos altos-fornos chineses são superiores à 65 e 70%, respectivamente.

3.2. GASEIFICAÇÃO AO CO₂ DO COQUE (REAÇÃO DE BOUDOUARD)

Do ponto de vista termodinâmico, a reação de gaseificação do carbono ($C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$) é classificada como uma reação endotérmica ($\Delta H^{\circ} > 0$). Portanto, essa reação é favorecida pelo aumento da temperatura no sistema em que ocorre. As condições termodinamicamente favoráveis para a ocorrência da reação no sentido direto estão representadas à direita da curva laranja no diagrama mostrado na Figura 3. A temperatura em que essa curva intersecta com a composição de gás específica ($CO/(CO+CO_2)$) indica a temperatura de equilíbrio termodinâmico da reação. Acima dessa temperatura, a reação ocorrerá espontaneamente.

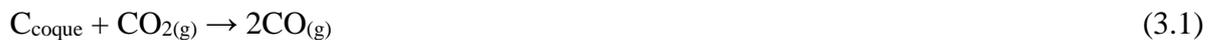
No entanto, o interesse principal quando se trata da temperatura de início da gaseificação não é apenas a temperatura termodinâmica. Mesmo quando essa temperatura limite, do ponto de vista termodinâmico, é ultrapassada, é comum encontrar sistemas nos quais a reação entre o carbono e o dióxido de carbono não ocorre. Isso ocorre devido às características cinéticas dessa reação entre o gás e o sólido. Portanto, o objetivo desta seção é abordar as questões relacionadas

à velocidade da reação de gaseificação. Em seguida, serão discutidos como as propriedades físicas e químicas do coque afetam a gaseificação, e, por fim, serão abordados os mecanismos de catálise dessa reação.

3.2.1. Cinética da reação de gaseificação ao CO₂

Muitos trabalhos dedicaram-se a estudar a reação de gaseificação de materiais carbonosos. A reação global (3.1) é descrita como resultado de três passos intermediários, que serão discutidos a seguir (BASU, 2018; DI BLASI, 2009; WALKER; RUSINKO; AUSTIN, 1959).

- **Reação global:** carbono do coque reage com o dióxido de carbono presente na atmosfera, resultando em duas moléculas de monóxido de carbono.



- **Passo 1:** dióxido de carbono presente na atmosfera se desassocia nos chamados sítios ativos do coque (C_{SA}), liberando uma molécula de monóxido de carbono e adsorvendo uma molécula de oxigênio na superfície (C(O)).



- **Passo 2:** como a reação do passo 1 é reversível, é possível que a reação percorra o caminho contrário. Nesse caso, ocorre a formação de sítios ativos na superfície do coque (C_{SA}), devido ao desprendimento de uma molécula de oxigênio, ora adsorvida. Essa liga-se à uma molécula de monóxido de carbono dando origem a outra de dióxido de carbono.



- **Passo 3:** o terceiro passo está relacionado à formação de uma molécula de monóxido de carbono a partir do oxigênio adsorvido à superfície do coque. Isto é, ele extrai a molécula de carbono sólido da superfície do coque (dessorção), gerando CO_(g).



A constante cinética de Arrhenius (k_i) de cada uma das reações que compõem a reação global é descrita na forma:

$$K_i = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.5)$$

Nessa equação, A_0 é o termo pré-exponencial constante, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e E_a é a energia de ativação da reação.

Existem duas interpretações importantes que podem ser dadas para a energia de ativação, uma é a sensibilidade da taxa de reação com a mudança de temperatura. Alternativamente, também pode-se entender a energia de ativação como uma parcela de energia “extra” àquela prevista pela termodinâmica, necessária para que a reação efetivamente ocorra. Essa parcela extra de energia é única e exclusivamente para romper a inércia e iniciar a reação, não sendo absorvida pelo sistema, mas sim liberada tão logo o processo comece a ocorrer. Com relação à sensibilidade da taxa de reação com a temperatura, verifica-se que se a energia de ativação for alta, com pequeno incremento de temperatura a taxa é afetada significativamente. Por outro lado, se a energia de ativação for baixa, um grande aumento na temperatura não impacta em significativas mudanças na taxa da reação. Por fim, se a energia de ativação for nula, a temperatura não tem influência na taxa de reação.

A taxa da reação de gaseificação global (3.1) pode ser descrita por uma equação do tipo Langmuir-Hinshelwood, como segue:

$$r_b = \frac{k_1 P_{CO_2}}{1 + (K_2/K_3) P_{CO} + (K_1/K_3) P_{CO_2}} \quad (3.6)$$

Onde K_i são as taxas dos passos i da reação, P_{CO} e P_{CO_2} são as pressões parciais de monóxido e dióxido de carbono, respectivamente. A presença do monóxido de carbono inibe a reação global, diminuindo a concentração de $C(O)$, conforme reação 3.3 do passo 2.

Os passos 1 a 3, mencionados anteriormente, dizem respeito à etapa da reação química em si. No entanto, no caso da gaseificação do coque, trata-se de uma reação heterogênea envolvendo um sólido poroso, onde o transporte de massa desempenha um papel significativo na taxa de reação. É importante levar em consideração os efeitos relacionados à difusão dos reagentes e produtos durante a avaliação cinética dessa reação.

Portanto, além dos passos previamente mencionados, deve-se considerar as taxas de transporte de massa (difusão). Isso inclui a difusão do CO_2 em direção à superfície do material carbonoso, antes da reação química ocorrer, e a difusão dos produtos gasosos para longe da superfície carbonosa, após a reação química ter se completado.

Alguns trabalhos importantes forneceram as bases dos estudos cinéticos da gaseificação e descrevem os possíveis controles da reação por um ou mais dos seguintes passos (LEVENSPIEL, 1999; WALKER; RUSINKO; AUSTIN, 1959):

- **Difusão na camada limite:** transporte de massa do reagente (CO_2) e do produto (CO) através do filme de gás presente na superfície do coque.
- **Difusão nos poros:** transporte de massa do reagente através da superfície já reagida e transporte de massa do produto na direção oposta.
- **Reação química:** adsorção do reagente, total ou parcial, rearranjo da espécie adsorvida quimicamente na superfície e dessorção do produto na superfície (reações 3.2 a 3.4, antes discutidas).

Cada uma dessas etapas ocorre em uma taxa específica, e a etapa que ocorrer com menor velocidade irá limitar as demais etapas. Essa etapa mais lenta, que controla o ritmo geral da reação, é conhecida como "passo controlador". Portanto, na região onde o controle é determinado pela taxa de reação, a difusão ocorre relativamente rapidamente, sem limitação no fornecimento de gás, e a reação ocorre de maneira homogênea.

Por outro lado, se o controle da reação for determinado pela difusão na camada limite, a taxa da reação química é suficientemente rápida para todo CO_2 que conseguir alcançar a superfície. No entanto, devido à limitação da difusão na camada limite, a reação ocorre preferencialmente na superfície do sólido, em um modo conhecido como consumo topoquímico (*shrinking core model*). Conhecer o passo controlador da reação de gaseificação do coque em determinadas condições é uma informação relevante, pois isso determina o método pelo qual o carbono na estrutura do coque é consumido e descreve como a microestrutura será alterada durante a reação. A forma de consumo, seja homogênea ou topoquímica, tem uma relação direta com a degradação das propriedades mecânicas do coque após a reação. Esse assunto tem sido explorado em trabalhos recentes sobre a gaseificação de CAR (NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007; YAMAZAKI, 2012; YAMAZAKI et al., 2011).

O estudo da cinética da gaseificação do coque é uma área extremamente complexa, uma vez que os passos controladores variam não apenas para diferentes faixas de temperatura, mas também ao longo da reação. Em relação à temperatura, considera-se que abaixo de 900°C o controle seja exercido pela taxa de reação química, enquanto acima de 1400°C o controle seja determinado pela difusão na camada limite. Entre esses intervalos de temperatura, ocorrem estágios de controle misto (UJISAWA et al., 2005).

Quando se trata do desenvolvimento da reação em uma mesma temperatura, os resultados compartilhados por GUO *et. al* (2012), em ensaios realizados a 1000°C , demonstraram uma variação no controle da reação da seguinte maneira: inicialmente, o controle é exercido pela

taxa de reação química, em seguida ocorre um estágio intermediário de controle misto envolvendo taxa de reação e difusão, e, por fim, o controle completo é assumido pela difusão.

3.2.2. Efeito das propriedades do coque sob a reatividade

As propriedades do coque que influenciam na cinética da gaseificação estão mais relacionadas com a taxa da reação química e dependem da estrutura do material nos mais diferentes níveis. Diversos estudos foram desenvolvidos mostrando o impacto de propriedades como a estrutura molecular, estrutura cristalina, área superficial e a textura do coque são extremamente relevantes na cinética da reação. O objetivo deste item é descrever brevemente como cada uma dessas propriedades citadas influencia na reatividade do coque.

Estrutura molecular

Topograficamente o coque não reage de maneira homogênea com o CO₂. Na verdade, a gaseificação, no ponto de vista molecular, ocorre seletivamente a partir de átomos de carbono particulares que apresentam maior capacidade de reagir. Esses átomos mais suscetíveis a reação são chamados de sítios ativos (presentes na etapa 1 da reação) e estão localizados principalmente na face final das estruturas aromáticas. Além disso, pontos de ligações entre heteroátomos e defeitos, como vacâncias e deslocamentos de planos basais, são reconhecidas por contribuírem significativamente para a gaseificação (EDWARDS; MARSH, 1989; WALKER; RUSINKO; AUSTIN, 1959).

Estrutura cristalina

A matriz de carbono presente no coque exibe uma estrutura hexagonal, formando lâminas empilhadas conhecidas como lamelas carbonosas. A organização dessas lamelas, chamada de cristalinidade, pode ser avaliada por meio de três parâmetros principais obtidos por difração de raios-X (DRX): d002, Lc e La. Esses parâmetros representam a distância entre os planos das lamelas, a altura e o comprimento do cristalito, respectivamente.

Diversos estudos já demonstraram uma relação entre o tamanho dos cristalitos no coque e sua reatividade. Em geral, constatou-se que estruturas menos ordenadas possuem maior reatividade, caracterizadas por grandes lamelas e pequenos valores de Lc. Essas estruturas menos ordenadas fornecem mais sítios ativos para reações, devido ao maior número de carbonos nas bordas (EDWARDS; MARSH, 1989; WALKER; RUSINKO; AUSTIN, 1959).

É importante ressaltar também a influência da temperatura na estrutura cristalina. Vários estudos indicam que o tratamento térmico do carbono a altas temperaturas favorece a grafitação,

ou seja, o aumento da ordenação estrutural. Isso resulta na redução da reatividade. No caso do coque, isso se reflete nas temperaturas de coqueificação dos fornos, em que estruturas mais ordenadas e, portanto, menos reativas, são alcançadas em temperaturas elevadas e períodos prolongados de coqueificação (LOISON; FOCH; BOYER, 1989).

Área superficial

Vários métodos vêm sendo propostos para estudar os sítios ativos de materiais carbonosos em geral e até hoje não existe um consenso de qual seria a melhor técnica. Uma das análises bastante utilizada é a técnica de medida de área superficial por CO₂ e/ou N₂. Em geral, constata-se que a reatividade é maior para materiais com área superficial maior, uma vez que o número de sítios ativos disponíveis para a reação de gaseificação tende a ser proporcional à essa propriedade. No entanto, vale ressaltar que o aumento da área superficial não impacta apenas no número de sítios ativos, mas também contribui para a difusão do gás, facilitando a passagem do gás por microporos interconectados (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; XIE, 2015).

Textura do coque

Os efeitos dos diferentes domínios de textura do coque na sua reatividade são amplamente documentados na literatura. A textura do coque refere-se aos domínios observáveis por microscopia ótica, geralmente utilizando uma ampliação de 500x. Ao analisar coques nessas condições, é possível identificar domínios que variam desde texturas extremamente uniformes, conhecidas como texturas isotrópicas, até domínios compostos por grandes bandas, chamados de texturas anisotrópicas (GRAY; DEVANNEY, 1986).

Vários estudos demonstraram a relação entre o grau de anisotropia da textura do coque e a ordenação do carbono na matriz carbonosa. Atualmente, sabe-se que o carbono na matriz do coque está mais organizado quando a textura apresenta um maior grau de anisotropia (EDWARDS; MARSH, 1989). Essa organização, por sua vez, está fortemente relacionada aos componentes macerais e ao grau de carbonificação do carvão utilizado na produção do coque. Em relação aos componentes macerais, os do grupo da inertinita, em geral, resultam em domínios isotrópicos, independentemente do grau de carbonificação do carvão. Para os domínios derivados das partes reativas, há uma tendência de que quanto mais elevado o grau de carbonificação do carvão, maior seja a anisotropia das texturas, o que resulta em um coque menos reativo (BUSTIN et al., 1989).

Alguns autores sugerem o uso de índices baseados na anisotropia do coque, que se mostraram eficazes na correlação com a reatividade do material (FLORES et al., 2017b).

3.2.3. Catálise da reação de gaseificação ao CO₂ do coque

No item anterior, foram abordadas as propriedades específicas do coque que podem influenciar na taxa de gaseificação do material. Agora, serão discutidos os efeitos catalíticos de elementos externos. A catálise da gaseificação do coque pode ocorrer por diferentes causas, como a presença de certos elementos da matéria mineral dos carvões de origem, a impregnação de álcalis dentro do alto-forno devido à recirculação dessas espécies ou, como tópico principal deste texto, a adição intencional de elementos com o objetivo de aumentar a reatividade do coque. Será feita a seguir uma discussão geral sobre os mecanismos de catálise.

Em química, a catálise é compreendida como um meio de acelerar dada reação a partir da adição de uma substância, conhecida como catalisador. Esse aumento na taxa de reação ocorre devido ao fornecimento de uma nova rota de reação pelo catalisador, em que a energia de ativação é menor do que para a reação não catalisada (WALKER; SHELEF; ANDERSON, 1968). No caso da gaseificação do carbono os elementos catalisadores são os metais alcalinos, alcalinos terrosos e alguns metais de transição. Em geral, na literatura é aceito a seguinte ordem de efetividade de elementos na catálise na gaseificação ao CO₂ do coque: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Fe^{2+} > Al^{+2} > Si^{4+}$ (ZHENG et al., 2021). Para o coque, um exemplo de catálise indesejada é o aumento da reatividade do coque estrutural dentro do alto-forno devido à recirculação de álcalis no reator. Já quando o objetivo é de fato produzir um coque altamente reatividade, o uso de catalisadores é desejado (embora não por intermédio de álcalis).

Em relação ao mecanismo de catálise da reação de gaseificação do coque, duas teorias foram extensivamente exploradas, a teoria do mecanismo via transferência de oxigênio e via transferência de elétron (EDWARDS; MARSH, 1989). O mecanismo cientificamente aceito da catálise da gaseificação do carbono pelo Sódio e Potássio, metais alcalinos (álcalis), é a teoria da transferência de elétrons. Segundo esse mecanismo, o aumento de reatividade é uma consequência da alteração na distribuição eletrônica do carbono da superfície do coque, causada pela presença dos álcalis. Essa alteração torna o coque mais reativo, aumentando a quantidade de sítios ativos de carbono (XIE, 2015).

Já para compostos como ferro e cálcio, o mecanismo via transferência de oxigênio é mais aceito e amplamente utilizada pela comunidade acadêmica. Segundo essa teoria, o mecanismo de catálise da gaseificação ocorre através de reações cíclicas de oxirredução do componente catalítico. Para o caso específico do ferro, uma série de estudos anteriores (FURIMSKY; SEARS; SUZUKI, 1988; KAWANARI et al., 2011; OHME; SUZUKI, 1996; SUZUKI; INOUE; WATANABE, 1988, 1989; YAMAMOTO et al., 2010b) dedicaram-se à entender a

catálise da gaseificação do carbono por esse metal. Pelo resultados obtidos nesses estudos, ficou claro que a catálise se dá pelo ciclo de oxirredução que ocorre conforme as reações abaixo:

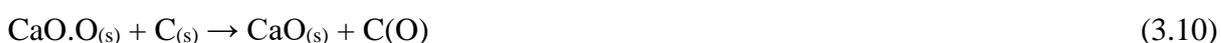


A primeira reação representa a oxidação do ferro pelo dióxido de carbono. Em geral, o produto desta oxidação pode ser tanto wüstita quanto magnetita, a depender da atmosfera de reação. Considerando uma atmosfera com relação $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1$, mais usada nos experimentos do presente estudo, o diagrama Fe-C-O (Figura 3) nos indica a maior estabilidade termodinâmica para formação de wüstita (BISWAS, 1981). Por esse motivo, escolheu-se esse óxido como a representação do produto da oxidação do ferro pelo dióxido de carbono. Essa reação é de fácil ocorrência, sem importantes limitações de transporte de massa, especialmente em elevadas concentrações de CO_2 (FURIMSKY; SEARS; SUZUKI, 1988).

A segunda reação (3.8), representa a redução do óxido de ferro formado por uma reação direta com o carbono. Essa reação em especial é descrita como a responsável pela transferência de oxigênio e, portanto, determinante para catálise da gaseificação pelo ferro. Embora à primeira vista possa parecer contrassenso uma reação sólido/sólido (redução direta do óxido de ferro pelo carbono) ser a responsável pela catálise de uma reação gás/sólido (gaseificação do carbono pelo dióxido de carbono), foi provado que este é de fato o mecanismo (SUZUKI; INOUE; WATANABE, 1988). Diferente do que ocorre nos altos-fornos, onde o transporte de massa limita a ocorrência da reação 3.8 para temperaturas inferiores à 1000°C , em aglomerados onde existe uma fina dispersão de partículas de ferro em contato com o carbono, como o CAR, essa reação passa a ser viável em temperaturas inferiores à 750°C (SUZUKI; INOUE; WATANABE, 1988).

Portanto, é possível sumarizar o mecanismo da catálise da gaseificação pelo ferro como sendo um resultado do ciclo de oxirredução (reações 3.7 e 3.8) acima explicado. Na primeira reação, o dióxido de carbono se dissocia em uma molécula de monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) e o oxigênio é adsorvido pelo ferro presente no CAR (oxidando-se). Nesse ponto o ferro atua como um sítio ativo, onde o oxigênio pode se depositar. Posteriormente, esse oxigênio é removido do óxido formado por uma reação de redução direta com um carbono vizinho a esse óxido (reação 3.8). Essa reação, portanto, é a responsável pelo transporte do oxigênio e a representante da catálise da gaseificação (XIE, 2015). Note que a resultante da lei de Hess sobre as reações cíclicas 3.7 e 3.8 é a reação 3.1, de gaseificação do carbono.

A catálise da gaseificação pelo cálcio é descrita por mecanismos similares de transferência de oxigênio (JAYASEKARA; MONAGHAN; LONGBOTTOM, 2016; XIE, 2015). Em estudos recentes, LU et al. (2021, 2022) mostraram que a adição de CaO em carvão aumentou a reatividade do material e isso foi identificado em três aspectos: (1) foi medido o aumento da área superficial (meso e macroporos), (2) regiões de carbono ao redor do CaO tornaram-se mais ativas e (3) foi verificado que moléculas de CO₂ são adsorvidas pelo CaO, dando origem à CaCO₃. Esse último tem condições de reagir com o carbono do carvão e dar origem ao monóxido de carbono. Esse ciclo é representado pelas reações 3.9 – 3.11 abaixo.



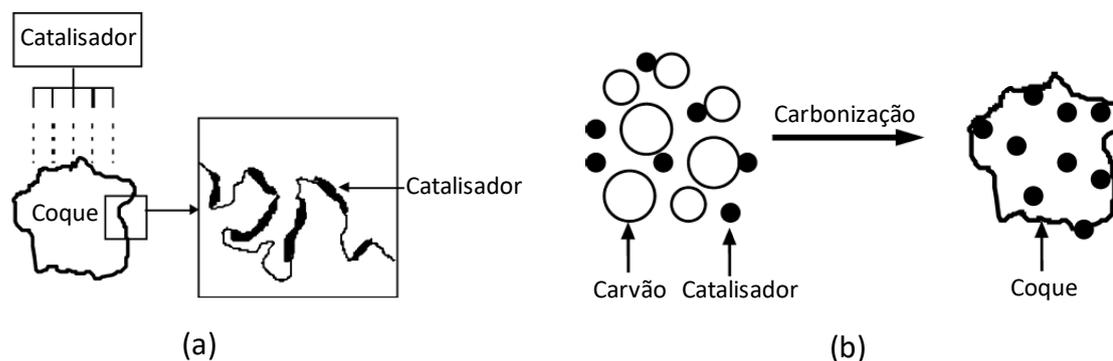
Novamente chama-se a atenção para o fato que a soma das reações 3.9-3.11, resulta na reação de gaseificação do carbono (3.1).

3.3. CAR – ROTAS DE FABRICAÇÃO, CARBONIZAÇÃO E REATIVIDADE

Os itens anteriores abordaram as vantagens e as formas de utilização do CAR no alto-forno, já neste item o objetivo será descrever os diferentes métodos propostos para a fabricação desse material e as limitações de cada um destes. Devido as características inovadoras desse material, muito dos desenvolvimentos de companhias privadas não são divulgados e, portanto, pouco se sabe sobre. No entanto, uma extensa revisão da literatura especializada foi realizada, visando obter o máximo de informações referentes a esses desenvolvimentos.

Em uma primeira abordagem pode-se dividir os métodos de fabricação do CAR em duas vertentes principais, métodos de adição de catalisador diretamente no coque (pós-carbonização) ou adição de catalisador junto a mistura de carvões (pré-carbonização), conforme a Figura 7 (NOMURA et al., 2005).

Figura 7 - Formas de produção de CAR (a) adição pós-carbonização e (b) adição pré-carbonização.



Fonte: adaptado de NOMURA *et al.* (2005).

3.3.1. Produção de CAR com adição de catalisador pós-carbonização

Devido aos requerimentos mecânicos do coque durante o transporte e dentro do alto-forno, a resistência do material sempre é uma propriedade muito importante a ser considerada. Portanto, o método de adição de catalisador diretamente no coque (pós-carbonização), tem como vantagem a manutenção da microestrutura original, a menos de uma fina camada de material na sua superfície, o que é favorável pra manutenção da resistência mecânica. Além disso, esse método não interfere em nada no processo de coqueificação. Métodos laboratoriais para a impregnação de catalisador a partir de soluções foram testados por diversos autores (KITAGUCHI; NOMURA; NAITO, 2007; NOMURA *et al.*, 2007a; NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007).

NOMURA *et al.* (2007) mostraram que mesmo após as partículas de coque impregnadas com catalisadores serem submetidas a impactos de queda, 70% do catalisador revestido permanecia no material. Esse resultado foi atribuído a penetração da solução catalítica através dos poros abertos na superfície do coque, que permanece mesmo após a fratura do material. Além disso uma das preocupações dos autores era entender se após um certo nível de consumo do material a taxa de gaseificação não iria retomar a níveis normais, visto que o catalisador se encontra majoritariamente na superfície do coque. No entanto, embora tenha sido verificado que a taxa de reação por impregnação de Fe e Ca caia após 10% de conversão (perda de 10% de massa em relação ao início), a gaseificação prossegue com taxas superiores em comparação ao coque não catalisado. Isso significa que o efeito catalítico pode ser mantido na ZRT do alto-forno.

Dois inconvenientes principais gerados desse método são, (1) a necessidade de uma estação para a impregnação de catalisador na superfície do coque e (2) a falta de homogeneidade na distribuição do catalisador. Apesar disso, alguns estudos recentes utilizando CAR a partir do

processo de dopagem mostram que materiais por essa rota vem sendo estudados na Índia – *Tata Steel* (GARG et al., 2021; SURESH et al., 2022).

3.3.2. Produção de CAR com adição de catalisador pré-carbonização

A utilização de catalisadores diretamente na mistura de carvões antes do processo de coqueificação pode parecer mais simples à primeira vista, uma vez que a adição do catalisador não requer uma etapa adicional, e sua distribuição é mais homogênea. No entanto, para que essa estratégia seja bem-sucedida, é necessário ajustar corretamente a composição da mistura de base de carvões, a quantidade e a granulometria do catalisador, além de considerar diversas outras variáveis que possam impactar não apenas a reatividade, mas também a resistência mecânica do coque. A otimização desses parâmetros é essencial.

Para a fabricação de CAR usando metodologia de adição pré-carbonização, compostos baseados em cálcio e ferro são principalmente considerados. Como discutido anteriormente, esses materiais alinham a capacidade catalítica, disponibilidade, baixo custo, além de serem matérias-primas do alto-forno. Segue abaixo uma síntese das principais linhas de desenvolvimento usando catalisadores à base de cada um desses elementos.

Catalisadores à base de Cálcio

Os estudos que foram realizados utilizando compostos de cálcio como catalisadores foram conduzidos principalmente pela *Nippon Steel Corporation*. Testes laboratoriais utilizando finos de CaO (NOMURA, 2014; NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007), CaCO₃ (NOMURA, 2014) e um carvão com matéria mineral rica em CaO (>45% na MM) (NOMURA et al., 2005) foram avaliados. Embora tenham sido obtidos resultados satisfatórios em termos de qualidade do coque (CAR) em testes laboratoriais para todas as abordagens mencionadas, foram encontrados apenas dados de aplicação em escala industrial para a última abordagem citada.

Conforme relatado por NOMURA et al. (2005), testes de coqueificação em escala industrial foram realizados nas unidades de *Kimitsu* e *Muroran* da *Nippon Steel Corporation*. Os CAR foram produzidos a partir do ajuste das misturas, visando possibilitar a adição de 5-7% do carvão não coqueificável rico em CaO. Esses ajustes basicamente se resumiram em reduzir o percentual de inertes e carvões de baixo poder coqueificante, permitindo a produção de coques com alta reatividade (JIS R_cI > 45,9), resistência mecânica a frio (DI¹⁵⁰₁₅ = 84,9%) e resistência mecânica a quente (CSR = 60,6%). Esses materiais foram utilizados em testes realizados em

longo período de tempo (aproximadamente 3 meses) no alto-forno N°2 na unidade de *Muroran* e permitiu observar a redução do *fuel-rate* em 10 kg/t_{ferro-gusa}.

Catalisadores à base de Ferro

A utilização de fontes ferrosas como catalisadores para a produção de coque de alta resistência (CAR) tem sido um objetivo há muito tempo, principalmente devido à disponibilidade de diferentes fontes desses materiais. Atualmente, os desenvolvimentos voltados para a produção de CAR são realizados principalmente com o uso de fontes ferrosas como catalisadores. No entanto, um grande obstáculo para a aplicação desses materiais nas misturas de carvões em coquearias é a possível formação de compostos prejudiciais às paredes dos fornos. Os óxidos de ferro reagem com os tijolos refratários à base de sílica, resultando na formação de uma fase de baixo ponto de fusão chamada Faialita ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) (RUECKEL, 1938).

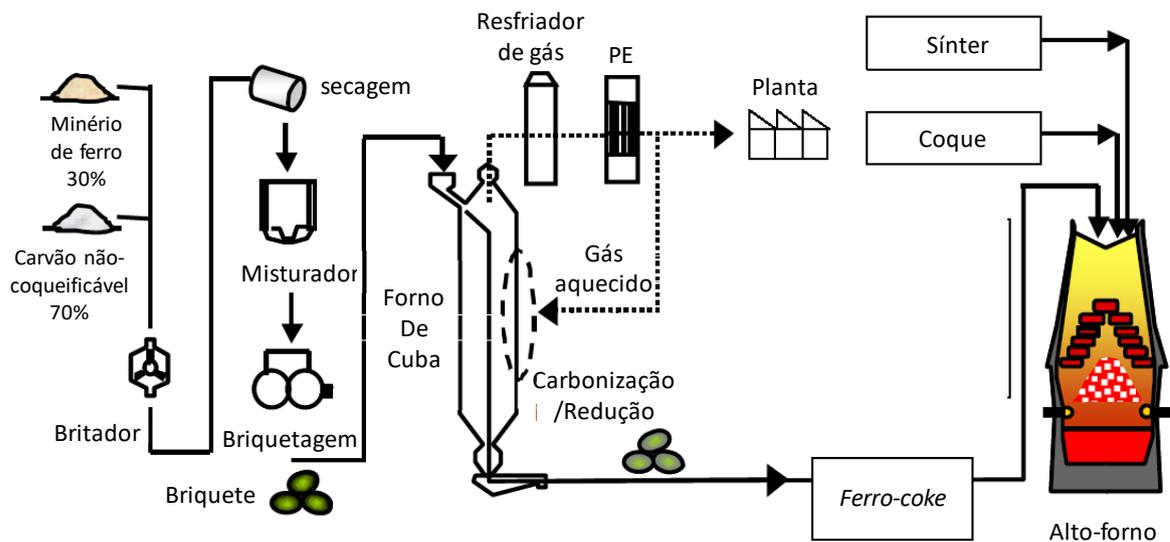
Devido a esse problema, duas abordagens básicas foram seguidas para viabilizar o uso de fontes ferrosas na produção de CAR: (1) adaptações nos processos das coquearias convencionais e (2) desenvolvimento de novos processos de carbonização.

Já foram conduzidos estudos sobre os mecanismos de formação de faialita em outras áreas, com o objetivo de manipular a composição de escórias de cobre para a recuperação de metais (WANG et al., 2018c). Embora alguns trabalhos tenham sugerido que a formação dessa fase durante a coqueificação pode ser evitada pela utilização de outros compostos (SIDDIQI et al., 2020), isso ainda não foi comprovado. Por outro lado, NOMURA *et al.* (2007b) demonstraram que a redução da temperatura de coqueificação poderia evitar a formação de faialita. Em seu estudo, eles observaram o desenvolvimento de porosidade em tijolos refratários aquecidos em contato com minério de ferro por um período de 48 horas. Os resultados mostraram que não houve formação de faialita a 1100°C. Essa descoberta serviu como suporte para a produção segura de CAR em fornos comerciais, utilizando minério de ferro como fonte de catalisador. Nos testes realizados, a temperatura na câmara de combustão foi ajustada para 1250°C, e devido ao gradiente térmico de aproximadamente 150°C até a temperatura da parede, a operação foi realizada com segurança. O CAR produzido a partir de uma mistura contendo 6,5% de minério de ferro apresentou $\text{DI}^{150}_{15} = 80,9$ e $\text{JIS R}_e\text{I} = 40,5$ (NOMURA et al., 2007b).

A outra rota desenvolvida no Japão para a fabricação de CAR utilizando fontes ferrosas como catalisador foi através de um forno de cuba em um processo contínuo. O CAR produzido a partir dessa tecnologia é chamada de *ferro-coke* e este é o desenvolvimento mais avançado atualmente no Japão. O desenvolvimento da tecnologia do *ferro-coke* iniciou no ano de 2006 e

após uma série de trabalhos acadêmicos em laboratório (ANYASHIKI et al., 2015; HIROYUKI SUMI et al., 2009), seguidos pela produção de CAR em escala piloto (30 t/dia) (KON et al., 2014; TAKEDA et al., 2012) localizado no distrito de Keihin na planta da JFE Steel's East Japan Works. Após testes bem sucedidos do material no Alto-forno nº 6 nas instalações do distrito de Chiba, decidiu-se avançar para a construção de uma planta de 300 t/dia (ISIJ, 2018). Na Figura 8 é apresentado um fluxograma do processo de produção de CAR na planta piloto da JFE Steel Corporation (TAKEDA et al., 2012).

Figura 8 - Fluxograma do processo de produção de *ferro-coke* em planta piloto com capacidade de 30t/dia



Fonte: adaptado de TAKEDA et al. (2012)

Essa tecnologia foi planejada para utilizar carvões de pouco ou nenhum poder coqueificante e minério de ferro de pouca qualidade. Como pode ser visto no fluxograma do processo, o minério de ferro é adicionado junto a mistura de carvões em um percentual de aproximadamente 30%. Após a adequação granulométrica desses materiais, realiza-se a mistura junto com um ligante (alcatrão, piche ou *hyper-coal*) e a briquetagem. Esses briquetes verdes são adicionados no forno de cuba e são carbonizados pelo contato com o gás aquecido injetado no reator. Nessa etapa, concomitantemente à carbonização da fração carbonosa, ocorre a redução dos óxidos do minério de ferro a ferro metálico. O *ferro-coke* é utilizado na forma de *nut coke* (ou *small-coke*) junto as camadas de sinter, possibilitando as vantagens discutidas no texto dos itens anteriores.

3.3.3. Carbonização de misturas de carvões e fontes de elementos catalisadores

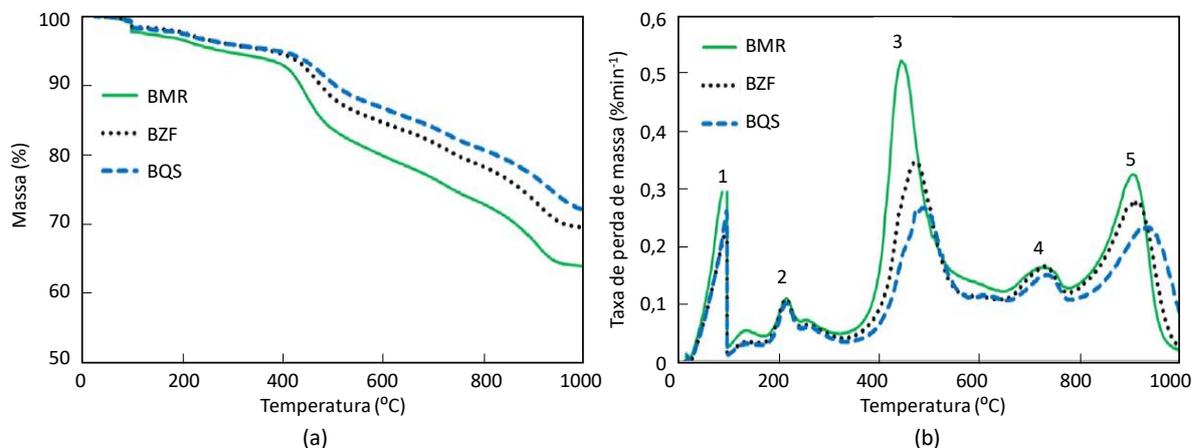
Durante o processo de carbonização de carvões coqueificáveis, diversos fenômenos físico-químicos ocorrem simultaneamente, como: desvolatilização primária, amolecimento,

inchamento, ressolidificação e desvolatilização secundária. Quando junto a essas misturas de carvões são adicionadas óxidos, como as fontes de catalisadores do CAR, impactos importantes são esperados.

O efeito da introdução de minério de ferro em misturas de carvões para produção de CAR foi explorado em diversos trabalhos (FLORES et al., 2017a; QIU et al., 2017; XU et al., 2018a; ZHENG et al., 2018). QIU *et al.* (2017) avaliaram a adição de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeC_2O_4 em uma mistura de carvões (razão compostos de ferro e mistura de carvão utilizada foi de 3/100) e relataram pouca influência sob o perfil de pirólise da fração carbonosa, embora o uso de FeC_2O_4 e Fe_2O_3 tenham reduzido a energia de ativação aparente da desvolatilização primária da mistura. Posteriormente, ZHENG *et al.* (2018) estudaram misturas de um carvão coqueificável com introdução de 30% de um minério chinês de baixa redutibilidade (estrutura da hematita oolítica) em diferentes granulometrias. Foi relatado que mesmo as partículas mais grosseiras avaliadas (0,5-1,0 mm) foram reduzidas durante os ensaios de carbonização, a qual ocorreu principalmente durante a desvolatilização secundária. XU et al. (2018) estudaram a produção de CAR a partir de minérios de três tipos de estrutura distintas, hematita, hematita oolítica e limonita. Os autores relataram que a redução completa dos óxidos de ferro foi possível, independentemente do tipo de minério utilizado.

FLORES *et al.* (2017a) avaliaram a carbonização de briquetes contendo 27,1% de minério de ferro, 4,5% de carvão vegetal, 9,6% de ligante (mistura molar 1:1 CaO e H_2O) e 58,8% de carvão (Figura 9). Nesses briquetes foram testados o uso de carvões de alto, médio e baixo volátil, que deram origem às amostras BMR, BZF e BQS, respectivamente.

Figura 9 – Curva de perda de massa de ensaio (a) e diferencial de perda de massa (b) de carbonização de termobalança de briquetes contendo carvão, ligante e minério de ferro.



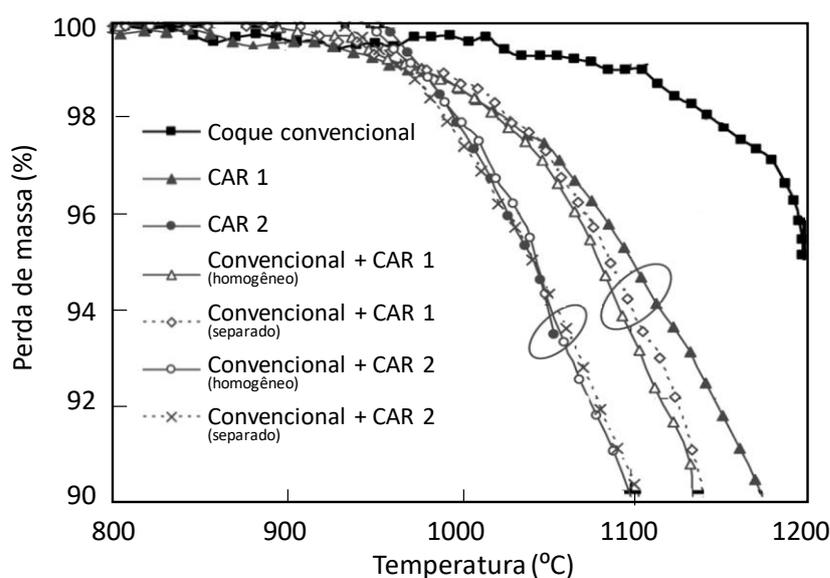
Fonte: adaptado de FLORES *et al.* (2017a).

A análise da curva de perda de massa (Figura 9a), em conjunto com a sua diferencial (Figura 9b), permite a identificação de múltiplos fenômenos, que os autores atribuíram aos seguintes fenômenos: (1) perda de umidade da mistura, (2) liberação da matéria volátil do ligante e compostos leves dos carvões, (3) desprendimento da matéria volátil dos carvões associada a decomposição térmica, (4) redução de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 em FeO e (5) redução de FeO em Fe metálico. Nesse trabalho também foi demonstrado o efeito da temperatura sob a redução da fração ferrosa. Conforme os resultados, foi possível verificar que à 1000°C os óxidos do minério de ferro presentes nos briquetes são completamente reduzidos à ferro metálico e carbetos de ferro, independente do carvão utilizado. Enquanto a carbonização à 600 e 400°C as fases majoritárias vistas foram magnetita e hematita, respectivamente.

3.3.4. Impacto da adição de minério de ferro na reatividade do CAR

A capacidade catalítica de aumento da reatividade de CAR pela adição de diferentes compostos ferrosos é o ponto central do desenvolvimento deste tipo de material. O aumento da reatividade do CAR se reflete na redução da temperatura de início de gaseificação e no aumento da taxa da reação (NOMURA et al., 2010; YAMAMOTO et al., 2010a). No gráfico da Figura 10 é apresentado a curva de perda de massa de um coque convencional e dois CAR, produzidos com 30 e 50% de minério de ferro na composição da mistura, respectivamente (NOMURA et al., 2010).

Figura 10 - Curva de perda de massa de gaseificação de coque convencional, CAR e misturas.



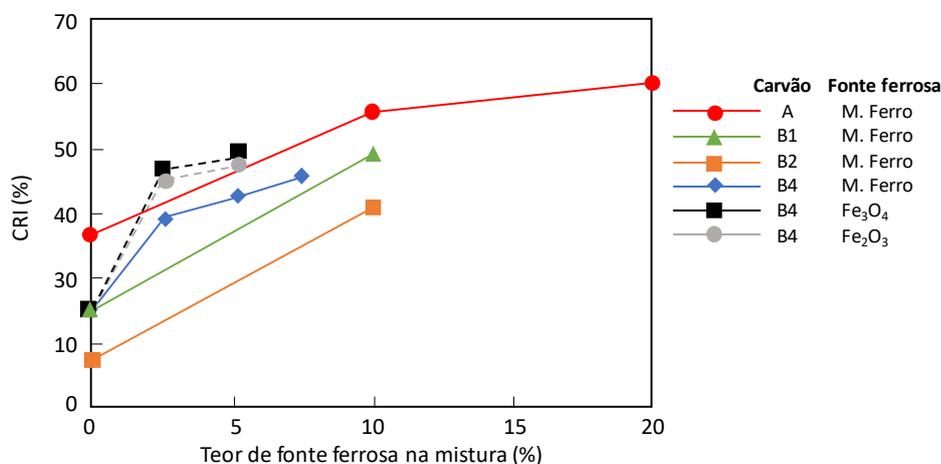
Fonte: adaptado de NOMURA et al. (2010)

A análise das amostras de CAR (1 e 2) em comparação com o coque convencional revela diferenças significativas. A temperatura de início da reação (perda de massa) é consideravelmente mais baixa nas amostras de CAR, enquanto as taxas de gaseificação (inclinação das curvas) são substancialmente maiores. Além disso, é interessante notar que, ao misturar CAR com coque convencional, independentemente de ser uma mistura homogênea ou separada por algum aparato físico, a taxa de reação segue aproximadamente a curva do CAR em questão. Isso indica que, quando o CAR é misturado com coque convencional, o CAR reage preferencialmente e seletivamente. Essa preferência pelo consumo do CAR atua como uma proteção para o coque convencional dentro do alto-forno (NOMURA et al., 2010).

Conforme mencionado na seção 3.2.2, várias propriedades do coque influenciam sua reatividade. No entanto, ao considerar o aumento de reatividade exclusivamente devido ao efeito do catalisador, ou seja, excluindo os fatores internos da fração carbonosa, podemos destacar principalmente três aspectos: (1) a quantidade de fração ferrosa na mistura, (2) o teor de ferro (%Fe) na fração ferrosa e (3) a granulometria da fração ferrosa.

Conforme previsto, a reatividade do CAR está diretamente relacionada ao percentual de fração ferrosa presente na mistura. Além disso, quanto maior o teor de ferro na fração ferrosa, maior será a disponibilidade de ferro metálico no CAR para atuar como catalisador na gaseificação, contribuindo assim para o aumento da reatividade. Esses dois pontos são claramente ilustrados na Figura 11, na qual o índice CRI das amostras é correlacionado com o teor de diferentes frações ferrosas nas misturas (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Minério ferro com 66,76% de Fe).

Figura 11 - Efeito da adição de diferentes fontes ferrosas na reatividade do CAR.



Fonte: adaptado de NOMURA et al. (2007b)

Conforme observado, há o aumento da reatividade das amostras à medida que o teor de fração ferrosa aumenta, independentemente da fonte utilizada. Além disso, é possível notar que a capacidade catalítica é mais pronunciada quando o percentual de ferro na fonte é maior, ou seja, $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{M. Ferro}$. Esses resultados corroboram os encontrados por YAMAMOTO et al. (2010).

Adicionalmente, em relação à granulometria, estudos demonstraram que os efeitos catalíticos são mais acentuados em minérios de ferro com granulometria mais fina, resultando na redução da temperatura de início da gaseificação (MURAKAMI; KASAI, 2011; XU et al., 2020a). Essa melhoria na capacidade catalítica está associada a uma distribuição mais uniforme do ferro na matriz do CAR.

3.4. CAR – TERMOPLASTICIDADE, MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA MECÂNICA

A resistência mecânica a frio do coque é fortemente influenciada pela sua microestrutura (AGRA et al., 2019b; PATRICK, 1983). Essa microestrutura, por sua vez, é determinada pelas propriedades termoplásticas da mistura de carvões (AGRA et al., 2019a; MENG et al., 2017; SATO; PATRICK; WALKER, 1998). Portanto, para obter um coque com alta resistência mecânica, é crucial garantir que sua microestrutura seja apropriada, o que só é possível por meio do balanço adequado entre os materiais que contribuem para o desenvolvimento termoplástico e os aditivos inertes (HAYASHIZAKI et al., 2020; MIURA et al., 1981).

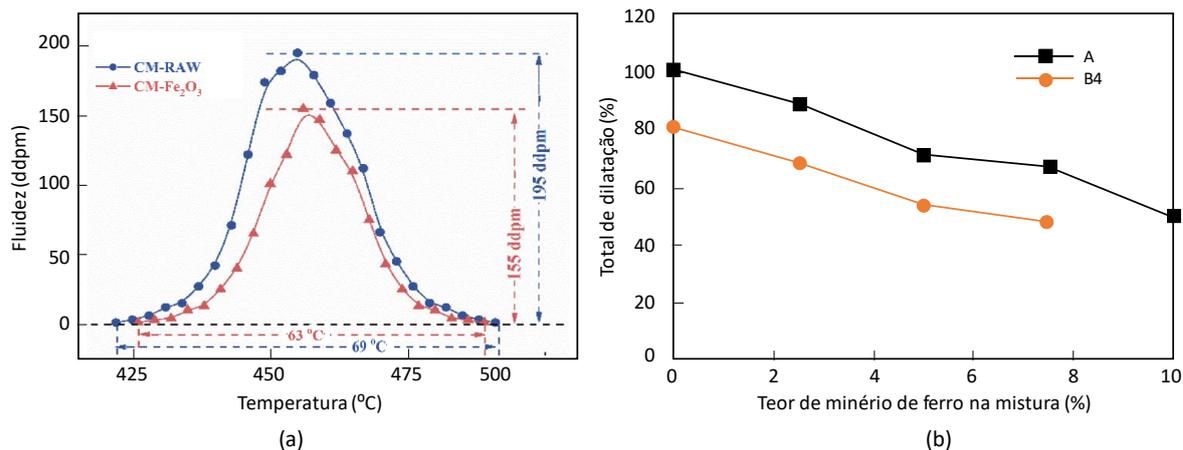
Quanto à resistência mecânica a quente, ou resistência mecânica pós-reação, ela depende de dois fatores principais: a resistência mecânica a frio e a reatividade (KOVAL; SAKUROVS; HOCKINGS, 2020; SAKUROVS, 2011). Durante muito tempo, um dos principais desafios para o uso de coques altamente reativos em altos-fornos foi a dificuldade de compreender como obter um material com alta resistência mecânica e reatividade simultaneamente. Portanto, este item abordará inicialmente os efeitos da introdução de fontes de catalisadores nas propriedades termoplásticas das misturas de carvões, bem como o impacto dessas adições na microestrutura e, por fim, como isso afeta a resistência mecânica a frio e a quente do coque.

3.4.1. Impacto da adição de fontes de catalisadores na termoplasticidade das misturas

Devido à importância das propriedades termoplásticas para garantir a qualidade do coque, tem havido um foco significativo em investigar o impacto da adição de minério de ferro às misturas de carvão para a produção de CAR ((KANNARI et al., 2010, 2010; KHAN; WALKER; JENKINS, 1988; NOMURA et al., 2007b; UCHIDA et al., 2013a; YAMAZAKI et

al., 2010; YIN et al., 2020). Em geral, a adição de minério de ferro resulta em uma redução nas propriedades termoplásticas. Isso se reflete nos ensaios de plastometria Gieseler, onde se observa uma diminuição na fluidez máxima e uma redução no intervalo plástico (Figura 12a). De maneira similar, nos ensaios de dilatométrica, esses efeitos são evidenciados pela diminuição da dilatação máxima (Figura 12b).

Figura 12 - Efeito da adição de minério de ferro na mistura de carvões, visto (a) na plastometria Gieseler e (b) na dilatométrica Audibert-Arnu.



Fonte: adaptado de (a) YIN *et al.* (2020) e (b) NOMURA *et al.* (2007b).

De acordo com KHAN *et al.* (1988), durante o intervalo plástico dos carvões, uma fração dos óxidos de ferro presentes no minério passa por redução ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$), consumindo hidrogênio e liberando oxigênio no sistema, o que favorece reações de reticulação. Resultados semelhantes foram posteriormente relatados por UCHIDA *et al.* (2013), que também demonstraram que a redução dos óxidos de ferro do minério resulta na diminuição da fluidez. NOMURA *et al.* (2007b) investigaram diferentes fontes ferrosas e observaram que o impacto na deterioração das propriedades termoplásticas depende da área superficial do material (efeito físico) e do grau de oxidação da fonte ferrosa (efeito químico).

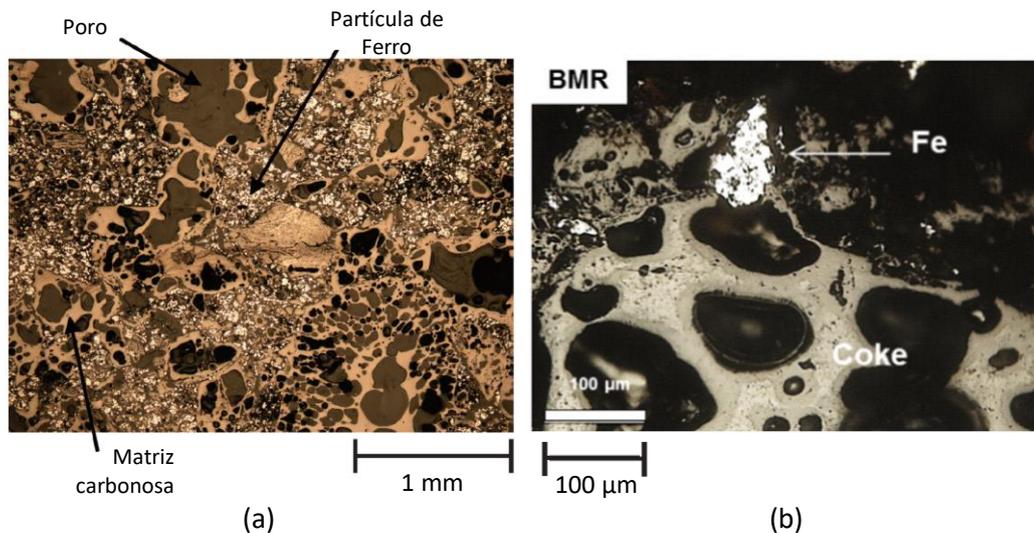
3.4.2. Impacto da adição de fontes de catalisadores na microestrutura do CAR

Pelo termo microestrutura porosa de coque, ou simplesmente microestrutura de coque, costuma-se referir a relação volumétrica existente entre os poros e a sua matriz carbonosa. Parâmetros microestruturais, tais como porosidade, tamanho e forma de poros, espessura de parede, entre outros, são os principais responsáveis pela resistência mecânica desse material (AGRA *et al.*, 2021; PATRICK; SIMS; STACEY, 1980; PATRICK; WALKER, 1989). De uma maneira geral, coques de alta resistência são formados por microestruturas com poros de pequenas dimensões e mais circulares (AGRA *et al.*, 2019b, 2021; DONSKOI *et al.*, 2017;

KUBOTA et al., 2011). Essas propriedades são atingidas pela correta seleção e distribuição dos carvões da mistura (AGRA et al., 2019a; MENG et al., 2017).

A microestrutura do CAR, por outro lado, difere do coque convencional justamente por possuir partículas de ferro metálico distribuídos junto a matriz carbonosa. Exemplos típicos de campos de microestrutura de CAR observados por microscopia ótica são apresentados pela Figura 13 (FLORES et al., 2017a; YAMAZAKI et al., 2010).

Figura 13 - Microestruturas típicas de CAR, composta por poros (regiões escuras), matriz (regiões com tons intermediário) e ferro metálico (regiões mais claras).



Fonte: adaptado de (a)YAMAZAKI *et al.* (2010) e (b)FLORES *et al.* (2017a)

WANG et al. (2017) e YAMAMOTO et al. (2010b) descreveram que o CAR apresentava distribuição de tamanho de poros mais irregulares que o coque convencional, além de contar com grande número de poros grandes. YAMAZAKI et al. (2010) estudaram o efeito do teor de adição de minério de ferro na microestrutura do CAR produzido e notaram a tendência de aumento de porosidade com a adição do minério.

Baseado em outros estudos que envolvem a introdução de materiais inertes à misturas de carvões para produção de coque, como as fontes de elementos catalisadores, é possível estimar que os seguintes efeitos de modificação microestrutura possam ocorrer:

- Redução da circularidade dos poros devido a deterioração das propriedades termoplásticas da mistura. Esse fator contribui para a falta de aglutinação das partículas (AGRA et al., 2019a; MENG et al., 2017; DONSKOI et al., 2017);
- Aumento do tensionamento interno na microestrutura (DONSKOI et al., 2017; KUBOTA et al., 2008) pela presença de materiais que não passam pelo transiente plástico.

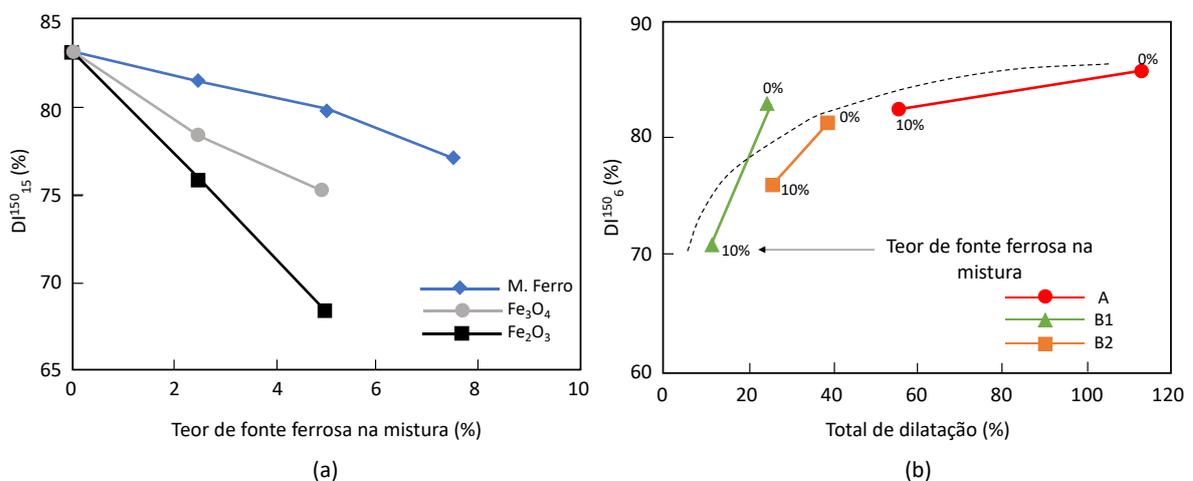
- Heterogeneidade de propriedades mecânicas entre as regiões do coque (ANDRIOPOULOS et al., 2003), em virtude das distintas durezas do carbono da matriz e do ferro.
- Problemas de interface, geralmente ocasionados por má aglutinação das partículas inertes (BARRIOCANAL' et al., 1995).

3.4.3. Impacto da adição de fontes de catalisadores na resistência mecânica a frio do CAR

O sucesso da utilização do CAR depende da viabilidade de obtenção de um material com resistência mecânica suficiente para que o material possa ser transportado e carregado no reator. Mesmo que as melhores perspectivas de utilização de CAR se deem na forma de *nut coke*, onde os requerimentos mecânicos são menores, para almejar a utilização de quantidades significativas de minério de ferro a avaliação criteriosa dessa propriedade deve ser realizada.

NOMURA *et al.* (2007b) demonstraram que o índice de tamboramento de CAR é impactado negativamente pelo percentual de fonte ferrosa. Além disso, pode-se verificar nesse trabalho que o efeito no índice de tamboramento (DI^{150}_{15}) é maior para fontes ferrosas com maior nível de oxidação (Figura 14a). Esse resultado pode ser explicado pelo efeito sob as propriedades termoplásticas, como discutido no 3.4. Quanto maior a razão O/Fe da fonte ferrosa, maior a degradação da termoplaticidade da mistura por um efeito químico de favorecimento de reações de reticulação.

Figura 14 - (a) Efeito do teor de fonte ferrosa no índice de tamboramento de CAR e (b) efeito da dilatação das misturas e o percentual de fonte ferrosa no DI^{150}_6 .



Fonte: adaptado de NOMURA *et al.* (2007b)

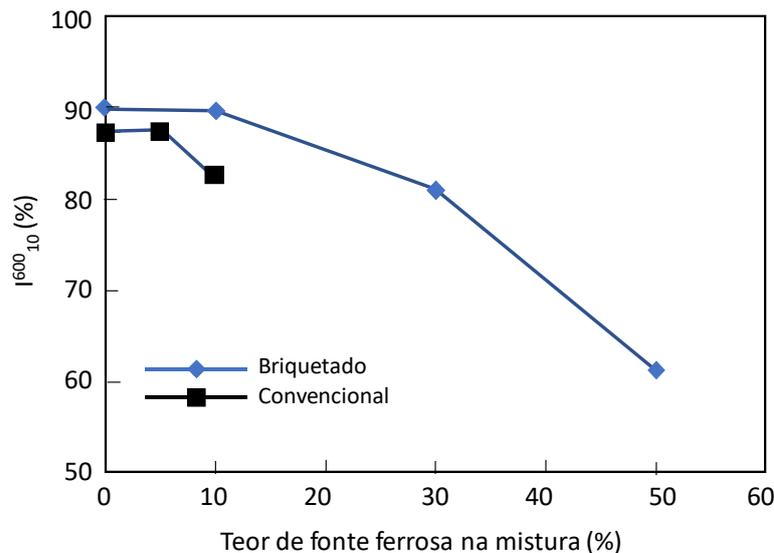
Na Figura 14b, por sua vez, é possível observar o efeito das propriedades termoplásticas da mistura e a capacidade de absorver a introdução de 10% de minério de ferro por diferentes

carvões. Como é possível observar, o impacto negativo de redução do índice D^{150}_6 foi menos significativo para o carvão A, que possui maior dilatação. A utilização de carvões com maior dilatação pode amenizar os impactos os efeitos microestruturais negativos ocasionados pelo uso da fonte ferrosa, anteriormente discutidos.

Resultados semelhantes de redução da resistência mecânica a frio do CAR em função do teor de minério foram relatados em diversos trabalhos (HIGUCHI et al., 2012; SIDDIQI et al., 2020, 2020; XU et al., 2018b, 2020a; YAMAZAKI et al., 2010, 2010; YIN et al., 2020).

Apesar do impacto negativo do minério de ferro sobre as propriedades termoplásticas e a resistência mecânica do CAR, YAMAZAKI *et al.* (2010,2012) relatam que a partir da correta seleção dos carvões a introdução de até 30% de minério de ferro (67,5 % de ferro total) foi possível, com redução controlada de resistência mecânica do CAR. Por fim, HIGUCHI et al. (2012) mostraram o efeito do teor de minério de ferro e do método de fabricação sob o índice de tamboramento do CAR (I^{600}_{10}), conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Efeito do teor de fonte ferrosa e método de fabricação no índice de tamboramento I^{600}_{10} do CAR.



Fonte: adaptado de HIGUCHI et al. (2012)

É possível observar que o impacto do teor de minério de ferro é expressivamente mais prejudicial no CAR produzido sem briquetagem (convencional). A explicação para esses fenômenos pode ser encontrada na microestrutura dos materiais. Conforme demonstrado por MENG *et al.* (2017), o uso de métodos de compactação ou briquetagem aumentam a densidade de carga, reduzindo os espaços interpartículas dos materiais previamente à carbonização. A redução desses espaços favorece o desenvolvimento mais adequado da coqueificação, permitindo que o inchamento das partículas de carvão tenha melhores condições de aglutinar

os componentes inertes, além de favorecer a formação de microestrutura composta por poros de menores dimensões e com formato mais circulares.

3.4.4. Impacto da adição de fontes de elementos catalisadores na resistência mecânica a quente do CAR

A resistência mecânica a frio do coque, abordada anteriormente, desempenha um papel crucial na garantia da integridade do material durante o transporte e o carregamento no alto-forno. Como discutido, essa propriedade depende principalmente de sua microestrutura. No alto-forno, a resistência mecânica a frio é especialmente importante na zona granular. À medida que o coque começa a gaseificar, a matriz de carbono do material é gradualmente consumida pela reação, resultando no aumento da porosidade e no tamanho dos poros. No caso do CAR, a literatura também relata um consumo preferencial da matriz de carbono ao redor das partículas de ferro (YAMAMOTO et al., 2011; YAMAZAKI et al., 2011). Essas alterações microestruturais estão associadas a uma redução significativa na resistência mecânica do material.

Em alguns trabalhos é mencionado que a resistência após a reação, em uma taxa fixa de 20% de conversão, pode ser igual ou inclusive maior para o CAR em comparação com o coque convencional (NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007; WANG et al., 2018b). Isso é explicado pela forma de consumo da matriz carbonosa durante a reação. Como mencionado no item 3.2.1, existem diferentes formas de consumo do carbono do coque durante a gaseificação. NISHI *et al.* (1982) demonstraram que em coques com elevadas quantidades de estruturas isotrópicas (de alta reatividade) a reação ocorre preferencialmente na superfície do material, de maneira topoquímica. Isso se dá porque a reação química apresenta taxa superior à difusão dos gases no sólido. Dessa forma, a superfície reage preferencialmente com o gás, enquanto o núcleo reage em uma taxa muito menor. Para o CAR o consumo topoquímico também é observado (NOGAMI; YAMAMOTO; MIYAGAWA, 2010; WATAKABE; TAKEDA, 2001). Já para coques de baixa reatividade, o controle da reação é por reação química, que possui taxa mais lenta que a difusão. Assim, o gás tem maior capacidade de difundir para o interior da partícula de coque e consumi-la de maneira mais uniforme. O consumo uniforme é mais prejudicial à resistência mecânica que o topoquímico (NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007; YAMAZAKI, 2012; YAMAZAKI et al., 2011).

É importante ressaltar que, apesar das discussões pertinentes sobre a resistência do CAR a altas temperaturas e as diferentes formas de consumo do carbono, seu principal foco de aplicação é como *nut coke*. Nesse sentido, a contribuição do CAR em proteger o coque

convencional através do seu consumo preferencial por gaseificação já seria justificativa suficiente para sua utilização no alto-forno, além dos benefícios decorrentes da redução da temperatura da zona de reação e transformação (ZRT), discutidos anteriormente.

3.5. CAR – EFEITOS DA UTILIZAÇÃO NO ALTO-FORNO

Esse item se dedicará à revisão de trabalhos que avaliaram a utilização do CAR em ensaios de simulação física e computacional, além dos resultados disponíveis dos testes industriais realizados.

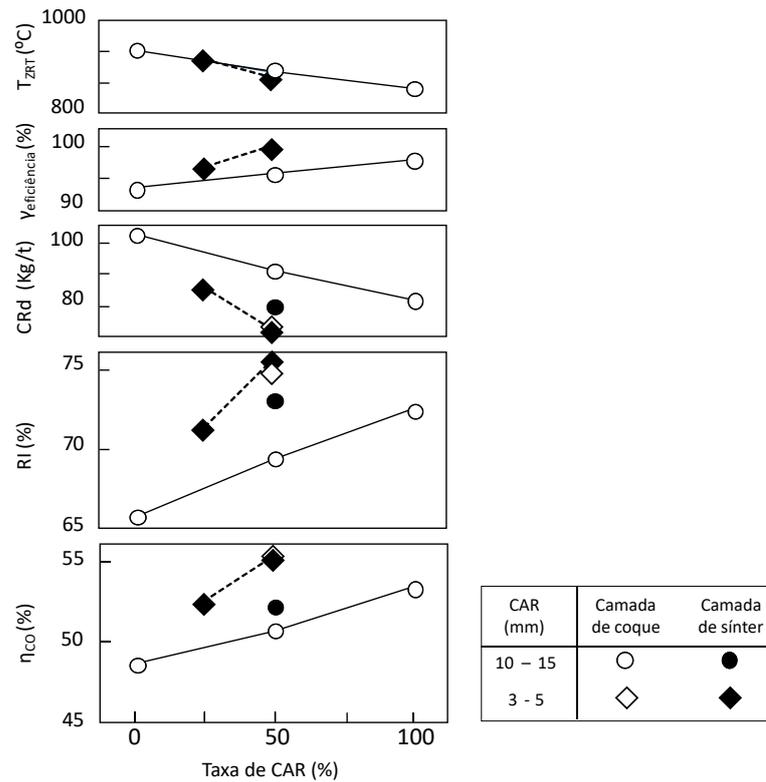
3.5.1. CAR no alto-forno – testes de simulação física

Os principais trabalhos de simulação física desenvolvidos com CAR foram realizados na *Nippon Steel Corporation* através do simulador adiabático de alto-forno (HIGUCHI et al., 2012; NAITO et al., 2001, 2006; NOMURA et al., 2005). Utilizando este simulador NAITO et al. (2001, 2006) demonstraram, pela primeira vez, que a utilização do CAR resulta em efeitos consideravelmente benéficos no alto-forno, como os vistos na Figura 16.

Conforme mostrado na Figura 16, Naito e seus colaboradores demonstraram que o uso de CAR permite um melhor aproveitamento do gás redutor, maior redução indireta, menor consumo de coque para redução direta e maior eficiência do reator. Isso é alcançado pela redução da temperatura da zona de reserva térmica, como evidenciado também na Figura 16. A presença de ferro metálico no CAR atua como uma catálise, aumentando a capacidade cinética na reação de gaseificação do CO₂ e reduzindo a temperatura dessa zona (ver item 3.2.3).

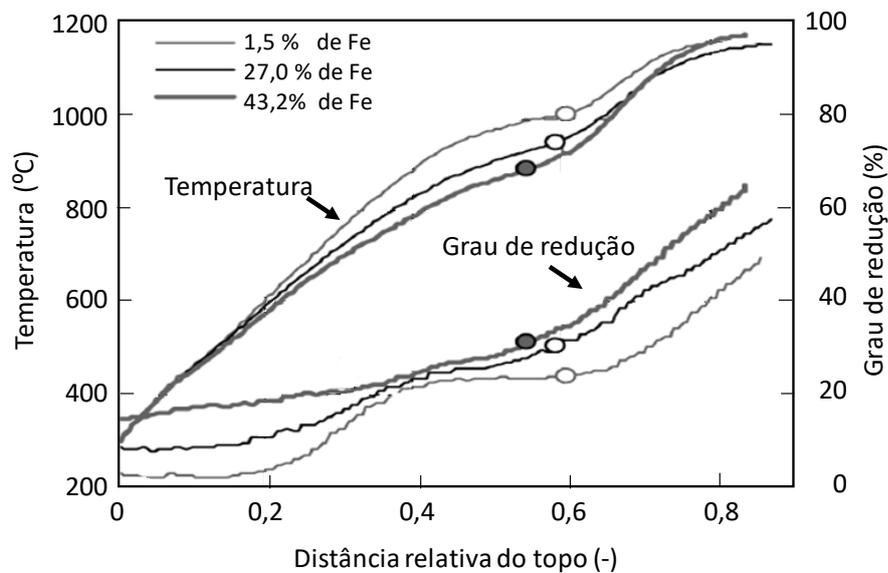
Mais tarde HIGUCHI *et al.* (2012) apresentaram resultados mais detalhados sobre o efeito da quantidade de ferro do CAR no perfil térmico e na redução do sinter ao longo do alto-forno, a partir de testes realizados no mesmo simulador (Figura 17). Os dados desse trabalho revelam que o CAR contendo 43% de ferro reduziu a T_{ZRT} em 150°C. Resultados muito semelhantes foram relatados por NOMURA *et al.* (2005) para o uso de CAR contendo catalisador a base de cálcio.

Figura 16 - Efeito da utilização do CAR nos parâmetros do alto-forno por ensaios em simulador de AF.



Fonte: adaptado de NAITO *et al.* (2001, 2006). η_{CO} = eficiência de utilização do gás; RI = redução indireta; CRd = consumo de coque para redução direta; γ = Eficiência do reator e T_{ZRT} = temperatura da zona de reserva térmica.

Figura 17 - Efeito do teor de ferro do CAR e o perfil de temperatura e redução ao longo do reator em simulador físico de alto-forno.



Fonte: adaptado de HIGUCHI *et al.* (2012).

Uma conclusão extremamente relevante do trabalho de NAITO *et al.* (2001, 2006) é a descoberta de que a forma mais eficiente de utilizar o CAR é como *nut coke* (*small-coke*), ou

seja, como material fino carregado junto às camadas de sinter (Figura 16). Como já mencionado anteriormente, essa condição também é mais conveniente devido aos requisitos mecânicos muito menores para o coque nessa aplicação.

Quando o CAR é utilizado desta forma este proporciona um efeito protetor ao coque convencional. Isso ocorre devido à sua alta capacidade cinética, que resulta em uma gaseificação seletiva e preferencial do CAR, enquanto as taxas de gaseificação no coque convencional são mais baixas. Essa conclusão foi comprovada por meio de ensaios de laboratório utilizando uma carga mista (HIGUCHI et al., 2012; NOMURA, 2014; WANG et al., 2016).

TUO et al. (2015) e WANG et al. (2016) conduziram testes com CAR como *small/nut coke* em ensaios de amolecimento e fusão, e relataram benefícios para a permeabilidade da zona coesiva (TUO et al., 2015; WANG et al., 2016).

3.5.2. CAR no alto-forno – testes de simulação computacional

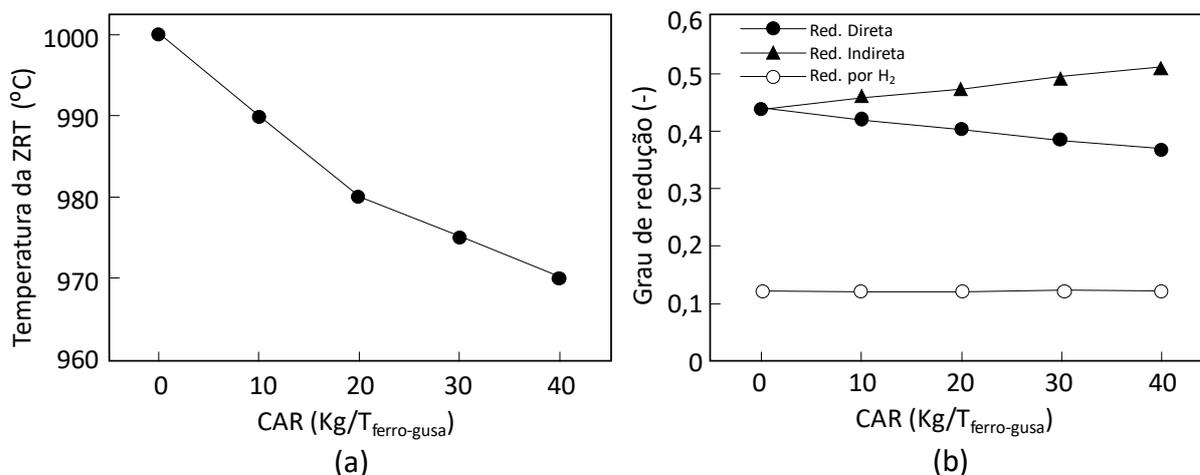
A avaliação por simulação computacional do uso de CAR no alto-forno foi realizada por uma série de estudos importantes, onde a efetividade em reduzir a temperatura da ZRT, melhorar a eficiência do reator e reduzir o consumo de combustíveis no alto-forno foi analisada (NATSUI et al., 2013; NISHIOKA; UJISAWA; INADA, 2014; NOGAMI; YAMAMOTO; MIYAGAWA, 2010; WU et al., 2014).

NOGAMI *et al.* (2010) demonstraram que o uso de CAR contribui para a redução da temperatura da ZRT e que a modificação do modo de consumo do carbono do coque durante a gaseificação passou de homogêneo para topoquímico, devido ao aumento da reatividade.

Mais tarde NISHIOKA *et al.* (2014) relataram em seu trabalho que a redução no consumo de combustíveis no AF, pelo uso de CAR, depende da distribuição de minério/CAR e das condições operacionais do reator, além da redutibilidade do sinter (esse tema também foi discutido no item 3.1.4). Segundo os dados desse trabalho, os efeitos de aumento de eficiência de redução dos óxidos de ferro e de proteção do coque convencional é melhor alcançado quando o CAR é misturado junto à parte inferior das camadas de minério.

WU *et al.* (2014) desenvolveram um modelo para avaliar o uso de CAR no alto-forno e identificar que mesmo a baixa taxa de utilização foi suficiente para reduzir a temperatura da ZRT e promover a redução indireta (Figura 18). A alta reatividade do CAR possibilita reduzir a quantidade de redução direta e diminuir o consumo de calor no AF, o que leva à diminuição do consumo de combustíveis. Segundo os resultados obtidos por esse estudo, a utilização de $40,0 \text{ kg}_{\text{CAR}}/\text{t}_{\text{HM}}$ possibilitou a redução de $16,84 \text{ kg}_{\text{combustíveis}}/\text{t}_{\text{HM}}$

Figura 18 - Efeito da taxa de adição de CAR na (a) temperatura da ZRT e (b) no grau de redução direta, indireta e por H₂, por simulação.



Fonte: adaptado de WU *et al.* (2014).

3.5.3. CAR no alto-forno – testes industriais

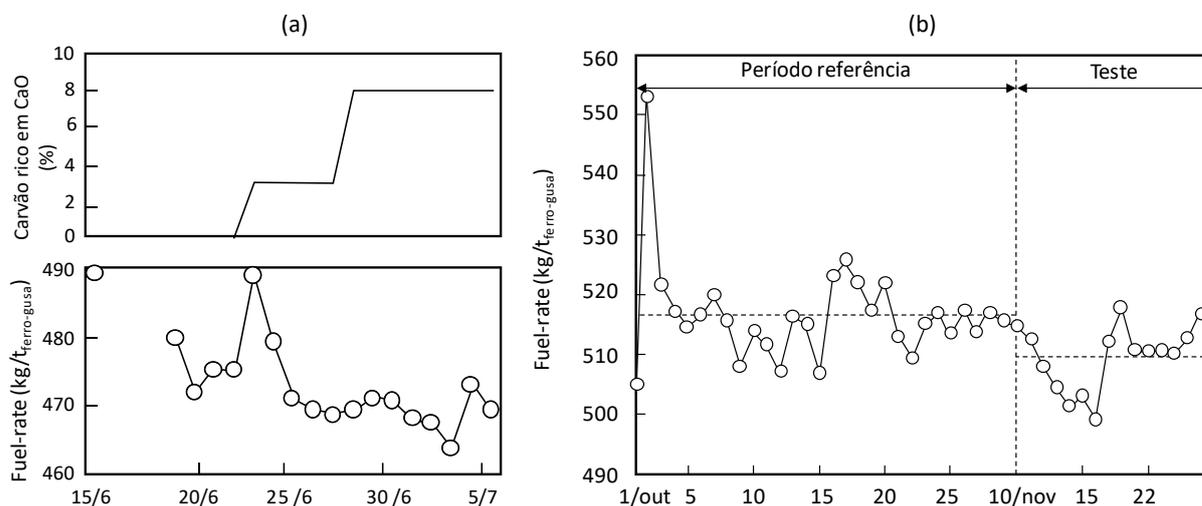
Os testes industriais certamente são os mais interessantes para avaliar os efeitos de um novo material adicionado a um processo. Apenas esses testes podem, de fato, dar as respostas para todas as perspectivas geradas a partir da introdução de uma nova tecnologia. A grande limitação de testes desse tipo é a impossibilidade de isolar variáveis. Isto pois, ao mesmo tempo em que se faz a introdução de um material como o CAR, modificações normais na qualidade das demais matérias-primas (sínter, coque convencional, etc.) ocorrem. Por esse motivo as avaliações a nível de laboratório, seja por simulação via modelo teórico, modelagem física ou computacional, são tão relevantes. Apesar de ser conhecido que o uso de CAR já ocorre como rotina em algumas usinas, poucos artigos que relevam dados dessas operações foram divulgados. Esse item se dedicará a apresentar os resultados desses artigos que realizaram testes industriais com CAR.

NOMURA *et al.* (2005) foram os primeiros a fornecer dados da utilização de CAR em alto-forno comercial. Esses testes foram realizados ao longo de três meses na *Nippon Steel Corporation* no reator número 2 da unidade de *Muroran*. Durante os testes buscou-se manter a taxa de injeção de combustíveis auxiliares e a qualidade de coque sem importantes alterações. O CAR utilizado foi produzido a partir da introdução à mistura de um carvão rico em CaO (ver item 3.3.3). Os resultados da utilização desse material e impactos no consumo de combustíveis entre 15/06 à 5/07/2002 é apresentado na Figura 19a.

Esses dados indicam que o aumento da utilização do carvão de alto teor de CaO, fonte de catalisador para o CAR, está associado à redução do consumo de combustíveis (*Fuel-rate*)

no alto-forno. NOMURA *et al.* (2005) relataram que durante os testes significativas mudanças na composição química do sinter ocorreram e por isso a redução do *fuel-rate* pela entrada do CAR fica mais óbvia quando segmentada pelo nível de FeO e Al₂O₃ no sinter.

Figura 19 - Impacto do uso de CAR no consumo de combustíveis no alto-forno.



Fonte: adaptado de (a) NOMURA *et al.* (2005) e (b) WU *et al.* (2014).

O segundo relato de teste industrial utilizando CAR foi revelado através de uma publicação no site da *CISDI Engineering Co. Ltd*, empresa que atua junto com a *JFE Steel Corporation* na planta piloto de produção de *ferro-coke* (ver item 3.3.2). Segundo esta nota, testes industriais com utilização de 10% de *ferro-coke* foram realizados entre 11 a 16 de março de 2013 no AF N°6 da *JFE Steel Corporation* em Chiba. Os resultados mostraram que o alto-forno operou de maneira estável e revelam o potencial de redução de emissão de GEE em 350.000 tCO₂/ano. Além disso estima-se que a substituição de coque convencional por CAR em 30% possa reduzir em 20% o uso de carvões de elevado poder coqueificante, substituindo-os por carvões não coqueificáveis ou *soft coals* (CISDI, 2013).

Por fim, o último trabalho que divulgou dados de utilização do CAR no alto-forno e impactos em parâmetros operacionais foi publicado por WU *et al.* (2014). Nesse trabalho foi utilizado coque de alta reatividade, chamado pelo autor de *Wujing Coke*. Nenhuma informação adicional sobre a reatividade deste coque ou método de fabricação foi divulgada. Os resultados do impacto da utilização deste CAR em substituição ao coque convencional são bastante semelhantes com os trabalhos anteriormente discutidos, como podem ser vistos na Figura 19b. Segundo os autores a média do *Fuel-rate* passou de 516,74 para 509,63 kg/t_{HM} pelo uso do CAR, resultando em uma redução de combustíveis em 7,11 kg/t_{HM}.

CAPÍTULO 4 – MATÉRIAS-PRIMAS SELECIONADAS PARA O ESTUDO

4.1. INTRODUÇÃO

Para o desenvolvimento do estudo foram selecionados quatro carvões metalúrgicos de propriedades distintas, um minério de ferro (MF) e quatro resíduos siderúrgicos. Esses resíduos, foco do trabalho, tratam-se de: RF – uma mistura de vários resíduos ferrosos de uma usina siderúrgica nacional, CA – carepa de laminação, LA – lama fina de aciaria e LB – lama do sistema de lavagem de gases do alto-forno. A mistura de resíduos ferrosos (RF) estudada é composta majoritariamente por finos de minério de ferro ($\pm 45\%$) e carepa ($\pm 22\%$). O restante é composto por pequenas frações de diversos resíduos, como pós, lamas e escórias de processos.

Como a produção do CAR envolve a prévia composição de misturas entre carvões e fontes de óxidos, durante este trabalho será comum o uso do termo fonte de carbono (FC), para referir-se ao carvão ou mistura que compõem a fração carbonosa da mistura. Da mesma forma, o termo fonte de elemento catalisador (FEC) será constantemente utilizado para referir-se ao minério ou resíduo de ferro que é utilizado na mistura para prover ferro ou outro elemento catalisador da reação de Boudouard ao coque altamente reativo. A seguir será apresentada a caracterização das matérias-primas utilizadas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE CARBONO ESTUDADAS

A caracterização completa dos quatro carvões utilizados como fontes de carbono desse trabalho é apresentada na Tabela 1. Segundo os dados fornecidos pela tabela e as regras estabelecidas pela norma ASTM D388, pode-se classificar o carvão A1 como carvão betuminoso de alto teor de matéria volátil, M1 como carvão betuminoso de médio teor de matéria volátil, enquanto B1 e B2 são considerados carvões betuminosos de baixo teor de matéria volátil. Esses últimos, no entanto, estão basicamente no limite de transição entre o valor estabelecido para a classificação de carvões de médio e baixo teor de matéria volátil (22% _{bsic}).

Já em relação à análise elementar dos carvões, pode-se ver que o teor de enxofre no carvão A1 é maior do que os níveis considerados adequados para misturas de carvões para produção de coques. Tipicamente busca-se limitar o teor de enxofre no coque em teores de até 1,0% (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002), embora carvões de maior teor de enxofre possam ser usados quando combinados com matérias-primas de baixo teor neste elemento, como as biomassas. Ainda sobre os teores de enxofre é válido ressaltar que o carvão M1 e B2 apresentaram baixos teores deste elemento. Já em relação aos teores dos demais elementos,

pode se comentar a elevada relação H/O do carvão A1, característico de carvões de baixo rank e alta fluidez.

Tabela 1 – Caracterização das propriedades químicas, petrográficas e reológicas das matérias-primas carbonosas.

			A1	M1	B1	B2
Análise imediata	MV		35,0	24,0	19,7	19,2
	Cz	(bs %)	7,7	9,1	9,4	10,2
	C _{FIX}		57,3	66,9	70,9	70,6
Análise elementar	N		0,7	1,8	1,6	0,8
	C		80,9	80,1	82,5	81,1
	S	(bsic %)	2,5	0,5	0,9	0,6
	H		5,5	4,3	4,4	4,4
	O		6,7	4,3	1,2	3,5
	H/C	<i>Relação atômica</i>	0,81	0,64	0,63	0,65
	O/C		0,06	0,04	0,01	0,03
Composição Maceral	V		85	45	81	73
	L		4	0	0	0
	Sf	(% vol.)	3	19	6	13
	I		6	54	16	22
	MM		5	1	4	5
	R/I		9,0	1,1	4,7	3,4
Refletância	Rm	-	0,6	0,9	1,3	1,3
Composição das cinzas	SiO ₂		44,0	52,9	42,0	58,1
	Al ₂ O ₃		22,3	26,0	25,3	25,5
	Fe ₂ O ₃		21,0	4,2	4,9	4,7
	CaO		2,9	3,4	2,1	2,4
	K ₂ O	(%)	1,6	2,1	1,8	1,1
	Na ₂ O		0,5	0,7	0,6	1,1
	TiO ₂		1,0	1,1	1,4	1,5
	MgO		0,6	1,9	1,2	0,6
	P ₂ O ₅		0,4	0,3	0,4	0,6
Plastometria Gieseler	TM	°C	439	-	466	473
	IP		99	-	75	64
	MáxF	ddpm	71133	-	255	118

bs% = percentual mássico em base seca, bsic% = percentual mássico em base seca isenta de cinzas, % vol. = percentual volumétrico, MV = matéria volátil, Cz = cinzas, Cfix = carbono fixo, N = nitrogênio, C = carbono, S = enxofre, H = hidrogênio, O = oxigênio, H/C = relação hidrogênio e oxigênio, O/C = relação oxigênio e carbono, V = vitrinita, L = liptinita, Sf = semifusinita, I = inertinita, MM = matéria mineral, R/I = (Vit + Lip + 1/3 Sf) / (MM + Ine - 1/3 Sf), Rm = refletância média da vitrinita, TM (°C) = temperatura de máxima fluidez, IP (°C) = intervalo plástico, MáxF (ddpm) = máxima fluidez..

Como visto, os carvões A1, B1 e B2 são ricos em macerais do grupo da vitrinita. Além disso, o carvão A1 apresenta um teor significativo (4,0%) de macerais do grupo da liptinita, resultando na maior relação entre macerais reativos e inertes de todos os carvões estudados (R/I = 9,0). Outro aspecto importante dos dados apresentados na tabela é a relação mais baixa

entre macerais reativos e inertes ($R/I = 1,1$) observada no carvão M1, que é consequência direta do elevado teor de macerais do grupo da inertinita neste carvão (54,0%).

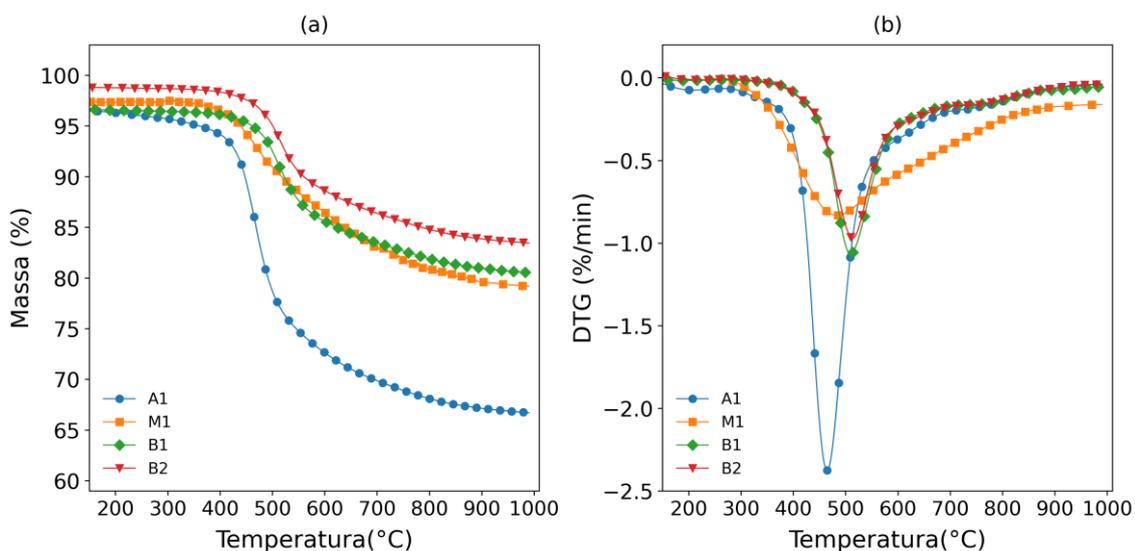
A composição das cinzas de todos os materiais é semelhante em termos de teores de SiO_2 e Al_2O_3 . O carvão A1 apresenta percentual de Fe_2O_3 superior aos demais carvões do estudo e é também maior do que os teores típicos de carvões utilizados na produção de coque. O controle dos óxidos de ferro na matéria mineral de misturas de carvões para produção de coque é fundamental, tanto do ponto de vista de segurança no processo de coqueificação, quanto do impacto na qualidade do coque produzido. No entanto, para o objetivo de aplicação do presente projeto, que é o desenvolvimento de coques de elevada reatividade, essa característica é inclusive atrativa.

Com relação ao ensaio de plastometria Gieseler, o carvão A1 apresenta as propriedades termoplásticas mais desenvolvidas entre todos os materiais testados, com máxima fluidez registrada no ensaio de 71113 ddpm. Os carvões B1 e B2, de maior rank, apresentam temperatura de máxima fluidez superior, sendo 466 e 473°C, respectivamente. Já com relação à fluidez, o carvão B1 apresenta máxima fluidez de 255 ddpm, enquanto o carvão B2 possui 118 ddpm. O carvão M1 não apresentou comportamento termoplásticos, sendo portanto, um inerte à coqueificação.

O diagrama MOF é um clássico modelo de previsão de resistência mecânica a frio do coque metalúrgico. Este modelo sugere que misturas de carvão com fluidez entre 200 e 1000 ddpm, combinadas com rank entre 1,2 e 1,3, devem ser alvos para garantir coque de alta qualidade (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; NORTH et al., 2018). Embora existam modelos mais avançados atualmente que preveem outras propriedades importantes além da resistência mecânica, essa "janela" ainda é usada como referência para valores de fluidez de carvão coqueificável. Com base nisso, os carvões deste estudo podem ser classificados da seguinte forma: A1 é um carvão coqueificável de alta fluidez, B1 e B2 são carvões coqueificáveis de fluidez média, enquanto M1 não é coqueificável.

A Figura 20 ilustra o perfil de pirólise dos carvões investigados. Os experimentos foram obtidos a partir de ensaios no equipamento termogravimétrico Netzsch STA 409 PC, onde uma amostra de 300 mg de carvão (40 mesh) foi submetida a um perfil térmico de aquecimento de 10°C/min até atingir 1000°C. O ensaio foi realizado sob atmosfera inerte de nitrogênio (150 ml/min) em um cadinho tipo copo. A Figura 20a apresenta a perda de massa (%) dos materiais em função da temperatura, enquanto a Figura 20b mostra a variação da perda de massa (%/min) em função da temperatura.

Figura 20 - Perfil de pirólise dos carvões (fontes de carbono) utilizados no estudo.



As curvas dos carvões apresentadas na Figura 20 mostram os perfis de desvolatilização dos carvões, caracterizado por uma intensa perda de massa na desvolatilização primária, cuja temperatura de ocorrência do pico é uma função do rank do carvão. Além disso, é notado que a conversão (percentual de massa perdida em relação à massa total) é intimamente relacionada com o teor de matéria volátil dos materiais. No entanto, é importante destacar que tanto a intensidade da desvolatilização quanto a temperatura em que ocorre a máxima taxa de perda de massa são afetadas pela taxa de aquecimento do ensaio.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE ELEMENTOS CATALISADORES

A caracterização elementar e das fases de ferro das FEC estudadas nesse trabalho é mostrada na Tabela 2. Os dados apresentados foram obtidos pela combinação das técnicas de fluorescências de raios X, análise imediata para medida do teor de carbono fixo e determinação das formas de ferro por via úmida. Nesta tabela o teor de FeO foi calculado a partir do Fe^{2+} obtido nos ensaios de via úmida, e o restante ($\text{Fe}_t - \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^0$) foi considerado Fe_2O_3 .

Tabela 2 - Caracterização química das fontes de catalisadores utilizadas no estudo.

	MF	RF	CA	LA	LB
Fe^t	61,6	56,5	73,8	52,1	43,7
Fe⁰	0,0	5,5	0,1	2,0	0,1
Fe₂O₃	88,0	63,7	38,7	54,9	62,2
FeO	0,1	8,3	60,0	15,0	0,0
Al₂O₃	1,53	1,82	0,08	0,11	3,11
CaO	0,01	10,36	0,11	15,29	0,60
K₂O	0,01	0,09	0,00	0,00	0,00
MgO	0,04	1,56	0,02	3,02	0,35
MnO (%)	0,13	0,55	0,16	0,16	0,08
Na₂O	0,11	0,20	0,03	0,06	0,04
P₂O₅	0,06	0,07	0,05	0,21	0,13
S	0,00	0,18	0,02	0,05	0,22
SiO₂	6,20	6,26	0,60	1,10	6,38
TiO₂	0,07	0,11	0,00	0,00	0,31
ZnO	0,00	0,03	0,00	0,43	0,21
C	0,00	0,00	0,00	0,00	19,7
PF	6,6	0	0	7,6	30,5

MF = Minério de Ferro, RF = Mistura de Resíduos Ferrosos, CA = Carepa, LA = Lama de Aciaria, LB = Lama de Alto-forno, PF = Perda ao fogo.

O teor de ferro total no minério de ferro (MF) selecionado para o estudo é de 61,6%, e a maior parte desse ferro está presente na forma de hematita. Da mesma forma, o resíduo lama de alto-forno (LB) também contém uma quantidade significativa de ferro nessa fase. No caso da carepa, que é o resíduo com o teor de ferro total mais elevado (73,84%), observa-se que o ferro está concentrado principalmente como FeO. A lama fina de aciaria (LA) e a mistura de resíduos ferrosos (RF) apresentam cenários intermediários nesse sentido. A distribuição do ferro nos resíduos está intimamente relacionada ao oxigênio redutível presente neles, o qual, como será discutido posteriormente, exerce forte influência em diversas propriedades tecnológicas relevantes para a produção de CAR.

A tabela apresenta outros aspectos interessantes sobre o resíduo ferroso (RF), como a elevada concentração de ferro metálico e a presença de outros compostos catalíticos à reação de Boudouard, como cálcio (CaO = 10,36%) e magnésio (MgO = 1,56%). A lama de aciaria também se destaca pela sua concentração de cálcio (15,29%) e magnésio (3,02%). No entanto, alguns dos resíduos apresentam teores elevados de sódio, fósforo, enxofre e zinco, o que pode limitar a sua utilização como matérias-primas. Fósforo e enxofre são elementos fragilizantes do aço (COLPAERT; COSTA E SILVA, 2012), e a sua remoção pode aumentar os custos de

produção. O sódio e zinco, por sua vez, são problemáticos pelas baixas temperaturas de evaporação (883 e 907°C, respectivamente). Essas espécies podem ocasionar problemas operacionais durante a etapa de produção do CAR e também na alto-forno se presentes em quantidades elevadas (CAMERON et al., 2020).

Com o objetivo de investigar o impacto da granulometria da fonte de elementos catalisadores na gaseificação, bem como sua influência na reatividade em TGA (ver 7.2.1), foram preparadas três diferentes frações do MF com tamanhos de partículas distintos: < 75 μm (fino - F), < 150 μm (médio - M) e < 1000 μm (grosso - G). O CA e RF foram cominuídos em moinhos de rolos e bolas para assegurar que pelo menos 90% da massa das partículas tivessem granulometria < 150 μm . As lamas LA e LB foram utilizadas com seus tamanhos de partículas originais, uma vez que já são muito finas. As distribuições granulométricas das frações preparadas de MF e dos resíduos estudados estão apresentadas na Figura 21 e Figura 22, respectivamente.

Já a Tabela 3 apresenta o tamanho médio estatístico das partículas, calculado pelo método de Rosin-Rammler (BREZÁNI, 2010), e a densidade dos materiais obtidos pelo ensaio de picnometria a gás hélio (MUP-5DC Quantachrome).

Figura 21 – Distribuição do tamanho das partículas do MF nas diferentes frações granulométricas estudadas.

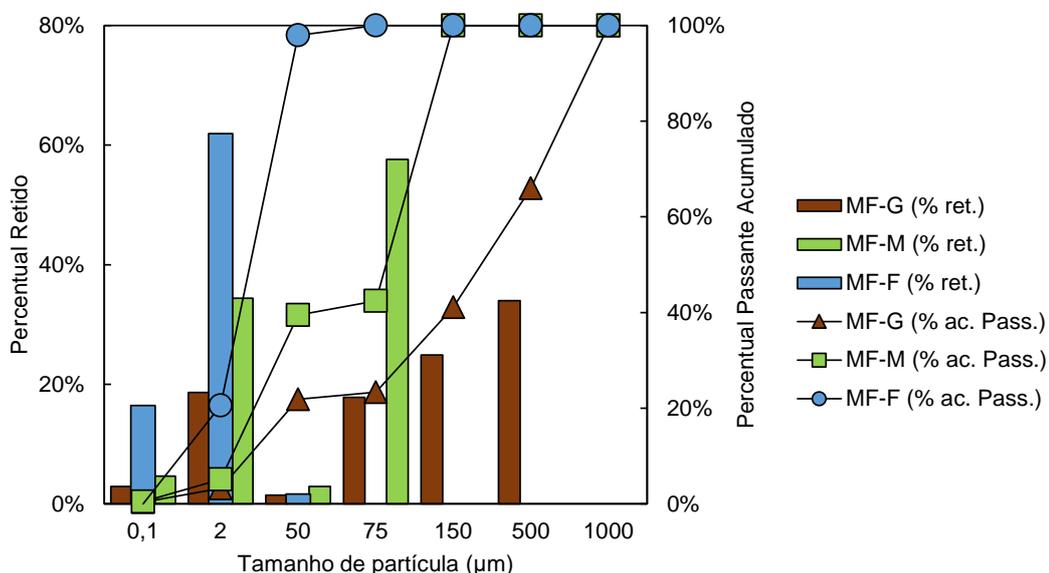


Figura 22 - Distribuição granulométrica dos resíduos siderúrgicos na condição de uso (após moagem).

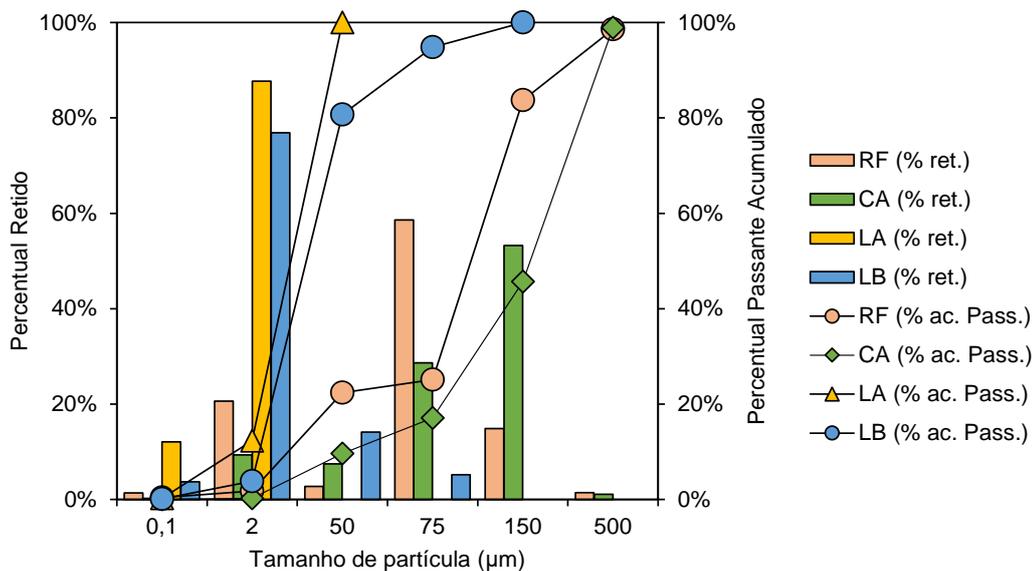


Tabela 3 - Tamanho médio estatístico das partículas das MP em diferentes condições de preparo, calculado pelo método de Rosin-Rammler.

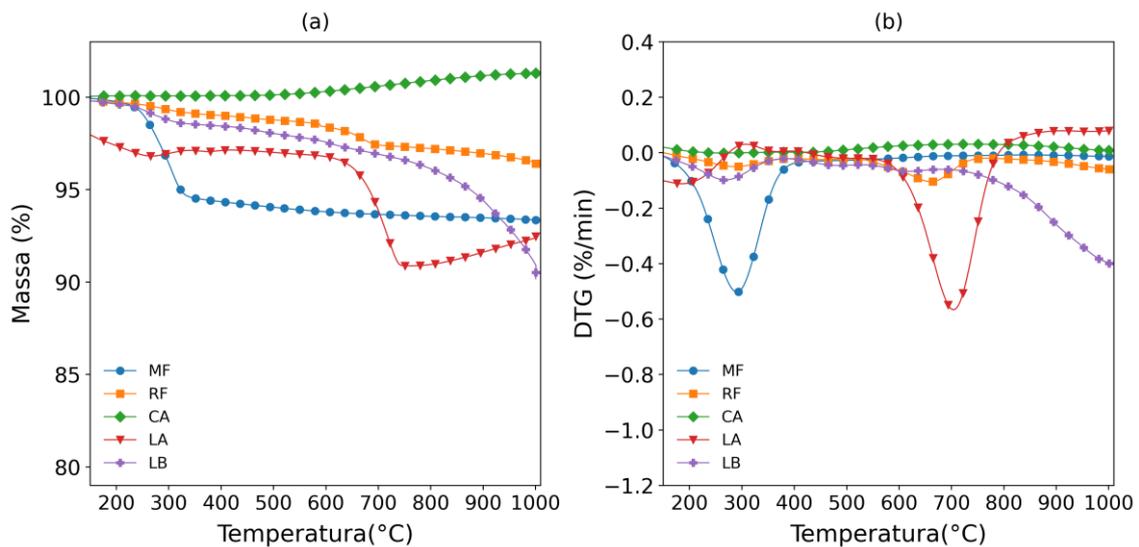
Matéria-prima	MF-F	MF-M	MF-G	RF	CA	LA	LB
Tamanho médio (mm)	0,011	0,089	0,429	0,152	0,215	0,010	0,031
Densidade (g/cm ³)	-	4,23	-	4,21	5,22	3,73	3,02

MF-F = MF < 75 μm, MF-M = MF < 150 μm, MF-G = MF < 1000 μm.

Como é possível observar, tanto pela distribuição granulométrica da Figura 22, quanto na Tabela 3 de tamanhos médios, as lamas de aciaria (LA) e de alto-forno (LB) apresentam-se com granulometria extremamente fina. Algo característico para este tipo de material. Os valores de tamanhos médios para os dois resíduos são da ordem da fração mais fina estudada de minério de ferro (MF-F). Por outro lado, os resíduos de CA e RF, mostram distribuição granulométrica mais grosseira. Isso deve-se à ineficiência da moagem realizada para esses materiais, que é dificultada pelo formato lamelar das partículas de carepa contida nesses dois materiais.

As Figura 23a e b mostram perfis de perda de massa e variação de perda de massa em função da temperatura, obtidos em ensaio de termogravimetria, para o minério de ferro e os resíduos siderúrgico. Para os ensaios descritos, foram utilizadas amostras de 90 mg, submetidas a aquecimento em taxa de 10°C/min até atingir a temperatura de 1000°C, em uma atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo constante de 100 ml/min.

Figura 23 - Perfil de pirólise do minério de ferro e resíduos utilizados no estudo.



As curvas apresentadas nas figuras referentes ao minério de ferro mostram uma significativa perda de massa que ocorre em uma faixa de temperatura entre 200°C e 400°C, com um pico aproximadamente em 300°C. Esta perda de massa está relacionada à decomposição de óxidos hidratados de ferro, tais como a goethita (AMMASI, 2020). Como pode ser visto na Tabela 2 é coerente com o valor de PF obtido na caracterização por FRX. Para os resíduos RF e LB também é possível observar esse mesmo fenômeno, porém com menor intensidade. Isto ocorre, pois parte destes resíduos contém estes mesmos componentes, visto que são parcialmente compostos por finos de minério de ferro.

No caso da lama fina de aciaria (LA), é possível identificar um pronunciado aumento da perda de massa entre 600 e 800°C, com a taxa máxima localizada em aproximadamente 700°C. Comportamento similar, embora menos intenso, é visto também para o RF. Como pode ser visto na caracterização obtido por FRX para esses resíduos na Tabela 2, esses materiais contêm teores importantes de cálcio e magnésio. Dessa forma, estes picos identificados, possivelmente estão relacionados com a decomposição de carbonatos desses elementos (CaCO_3 e MgCO_3). Essa atribuição é respaldada por outros trabalhos que avaliaram lamas de aciaria com a associação de técnicas de TGA e espectroscopia de massa (OMRAN et al., 2020).

Além disso, foi observado que a curva da lama de alto-forno (LB) apresenta um aumento gradual na perda de massa a partir de 700°C. Essa perda de massa é atribuída ao processo de autorredução. Conforme demonstrado na Tabela 2, esse resíduo possui um teor de carbono de 19,6%, o qual desempenha um papel importante na redução dos óxidos de ferro presentes nesse resíduo, devido ao seu contato íntimo. Essa observação também está de acordo com estudos anteriores realizados por outros pesquisadores (OMRAN; FABRITIUS, 2017).

CAPÍTULO 5 – MISTURAS DE FC/FEC: AVALIAÇÃO DO PERFIL DE PIRÓLISE E DEGRAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS

5.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, o objetivo é descrever os ensaios realizados em misturas de carvões e fontes de elementos catalisadores, que são posteriormente aglomeradas em forma de briquetes e carbonizadas para produzir coques altamente reativos. O estudo dos fenômenos de pirólise desses aglomerados e a investigação do impacto de diferentes fontes de elementos catalisadores em diferentes teores nesse comportamento são de grande importância para a correlação com os resultados dos ensaios tecnológicos. Além disso, é fundamental avaliar a deterioração das propriedades termoplásticas dessas misturas devido à presença da FEC. A resistência mecânica dos briquetes depende quase exclusivamente das propriedades coqueificantes da fração carbonosa, tornando essencial a medição das modificações desses parâmetros decorrentes da presença da FEC.

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. Misturas de FC e FEC utilizadas no estudo

As fontes de carbono e de elementos catalisadores anteriormente apresentados nos itens 4.2 e 4.3 foram utilizadas para compor as misturas da Tabela 4. Essas misturas foram submetidas a ensaios de pirólise em TGA, termoplásticos por Plastometria Gieseler e Dilatometria Audibert-Arnu.

Tabela 4 - Misturas de carvões (FC) e de fontes de elementos catalisadores utilizadas nos estudos de pirólise em TGA e ensaios termoplásticos em plastometria e dilatometria.

	Pirólise em Termogravimetria	Plastometria Gieseler	Dilatometria Audibert-Arnu
FC (carvões)	BS (70%A1+30%M1)	A1, B1 e B2	BS (70%A1+30% M1)
FEC (minério e resíduos ferrosos)	MF, RF, CA, LA e LB	MF, RF, CA, LA e LB	MF, RF, CA, LA e LB
Teores de FEC testados	De 10,0 até 30,0%	De 2,5 até 30,0%	De 10,0 até 30,0%

Nos testes de pirólise e dilatometria a FC empregada foi composta por uma mistura base (BS), que contém 70% do carvão A1 e 30% do carvão M1. Já nos testes de plastometria, os o efeito das misturas com as FEC foi avaliado para os carvões individuais. Essa estratégia foi

decidida para conseguir identificar com maior precisão o impacto desses materiais adicionados sob carvões com propriedades termoplásticas distintas.

O teor de MF testado nas misturas variou de 10 à 30% nos ensaios de TGA e dilatométrica e de 2,5 à 30% para plastometria. A avaliação em intervalo mais estreito do teor de MF no ensaio de plastometria foi realizado utilizando o carvão B1 como referência. O objetivo foi identificar com maior precisão a degradação termoplásticas em função do teor de MF e a linearidade dos fenômenos. As demais FEC foram utilizadas com teor fixo de 30% em massa. Esse valor foi escolhido com base no teor típico de MF utilizado em CAR produzidos em outros estudos.

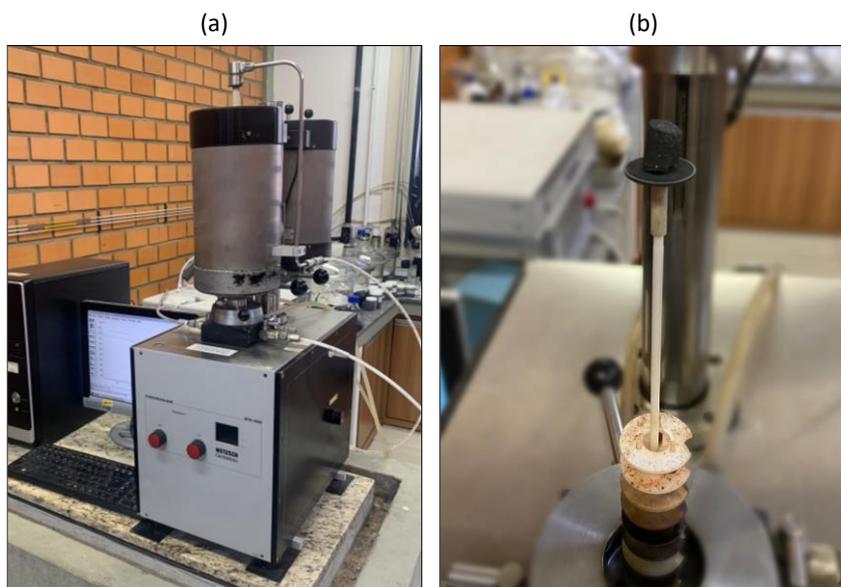
A granulometria utilizada nos experimentos para as FEC são as apresentadas na Tabela 3. Para as FC, utilizou-se partículas com tamanho 100% inferior a 1,0 mm no ensaio de pirólise em TGA, inferior a 40 mesh no teste de plastometria e inferior a 60 mesh na dilatométrica. As granulometrias dos ensaios termoplásticos foram ajustadas de acordo com as normas específicas correspondentes. No ensaio de pirólise, uma fração do mesmo briquete utilizado nos testes de carbonização foi empregada.

5.2.2. Avaliação do comportamento de pirólise em TGA

Os ensaios de pirólise em TGA das misturas listadas na Tabela 4 foram realizados com amostras de 300 mg em formato cilíndrico, retiradas dos briquetes secos, produzido conforme descrito no item 7.2.2. Para isso fez-se o uso de uma serra copo diamantada (8 mm de diâmetro interno) e uma furadeira de bancada. As amostras empregadas no ensaio possuem exatamente as mesmas características químicas e físicas das amostras utilizadas no ensaio de carbonização em escala laboratorial (ver item 7.2.2).

O ensaio foi conduzido no analisador Netzsch STA 409 (Figura 24), seguindo um perfil térmico que consistiu em um estágio isotérmico a 110°C por 10 minutos para remover a umidade da mistura, seguido de um segundo estágio de aquecimento à taxa constante de 3°C/min até 1000°C. Durante todo o ensaio, aplicou-se um fluxo constante de nitrogênio (150 ml/min).

Figura 24 - Instrumento utilizado nos ensaios de pirólise. (a) Analisador Netzsch STA 409 (b) Cadinho tipo prato.



Os dados de perda de massa (TG - %) e variação da perda de massa (DTG - %/min) em função da temperatura foram utilizados para identificar os fenômenos de pirólise das misturas e avaliar o efeito das diferentes fontes de elementos catalisadores (FEC).

5.2.3. Impacto da adição de fontes de elementos catalisadores na termoplaticidade das misturas

As propriedades termoplásticas das misturas apresentadas na Tabela 4 foram avaliadas por duas técnicas: (a) Plastometria Gieseler e (b) Dilatometria Audibert-Arnu. Esses ensaios são comumente realizados em usinas siderúrgicas para monitoramento das propriedades reológicas de carvões e misturas. O objetivo desses experimentos foi avaliar o impacto das matérias-primas fonte de catalisadores estudadas sobre a termoplaticidade das misturas. Os procedimentos desses ensaios são descritos a seguir.

Plastometria Gieseler: este ensaio foi conduzido utilizando o equipamento Plastômetro Gieseler (Preiser 6300 dua system) seguindo o procedimento descrito na norma ASTM D2639. Durante o ensaio, 5 gramas da mistura de carvão e FEC foram compactados com uma espécie de hélice no centro do conjunto, que foi aquecido em taxa de 3°C/min de 350 a 550°C. Conforme o conjunto é aquecido, a velocidade de rotação da hélice é registrada em ddpm (dial por minuto) pelo software do computador, o qual está conectado ao torquímetro do equipamento (aplicação do torque constante). Com base nas propriedades termoplásticas do carvão/mistura, são identificados a temperatura de amolecimento (T_a), a temperatura de máxima fluidez (T_m), a

máxima fluidez (MF) e a temperatura de ressolidificação (Tr). A diferença entre a temperatura de ressolidificação e a temperatura de amolecimento é reportada como o intervalo plástico (IP). O ensaio é realizado em duplicata, e os parâmetros utilizados neste trabalho foram extraídos da curva média dos dois ensaios, seguindo o procedimento em Python apresentado no anexo I.

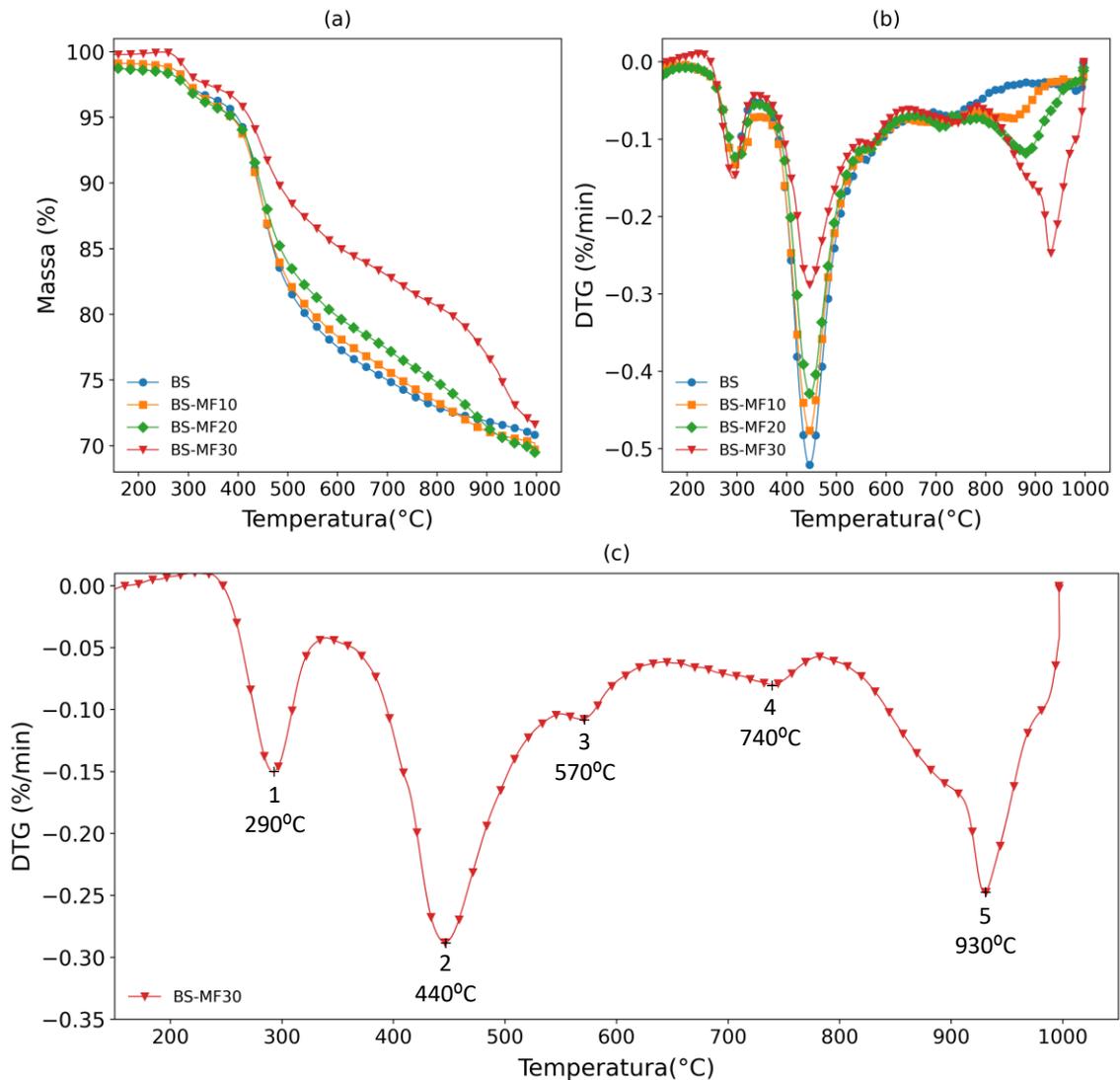
Dilatometria Audibert-Arnu: este ensaio foi conduzido utilizando o Dilatômetro Audibert-Arnu (Preiser 6300 dual system) seguindo o procedimento descrito na norma ASTM D5515. O ensaio consiste em produzir um corpo de prova com geometria padronizada em forma de "lápis" a partir do carvão/mistura. Esse corpo de prova é colocado em uma retorta de aço, onde um pistão de massa fixa é adicionado sobre ele. O sistema é então aquecido a uma taxa de 3°C/min entre as temperaturas de 350 e 500°C, enquanto sensores LVDT monitoram o movimento do pistão em relação à contração e dilatação do corpo de prova. O software do computador ligado ao equipamento é capaz de monitorar esses dados em função do tempo. Os parâmetros de interesse extraídos da curva média de uma duplicata são a temperatura de amolecimento (T1), temperatura de máxima contração (T2), temperatura de máxima dilatação (T3), máxima contração (%C) e máxima dilatação (%D).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Efeito das fontes de elementos catalisadores no comportamento de pirólise de misturas com carvões

As Figura 25a e b apresentam as curvas de TG (perda de massa) e DTG (variação de perda de massa) de misturas de carvões e minério de ferro em diferentes teores, respectivamente. Nessas amostras a FC é uma mistura composta pelos carvões A1 (70%) e M1 (30%), cujas propriedades foram descritas na Tabela 1. Teores de 10, 20 e 30% de MF foram adicionados à esta mistura, aqui referida pela sigla BS (base). Essas misturas contêm também 2,5% de amido pré-gel, usada como ligante na briquetagem laboratorial (item 7.2.2).

Figura 25 - Avaliação do comportamento de pirólise em TGA de misturas de carvão e diferentes teores de MF (a) perda de massa e (b) variação da perda de massa em função da temperatura, e (c) demarcação de fenômenos identificados na curva de TG da amostra BS-MF30.



Ao analisar as curvas de pirólise das misturas com diferentes teores de minério de ferro, conforme apresentado na Figura 25a, observa-se que o rendimento de massa ao final do ensaio foi semelhante para todas as amostras, com um valor em torno de 70%. Isso ocorre devido ao teor de matéria volátil da fração carbonosa (FC) ser semelhante à soma do oxigênio redutível e da perda ao fogo (PF, Tabela 2) desta fonte de elemento catalisador. No entanto, a análise da curva de variação de massa ao longo do tempo durante o ensaio de pirólise mostra uma modificação importante do perfil.

Ao observar a curva de DTG em função da temperatura (Figura 25b), é possível notar que a amostra base, composta apenas por carvões e amido pré-gelatinizado, apresenta dois picos característicos, o primeiro relacionado à decomposição do amido (290°C) e o segundo à desvolatilização primária (440°C). No entanto, as curvas contendo minério de ferro exibem três

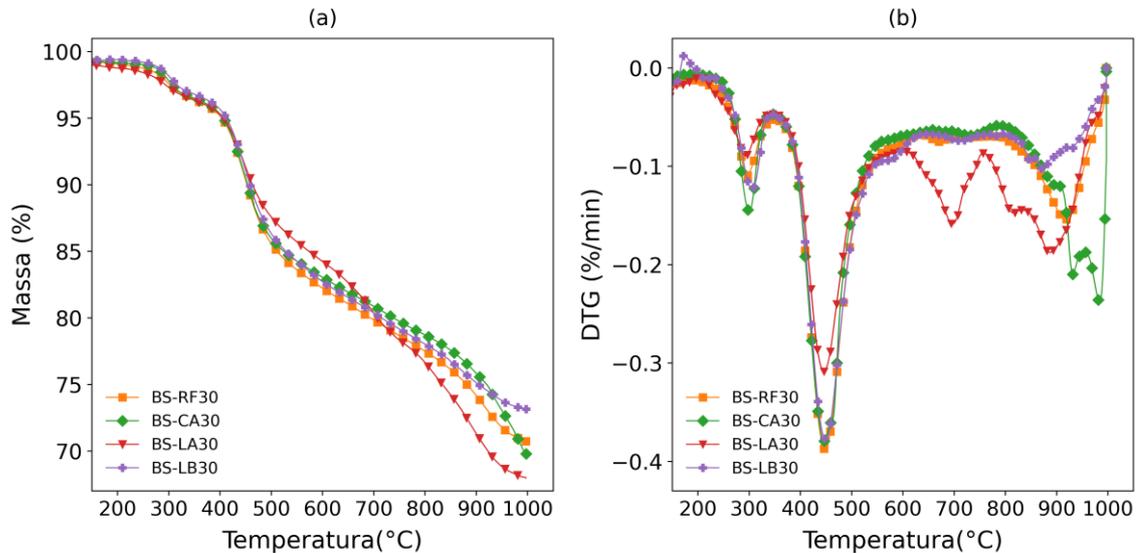
picos adicionais em torno de 570°C, 740°C e 930°C, como pode ser visto na Figura 25c ampliada para a amostra BS-MF30. Trabalhos anteriores que investigaram comportamentos semelhantes atribuíram esses picos à redução das fases de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO , respectivamente. (FLORES et al., 2017a; QIU et al., 2017; YIN et al., 2020; ZHENG et al., 2018). É possível observar que quanto maior o teor de MF nas misturas, mais pronunciadas se tornam as reações de redução, refletindo em picos maiores nas curvas de DTG. O pico de perda de massa relacionada a redução da wustita também demonstra um deslocamento em função do teor de MF na mistura. No entanto, o efeito é inverso no que diz respeito ao pico correspondente à desvolatilização primária (ponto 2), que se pronuncia menos à medida que a fração de MF presente nas misturas aumenta.

É importante ressaltar que a desvolatilização primária dos carvões coqueificáveis ocorre simultaneamente ao desenvolvimento de fenômenos termoplásticos, tipicamente entre 350 e 500°C. Portanto, a redução do pico 2 observada nas curvas não afeta apenas o teor de voláteis liberados, mas também tem consequências na termoplasticidade da mistura. Esses fenômenos estão intimamente relacionados e serão abordados em detalhes no próximo item (ver item 5.3.2).

Os gases produzidos pela degradação térmica dos carvões, alguns deles com poder redutor como CO e H_2 , parcialmente reduzem os óxidos de ferro presentes na FEC. Em temperaturas superiores a 700°C, também se observa a contribuição da autorredução, em que a redução dos óxidos ocorre com o consumo de carbono.

As Figura 26a e b apresentam as curvas de termogravimetria dos ensaios de pirólise conduzidos com os resíduos estudados como fontes de elementos catalisadores.

Figura 26 - Curvas de perda de TG e DTG dos ensaios de pirólise em TGA de misturas contendo resíduos siderúrgicos como FEC.



A análise das curvas presentes na Figura 26 revela que existem alguns picos em comum para todas as misturas estudadas, tais como a decomposição do amido (290°C), a desvolatilização primária da FC (440°C) e um pico mais proeminente de redução, que ocorre entre 870 e 930°C para todas as amostras. Observa-se que a taxa de desvolatilização primária da FC nas misturas com resíduos é maior do que nas misturas com mesmo teor de MF (30% em massa). Enquanto o pico correspondente às misturas com MF atinge o valor máximo de -0,28%/min, as misturas com resíduos apresentam valores que variam de -0,31%/min para a mistura com LA até -0,39%/min para a mistura com RF. Essa diferença sugere que os resíduos tiveram um menor impacto sobre a desvolatilização da FC, especialmente RF e LB. Como anteriormente mencionado, esse fenômeno pode estar também relacionado com impacto em propriedades termoplásticas dessas misturas (ver item 5.3.2).

Como pode ser visto, apenas a lama de alto-forno (LB), apresentou todos os picos de redução identificados para o minério de ferro na Figura 25c. Isso ocorre porque este resíduo, assim como o MF, é composto majoritariamente por Fe_2O_3 (conforme mostrado na Tabela 2). Por outro lado, a carepa (CA) e o resíduo ferro (RF) apresentam apenas um leve pronunciamento na curva de DTG próximo à 700°C, que como mencionado anteriormente pode ser atribuído à redução da Fe_3O_4 .

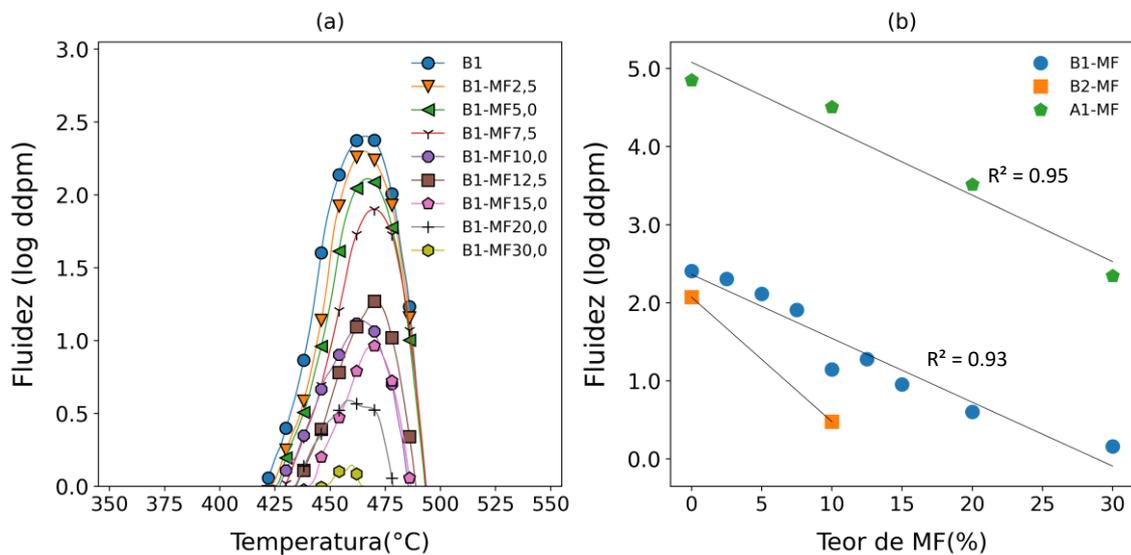
Entre as amostras de resíduos estudadas, há um caso especial que se refere à curva da mistura que contém lama fina de aciaria como FEC (BS-LA30). Para essa amostra, foi observada uma perda significativa de massa próxima aos 700°C, com uma aceleração expressiva da variação de massa. Como já discutido anteriormente, esse resíduo contém

quantidades importantes de compostos de cálcio, e esse fenômeno identificado pode ser atribuído à calcinação (OMRAN et al., 2020).

5.3.2. Avaliação do impacto das fontes de elementos catalisadores da degradação das propriedades termoplásticas das misturas em Plastometria Gieseler

Nas Figura 27a e b são apresentadas avaliações do efeito do teor do minério de ferro sob as propriedades termoplásticas de misturas de carvão e minério, medidas em plastometria Gieseler.

Figura 27 - Efeito do teor de MF na degradação das propriedades termoplásticas. (a) Misturas do carvão B1 em diferentes teores de MF e (b) Máxima fluidez de misturas com diferentes FC e em teores distintos de MF.



A Figura 27a apresenta as curvas de fluidez (log ddpm) em função da temperatura para misturas que contêm carvão B1 como FC e diferentes teores de minério de ferro (MF). A análise das curvas evidencia o efeito negativo do MF nas propriedades termoplásticas das misturas com carvão. A magnitude das curvas, representada pela máxima fluidez, é significativamente afetada pelo teor de MF, reduzindo à medida que o teor desta FEC aumenta. Além disso, a temperatura de amolecimento, que é a temperatura em que o fenômeno termoplástico começa, aumenta à medida que o teor de MF nas misturas aumenta. Por outro lado, a temperatura de ressolidificação, que é a temperatura em que o sistema retorna ao estado sólido após o transiente termoplástico, é reduzida. Como resultado, o intervalo plástico das misturas é significativamente impactado. Por exemplo, o valor da máxima fluidez do carvão B1 diminui de 255 para 14 ddpm quando 10% de MF é adicionado e atinge apenas 1,4 ddpm na mistura com 30% desta FEC. Da mesma forma, o intervalo plástico nessas misturas reduz de 75°C (sem MF) para 64°C com 10% e 29°C na mistura com 30% de MF.

O comportamento linear de redução da máxima fluidez em função do teor de minério de ferro é demonstrado na Figura 27b, tanto para as misturas obtidas com o carvão B1 (Figura 27a) quanto para as misturas contendo o carvão A1 como fonte de carbono. Como pode ser observado nesse gráfico e também na Tabela 5, mesmo no caso em que o carvão utilizado apresenta alta fluidez, como é o caso do carvão A1 com 71.133 ddpm, a adição de 30% de MF é capaz de reduzir essa propriedade para 221 ddpm. Já no caso do carvão B2, que inicialmente apresenta 118 ddpm de fluidez, apenas 10% de MF é suficiente para praticamente eliminar as propriedades termoplásticas da mistura, chegando a apenas 0,5 ddpm nesse percentual. Analogamente, o impacto do teor de MF sob o intervalo plástico também apresenta efeito negativo, como visto, e com elevada linearidade. Os coeficientes de determinação observados apresentam valores superior à 0,95 para ambas fontes de carbono.

Tabela 5 - Impacto em máxima fluidez e intervalo plástico de misturas com diferentes FC e teores de MF.

Teor MF (%)	A1	B1	B2	A1	B1	B2
	Máxima fluidez (log ddpm)			IP (°C)		
0,0	4,9	2,4	2,1	99	75	64
2,5	-	2,3	-	-	72	-
5,0	-	2,1	-	-	70	-
7,5	-	1,9	-	-	67	-
10,0	4,5	1,1	0,5	86	64	36
12,5	-	1,3	-	-	60	-
15,0	-	1,0	-	-	50	-
20,0	3,5	0,6	-	77	52	-
30,0	2,3	0,2	-	64	29	-
R²	0,9526	0,9308	-	0,9951	0,9586	-

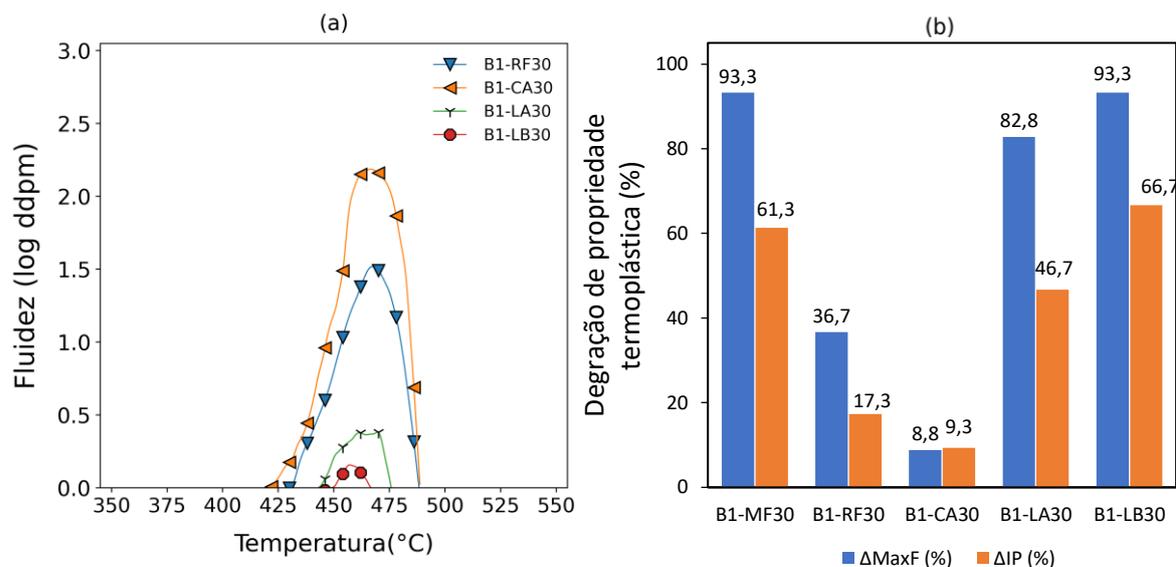
Com relação aos valores observados, é interessante notar que o impacto do minério de ferro nas misturas compostas pelos carvões A1 e B1 avaliados é distinto para cada um dos sistemas. A fluidez do carvão B1 é reduzida em 93% com a adição de 30% de MF, enquanto na mistura com A1 a redução é de 52%. O mesmo padrão é observado em relação ao IP, que é reduzido em 61% na mistura com B1 e em 35% na mistura com A1. Isso significa que, embora o minério de ferro sempre seja deletério às propriedades termoplásticas dos carvões, em sistemas em que existe elevada fluidez na FC, essa redução nas propriedades termoplásticas pode ser absorvida.

A adição de apenas 10% de minério de ferro foi suficiente para extinguir as propriedades termoplásticas da mistura com o carvão B2 (118 ddpm de fluidez), conforme indicado na Tabela 5. O mesmo padrão ocorre quando é adicionado 30% de MF na mistura contendo o carvão B1.

Por outro lado, mesmo com 30% de MF na mistura contendo o carvão A1, observa-se fluidez da mistura de 221 ddpm, dentro da janela objetivada para fluidez de misturas de carvões que produzem coque de boa qualidade previsto pelo diagrama MOF para coques de boa qualidade utilizando briquetagem (170-740 ddpm) (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; NORTH et al., 2018). É importante destacar que isso não garante a produção de CAR com alta resistência mecânica, principalmente porque esses estudos foram realizados com coque convencional. No entanto, é um indicativo positivo pois as propriedades aglutinantes são responsáveis por fornecer resistência mecânica aos aglomerados após a carbonização.

A Figura 28a apresenta as curvas de plastometria Gieseler realizadas com misturas do carvão B1 e os resíduos siderúrgicos estudados. Já a Figura 28b explicita a redução percentual da máxima fluidez e do intervalo plástico nessas misturas em relação ao valor de referência do carvão B1 puro.

Figura 28 - (a) curvas de plastometria de misturas de carvão e diferentes FEC, (b) Impacto dos diferentes FEC estudadas na degradação as propriedades termoplásticas.



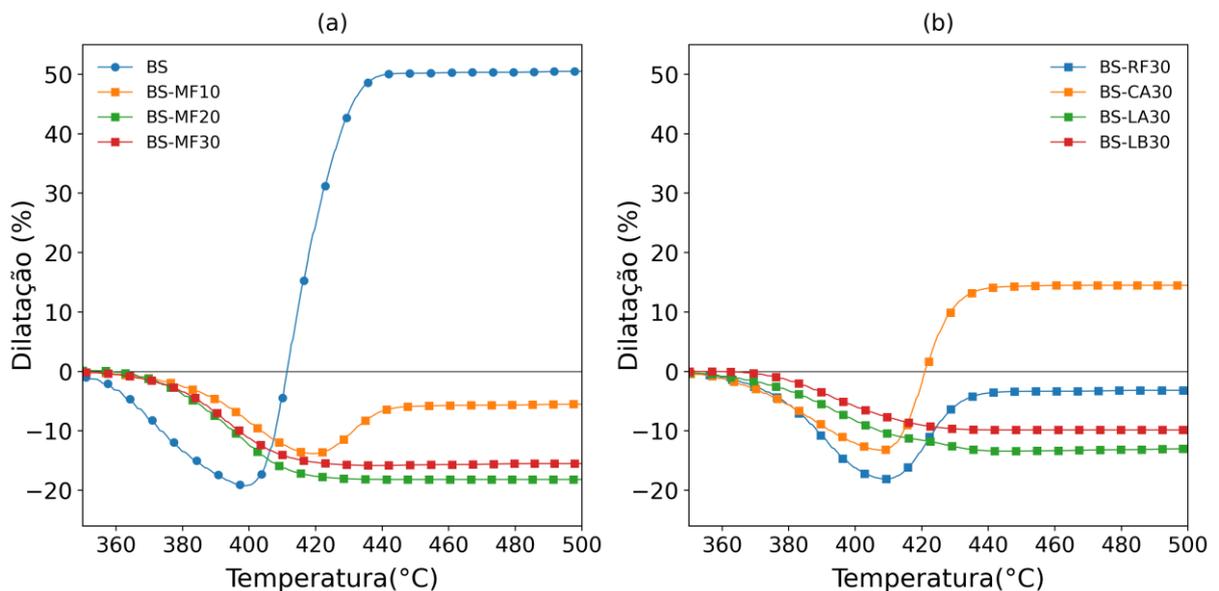
A análise das figuras permite identificar que os resíduos afetam de forma distinta o comportamento termoplástico das misturas. Mesmo com teores iguais de resíduos (30% em massa), a eficiência deletéria da fluidez por essas FEC é notoriamente diferente para cada material. Por exemplo, na mistura com 30% de lama de alto forno (LB), a fluidez é severamente extinta, apresentando uma degradação de 93,3% em relação ao valor de fluidez do carvão B1 (Figura 28b). Em contrapartida, a carepa apresenta um efeito diametralmente oposto, com redução de apenas 8,8% na fluidez da mistura, que apresenta valor de 157 ddpm. Esse comportamento também é visto para o intervalo plástico: as FEC que impactam

significativamente a fluidez também atuam aumentando a temperatura de amolecimento e reduzindo a temperatura de ressolidificação.

5.3.3. Influência da fonte de elemento catalisadores nos parâmetros de Dilatometria Audibert-Arnu das misturas estudadas

Figura 29a e b apresentam curvas de dilatometria Audibert-Arnu de misturas compostas de carvões e minério de ferro em diferentes teores e de misturas contendo os resíduos siderúrgicos estudados, respectivamente.

Figura 29 - Comportamento de misturas de carvões e FEC em ensaio de dilatometria. (a) Efeito do teor de MF e (b) Efeito do tipo de FEC.



A curva apresentada na Figura 29a para a mistura base (BS) é um exemplo típico de gráfico de dilatometria para carvões coqueificáveis. Inicialmente, o sistema apresenta contração devido a uma combinação de efeitos físico-químicos. À medida que a temperatura aumenta, o sistema se torna mais fluido, e o peso do pistão do ensaio comprime o corpo de prova até atingir o nível máximo de contração. No caso da amostra BS esse valor foi -20,8%. A liberação dos voláteis ocorre concomitantemente com o desenvolvimento da fase plástica, uma vez que são ocasionadas pelas mesmas reações de craqueamento (decomposição térmica). Assim, a medida em que o sistema se torna mais fluido, mais gases são liberados. Quando a taxa de liberação de gás atinge um nível elevado, ocorre o inchamento da massa plástica, o que é interpretado como dilatação no ensaio. Esse comportamento, de contração e posterior dilatação em um percentual superior ao tamanho original do corpo de prova, é classificado como “dilatação positiva”. A dilatação máxima observada para a amostra base foi de +50,5%.

A inclusão de MF nas misturas estudadas exerce um claro efeito retardador na temperatura de amolecimento, semelhante ao observado nos testes de plastometria. Além disso, a adição de 10% de MF modifica o perfil da curva de dilatométrica da mistura BS de dilatação positiva para um caso de dilatação negativa. Isso significa que o sistema apresenta ainda um comportamento de dilatação após o ponto de máxima contração, mas com uma intensidade limitada, não superando o tamanho original do corpo de prova da amostra. Na amostra BS-MF10, a máxima contração e dilatação observadas foram -14,3 e -5,5, respectivamente. Adicionalmente, com a adição de 20% ou 30% de MF, nenhuma dilatação pode ser mais observada. Em avaliações similares, YAMAZAKI et al., (2010) demonstraram que a adição de 10% de minério de ferro em uma mistura de carvões resultou em uma redução da dilatação de 39,4% para 20,3%. Além disso, a adição de 30% e 50% eliminou completamente a dilatação nas misturas, resultando em 0% de dilatação.

Com relação ao efeito dos resíduos estudados, como ilustrado pelas curvas da Figura 29b, é possível observar que embora todos os materiais tenham um efeito negativo na dilatação em comparação com a amostra base, a extensão do impacto varia significativamente entre os materiais. Por exemplo, a mistura contendo 30% de carepa apresentou uma dilatação máxima de 14,5%, o que é significativamente menor que a dilatação máxima de 50,5% da amostra base, mas ainda pode ser classificada como dilatação positiva. No caso da amostra BS-RF30, foi observada uma redução da dilatação máxima para -3,2%, ou seja, uma dilatação negativa. Finalmente, as amostras contendo lama de aciaria (LA) e alto-forno (LB) apresentaram uma deterioração total na dilatação, não apresentando nenhum tipo de dilatação.

A dilatação medida no ensaio de dilatométrica para carvões apresenta uma relação direta com a qualidade do coque produzido, visto que é uma medida do poder de inchamento e aglutinação do material. Algumas pesquisas sugerem que é possível classificar o poder coqueificante de acordo com a dilatação observada, como muito forte, forte, médio, fraco ou muito fraco, baseado em valores de dilatação específicos, tais como >140%, entre 140 e 50%, entre 50 e 0%, <0%, e a ausência de dilatação (LASID, 2016).

É importante frisar que o poder coqueificante não deve ser confundido com a qualidade do coque produzido, já que é uma medida da capacidade do carvão perante a transformação termoplástica. O excesso de fluidez ou dilatação pode, inclusive, ser prejudicial a resistência mecânica do coque pela formação excessiva de porosidade (AGRA et al., 2019b). Adicionalmente, outros modelos de previsão de qualidade do coque utilizam parâmetros extraídos do ensaio de dilatométrica Audibert-Arnu, como intervalo plástico (IP), percentual de concentração (%C) e dilatação (%D), como no modelo de Simonis (fator G) (DE CORDOVA;

MADIAS; BARREIRO, 2016; DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; NORTH et al., 2018).

De forma sintética, pode-se dizer que as observações vistas para as misturas nos ensaios de dilatométrica são consistentes com os resultados de plastometria Gieseler. Isto é, o aumento do teor de MF é preponderante na degradação das propriedades termoplásticas. Já em relação aos resíduos, a seguinte ordem de deterioração das propriedades termoplásticas foi observada: LB > LA > RF > CA. A próxima seção da tese fornecerá uma análise mais aprofundada das razões subjacentes às observações feitas nos ensaios de dilatométrica e plastometria Gieseler do comportamento das distintas FEC estudadas.

5.3.4. Discussão sobre o efeito das fontes de elementos catalisadores sobre as propriedades termoplásticas das misturas precursoras de coque altamente reativo

Os dados apresentados nos itens 5.3.2 e 5.3.3 evidenciam o impacto deteriorante de fontes de elementos catalisadores, baseado em óxidos de ferro, sob as propriedades termoplásticas de misturas precursoras de coque altamente reativo. Isto é, misturas entre fontes de carbono (composta por carvões) e fontes de elementos catalisadores (minério ou resíduos de ferro). Embora uma série de trabalhos já tenham sido publicados mostrando os efeitos do minério de ferro sobre as propriedades termoplásticas em misturas com carvões (KHAN; WALKER; JENKINS, 1988; NOMURA et al., 2007b; UCHIDA et al., 2013b), avaliações mais precisas sobre o impacto de resíduos siderúrgicos nessas mesmas condições ainda não foram realizadas.

Em geral, a degradação da fluidez das misturas entre carvões e FEC pode ser atribuída a uma combinação de efeitos físicos e químicos. Tanto o MF quanto os resíduos estudados são materiais inertes à coqueificação, o que significa que, quando aquecidos, não apresentam os fenômenos termoplásticos dos carvões coqueificáveis. Além disso, eles adsorvem o metaplasto formado durante o aquecimento da fração reativa dos carvões, reduzindo ainda mais a fluidez (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). Esses fenômenos são conhecidos como efeitos físicos. Por outro lado, os efeitos químicos estão relacionados a elementos ou reações que ocorrem durante o processo. As matérias-primas ferrosas são compostas de óxidos que reduzem parcialmente ao reagir com os voláteis liberados durante a degradação térmica dos carvões. Essas reações têm um impacto direto no desenvolvimento termoplástico, pois ocorrem às custas do consumo de hidrogênio e liberação de oxigênio no sistema, favorecendo as reações de reticulação (KHAN; WALKER; JENKINS, 1988; UCHIDA et al., 2013b).

De maneira geral, a área superficial é a propriedade mais importante da FEC para os efeitos físicos mencionados anteriormente. No item 4.3, foram apresentados dados referentes

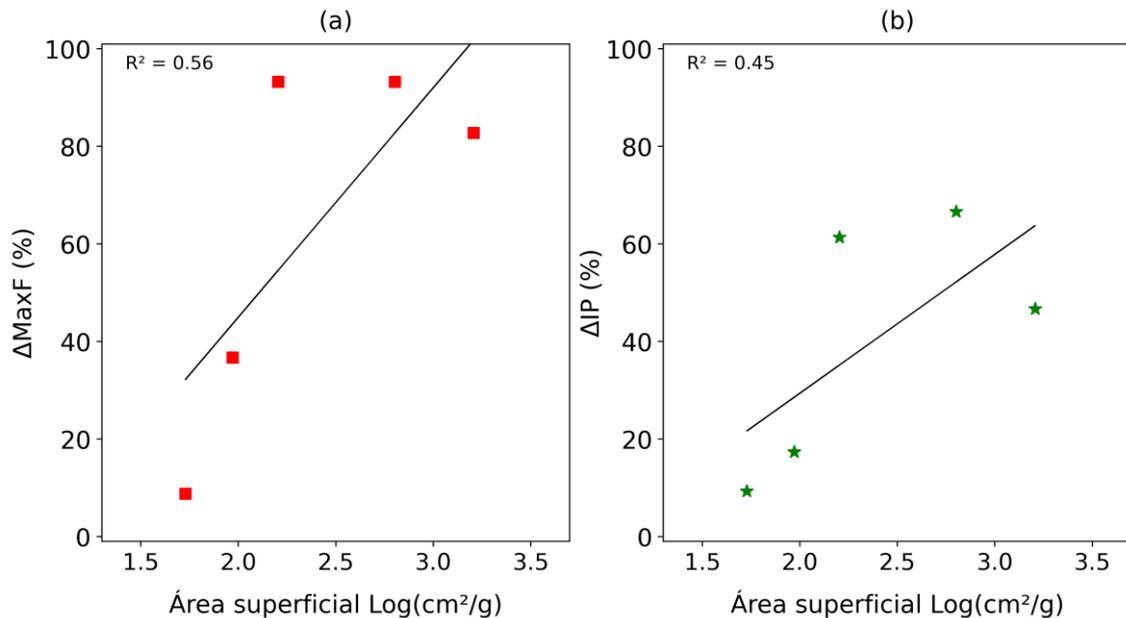
ao tamanho médio e densidade das partículas das MP ferrosas (Tabela 3). Utilizando esses dados como diâmetro médio das partículas e assumindo que elas são completamente esféricas, é possível estimar a área superficial desses materiais pela relação $S = 6/(D_s \cdot \rho)$, sendo D_s o diâmetro específico considerado como TME (NOMURA et al., 2007b). Adotando essa aproximação, foram calculadas as áreas superficiais das FEC, que estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Área superficial calculada para as fontes de elementos catalisadores.

	MF	RF	CA	LA	LB
cm²/g	160	93	54	1609	634

Como pode ser visto, a área superficial calculada para os resíduos segue a seguinte ordem: LA > LB > MF > RF > CA. Por essa análise verifica-se os resíduos RF e CA são os que apresentam menor área superficial e também foram os que menos impactaram na termoplasticidade das misturas. Com o objetivo de avaliar essa variável em questão de forma mais clara quanto ao comportamento deletério na máxima fluidez (MaxF) e intervalo plástico (IP), plotou-se o logaritmo da área superficial calculada em relação aos dados obtidos no ensaio de plastometria para as misturas das FEC com o carvão B1 (conforme Figura 30). Como este trabalho trata de materiais com áreas superficiais muito distintas, foi escolhido utilizar o logaritmo dessa propriedade.

Figura 30 - Área superficial das FEC e o poder deletério sobre a (a) fluidez e (b) intervalo plástico nos ensaios de plastometria Gieseler das misturas com o carvão B1.



A partir desses gráficos, pode-se observar uma tendência de degradação das propriedades termoplásticas à medida que a área superficial aumenta. Esses resultados são consistentes com os encontrados por NOMURA et al., (2007b). No entanto, não é possível identificar uma correlação linear clara, como evidenciado pelos coeficientes de determinação relativamente baixos. Isso ocorre porque, além dos efeitos físicos avaliados, também é necessário levar em consideração os efeitos químicos.

Como discutido anteriormente no item 4.3, o MF e o LB são compostos majoritariamente de óxido de ferro hematita, enquanto o CA tem alta concentração de ferro como FeO. Já os resíduos LA e RF apresentam ferro distribuído de forma intermediária, em comparação aos anteriormente citados. Outros estudos realizados no tema demonstraram que há uma forte relação entre o impacto da degradação das propriedades termoplásticas e a razão O/Fe das FEC utilizadas em misturas com carvões (KHAN; WALKER; JENKINS, 1988; NOMURA et al., 2007b; UCHIDA et al., 2013a). Isso ocorre, pois, as fases de ferro mais oxidadas têm potencial termodinâmico para reduzir-se concomitantemente com o desenvolvimento termoplástico dos carvões. Essas reações de redução ocorrem às custas do consumo de hidrogênio, que é preponderante para as reações de craqueamento responsáveis pela formação de metaplasto (fase fluida) (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). Por esse motivo, é mais apropriado avaliar esse comportamento não apenas relacionando o efeito degradante de termoplaticidade com o oxigênio redutível total, mas sim com o oxigênio ligado às fases mais oxidadas, como a

hematita. Para as FEC desse estudo, o oxigênio redutível ligado à Fe_2O_3 e FeO foi calculado e apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Oxigênio redutível ligado às fases FeO , Fe_2O_3 e total.

	MF	RF	CA	LA	LB
OR_{FeO}	0,03	2,38	17,19	4,30	0,00
OR_{Fe₂O₃}	26,44	19,14	11,64	16,51	18,71
OR_{Total}	26,47	21,52	28,83	20,81	18,71
OR_{Fe₂O₃}/Fe_{Total}	42,9%	33,9%	15,8%	31,7%	42,8%

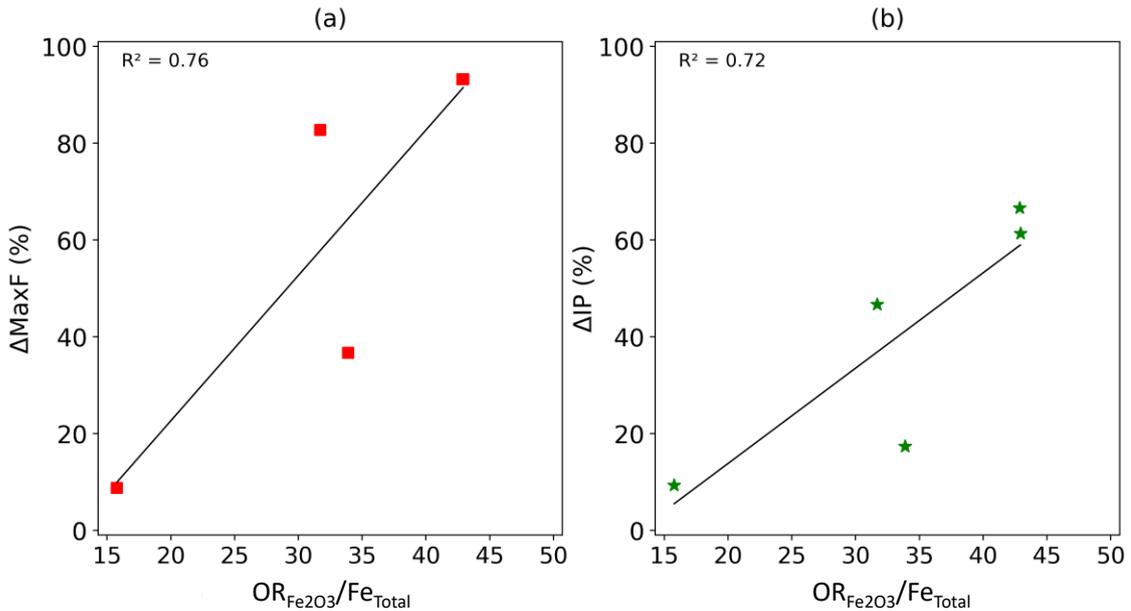
OR_{FeO} = Oxigênio redutível ligado à fase FeO , OR_{Fe₂O₃} = Oxigênio redutível ligado à fase Fe_2O_3 ,

OR_{Total} = Oxigênio redutível ligado às fases FeO e Fe_2O_3 somados.

O teor de oxigênio redutível, seja ligado a fase FeO ou Fe_2O_3 , depende da natureza da distribuição do ferro nas fases, mas também do teor de ferro total no resíduo. Por esse motivo, a Tabela 7 mostra, além da quantidade de oxigênio ligado à hematita, também o percentual relativo do oxigênio ligado à essa fase em relação ao ferro total ($\text{OR}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/\text{Fe}_{\text{Total}}$). A relação desse parâmetro calculado com a degradação da máxima fluidez e intervalo plástico dos ensaios realizados com as diferentes fontes de elementos catalisadores é apresentada na Figura 31.

Conforme pode ser visto, é de fato importante o efeito do oxigênio redutível da hematita nas FEC sob o pode degradante das propriedades termoplásticas das misturas. Como já mencionado anteriormente, isso fica evidente quando observado que os resíduos com maior teor de oxigênio redutível ligado nessas fases mais oxidadas são mais deletérios tanto a máxima fluidez quanto ao intervalo plástico nos ensaios de plastometria. Esses resultados obtidos são coerentes com trabalhos anteriores realizados com o mesmo objetivo (KHAN; WALKER; JENKINS, 1988; NOMURA et al., 2007b; UCHIDA et al., 2013a).

Figura 31 - Relação entre o $OR_{Fe_2O_3}/Fe_{Total}$ e (a) a máxima fluidez e (b) o intervalo plástico nos ensaios de Plastometria Gieseler para misturas das FEC com o carvão B1.



Embora o efeito químico seja de fato o fator principal causador da redução de fluidez nesse tipo de mistura, as relações não podem ser explicadas unicamente por ele. Isso fica nítido pela estratificação dos dados de dois resíduos específicos: RF e LA. Ambos apresentam o parâmetro calculado de oxigênio redutível ligado à Fe_2O_3 com relação ao Fet ($OR_{Fe_2O_3}/Fe_{Total}$) deveras semelhante, como mostra a Tabela 7. No entanto o efeito sob a degradação termoplástica é bastante distinto entre esses. Esse é um exemplo claro de como a combinação de fatores físicos e químicos deve ser levada em consideração para explicar de forma mais robusta o fenômeno. Pois embora esses resíduos tenham oxigênio redutível similar, a LA possui maior área superficial, vide Tabela 6.

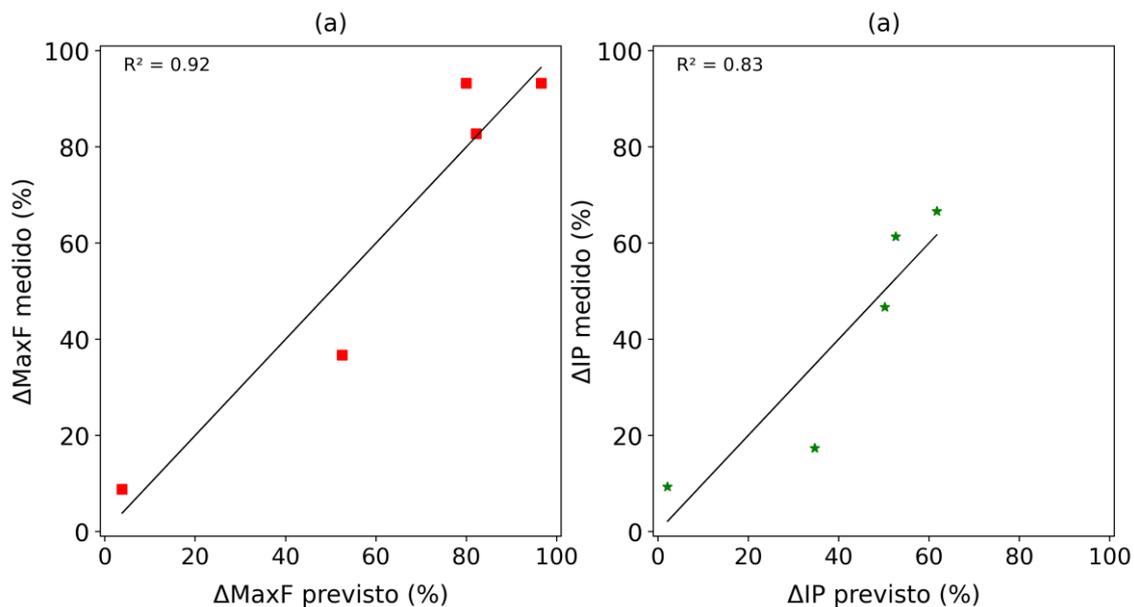
Para abordar essa questão, os dados foram utilizados em uma análise estatística em Python, usando a biblioteca statsmodels (disponível em [STATSMODELS](#)). Um modelo que prevê a máxima fluidez ($\Delta MaxF$) e o intervalo plástico (ΔIP) da mistura foi desenvolvido utilizando como variáveis independentes a área superficial na forma logarítmica ($\log As$) e o parâmetro $OR_{Fe_2O_3}/Fe_{Total}$ dos FEC. Como resultado foi possível obter as duas equações abaixo de previsão de impacto em máxima fluidez e intervalo plástico, respectivamente:

$$\Delta MaxF = -81,1889 + 28,0734 \times \log (As) + 2,3123 \times (OR_{Fe_2O_3}/Fe_{Total}) \quad (5.1)$$

$$\Delta IP = -49,5967 + 15,4056 \times \log (As) + 1,5907 \times (OR_{Fe_2O_3}/Fe_{Total}) \quad (5.2)$$

Nas Figura 32a e b podem ser observados os gráficos da degradação da máxima fluidez e do intervalo plástico, medida (Figura 28) e calculado conforme as equações do modelo gerado.

Figura 32 - Relações entre os valores medidos e calculados de (a) variação de máxima fluidez e (b) intervalo plástico das misturas do carvão B1 com as FEC estudadas.



As correlações obtidas entre os dados medidos e as previsões de degradação da máxima fluidez e intervalo plástico pelo modelo estatístico mostram-se significativamente superiores às observadas quando os efeitos físicos e químicos são avaliados de maneira isolada (Figura 30 e Figura 31).

5.4. CONCLUSÕES

Este capítulo da tese teve como objetivo avaliar o comportamento de pirólise e as propriedades termoplásticas de misturas de carvão com diferentes teores de minério de ferro, bem como examinar o uso de resíduos siderúrgicos como fontes de elementos catalisadores. Os resultados mostraram que as misturas de carvão com minério de ferro apresentaram picos de perda de massa nas curvas de DTG, que foram atribuídos à redução dos óxidos de ferro durante a carbonização. À medida que o teor de minério de ferro nas misturas aumentou, os picos de redução se tornaram mais intensos e os picos de desvolatilização se tornaram menos intensos.

As pirólises das misturas com resíduos siderúrgicos tiveram comportamentos mais diversos, uma vez que cada resíduo tem suas próprias características. Por exemplo, a lama de alto-forno (LB), composta principalmente por Fe_2O_3 , apresentou as mesmas características de redução observadas para o minério de ferro, enquanto a carepa (CA), cuja composição é rica em FeO , apresentou apenas a redução desse óxido. A lama de aciaria (LA) apresentou um pico

de decomposição de carbonato, o que só foi observado também para a mistura de resíduos RF, que contém compostos de cálcio em sua composição.

Com relação às propriedades termoplásticas, observou-se uma redução na fluidez e no intervalo plástico em todas as FEC estudadas, sendo mais intensa no caso do minério de ferro quanto maior o seu teor. No caso dos resíduos, o comportamento foi bastante distinto, mesmo com a adição de teores semelhantes em massa. A investigação revelou que essa degradação é causada por efeitos físicos e químicos, sendo a área superficial das FEC e o teor de oxigênio redutível ligado às fases de ferro mais oxidadas (Fe_2O_3) os principais fatores de interesse.

CAPÍTULO 6 – EFEITO DO TIPO, GRANULOMETRIA E TEOR DE FEC SOB A REATIVIDADE DE CAR EM ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

6.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentado um estudo detalhado sobre o efeito do teor, granulometria e tipos de FEC no comportamento de reatividade do CAR em diferentes atmosferas de reação. Como exposto anteriormente, a eficácia da tecnologia CAR está relacionada à cinética da reação de gaseificação do material. As características do material de iniciar a reação de gaseificação em uma temperatura menor, proceder a reação em elevada taxa e atingir grandes níveis de conversão, são fundamentais e intimamente relacionados com o bom desempenho deste candidato a substituto do *nut-coke* nos altos-fornos à coque. Neste capítulo, examinar-se-á como esses parâmetros essenciais são obtidos a partir de ensaios de reatividade em termogravimetria, bem como o efeito dos parâmetros estudados.

6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1. Variáveis, misturas e condições estudadas

As variáveis avaliadas no presente estudo de reatividade de CAR em escala de laboratório são reunidas na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Condições e sistemas utilizados no estudo de reatividade dos CAR em escala de laboratório.

Fontes de carbono (FC)	A1, M1 e B1
Fontes de elemento catalisador (FEC)	MF, RF, CA, LA e LB
Teores de FEC	2,5 ATÉ 30,0
Granulometria da FC	< 1,0 mm
Granulometria da FEC	Conforme Tabela 3
Atmosferas de reação testadas	CO/CO ₂ = 50/50 e CO/CO ₂ = 0/100

Os coques altamente reativos (CAR) de laboratório foram produzidos utilizando os carvões apresentados na Tabela 1 como fontes de carbono. A maioria das avaliações que serão discutidas foram realizadas a partir de ensaios que utilizaram o CAR produzido com carvão B1 como FC. Este carvão reúne propriedades excelentes do ponto de vista da produção de coque metalúrgico, resultado do balanço entre a sua composição maceral, propriedades termoplásticas e rank, tornando-o um carvão premium para a produção de coque. Dessa forma, o efeito do aumento de reatividade pela adição de FEC nas condições estudadas parte de uma base de coque de baixa reatividade, permitindo distinção dos fenômenos de catálise envolvidos e a

comparação com um coque típico de alto-forno. Para entender se o aumento de reatividade ao CO₂ ocorre na mesma intensidade em outras fontes de carbono, testes específicos foram conduzidos empregando a mistura de carvões BS (70%A1+30%M1).

6.2.2. Produção dos CAR em escala de laboratório

Os CAR foram produzidos a partir da briquetagem de misturas entre carvões e FEC, com controle de 2% de água para auxiliar a briquetabilidade. As matérias-primas foram primeiramente homogeneizadas em um misturador tipo Wagner, por 20 minutos. Previamente a briquetagem adicionou-se água e novamente realizou-se a homogeneização, desta vez com auxílio de uma espátula em um Becker.

O processo de aglomeração envolveu a compactação da massa em um molde cilíndrico de aço (30 mm diâmetro interno), com o auxílio de uma prensa hidráulica. A briquetagem foi realizada pela aplicação de 20.000 kgf por 1 minuto. Esses briquetes produzidos são secos (14h à 40°C) e posteriormente adicionados dentro de cadinhos de alumina e levados à um forno resistivo pré-aquecido à 250°C. Então aplica-se um perfil térmico de aquecimento de 3°C/min até 1000°C e mantém-se o sistema nesta temperatura por 2 horas. Durante todo o processo e durante o resfriamento (até T < 100°C) é mantido um fluxo de nitrogênio de 5 L/min. Os detalhes do procedimento de briquetagem e carbonização são descritos no item 7.2.2.

Após a elaboração dos briquetes, a preparação das partículas de CAR para o ensaio de TGA foi realizada com auxílio de uma furadeira de bancada (Barbero abm 13) utilizando uma serra copo diamantada. As amostras produzidas tem formato cilíndricos (8 mm de diâmetro e altura) e massa entre 400 e 500 mg. Ademais, uma fração das partículas geradas (5 a 10 g) foi cominuída para granulometria inferior a 250 µm (60 mesh) e destinadas para os ensaios de análise imediata (ASTM D7582 – 15) e determinação das fases de ferro por análise via úmida.

6.2.3. Características químicas dos CAR de escala de laboratório

A Tabela 9 apresenta a composição química dos CAR utilizados neste estudo de reatividade em TGA, incluindo matéria volátil residual, teor total de ferro, grau de metalização (relação entre ferro metálico e total) e carbono fixo. O teor de ferro metálico e total foi determinado por análise via úmida, seguindo o procedimento estabelecido em trabalho anterior (LOPES, 2017). Já o teor de matéria volátil residual foi obtido através da análise imediata, seguindo as normas ASTM D7582-15, utilizando o equipamento LECO TGA701. O teor de carbono fixo foi calculado em vez de medido através da análise imediata. Isso se faz necessário porque durante a etapa de medição de carbono fixo, onde há a combustão da massa ensaiada,

ocorrem imprecisões (reação de oxidação) quando a amostra apresenta elevados teores de ferro metálico, como o caso dos CAR (Tabela 9). Para contornar esse problema, utilizou-se a fórmula abaixo, que permite extrair o teor de carbono fixo dos CAR a partir do balanço de massa entre os outros parâmetros medidos.

Tabela 9 - Caracterização química dos CAR de laboratório utilizados no estudo.

SIGLA	MV _{RES} (%)	Fe ^t (%)	Fe ⁰ /Fe ^t	CF _{cal.} (%)	SIGLA	MV _{RES} (%)	Fe ^t (%)	Fe ⁰ /Fe ^t	CF _{cal.} (%)
B1	2,1	-	-	85,4	B1-MF20G	1,2	17,3	87,9	69,8
BS	2,5	-	-	85,5	B1-MF30F	2,3	26,1	78,5	61,2
B1-MF2,5	1,1	3,1	74,2	83,9	B1-MF30G	1,1	27,3	86,4	60,6
B1-MF5,0	0,9	5,6	69,6	81,5	B1-RF10	1,2	9,1	68,1	74,8
B1-MF7,5	1,6	7,4	81,1	79,2	B1-RF20	3,1	16,2	90,7	65,7
B1-MF10M	3,3	8,8	88,6	76,5	B1-RF30	1,9	26,4	84,1	51,8
B1-MF12,5	0,9	11,2	89,3	76,2	BS-MF10	2,6	9,5	78,3	76,0
B1-MF15	1,1	13,3	89,5	73,9	BS-MF20	2,3	19,7	86,0	66,4
B1-MF20M	1,3	17,0	97,6	70,6	BS-MF30	1,6	28,4	93,4	58,9
B1-MF30M	0,5	27,2	82,7	60,4	BS-RF30	2,7	25,2	96,4	54,3
B1-MF10F	1,8	7,9	87,3	78,6	BS-CA30	1,7	31,6	97,2	58,0
B1-MF10G	1,2	9,3	78,5	77,6	BS-LA30	3,9	23,3	94,8	55,6
B1-MF20F	1,2	17,8	86,0	69,3	BS-LB30	2,0	16,2	94,5	69,4

MV_{RES} (%) = Matéria volátil residual, Fet = Ferro total, Fe⁰/Fet = grau de metalização, CF_{cal.} = Carbono fixo calculado.

$$C_{\text{FIX-CAR}} = \frac{100 - [\text{MV}_{\text{RES}} + \text{Fe}^t(1+B) + \epsilon (\text{Fe}^t - \text{Fe}^0)]}{1+A} \quad (6.1)$$

Onde:

C_{FIX-CAR} = Carbono fixo para o CAR (calculado)

MV_{RES} = Matéria-volátil residual no CAR (medida por análise imediata)

Fe^t = Teor de ferro total no CAR (medido por via úmida)

Fe⁰ = Teor de ferro metálico no CAR (medido por via úmida)

A = Relação entre Cz/C_{FIX} da fonte carbonosa (medido por análise imediata)

B = Relação entre Ganga/Fe^t da fonte ferrosa (medido por via úmida e análise de fases via FRX)

ε = Relação de massa oxigênio/Ferro na fase oxidada remanescente no CAR após carbonização (aqui considerado 100% como FeO, portanto M_O/M_{Fe} ≈ 0,29)

A partir dos dados da Tabela 9, o teor de matéria-volátil residual e metalização dos CAR apresentaram média de 1,8% e 86,2%, respectivamente. Além dos valores médios, pode-se ver que o grau de metalização foi elevado para todos os CAR produzidos. Ilustrando que elevados

níveis de metalização podem ser obtidos utilizando qualquer uma das fontes testadas. Isso ocorre, pois, dada as características do processo de carbonização dos CAR, em que os materiais ferrosos são expostos em contato íntimo com o carbono em elevadas temperaturas por longo período de tempo (MURAKAMI; KASAI, 2011). Coques altamente reativos produzidos em fornos comerciais da Nippon Steel Corporation, extintos à úmido, alcançaram grau de metalização próximo à 66% (NOMURA et al., 2007b). Esse número é consideravelmente inferior aos apresentados na Tabela 9 de coques laboratoriais, os quais são resfriados sob fluxo de nitrogênio.

6.2.4. Ensaio de reatividade em TGA

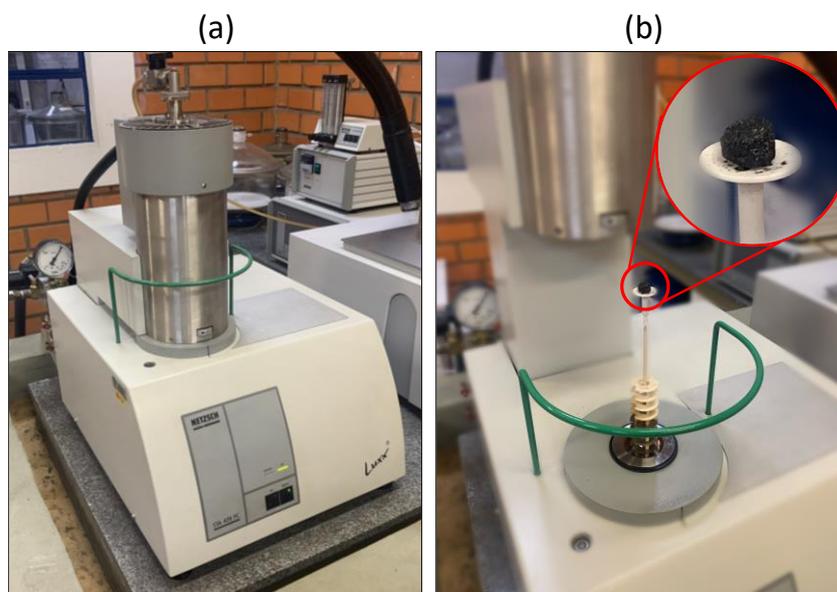
Os ensaios de reatividade foram conduzidos utilizando o equipamento termogravimétrico Netzsch STA 409 PC Luxx com cadinho do tipo prato (Figura 33). Esses testes foram realizados com dois objetivos principais: determinar a temperatura de início de gaseificação (T_s) e avaliar a reatividade dos CAR em diferentes temperaturas. Os corpos de prova de CAR foram produzidas de acordo com a metodologia descrita anteriormente.

Os testes foram conduzidos em duas etapas. Na primeira etapa, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 700°C a uma taxa de aquecimento de 30°C/min em uma atmosfera inerte de N_2 (fluxo de 100 ml/min). Após atingir 700°C, as amostras foram mantidas nessa temperatura por 10 minutos. Em seguida, foi realizada a segunda etapa de aquecimento, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até atingir 1200°C, em uma atmosfera reativa de CO_2/CO nas proporções de 50/50 ou 100/0 (fluxo de 100 ml/min).

Para garantir a representatividade dos resultados e permitir análises estatísticas posteriores, foram realizados três ensaios para cada amostra.

- **ANOVA:** nessa análise estatística os valores de temperatura de início de gaseificação (T_s) e conversão (x) de cada amostra da triplicada foram avaliados pela metodologia ANOVA. O objetivo foi identificar se os parâmetros estudados, teor, granulometria e tipo de FEC são de fato significativos frente aos dados obtidos nos ensaios. Os resultados completos dessas análises são apresentados no Anexo I.
- **Análise de regressão:** as análises de regressão realizadas a partir dos dados dos ensaios de reatividade tem como objetivo a identificação da linearidade entre as variáveis dependentes e resposta. Essas análises são realizadas a partir dos dados médios das amostras e a análise de correlação é realizada a partir do valor do coeficiente de determinação R^2 .

Figura 33 - Instrumento utilizado nos ensaios de pirólise. (A) Analisador Netzsch STA 409 PC Luxx (B) Cadinho tipo prato.



6.2.5. Método de correção das curvas de TGA

Nos ensaios de reatividade termogravimétricos os dados referentes à cinética da reação de gaseificação dos CAR foram obtidos a partir da análise da variação de massa da amostra em função da temperatura e tempo. No entanto, é importante lembrar que a reação de gaseificação ocorre apenas na fração de carbono fixo. Dessa forma, deve-se levar em consideração que os CAR testados apresentam composições variadas em termos de carbono fixo, devido aos teores de FEC testados e pela natureza distinta entre as matérias-primas. Para comparar os resultados com precisão e sem viés, por exemplo, entre CAR com 5% e 30% de MF em sua composição, a variação percentual de massa obtida nos ensaios de reatividade foi corrigida em relação ao carbono fixo de cada coque altamente reativo. A partir disso, o cálculo da perda de massa é realizado conforme a equação (4.2):

$$\Delta m (\%) = 100 \cdot \frac{M_0 - M_t}{C_{\text{FIX-CAR}}} \quad (6.2)$$

Onde:

$\Delta m (\%)$ = percentual de perda de massa (calculado)

M_0 = massa inicial de amostra

M_t = massa em um dado instante de tempo, t

$C_{\text{FIX-CAR}}$ = carbono fixo do CAR (calculado conforme equação 6.2)

Outra grandeza extensivamente utilizada para avaliar curvas de reatividade é a conversão do material. Por conversão entende-se o percentual de massa consumida pela reação, tendo

como base o conteúdo disponível para o consumo. Neste trabalho a conversão foi calculada conforme a equação (6.3):

$$X (\%) = 100 - \Delta m \quad (6.3)$$

Onde:

$X (\%)$ = percentual de conversão (calculado)

$\Delta m (\%)$ = percentual de perda de massa (calculado conforme equação 6.2)

Note que a conversão, neste caso, é a simples diferença entre o inicial (100%), pelo percentual de perda de massa. Isso ocorre porque o valor de Δm já está calculado na base de carbono fixo.

6.2.6. Método de determinação da temperatura de início de gaseificação em ensaios de reatividade dinâmicos em TGA

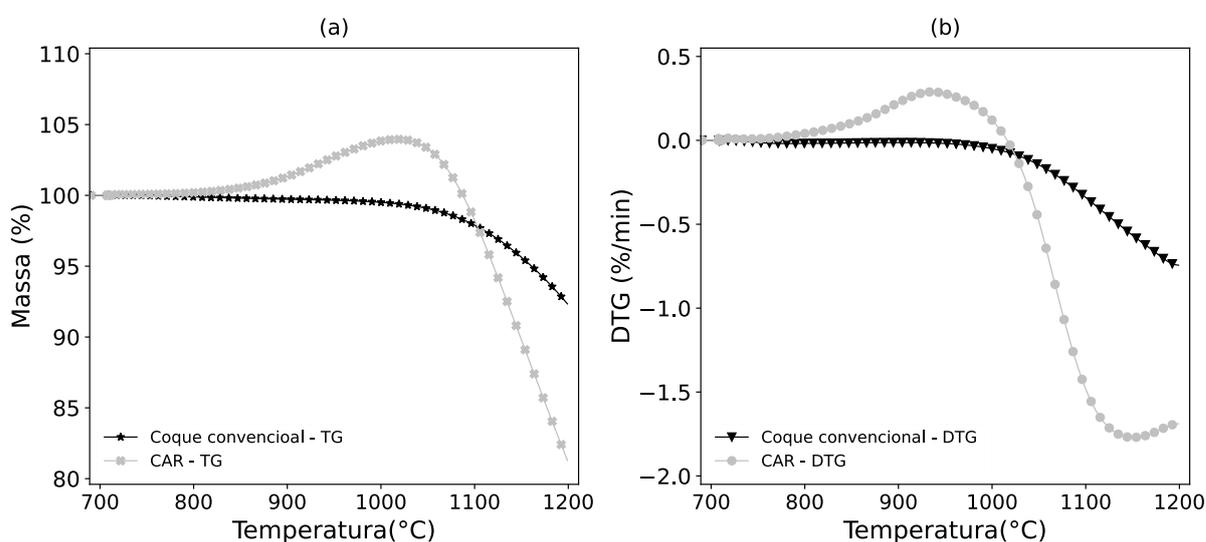
Existem diversos métodos para determinar a temperatura de início de gaseificação (T_s) de materiais carbonosos, como níveis de perda de massa, conversão, valores de DTG e concentração de CO. Alguns deles são ilustrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Critérios de determinação de temperatura de início de gaseificação encontrados na literatura.

Referência	Critério
NOMURA, et al. (2007b)	A menor temperatura em que a taxa de perda de massa excede $0,00025 \text{ min}^{-1}$
NOMURA, et al. (2010)	A menor temperatura na qual a taxa de mudança da massa supera $0,002 \text{ min}^{-1}$
MURAKAMI, KASAI (2011)	A temperatura em que a taxa de geração de CO atinge $10 \mu\text{mol/s}\cdot\text{g-carbono}$
HIGUCHI, et al. (2012)	A menor temperatura em que dW/dt excede $0,002 \text{ min}^{-1}$
XU, et al. (2016)	A temperatura em que a conversão atinge 10,0%
LI, et al. (2017)	A menor temperatura em que a concentração de monóxido de carbono nos gases de exaustão atinge 1,0% em volume
WANG, et al. (2019)	A temperatura em que a perda de massa atinge 2,0%
XU, et al. (2020a)	A temperatura em que a conversão atinge 5,0%
WANG, et al. (2020)	A temperatura em que a conversão atinge 10,0%
ZHU et al. (2022)	A temperatura em que a concentração do gás de exaustão atinge 5 ppm de CO

De modo geral, todos estes métodos são apenas critérios definidos para a obtenção do parâmetro e podem ser utilizados nos estudos de reatividade. Para o caso do CAR reativo com ferro, é necessário escolher um método cuidadosamente, devido ao perfil singular de perda de massa, que é diferente dos materiais convencionais. Durante o ensaio, ocorrem duas etapas: primeiro, o ferro sofre oxidação e há um aumento de massa; em seguida, o óxido formado é reduzido e o carbono é gasificado, resultando em uma perda de massa. Esse comportamento pode ser claramente observado pela análise das curvas da Figura 34, sendo (a) as curvas de TG e (b) DTG. Nessa figura, as curvas em cinza ou em preto se referem aos resultados de CAR ou coque convencional, respectivamente.

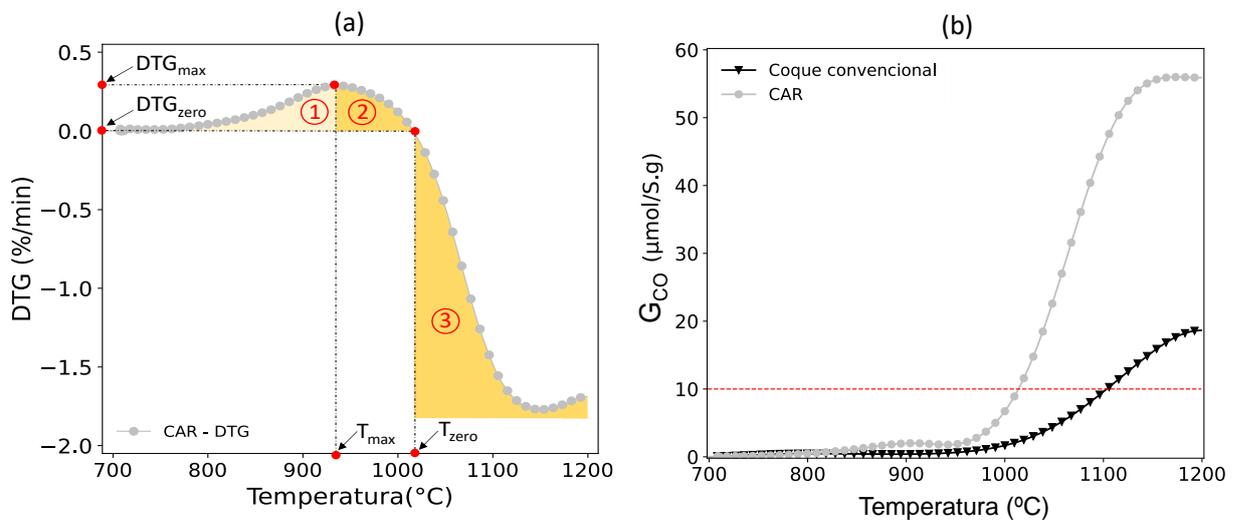
Figura 34 - Curvas típicas de (a) perda de massa em relação a temperatura e (b) taxa de perda de massa, DTG, também em relação à temperatura em ensaios de reatividade dinâmico com coque convencional e com um CAR.



Esse comportamento já foi relatado em diversos trabalhos que se dedicaram a avaliar a reatividade do CAR (KAWANARI et al., 2011; LI et al., 2017; MURAKAMI; KASAI, 2011; WANG et al., 2018a, 2019b; YAMAMOTO et al., 2010b; YAMAZAKI, 2012; YAMAZAKI et al., 2011; ZHU et al., 2022) e é esperado, visto que essas reações fazem parte do mecanismo de catálise da gaseificação do carbono ferro. Ao considerar esses conhecimentos e voltar à Figura 10, torna-se evidente que a escolha de métodos baseados em massa (perda de massa, conversão ou valor de DTG) para determinar a temperatura de início de gaseificação é bastante limitada para o CAR. Os métodos que usam a taxa de geração ou concentração do gás produto das reações durante a gaseificação (LI et al., 2017; MURAKAMI; KASAI, 2011; ZHU et al., 2022) apresentam maior potencial de assertividade na determinação dessa característica cinética para esses tipos de materiais.

Para determinar a T_s , sugere-se converter os valores de variação de massa obtidos pela DTG em taxa de geração de monóxido de carbono por massa de carbono. Isso foi feito dividindo a curva de DTG em três regiões: a região predominante de ganho de massa (1), a região de transição (2) e a região com predomínio das reações de perda de massa (3). As regiões, temperaturas e valores característicos da curva de DTG do CAR em ensaio de gaseificação são ilustrados na Figura 35a.

Figura 35 – (a) Demarcações de regiões características em curva típica de DTG em ensaio de gaseificação de CAR e (b) curva de geração de CO ($\mu\text{mol/S.g}$) no ensaio de reatividade para coque convencional e CAR.



Para a conversão de valores de DTG para taxa de monóxido de carbono gerado em função da temperatura, fatores de conversão baseados nas relações estequiométricas das reações foram utilizados. Os fatores de conversão são obtidos pela divisão da unidade na grandeza que se deseja pelo valor obtido em %/min. Os valores obtidos para as reações 3.7 e 3.1 foram 10,42 e 27,78 $\mu\text{mol.min}/\%.\text{s.g}$, respectivamente. Na região (1), ocorre apenas a reação de oxidação do ferro pelo dióxido de carbono (reação 3.7), e nas regiões (2) e (3), as reações de oxidação do ferro à wüstita, autorredução da wüstita e gaseificação do carbono ocorrem concomitantemente (reações 3.7, 3.8 e 3.1). Assim, os dados de DTG (%/min) em dada temperatura podem ser convertidos em taxa de geração de monóxido de carbono por massa ($\mu\text{mol/S.g}$) em função da temperatura.

Região 1:

$$G_{\text{CO}}(T) = 10,42 \times \text{DTG}(T) \quad (6.4)$$

Regiões 2 e 3:

$$G_{CO}(T) = -27,78 (DTG(T) - DTG_{MAX}) \quad (6.5)$$

Onde:

$G_{CO}(T)$ = taxa de geração de mols de CO por grama de carbono ($\mu\text{mol/S.g}$) na temperatura T.

$DTG(T)$ = valor de taxa de variação de massa - DTG ($\%/min$) na temperatura T.

DTG_{MAX} = valor máximo observado na curva de DTG , responsável pela divisão das regiões 1 e 2.

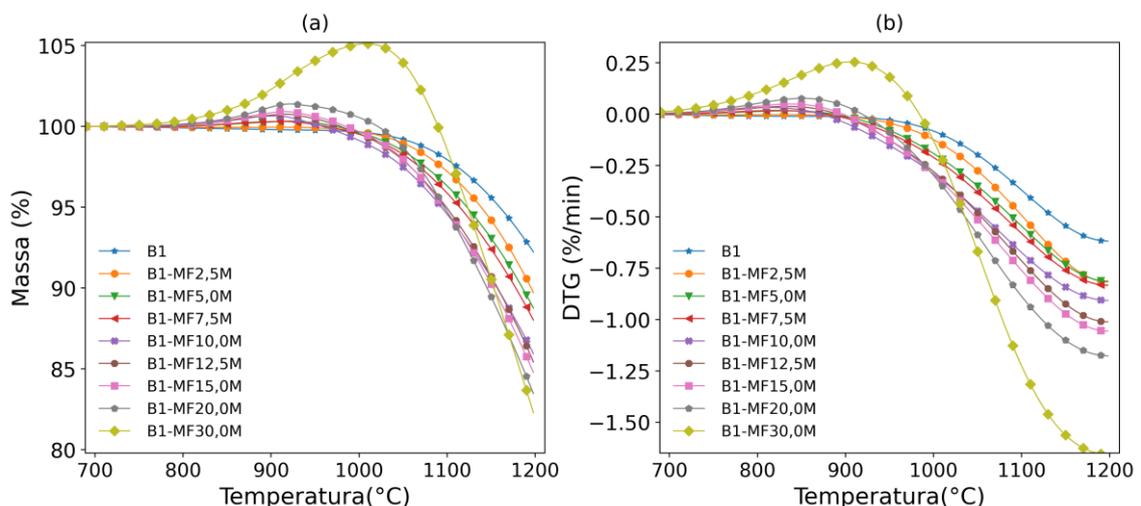
A equação 6.4 é utilizada na região 1, enquanto a equação 6.5 é usada nas regiões 2 e 3. A equação 6.4 utiliza a taxa de ganho de massa da oxidação de forma positiva, visto que é um incremento de massa ($DTG > 0$). Na equação 6.5, os valores de taxa de variação de massa consumida para geração de CO utiliza o fator de conversão na forma negativa, pois a geração de gás é sempre positiva, mas o valor de DTG é negativo no caso de perda de massa. A subtração ($DTG(T) - DTG_{MAX}$) na equação 6.5 é feita porque a referência para o início do predomínio das reações que consomem a massa do CAR (reações 3.8 e 3.1) é o pico da curva da derivada.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Efeito do teor de adição de MF-M na reatividade dos coques altamente reativos

As Figura 36a e b apresentam as curvas de perda de massa e a variação da perda de massa em função da temperatura para os CAR produzidos com diferentes teores de MF-M, em ensaios de reatividade dinâmica em TGA com atmosfera de $CO/CO_2 = 50/50$.

Figura 36 – (a) Curvas de TG e (b) DTG dos CAR com distintos teores de MF no ensaio reatividade dinâmica em atmosfera com $CO/CO_2 = 50/50$.

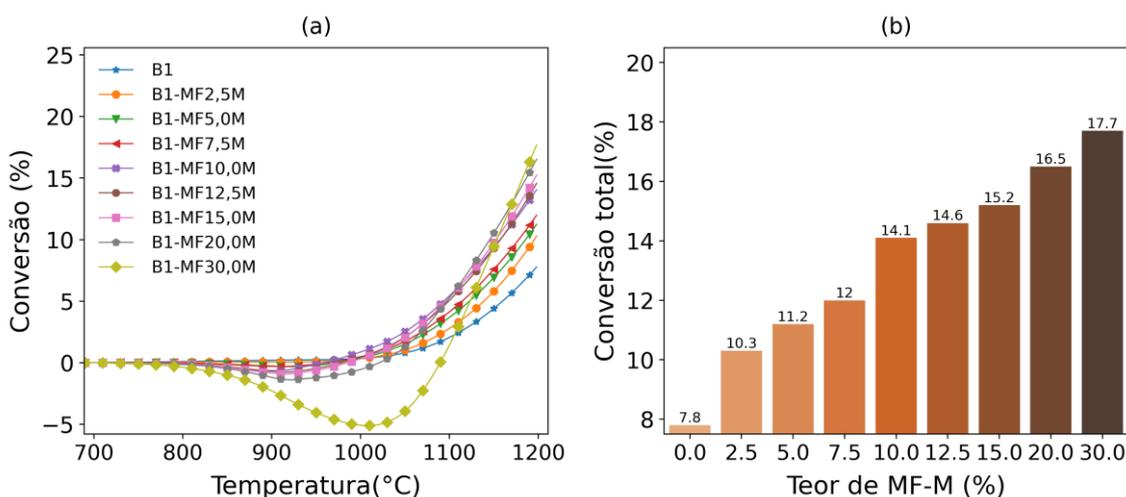


Através da análise dos gráficos do ensaio de TGA dos CAR apresentados na Figura 36, pode-se observar que há um aumento inicial de massa nas amostras devido à oxidação do ferro pelo dióxido de carbono, seguido por uma perda de massa que se acelera à medida que a temperatura do ensaio aumenta. As curvas da figura também revelam que o ganho de massa devido à oxidação é mais significativo à medida que o teor de MF-M na mistura precursora do CAR é maior. Além disso, as curvas indicam que existe uma relação entre o teor de MF-M nas misturas precursoras e a temperatura na qual ocorre essa oxidação, de forma que quanto maior o teor de MF-M, menor é essa temperatura.

Adicionalmente, as curvas da Figura 36a demonstram que os CAR com maior teor de MF-M apresentam uma perda de massa mais significativa durante o ensaio, enquanto as taxas de perda de massa na Figura 36b são mais elevadas para essas amostras. Essa mesma tendência pode ser observada na análise da conversão em função da temperatura, conforme ilustrado na Figura 37a. Nessas curvas os valores negativos de conversão indicam a etapa onde o material ganha massa devido as reações de oxidação mais pronunciadas no início do ensaio. Curvas similares foram reportados por outros autores (YAMAZAKI, 2012; YAMAZAKI et al., 2011).

Os valores de conversão total (após a conclusão do ensaio), dispostos na Figura 37b, evidenciando de forma ainda mais clara o efeito do teor de MF-M presente na mistura precursora e a reatividade do CAR produzido.

Figura 37 – (a) conversão dos CAR em função da temperatura, (b) conversão em função do teor de MF-M.

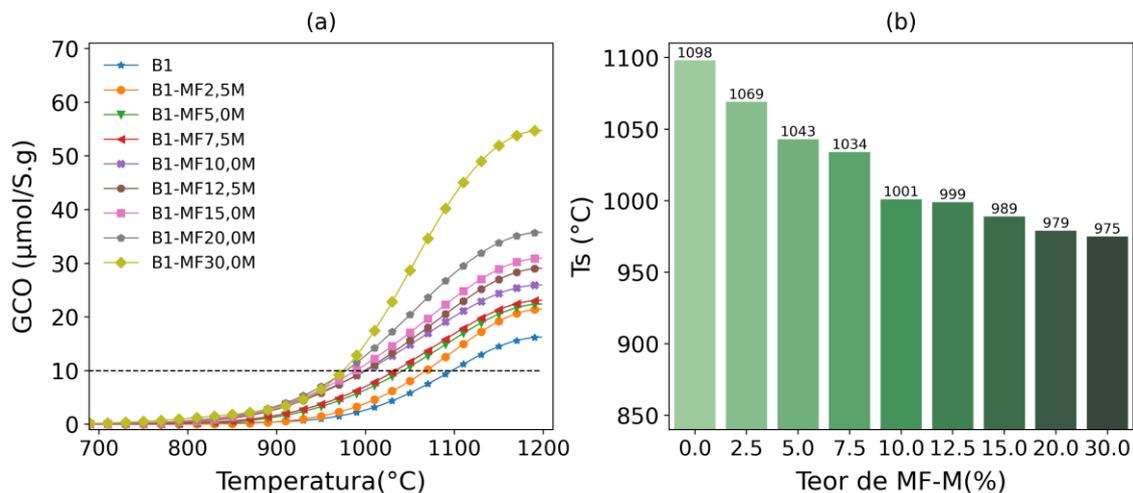


Os dados da Figura 37b mostram que o CAR com 30,0% de MF-M teve conversão de 17,7%, enquanto o coque base (0,0% de MF) teve uma conversão de 7,8%. Isso representa um aumento significativo de 126,9% na reatividade do CAR devido à adição de 30,0% de MF-M na mistura. Esse aumento de reatividade é corroborado por diversos estudos anteriores (HIGUCHI et al., 2012; HUANG et al., 2020; JAYASEKARA et al., 2020; NOMURA et al.,

2007b, 2010; SIDDIQI et al., 2020; WANG et al., 2016, 2018a, 2019a; XU et al., 2018b; YAMAMOTO et al., 2010a; ZHU et al., 2022) que utilizaram índices de perda de massa, monitoramento online (termogravimetria), conversão final (diferença de massa) ou testes tecnológicos (CRI, JISReI) para avaliar o efeito do aumento do teor de MF-M na reatividade do CAR.

Com o aumento do teor de MF-M nas misturas precursoras, as reações ocorrem de forma mais acelerada, resultando em uma taxa aumentada de geração de monóxido de carbono, que é um produto dessas reações. Essa relação pode ser observada na Figura 38a. Similarmente, a maior reatividade dos CAR é também identificada pela temperatura em que os materiais começam efetivamente a reagir, chamada de temperatura de início de gaseificação. Como pode ser identificado, a temperatura de início da gaseificação (T_s) é reduzida proporcionalmente ao teor de MF-M. Os valores em que ocorrem as reações de gaseificação para os CAR produzidos com diferentes teores de MF-M são mostrados na Figura 38b.

Figura 38 - (a) geração de monóxido de carbono em função da temperatura e (b) temperatura de início de gaseificação dos CAR.



A análise dos dados da Figura 38b mostra que a introdução de 30% de MF-M na mistura permite reduzir a temperatura de início de gaseificação em 123°C. Resultados semelhantes foram obtidos por NOMURA et al. (2010) em testes de gaseificação com a mesma atmosfera de reação dos testes discutidos nesse item. Esses autores demonstraram que o coque base do estudo (sem adição de minério de ferro) teve sua temperatura de início de gaseificação reduzida de 1080°C para 999°C e 957°C quando continha 27% e 43% de ferro na composição, respectivamente (NOMURA et al., 2010). A mesma amostra com 43% de ferro também foi avaliada em um simulador de alto-forno (*Blast furnace simulator - BIS*). Esses testes comprovaram que a promoção da reatividade do CAR resultou na redução da temperatura da

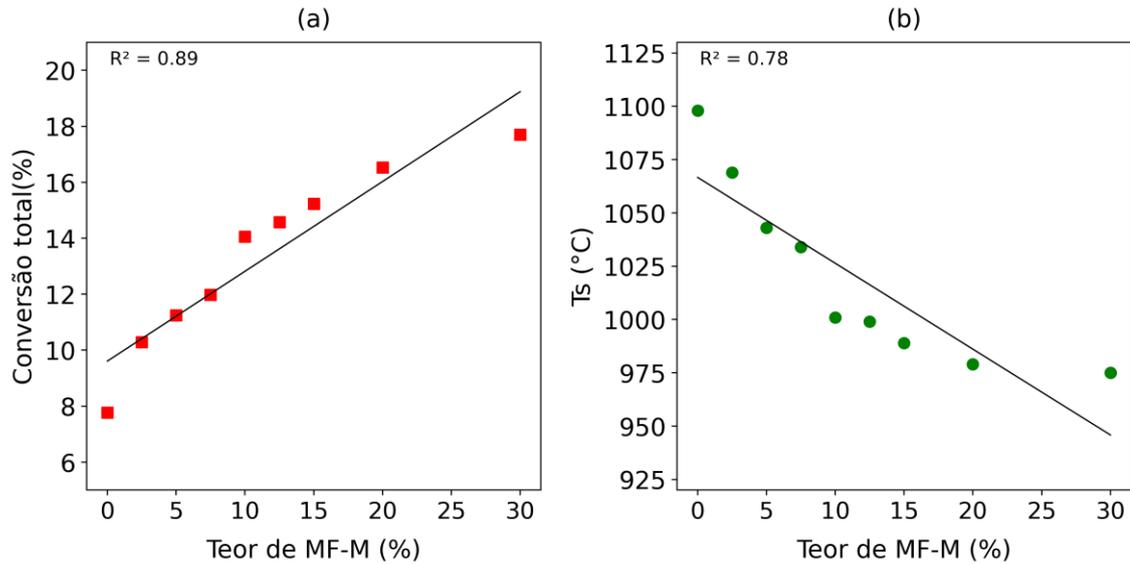
zona de reserva térmica do reator, com uma diminuição da mesma ordem de grandeza da temperatura de início de gaseificação (NOMURA et al., 2010). Em um estudo subsequente, HIGUCHI et al. (2012) confirmaram esses resultados em novos testes realizados no mesmo simulador (BIS).

Estudos subsequentes também demonstraram reduções significativas na temperatura de início de gaseificação (T_s) em CAR produzidos a partir de misturas com adição de minério de ferro. Por exemplo, YAMAMOTO et al. (2010a) observaram uma redução de 150°C na T_s de CAR produzidos com a adição de 28,6% de minério de ferro. WANG et al. (2019a) relataram que a adição de 20% de minério de ferro na mistura precursora de um CAR resultou na redução da T_s em 80°C com relação a amostra referência. XU et al. (2020a), ao estudar diferentes granulometrias de minério de ferro, constataram que a T_s pode ser reduzida de 55 a 105°C, dependendo do tamanho das partículas, quando 30% da fonte ferrosa é empregada na produção do CAR. Um estudo recente, que investigou a gaseificação de CAR em uma atmosfera rica em hidrogênio ($H_2O/CO_2 = 40/60$), demonstrou a viabilidade de reduzir a temperatura de início de gaseificação em 109°C pela incorporação de 30% de minério de ferro nas misturas de origem de CAR (ZHU et al. 2022).

MURAKAMI e KASAI (2011) observaram uma redução aparentemente baixa na temperatura de início de gaseificação (T_s) de apenas 30°C com a adição de 30% de hematita na mistura de origem do CAR. Essa redução pode estar relacionada à reatividade do coque de referência utilizado, produzido a partir um carvão de alto teor volátil. Esse tipo de material geralmente possui texturas isotrópicas devido ao baixo nível de carbono do carvão original (GRAY; DEVANNEY, 1986). Essas texturas estão associadas a uma alta reatividade ao CO_2 (FLORES et al., 2017b), o que pode explicar a limitada redução na T_s observada nesse estudo com a adição de hematita.

Uma forma adicional de analisar os dados discutidos anteriormente é explorar as correlações entre o teor de MF-M nas misturas precursoras dos CAR e as reatividades desses materiais, medidas pela conversão total e temperatura de início de gaseificação. Essas correlações são representadas pelos gráficos na Figura 39a e b. Conforme pode ser observado, os coeficientes de determinação obtidos para o aumento da conversão total e a redução de T_s em função do teor de MF-M foram de 0,89 e 0,78, respectivamente. Esses valores comprovam a forte dependência entre a reatividade do CAR e o teor de MF-M na mistura precursora deste.

Figura 39 - (a) Relação entre a conversão e o teor de MF dos CAR e (b) Variação da temperatura de início de gaseificação em relação ao teor de MF.

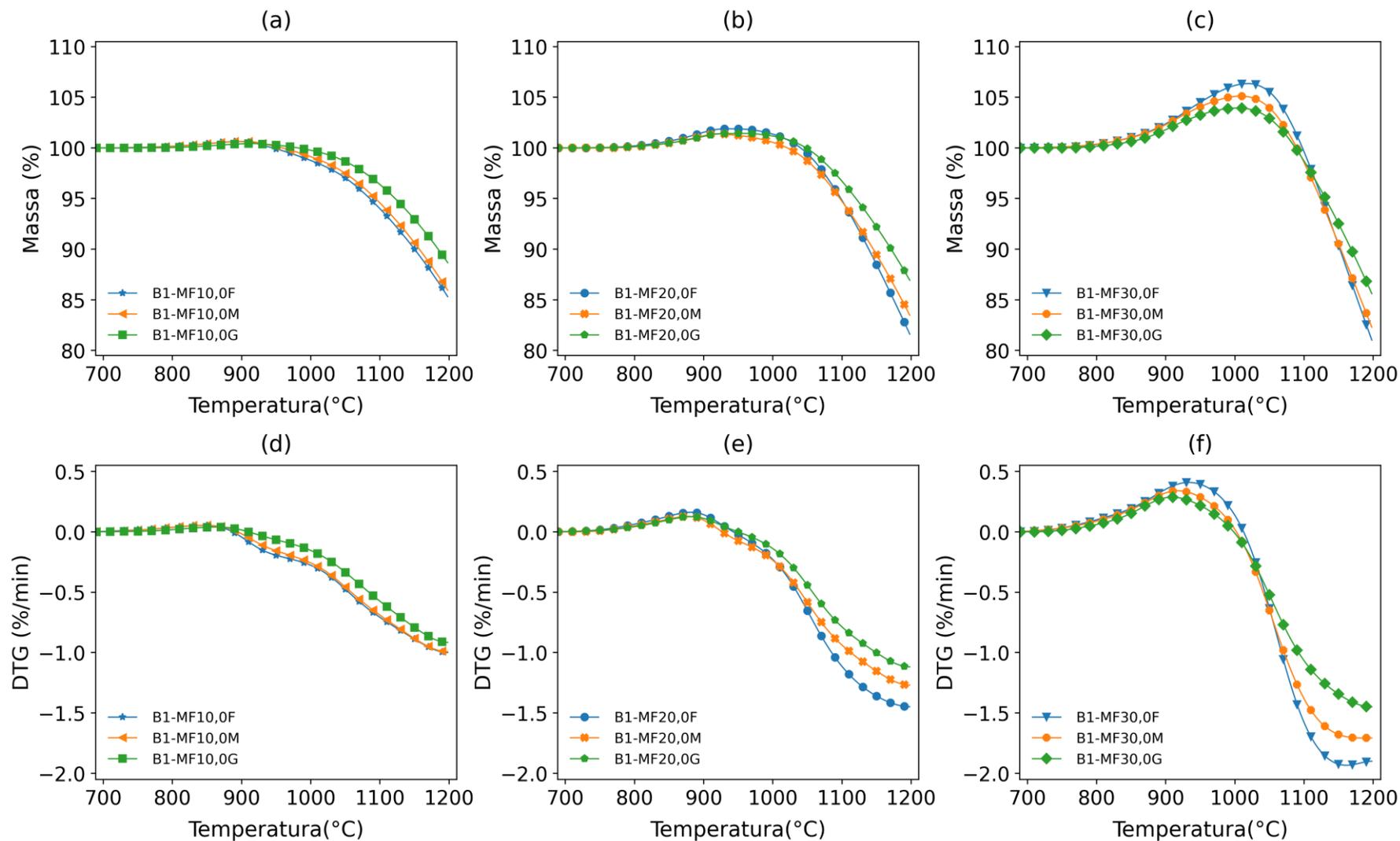


Além dessa avaliação de correlação entre parâmetros de reatividade e o teor de MF-M, foi conduzido uma análise estatística levando em conta o valor obtido em cada um dos três ensaios que compõem a curva média dos ensaios apresentados. Nessa análise foi possível comprovar, estatisticamente, que a variação da conversão entre os níveis (teor de MF-M) é significativamente superior a variação dentro dos níveis (triplicatas), através da obtenção de valor-p de $7,66 \times 10^{-08}$ (ver anexo I). De modo similar, a análise estatística da dependência da temperatura de início de gaseificação, para cada amostra das triplicatas, nos CAR com diferentes teores de MF, também foi conduzida. Valor-p de $6,48 \times 10^{-09}$ foi obtido nessa avaliação, demonstrando significância de dependência entre os fatores (ver anexo I).

6.3.2. Efeito da granulometria do MF na reatividade do CAR

Na Figura 40 estão dispostas curvas de TG e DTG obtidas nos ensaios de reatividade dos CAR produzidos com diferentes teores e granulometrias de minério de ferro. Além do efeito do teor de MF na reatividade do CAR, as curvas na Figura 40 também permitem observar como o tamanho das partículas de MF influenciam na reatividade.

Figura 40 - Curvas de TG (a-c) e DTG (d-f) dos CAR produzidos com diferentes teores e granulometrias de MF nos ensaios de reatividade em atm de $\text{CO}/\text{CO}_2 = 50/50$.

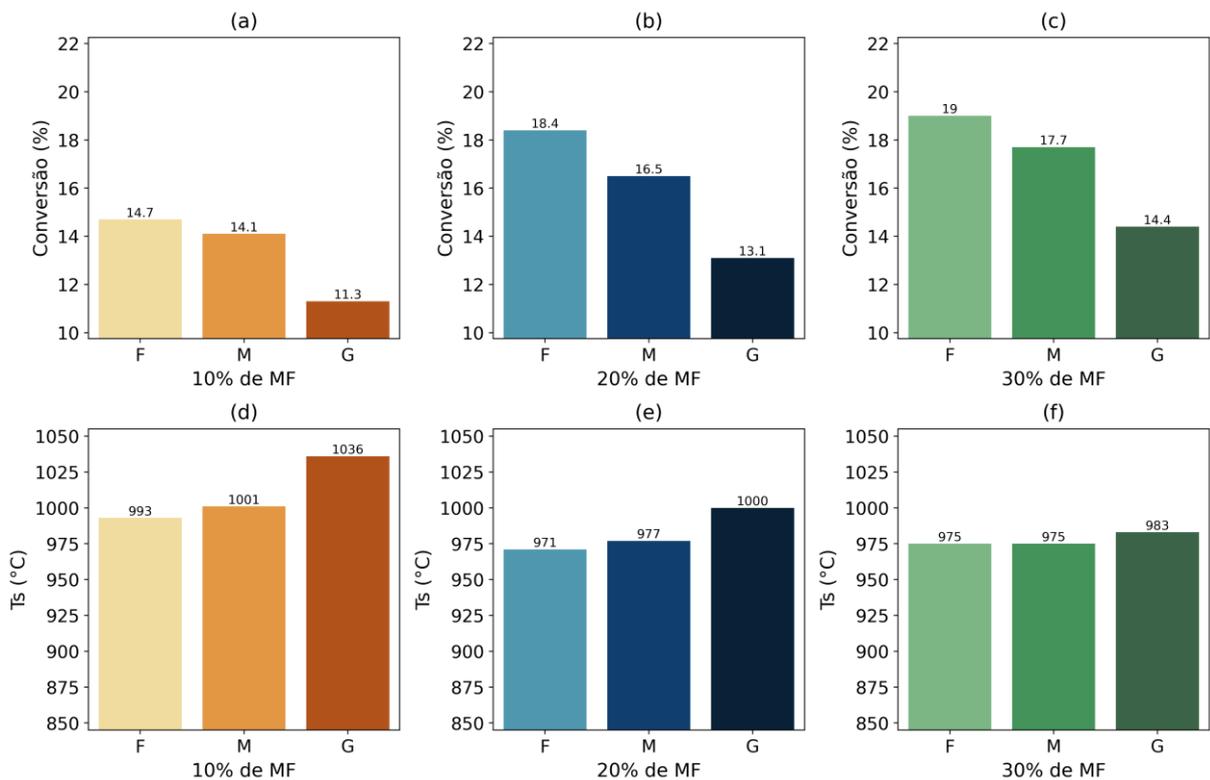


F = granulometria de MF < 75 μm , M = granulometria de MF < 150 μm , G = granulometria de MF < 1000 μm .

A granulometria tem um efeito significativo no comportamento de oxidação do ferro nos estágios iniciais do ensaio, onde ocorre um aumento de massa da amostra. Esse fenômeno é mais intenso para as partículas de minério de ferro com granulometria mais fina. Ao mesmo tempo, as reações de perda de massa, que se tornam mais pronunciadas com o aumento da temperatura, também são influenciadas positivamente pela menor granulometria das partículas de minério de ferro. Isso ocorre porque tanto a reação de oxidação quanto a gaseificação são afetadas pela área superficial do ferro, que aumenta quando a mesma quantidade de material é adicionada de forma mais dispersa (com partículas de menor tamanho).

Os dados de conversão total e temperatura de início de gaseificação podem ser extraídos da Figura 40 e mostrados de forma mais estratificada, evidenciando ainda mais o efeito da granulometria, como visto na Figura 41.

Figura 41 - Valores de conversão total (a-c com 10, 20 e 30% de MF) e temperatura de início de gaseificação (d-f com 10, 20 e 30% de MF) dos CAR produzidos utilizando distintos tamanhos de partículas de MF.



F = granulometria de MF < 75 μm , M = granulometria de MF < 150 μm , G = granulometria de MF < 1000 μm .

Os dados revelam por exemplo, que ao aplicar 10% de MF na condição de granulometria mais grossa (MF-G), obtém-se uma conversão de 11,3% e uma temperatura de início de gaseificação de 1036°C. No entanto, quando a mesma quantidade de MF é aplicada na condição de menor tamanho de partícula (MF-F), a conversão aumenta para 14,7% e a temperatura de

início de gaseificação é reduzida para 993°C. Esse benefício da granulometria se aplica a todos os outros teores de MF testados, embora em relação à temperatura de início de gaseificação, o efeito de redução seja menos evidente para maiores teores de MF.

Resultados semelhantes de benefício na catálise do ferro na gaseificação do carbono com partículas menores do metal também foram relatados em trabalhos anteriores publicados na literatura (KAWANARI et al., 2011; MURAKAMI; KASAI, 2011; XU et al., 2020b). KAWANARI et al. (2011), por exemplo, trabalharam com granulometrias extremamente finas de minério de ferro (de 10 nm à 300 µm) para produção de briquetes autorredutores (*carbon-iron*) e conseguiram demonstrar que a utilização do metal em granulometrias menores é fundamental para o aceleração da reação de redução direta dos óxidos de ferro (reação 3.8 discutida nos itens 3.2.3), reconhecida como o passo controlador do mecanismo de catálise da gaseificação pelo ferro. Isso porque a taxa desta reação sólido/sólido é proporcional à interface de contato do carbono com o óxido e, portanto, o menor tamanho de partícula atua positivamente aumentando a área de reação, para uma mesma quantidade de MF. Os resultados de MURAKAMI; KASAI (2011) e XU *et al.*, (2020) concordam com essas observações também para coques reativos. Nesses estudos foi exposto que a utilização de minérios com granulometrias menores permite aumentar a área superficial de contato do ferro metálico, o que é benéfico para a diminuição da temperatura de início de gaseificação, pois promove a catálise (MURAKAMI; KASAI 2011). Além disso, foi identificado que os benefícios cinéticos se devem a menor energia de ativação da reação pelo emprego de partículas menores de ferro (XU et al., 2020a).

YAMAMOTO et al., (2010) avaliaram tipos distintos de minérios para produção de coques reativos e ao cruzar o tamanho das partículas desses minérios com a reatividade não observaram o efeito significativo esperado da granulometria com a reatividade. Entretanto é válido salientar que esses testes foram conduzidos com a utilização de diferentes tipos de minérios e, portanto, a impossibilidade de isolar variáveis pode ter comprometido o resultado esperado.

Além da relação de incremento de reatividade em função do tamanho das partículas de minério de ferro, uma análise estatística foi realizada para identificar a significância frente aos parâmetros estudados. Para isso, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) de dois fatores (teor e granulometria), levando em conta os valores de cada ensaio individual das triplicatas sob os parâmetros de conversão total e temperatura de início de gaseificação. Os resultados dessa análise mostraram que indicaram que tanto a granulometria quanto o teor de MF tiveram efeitos significativos na conversão e temperatura de início de reação (Ts). Os valores-p para a

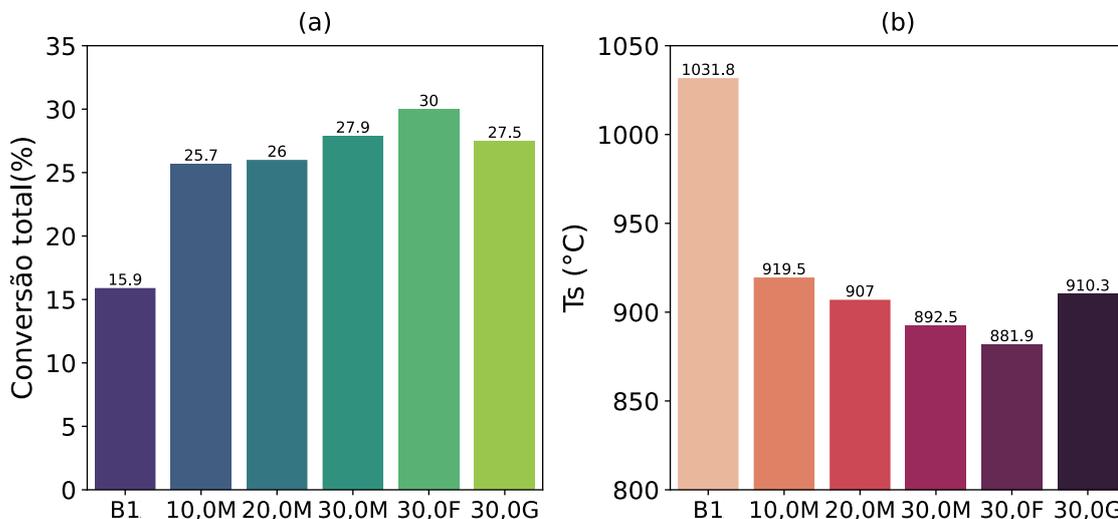
conversão foram, respectivamente, $1,05 \times 10^{-4}$ e $1,36 \times 10^{-5}$ para teor e granulometria, enquanto que para a Ts esses valores foram $2,58 \times 10^{-3}$ e $3,14 \times 10^{-3}$ para teor e granulometria, respectivamente. Adicionalmente, a análise estatística mostrou que não houve efeito interativo entre esses parâmetros. Em outras palavras, os parâmetros mostram-se significativos sobre a reatividade de forma independente. A tabela com os resultados dessa análise estatística pode ser encontrada no Anexo I.

Por fim, os resultados vistos neste item indicam que a utilização de MF com menor granulometria pode ser vantajosa na produção de CAR ainda mais reativos, o que pode ser estrategicamente empregado para reduzir a quantidade de MP ferrosa adicionada à mistura precursora. Isso pode permitir a manutenção da resistência mecânica do CAR, enquanto aumenta sua reatividade. No entanto, é importante lembrar que a escolha da granulometria adequada deve ser avaliada cuidadosamente, já que tanto a quantidade quanto a área superficial do MF atuam positivamente no poder depressor da FEC sobre as propriedades termoplásticas das misturas (ver item 5.3.2).

6.3.3. Efeito da atmosfera de reação nos ensaios termogravimétrico dos CAR produzidos com MF

Para avaliar o impacto da composição gasosa na reatividade dos CAR, foram realizados ensaios dinâmicos de gaseificação em TGA utilizando uma atmosfera de reação composta exclusivamente por dióxido de carbono ($\text{CO}/\text{CO}_2 = 0/100$). O objetivo foi comparar esses resultados com aqueles obtidos anteriormente em ensaios com atmosfera de $\text{CO}/\text{CO}_2 = 50/50$. A Figura 42 mostra as conversões totais (a) e as temperaturas de início de gaseificação (b) dos CAR obtidos nesse ensaio.

Figura 42 - (a) Conversão total dos CAR e (b) Temperatura de início de gaseificação dos CAR produzidos com diferentes teores de MF nos ensaios de reatividade dinâmico em atmosfera com $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0/100$.

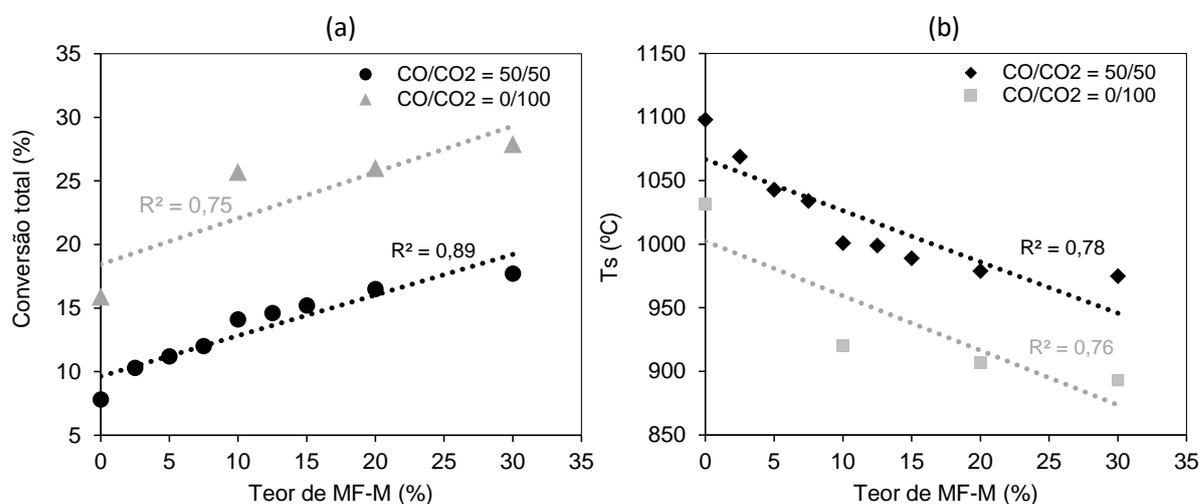


Os mesmos tipos de relações observadas nas Figura 37 e Figura 41 foram identificadas no ensaio realizado em puro CO_2 . Conforme a Figura 42a mostra, a conversão dos CAR foi tanto maior, quanto maior o teor de MF presente na composição. Além disso, a comparação entre os CAR com mesmos teores de MF, no entanto com fontes ferrosas de tamanho de partículas diferentes, mostrou tendência de maior perda de massa no ensaio para os CAR com granulometrias mais finas de MF. Similarmente, observa-se a tendência de redução da temperatura de início de gaseificação devido ao aumento do teor de MF e para os menores tamanhos de partículas dessa fonte ferrosa.

Os resultados indicam que a adição de 10,0% de MF em teor influencia significativamente a catálise nos parâmetros estudados. No entanto, dobrar ou triplicar essa proporção não parece ter um efeito tão expressivo, independentemente da granulometria. Esses resultados são semelhantes aos observados nos ensaios com atmosfera de $\text{CO}/\text{CO}_2 = 50/50$ (Figura 37 e 41). É interessante notar que o CAR com 20,0% de MF-M apresentou uma temperatura de início de gaseificação menor do que o CAR com 30,0% de MF-G, o que corrobora a importância da granulometria da fonte ferrosa. Como discutido anteriormente, a presença de ferro com menor tamanho de partícula aumenta a área de contato com o carbono, melhorando a efetividade da catálise.

A Figura 43 apresenta de forma clara a influência da composição da atmosfera de reação nos resultados obtidos. Nessa figura, é possível observar as relações entre a conversão total (a) e a temperatura de início de gaseificação (b) em função dos teores de MF-M utilizados nos CAR.

Figura 43 - Comparação da (a) conversão total e (b) temperatura de início de gaseificação dos CAR nos ensaios de reatividade realizados em atmosferas de $\text{CO}/\text{CO}_2 = 50/50$ e $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0/100$.



Com base nos resultados apresentados na Figura 43, pode-se observar que os CAR apresentaram maior reatividade em atmosfera mais enriquecida em CO_2 , independentemente do teor de MF, como evidenciado pelos valores de conversão total (a) e temperatura de início de gaseificação (b). Esses resultados corroboram com estudos anteriores que também relataram maior reatividade para CAR em atmosfera mais rica em CO_2 . (NOMURA, 2014; NOMURA et al., 2005, 2010; NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007; WANG; ZHANG; GAO, 2017; YAMAZAKI, 2012; YAMAZAKI et al., 2011).

Pelo olhar da cinética das reações, a inibição da gaseificação na presença de CO pode ser entendida pelo comportamento competitivo que este óxido apresenta com o CO_2 na adsorção nos sítios ativos do carbono na matriz do CAR (YAMAZAKI, 2012; YAMAZAKI et al., 2011). Matematicamente pode-se expressar esse efeito de inibição pela presença do monóxido de carbono através da equação 3.6, vista no item 3.2.1. Essas relações de taxa de reação em função da atmosfera ganham maior importância quando se olha de forma combinada a reatividade e resistência mecânica do coque. Isso porque a atmosfera de reação, assim como a temperatura, influencia na forma de consumo do carbono do CAR na gaseificação, que tem relação direta com a resistência mecânica desse material em operação (NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007; YAMAZAKI, 2012; YAMAZAKI et al., 2011).

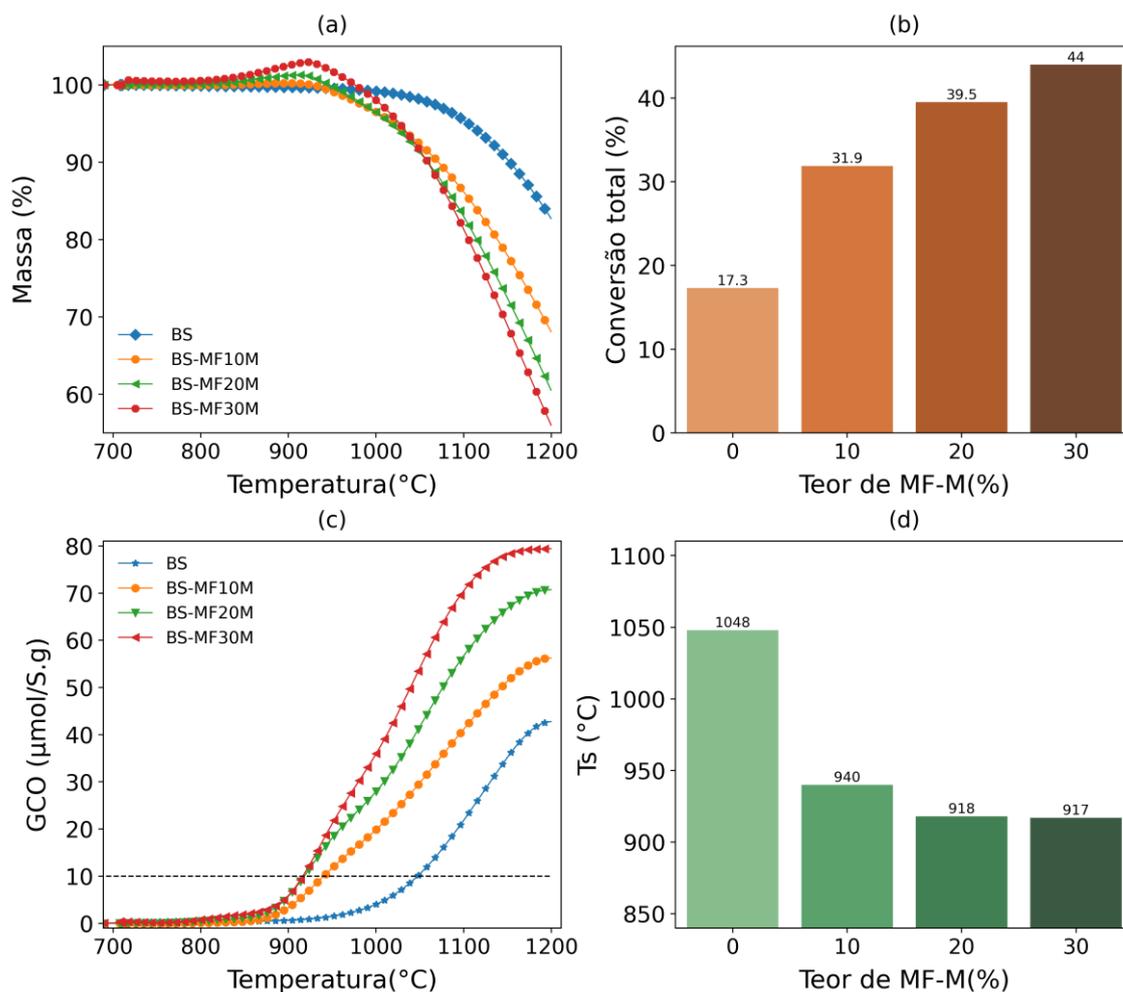
Uma atmosfera enriquecida com CO_2 resulta no aumento da taxa de reação, favorecendo a uma mudança na forma de consumo do carbono para o modelo topoquímico (*shrinking core model*), frente a consumo homogêneo. A importância dessas discussões se dá pela simulação da forma de consumo do CAR no AF. Embora a maior parte dos ensaios que avaliam a

gaseificação do coque sejam realizados em atmosfera de puro CO₂ (CRI – Coke reactivity Index, JIS ReI – Reactivity Test, etc.), a composição gasosa observada para as zonas mais críticas do reator é, na verdade, mais rica em CO que CO₂. Por exemplo, os perfis relatados em livros de referência (BISWAS, 1981; JOINT SOCIETY ON IRON AND STEEL BASIC RESEARCH (JAPAN), 1987) indicam que a composição da zona de reserva térmica tem relação CO/CO₂ ≈ 70/30. Dessa forma, avaliações de integridade física e resistência mecânica de coque após a gaseificação devem levar isso em conta. Quando o material apresenta elevada reatividade, como o CAR, isso ganha ainda mais importância. A maior reatividade da estrutura do CAR também favorece o consumo topoquímico. Isso auxilia na conservação das propriedades mecânicas do coque, visto que a sustentação por um núcleo não reagido no interior do material é mantida. Por essa razão, os testes de gaseificação de coques com composições similares às observadas no alto-forno podem fornecer informações mais precisas sobre a resistência mecânica do CAR após a reação. Esse tópico tem sido tratado por uma série de outros trabalhos (NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007; YAMAZAKI, 2012; YAMAZAKI et al., 2011).

6.3.4. Efeito da fonte de carbono na reatividade dos CAR produzidos com MF-M

Os resultados dos ensaios de reatividade em TGA para CAR produzidos uma mistura de carvões composta por 70% A1 e 30% M1 (ver Tabela 1) como FC e com a adição de 10, 20 e 30% de MF-M são apresentados nas Figura 44a-d.

Figura 44 – Parâmetros de reatividade do CAR produzido com a FC BS; (a) curva de TGA, (b) conversão em função do teor de MF-M, (c) geração de monóxido de carbono em função da temperatura e (d) temperatura de início de gaseificação em função do teor de MF-M.

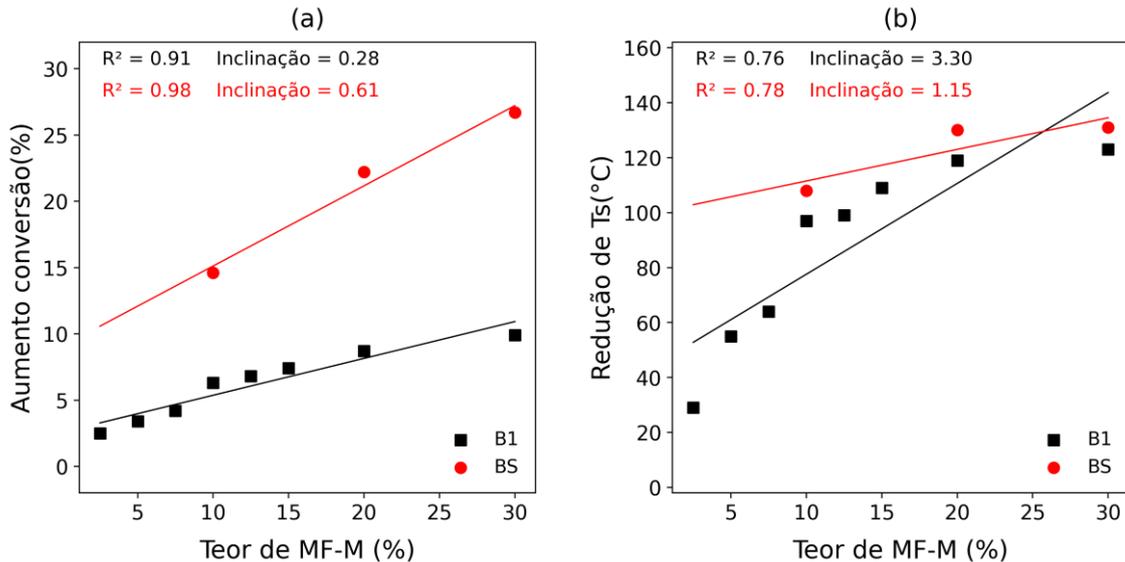


É possível observar que as curvas apresentadas na figura acima se assemelham às anteriormente vistas para os CAR produzidos com o carvão B1 como fonte de carbono (Figura 37). Isto é, nos primeiros estágios do ensaio verifica-se o ganho de massa, devido à oxidação do ferro, e posteriormente a perda de massa pela intensificação da gaseificação. Além disso, a adição de MF-M resultou em uma aceleração notável na cinética da reação de gaseificação. A conversão total do CAR produzido com a mistura BS aumentou de 17,0% para 44,0% com a adição de 30% de MF-M. Da mesma forma, a temperatura de início de gaseificação reduziu de 1048°C para 917°C nessas mesmas condições.

As Figuras 45a e b comparam o efeito do MF-M no aumento da conversão e na redução da temperatura de início de gaseificação do CAR produzido com as fontes de carbono BS (70%A1+30%M1) e B1. Nesses gráficos o aumento de conversão é indicado em pontos

percentuais e a redução da temperatura de início de gaseificação é a simples diferença entre a T_s do CAR e o respectivo caso base (FC sem MF-M).

Figura 45 – Impacto do teor de MF sobre parâmetros obtidos em ensaio de reatividade em TGA (a) aumento em conversão total e (b) redução na temperatura de início de gaseificação.



Inicialmente, os gráficos destacam que o aumento do teor de MF-M tem um impacto positivo na reatividade dos CAR, independentemente da base de carbono avaliada. Os coeficientes de determinação (R^2) ao lado dos gráficos mostram uma forte correlação linear entre os dados. A inclinação das curvas nos gráficos ajuda a entender a intensidade do impacto do minério na produção de CAR com cada uma das FC avaliadas. Por exemplo, os dados indicam que o aumento da conversão (em pontos percentuais) é mais significativo para o CAR produzido com a mistura de carvões BS em comparação com o CAR produzido com o carvão B1. No entanto, quando se trata da temperatura de início da gaseificação, o oposto é observado, já que a redução da temperatura é mais importante para os CAR produzidos com a FC B1.

Isso pode ser explicado pelas propriedades de reatividade das bases de carbono. A mistura de carvões BS é composta pelos carvões A1 e M1, que têm rank menor do que o carvão B1. Carvões de baixo rank, como o carvão A1, tendem a formar coque de alta reatividade devido à formação de microtexturas isotrópicas com muitos sítios ativos de reação com o CO_2 (FLORES et al., 2017b; GRAY; DEVANNEY, 1986; KARR, 1978). Além disso, a composição das cinzas do carvão A1 apresenta um teor elevado de Fe_2O_3 , contribuindo para maior reatividade (ARNOLD; HILL, 2019, 2019; GRIGORE et al., 2006; LU et al., 2022b; XIE, 2015; YANG et al., 2021). Como resultado, a mistura de carvões BS já apresenta uma temperatura de início de gaseificação bastante baixa, como visto. A partir disso, parece haver uma limitação em relação

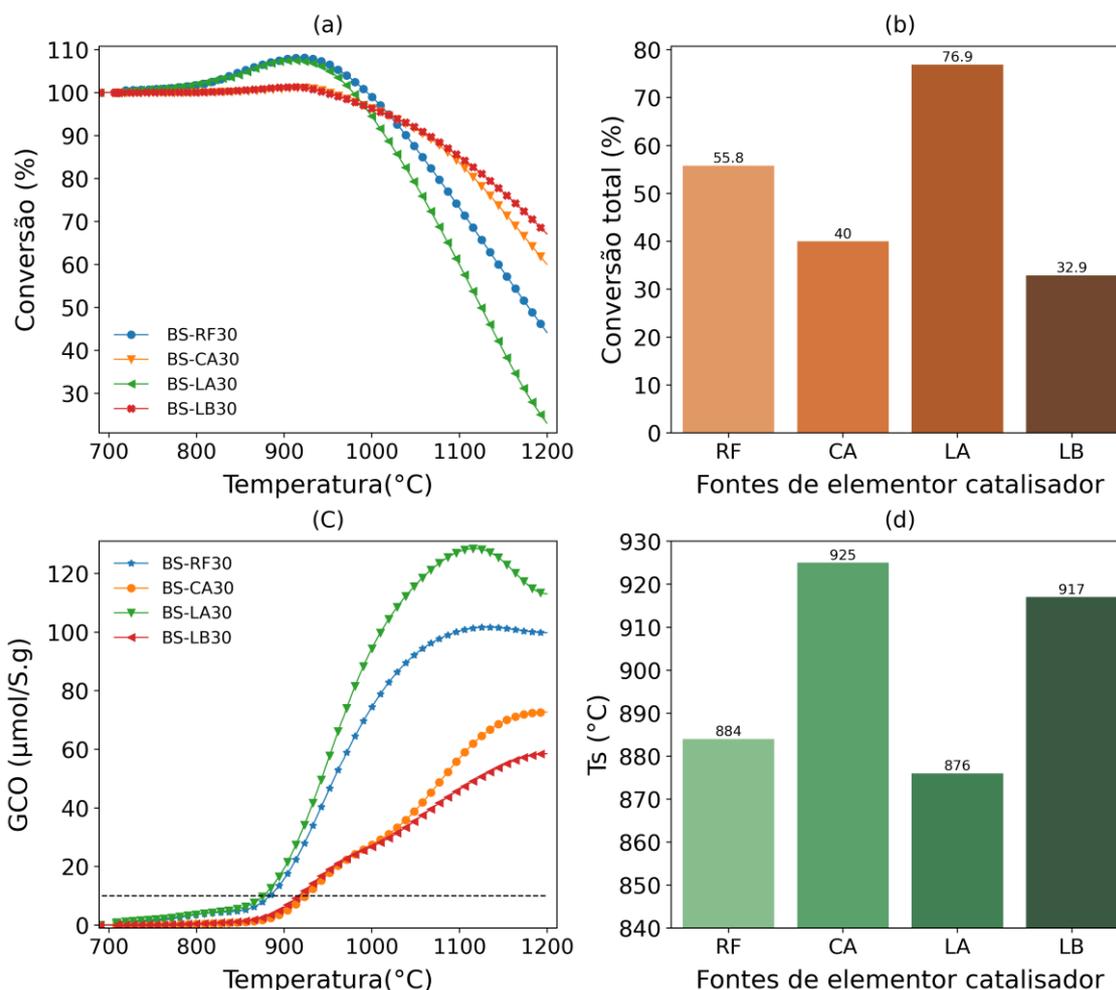
à redução da temperatura de início de gaseificação em função do teor de MF, conforme ilustrado pelo baixo incremento de redução de Ts quando comparado os CAR produzidos com 20 e 30% de MF com ambas as fontes.

No entanto, apesar dessa limitação, os valores absolutos indicam que o CAR produzido com 30% de MF usando a fonte carbonosa BS apresenta maior reatividade do que o CAR produzido com o mesmo teor de MF usando o carvão B1. Esses resultados, juntamente com os resultados de termoplasticidade do item 5.3.2, são fundamentais para a escolha da fonte de carbono ideal para a produção de CAR.

6.3.5. Efeito da FEC na reatividade dos CAR

Os dados dos ensaios de reatividade em TGA para os CAR produzidos a partir de misturas contendo BS como FC e diferentes resíduos como FEC são apresentados nas Figura 46a-d. A decisão de usar a mistura BS como FC foi baseada nos resultados do Capítulo 5, que enfatizaram a importância das propriedades termoplásticas da fração carbonosa para resistir à degradação termoplástica causada pelos FEC.

Figura 46 - Avaliações termogravimétricas de CAR produzidos com resíduos como FEC (a) conversão em função da temperatura, (b) conversão total para cada FEC testado, (c) geração de monóxido de carbono em função da temperatura e (d) temperatura de início de gaseificação em função dos FEC avaliados.



O comportamento das curvas dos CAR da Figura 46, produzidos com resíduos como FEC, é semelhante aos CAR com minério de ferro. Inicialmente, há um ganho de massa devido à oxidação do ferro e, em seguida, com o aumento da temperatura, ocorre a perda de massa. Apesar de todas as misturas terem sido feitas com 30% de FEC, é possível notar comportamentos distintos. Por exemplo, a oxidação inicial é mais intensa nas amostras que contêm lama de aciaria (LA) e resíduo ferroso (RF) como FEC.

Além disso, as amostras apresentaram efetividade de catálise diferente, medida pela conversão total e temperatura de início de gaseificação. A efetividade de catálise verificado para o CAR produzido com a lama fina de aciaria (LA) foi bem expressivo. A amostra com 30% desse resíduo (BS-LA30) apresentou conversão total de 76,9% e temperatura de início de gaseificação de 876°C. A amostra de CAR com 30% de RF (BS-RF30) também teve uma conversão elevada (55,8%) e uma baixa temperatura de início de gaseificação (884°C). Por

outro lado, os resíduos CA e LB, apesar de apresentarem potencial de catálise e maior reatividade em comparação com o caso base, tiveram valores de conversão e temperatura de início de gaseificação menos favoráveis do que os CAR com o mesmo teor de MF-M (Figura 44).

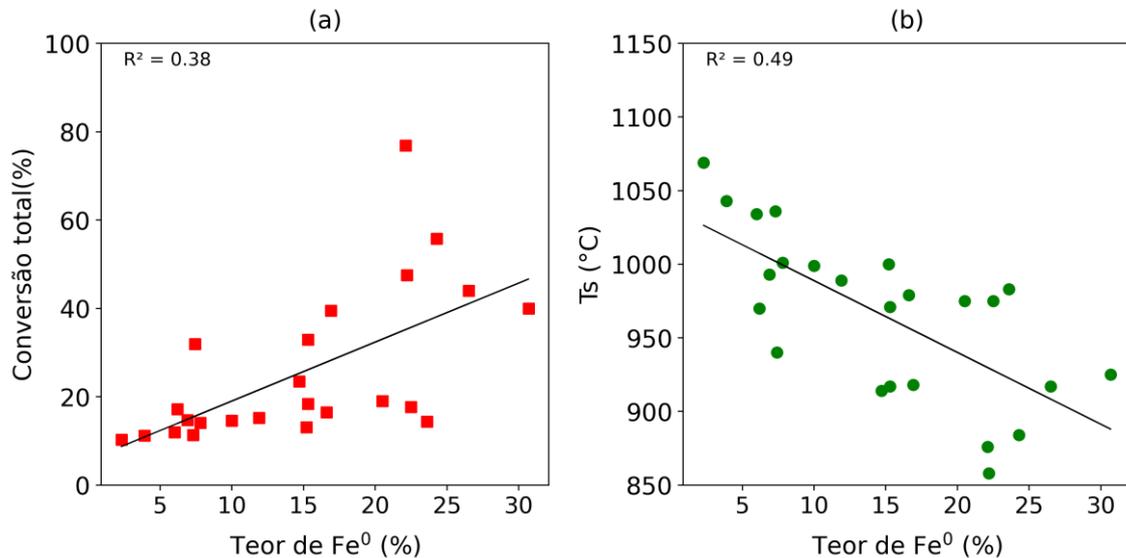
Diversos fatores podem explicar os comportamentos observados nos ensaios de reatividade dos CAR produzidos com os resíduos siderúrgicos estudados. Por exemplo, o teor de ferro no CAR foi identificado como um elemento crucial para a eficiência da catálise, conforme discutido no item 6.3.1. Uma vez que os resíduos tem distintos teores de ferro nas suas composições, é esperado que a mesma adição mássica das FEC repercuta em diferentes teores de ferro no CAR produzido. Além disso, a granulometria da fonte de elemento catalisador também se mostrou um fator importante, como abordado no item 6.3.2 para o caso do minério de ferro. Para uma mesma quantidade mássica de adição, a menor granulometria da FEC significa necessariamente a maior dispersão do material. A maior dispersão, por sua vez, relaciona-se com a área superficial dos elementos catalisadores na matriz do CAR. Uma vez que as reações tratadas aqui como responsáveis pela catálise (oxi/redução) são reações de superfície, a positiva correlação entre tamanho de partícula e efetividade de catálise é esperada. Por exemplo, no caso da amostra BS-LA30, o alto poder de catálise da lama fina de aciaria (LA) pode ser atribuído à fina dispersão de suas partículas, resultante da granulometria do material (conforme Tabela 3).

No entanto, a eficiência da catálise não pode ser explicada apenas pela relação granulometria ou área superficial. Como mencionado anteriormente, outros parâmetros também exercem influência significativa. Por exemplo, podemos observar os dados de reatividade obtidos para a lama de alto forno, que apresenta partículas de granulometria extremamente pequena, mas uma eficiência de catálise inferior em comparação ao resíduo ferroso (RS) e ao minério de ferro (MF-M). Similarmente, ao considerar a carepa, mesmo possuindo um teor de ferro mais elevado, sua granulometria mais grosseira resultou em resultados menos efetivos na catálise em comparação com outros resíduos. Portanto, fica evidente que os fatores isolados têm capacidade limitada para explicar completamente esses fenômenos, sendo necessária uma abordagem mais abrangente para compreender totalmente os resultados.

Para tentar elucidar esses pontos, inicialmente tentou-se realizar a avaliação da correlação entre o ferro metálico (medido por via úmida - 6.2.3) dos CAR produzidos, com seus respectivos valores de conversão total dos CAR e temperatura de início de gaseificação medido nos ensaios de reatividade em TGA. Essa avaliação é apresentada na Figura 47 para os CAR

produzidos com vários teores, granulometrias e tipos de FEC. Além disso, esses CAR também apresentam diferentes fontes carbonosas.

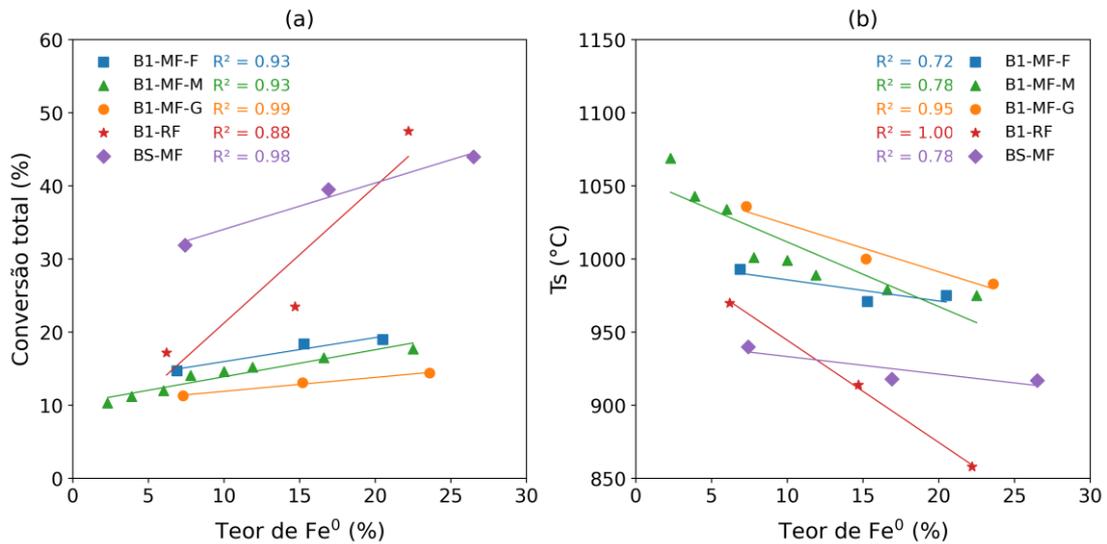
Figura 47 - Efeito do teor de Fe^0 nos CAR e seus respectivos valores de (a) conversão total e (b) temperatura de início de gaseificação ($^{\circ}\text{C}$)



É possível observar a existência de relação entre o aumento do teor de ferro metálico presente nos aglomerados e o aumento da conversão total e a redução da temperatura de início de gaseificação observado nos ensaios de reatividade. Essa relação não é nova e já foi discutida anteriormente no item 6.3.1. desta tese. No entanto, é importante destacar que a correlação não apresenta comportamento linear ajustado, como ilustram os baixos valores de coeficiente de terminação. Este resultado já poderia ser previsto, uma vez que a influência de uma série de fatores como a granulometria (item 6.3.2), fonte de carbono (item 6.3.4) e a própria natureza da FEC não estão sendo levadas em conta.

Porém, ao realizar a estratificação dos sistemas e analisar os dados levando em consideração os diferentes tipos e granulometria das fontes de elementos catalisadores utilizados, assim como os tipos de fontes de carbono, é possível obter correlações muito mais precisas. As Figura 48a e b ilustram essas análises, demonstrando as relações entre o teor de ferro e a conversão total, bem como a temperatura de início de gaseificação para os CAR.

Figura 48 - Efeito do teor de Fe^0 na (a) conversão total e (b) temperatura de início de gaseificação de CAR produzidos com diferentes tipos, granulometrias e teores de FEC, além de distintas FC.



Nesses gráficos das Figura 48a e b buscou-se utilizar cores e marcadores diferentes para auxiliar a distinguir os sistemas plotados. Como pode ser visto, alguns dados anteriormente apresentados foram trazidos à avaliação por uma perspectiva diferente, onde a reatividade do CAR foi relacionada com o teor de ferro no CAR. Esses sistemas são compostos por CAR produzidos por misturas contendo como FC o carvão B1 ou a mistura de carvões BS, adicionado a minério de ferro com distintas granulometrias (MF-F, MF-M e MF-G) ou à mistura de resíduos ferrosos (RF). Ao total são plotados cinco sistemas distintos, ilustrando a complexidade da análise.

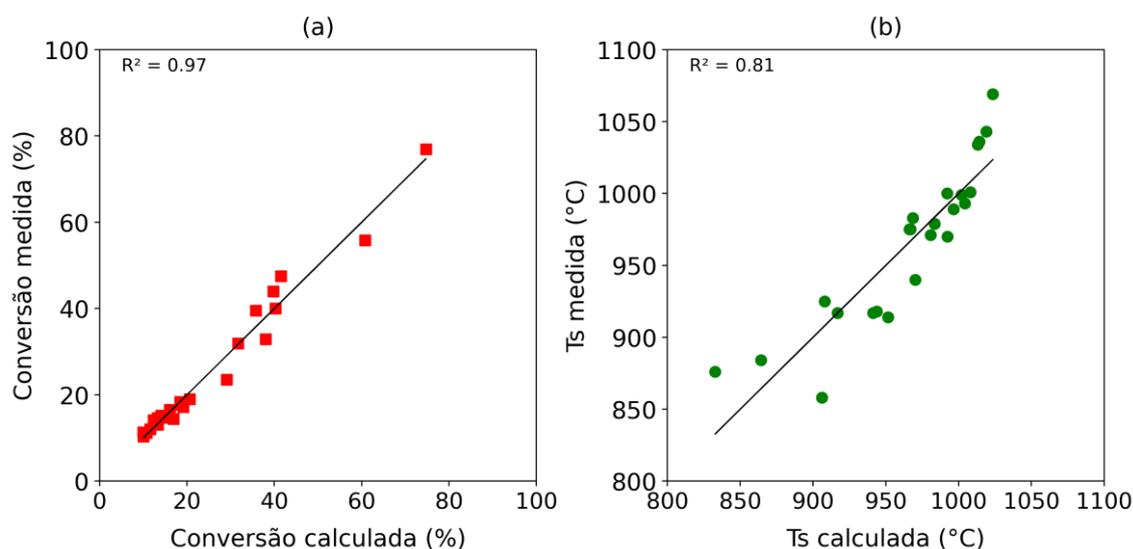
Junto aos gráficos encontram-se os coeficientes de determinação das relações dessas amostras. É notável que há uma linearidade consideravelmente maior em comparação com a análise não estratificada da Figura 47. A principal razão para essa observação é a já mencionada influência do sistema (FEC e FC) analisado sobre a magnitude do efeito do teor de ferro na reatividade do CAR.

Com base nessa perspectiva, é possível avaliar a possibilidade de relacionar os diversos fatores relevantes estudados à reatividade do CAR. A partir das análises realizadas, que destacaram a influência da granulometria da FEC, do teor de ferro e do efeito da fonte de carbono, é essencial considerar esses fatores na análise. Ademais, sugere-se incluir um quarto fator relacionado à presença de cálcio, uma espécie de elevado potencial de catalise da reação de gaseificação, encontrado principalmente nos resíduos lama fina de aciaria (LA) e na mistura de resíduos ferrosos (RF). Assim como o ferro, o cálcio foi objeto de importantes avaliações

em estudos anteriores sobre a produção de CAR (NOMURA, 2014; NOMURA et al., 2005; NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007).

Nesse sentido, um modelo estatístico de previsão da conversão total e temperatura de início de gaseificação de CAR em ensaios de reatividade em TGA foi desenvolvido. Embora seja um modelo de previsão, a principal intenção deste é entender a influência de cada fator e não prever o valor propriamente dito. Nessa avaliação foram considerados quatro fatores: o teor de ferro (%Fe⁰) e óxido de cálcio (%CaO), a área superficial (log As) e um parâmetro relacionado à fonte de carbono. Para evitar a influência da grande variação nas áreas superficiais das FEC avaliadas (Tabela 6), a análise usou uma versão logaritmizada do parâmetro. O fator relacionado à fonte de carbono foi a própria conversão total ou a temperatura de início de gaseificação do coque da FC, sem a presença de FEC. Os resultados dessas avaliações podem ser vistos nas Figura 48a e b. Abaixo da figura constam as equações resultantes da modelagem estatística.

Figura 49 - (a) conversão total e (b) temperatura de início de gaseificação medidas e calculadas a partir do modelo estatístico desenvolvido.



$$\text{Convers\~{a}o}_{\text{cal.}} = -13,9270 + 0,4224.\%Fe^0 + 4,9126.\%CaO + 3,1616.\text{Log}(As) + 2,0537.\text{Conv.}(\%)_{FC}$$

$$T_{s,\text{cal.}} = 190,9837 - 2,7966.\%Fe^0 - 13,07818.\%CaO - 6,9113.\text{Log}(As) + 0,7779.T_{sFC}$$

Como é possível observar, a Figura 48a e b mostram elevadas correlações linear entre os valores de conversão total e temperatura de início de gaseificação medidos e calculados a partir da modelagem estatística desenvolvida. Foram analisados dados de 24 amostras de CAR produzidas a partir de diferentes fontes de carbono e catalisadores com granulometrias, teores

e origens distintas. As equações para prever esses parâmetros foram desenvolvidas usando regressões lineares simples com parâmetros selecionados e pesos obtidos como resultado do modelo. Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos foram de 0,97 e 0,81, indicando que a reatividade dos CAR é de fato uma função dos parâmetros selecionados para a análise.

A análise estatística completa dos modelos, apresentadas no anexo I, conta com os p-valores de cada parâmetro nas suas respectivas modelagens. No modelo de regressão da conversão total, todos os parâmetros ($\%Fe^0$, $\%CaO$, $\text{Log}(As)$ e conversão $(\%)_{FC}$) foram identificados como significativos, com um valor-p inferior a 0,05 para uma análise com 95% de confiança. De maneira semelhante, a modelagem da temperatura de início de gaseificação também apresentou significância no teor de ferro ($\%Fe^0$), teor de composto de cálcio ($\%CaO$) e da T_s da fonte de carbono (T_{sFC}). No entanto, a área superficial ($\text{Log}(As)$) não foi identificada como um fator significativo (valor-p > 0,05).

Embora a influência desses parâmetros relacionados com a FEC e a FEC já tenham sido explorados nos itens anteriores, aqui está uma comprovação estatística para o conjunto completo de dados.

Além da significância dos parâmetros e identificação da correlação, o outro ponto importante da análise são os pesos da equação de regressão, que nesse contexto são medidas da importância que cada parâmetro tem para a variável resposta. No entanto, quando os parâmetros possuem ordens de grandeza muito diferentes, como por exemplo T_{sFC} e $\text{Log}(As)$ com ordens de grandeza de 10^3 e 10^0 , respectivamente, tornam essa simples avaliação inviável.

Para contornar esse problema, o modelo foi recalculado com os valores normalizados. Esse método permite que os dados sejam ajustados em uma escala comum, eliminando as discrepâncias nas ordens de grandeza. O método de normalização escolhido para esse trabalho foi o de máximos e mínimos, pela sua simplicidade (HAN; KAMBER; PEI, 2012). As novas versões das equações de regressão e o método de normalização estão apresentados abaixo:

$$\text{Valor normalizado} = \frac{\text{Valor original} - \text{Valor mínimo}}{\text{Valor máximo} - \text{Valor mínimo}} \quad (6.7)$$

$$\text{Conv}_{\text{cal, norm}} = 7,8701 + 11,9931.Fe_{\text{norm}}^0 + 33,6330.CaO_{\text{norm}} + 5,3332.\text{Log}(As)_{\text{norm}} + 19,5101.\text{Conv}_{\text{FC, norm}} \quad (6.8)$$

$$T_{\text{cal, norm}} = 989,3225 - 79,3963.Fe_{\text{norm}}^0 - 89,4926.CaO_{\text{norm}} - 11,6586.\text{Log}(As)_{\text{norm}} + 38,8969.\text{Conv}_{\text{FC, norm}} \quad (6.9)$$

As características da análise ANOVA para os dados normalizados são equivalentes às dos dados originais, pois eles preveem os mesmos valores e cada parâmetro tem os mesmos valores-p. Da mesma forma, o coeficiente de determinação entre o valor medido e previsto também é idêntico. A tabela da análise ANOVA deste modelo pode ser encontrada no Apêndice I desta tese, e os dados utilizados nessas modelagens estão na Tabela 11.

Tabela 11 - Compilado de dados dos CAR produzidos em escala de laboratório, contendo dados medidos em ensaios de reatividade em TGA, caracterização e dados normalizados.

SIGLA	Conv. (%)	Ts (°C)	Valores originais					Valores normalizados				
			%Fe ⁰	%CaO	Log(As)	Conv _{FEC}	T _{SFC}	%Fe ⁰	%CaO	Log(As)	Conv _{FEC}	T _{SFC}
B1	7,8	1098	-	-	-	7,8	1098	-	-	-	-	-
BS	17,3	1048	-	-	-	17,3	1048	-	-	-	-	-
B1-MF2,5	10,3	1069	2,3	0,0	2,2	7,8	1098	0,00	0,00	0,41	0,0	1,0
B1-MF5,0	11,2	1043	3,9	0,0	2,2	7,8	1098	0,06	0,00	0,41	0,0	1,0
B1-MF7,5	12,0	1034	6,0	0,0	2,2	7,8	1098	0,13	0,00	0,41	0,0	1,0
B1-MF10M	14,1	1001	7,8	0,0	2,2	7,8	1098	0,19	0,00	0,41	0,0	1,0
B1-MF12,5	14,6	999	10,0	0,0	2,2	7,8	1098	0,27	0,00	0,41	0,0	1,0
B1-MF15	15,2	989	11,9	0,0	2,2	7,8	1098	0,34	0,00	0,41	0,0	1,0
B1-MF20M	16,5	979	16,6	0,0	2,2	7,8	1098	0,50	0,00	0,41	0,0	1,0
B1-MF30M	17,7	975	22,5	0,0	2,2	7,8	1098	0,71	0,00	0,41	0,0	1,0
B1-MF10F	14,7	993	6,9	0,0	3,1	7,8	1098	0,16	0,00	0,95	0,0	1,0
B1-MF20F	18,4	971	15,3	0,0	3,1	7,8	1098	0,46	0,00	0,95	0,0	1,0
B1-MF30F	19,0	975	20,5	0,0	3,1	7,8	1098	0,64	0,00	0,95	0,0	1,0
B1-MF10G	11,3	1036	7,3	0,0	1,5	7,8	1098	0,18	0,00	0,00	0,0	1,0
B1-MF20G	13,1	1000	15,2	0,0	1,5	7,8	1098	0,45	0,00	0,00	0,0	1,0
B1-MF30G	14,4	983	23,6	0,0	1,5	7,8	1098	0,75	0,00	0,00	0,0	1,0
B1-RF10	17,2	970	6,2	1,7	2,0	7,8	1098	0,14	0,24	0,27	0,0	1,0
B1-RF20	23,5	914	14,7	3,0	2,0	7,8	1098	0,44	0,43	0,27	0,0	1,0
B1-RF30	47,5	858	22,2	4,8	2,0	7,8	1098	0,70	0,71	0,27	0,0	1,0
BS-MF10	31,9	940	7,4	0,0	2,2	17,3	1048	0,18	0,00	0,41	1,0	0,0
BS-MF20	39,5	918	16,9	0,0	2,2	17,3	1048	0,51	0,00	0,41	1,0	0,0
BS-MF30	44,0	917	26,5	0,0	2,2	17,3	1048	0,85	0,00	0,41	1,0	0,0
BS-RF30	55,8	884	24,3	4,6	2,0	17,3	1048	0,77	0,67	0,27	1,0	0,0
BS-CA30	40,0	925	30,7	0,0	1,7	17,3	1048	1,00	0,01	0,12	1,0	0,0
BS-LA30	76,9	876	22,1	6,8	3,2	17,3	1048	0,70	1,00	1,00	1,0	0,0
BS-LB30	32,9	917	15,3	0,2	2,8	17,3	1048	0,46	0,03	0,76	1,0	0,0

Tomando as equações de regressão normalizadas, é possível realizar análises da influência de cada parâmetro e a intensidade do efeito. No caso da conversão total, todos os parâmetros listados têm um efeito positivo sobre o valor da conversão. Isto é, o peso de todos os parâmetros é maior do que zero. Além disso, a análise mostra que o fator relativo ao teor de óxido de cálcio no CAR, proveniente da FEC, é o fator mais preponderante na conversão

medida no ensaio de reatividade. Esse resultado é consistente com trabalhos anteriores que demonstraram que as fases de cálcio são mais eficientes que o ferro na catálise da reação de Boudouard (LU et al., 2021; NOMURA et al., 2005, 2005). Os resultados relatados por JAYASEKARA et al. (2020), por exemplo, mostram que a efetividade de catálise do Ca em relação ao Fe é no mínimo o dobro. Além disso, o peso da conversão da fonte de carbono, caso base sem FEC, foi elevado, o que quantifica as importantes observações verificadas no item 6.3.4. A análise da área superficial calculada mostrou que ela é o efeito menos importante entre os analisados.

Na regressão da equação de previsão da temperatura de início de gaseificação, os parâmetros relativos à concentração de ferro, de óxido de cálcio e à área superficial são negativos na equação, indicando que quanto maiores esses parâmetros, menor é a T_s , o que é coerente com as observações anteriores (6.3.1 e 6.3.2). Além disso, a equação mostra uma relação oposta com a temperatura de início de gaseificação da FC (caso base sem FEC). Em outras palavras, quanto maior a temperatura de início de gaseificação da FC, maior tende ser a T_s do CAR produzido com esta fonte (coerente com 6.3.4).

O óxido de cálcio é o fator mais influente nessa equação, com um peso de -89,4926, seguido pelo ferro com um peso de -79,3963. A área superficial reúne o menor peso e não é significativa nessa análise, com um valor-p maior que 0,05.

É importante ressaltar que a precisão da avaliação comparativa entre os pesos e a significância pode ser melhorada à medida que o número de experimentos aumenta. A Tabela 11 apresenta resultados de 24 amostras distintas, cujas características de composição por diferentes sistemas (FEC e FC) possibilitaram as conclusões obtidas neste estudo. As equações sugeridas pelos modelos estatísticos podem ser utilizadas para avaliar a capacidade de determinados resíduos em serem utilizados como FEC para produção de CAR. Entretanto, é fundamental lembrar que alguns desses resíduos podem conter elementos deletérios ao processo do AF, e isso deve ser considerado no balanço de massa. No Capítulo 8, é realizada uma análise integrada sobre esse ponto e os possíveis benefícios dos CAR produzidos a partir desses materiais.

6.4. CONCLUSÕES

O capítulo em questão promoveu uma análise minuciosa dos efeitos das matérias-primas sobre a reatividade dos coques altamente reativos produzidos em escala de laboratório. O estudo investigou diversas fontes de elementos catalisadores (FEC), variando em tamanho e

composição, e também avaliou a influência da fonte de carbono (FC) e da atmosfera de reação. A partir das análises realizadas, as seguintes conclusões puderam ser obtidas:

- O ferro presente no CAR é responsável pela catálise da reação de gaseificação, atuando através de mecanismos de oxi-redução. Por esse motivo, intervalos de ganho e perda de massa são identificados nas curvas dos ensaios;
- A reatividade do CAR produzido a partir do uso de minério de ferro é influenciada pelo teor e granulometria desta FEC. A reatividade é maior para maiores teores de FEC e menores granulometrias de minério de ferro nas misturas precursoras do CAR;
- Uma atmosfera de reação mais rica em dióxido de carbono (CO₂), o reagente da reação de gaseificação, resulta em maiores valores de conversão e menores temperaturas de início de gaseificação dos coques;
- Os CAR produzidos a partir de carvões de elevado rank, que são menos reativos, têm diminuição mais significativa na temperatura de início de gaseificação pela influência da FEC;
- Diferentes resíduos siderúrgicos, como lama fina de aciaria (LA), lama de alto-forno (LB), carepa (CA) e uma mistura de resíduos ferrosos (LB), foram avaliados quanto à potencialidade de produção de CAR. Embora todos os materiais tenham mostrado potenciais como FEC, a efetividade relativa entre eles foi notada devido às suas características físico-químicas. A ordem de efetividade considerando a capacidade de catálise pela atuação como FEC, considerando também o MF-M, foi a seguinte: LA>RF>MF>LB>CA;
- Foi realizada uma análise estatística por meio de regressão linear para desenvolver equações que preveem a conversão total e a temperatura de início de gaseificação do CAR com base em parâmetros básicos de caracterização da FEC e FC. Os parâmetros químicos (% Fe e % CaO), juntamente com um parâmetro físico (área superficial da FEC) e um parâmetro de reatividade relacionado à fonte de carbono, foram selecionados para isso. Os resultados mostraram que as equações obtidas apresentam uma relação muito boa entre os valores previstos e os valores medidos, como evidenciado pelo alto coeficiente de determinação. Essas equações podem ser úteis na avaliação do potencial de utilização de materiais, especialmente resíduos, como FEC.

CAPÍTULO 7 – AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO E PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE CAR EM ESCALA DE LABORATÓRIO

7.1. INTRODUÇÃO

O capítulo 7 desta tese é dedicado a descrever a produção e caracterização de coques altamente reativos (CAR) de escala de laboratório, obtidos a partir do uso de distintos teores de minério de ferro e resíduos siderúrgicos como fontes de elemento catalisadores. O método de aglomeração, carbonização e caracterização químicas, físicas e morfológicas serão relatados. Com posse dos resultados, será discutido a influência das distintas FEC e os consequentes CAR produzidos e suas propriedades tecnológicas. Uma análise da qualidade física dos CAR, medidas por ensaios de tamboramento e compressão foi realizada e relacionada com os parâmetros microestruturais. A medida da reatividade dos CAR é discutida com vistas à aplicação destes materiais no alto-forno como substituto do *nut coke*. Ao término deste capítulo, conclusões relativas à possibilidade de utilizar resíduos como fontes de elementos catalisadores em misturas precursoras de CAR foram obtidas.

7.2. MATERIAS E MÉTODOS

Coques altamente reativos de laboratório foram produzidos a partir das misturas de carvões e fontes de elementos catalisadores. Os materiais foram briquetados com auxílio de uma prensa hidráulica e posteriormente carbonizados em forno elétrico resistivo. Abaixo serão descritos os métodos de briquetagem, carbonização, bem como os ensaios realizados para caracterizar tais CAR.

7.2.1. Misturas selecionadas para o estudo

Para avaliar as propriedades tecnológicas dos CAR em escala de laboratório, misturas de diferentes teores de minério de ferro e resíduos ferrosos foram combinadas com fontes de carbono que possuem propriedades termoplásticas elevadas o suficiente para suportar a degradação ocasionada pela adição dessas fontes de elementos catalisador. Os fundamentos para essa estratégia foram baseados nos resultados apresentados no item 5.3.2.. As misturas desenvolvidas para esta etapa do estudo podem ser observadas na Tabela 12.

No capítulo 4 da tese são apresentadas as caracterizações das matérias-primas utilizadas nessas misturas.

Tabela 12 - Misturas de FC, FEC e ligantes utilizadas para produção de CAR de laboratório.

SIGLA	FC Fontes de carbono		FEC Fontes de elementos catalisadores		LIGANTES	
	A1 (%)	M1 (%)	TIPO	Teor (%)	Amido pré-gel (%)	Água (%)
BS	66,5	28,5	-	0,0	2,5	2,5
BS-MF10	59,9	25,7	MF-M	10,0	2,5	2,5
BS-MF20	53,2	22,8	MF-M	20,0	2,5	2,5
BS-MF30	46,6	20,0	MF-M	30,0	2,5	2,5
BS-RF30	46,6	20,0	RF	30,0	2,5	2,5
BS-CA30	46,6	20,0	CA	30,0	2,5	2,5
BS-LA30	46,6	20,0	LA	30,0	2,5	2,5
BS-LB30	46,6	20,0	LB	30,0	2,5	2,5
A1-MF30	66,5	0,0	MF-M	30,0	2,5	2,5

% - Percentuais mássicos.

O método utilizado para produzir as misturas consistiu na dosagem precisa das matérias-primas, realizada de forma individual com o auxílio de beckers e balança analítica. Em seguida, as matérias-primas foram homogeneizadas usando um misturador do tipo Wagner. Além das FC e FEC, ligantes foram adicionados para melhorar a briquetabilidade e resistência mecânica necessárias para manusear os briquetes até a etapa de carbonização. Para todas as misturas, foram utilizados ligantes na relação fixa de 2,5% de amido pré-gelatinizado e 2,5% de água. Esses ligantes foram escolhidos para não afetar quimicamente a composição dos briquetes.

7.2.2. Briquetagem e carbonização laboratorial

A briquetagem foi realizada utilizando uma prensa hidráulica de laboratório e um molde cilíndrico de aço pela aplicação de 20.000 kgf pelo período de 1 minuto. Foram produzidos 60 briquetes cilíndricos para cada receita estudada. Os briquetes apresentaram diâmetro de 30 mm e altura que variou de 16 mm a 20,9 mm. A densidade média de cada briquete foi de aproximadamente 1300 kg/m³. Após a briquetagem, os materiais foram colocados em bandejas e secos a uma temperatura de 60°C por 12 horas.

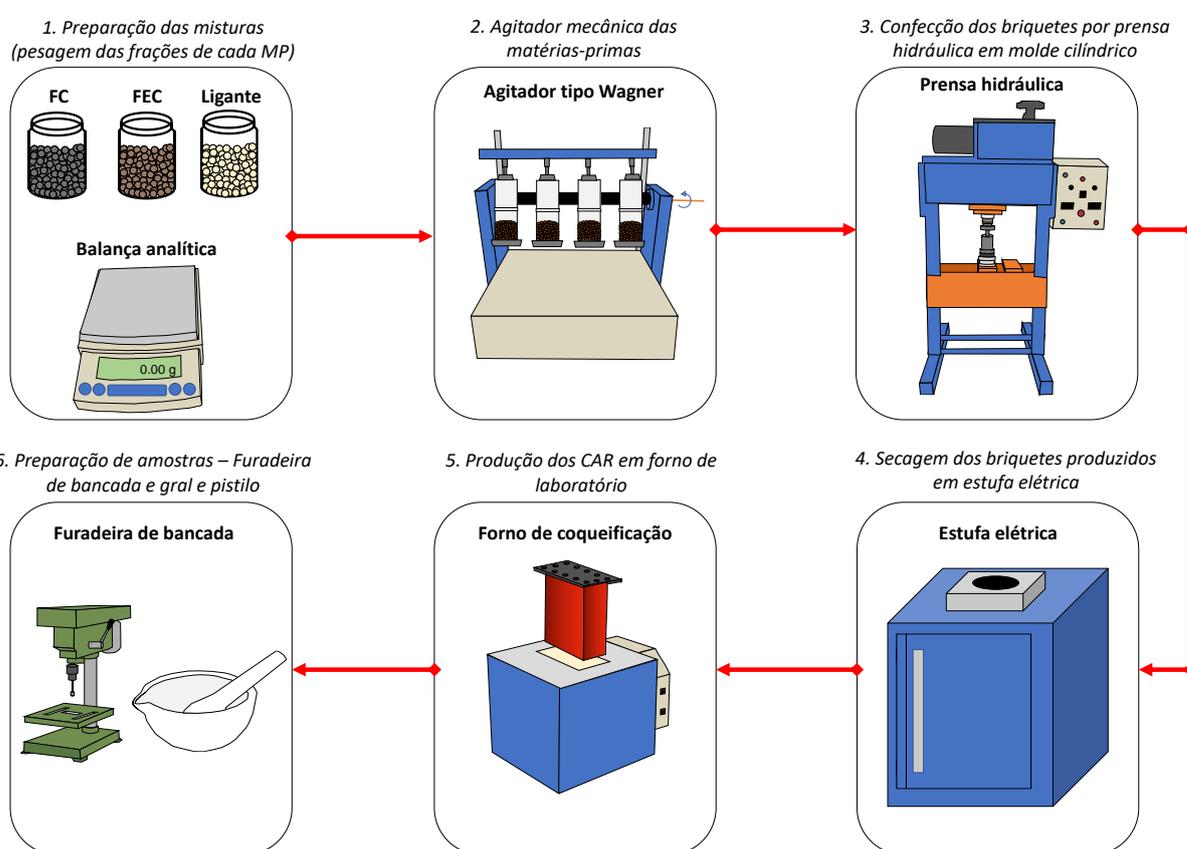
A carbonização dos briquetes foi realizada em um forno elétrico resistivo de laboratório da marca Sanchiz. Inicialmente, os briquetes previamente secos foram divididos em três cadinhos de alumina de 96 mm de diâmetro, com 18 briquetes em cada um, totalizando aproximadamente 920 gramas de massa. Os cadinhos foram colocados dentro de uma retorta de aço inox 310 e levados para o interior do forno pré-aquecido a 250°C. O ensaio foi conduzido

com aquecimento de 3°C/min até 1000°C, mantendo-se este patamar por uma hora. Durante todo o ensaio, um fluxo de nitrogênio de 5l/min foi aplicado.

Após o teste, a retorta foi retirada e o fluxo de nitrogênio mantido para evitar reoxidação do ferro, até que a temperatura no centro atingisse 100°C ou menos. O resfriamento das amostras foi realizado a noite, de um dia para o outro. No dia seguinte, as amostras foram removidas dos cadinhos e a massa foi calculada para determinar o rendimento.

Posteriormente, com auxílio de pistilo, gral e uma furadeira de bancada foram preparados os corpos de provas para os ensaios tecnológicos, de reatividade e análises químicas. A Figura 50 apresenta de forma esquemática todas essas etapas.

Figura 50 - Fluxograma dos passos de produção dos briquetes em escala de laboratório.



7.2.3. Ensaio de caracterização dos CAR de laboratório

Os CAR produzidos foram caracterizados quimicamente por análise imediata e análise das fases de ferro por via úmida. Além disso a reatividade dos materiais foi mensurada por ensaios termogravimétricos em atmosfera de CO₂/CO de 1 e 0,5. Esses ensaios já foram descritos detalhadamente no Capítulo 6 da tese e podem ser consultados nos itens 6.2.3 e 6.2.4.

Como discutido anteriormente, a principal característica do CAR é a sua elevada reatividade. Essa é a chave para todas as vantagens previstas pelo uso desta tecnologia. Entretanto, existe um nível de resistência mecânica que esse material precisa ter para que possa ser utilizado no alto-forno. Por isso, os CAR produzidos em escala de laboratório foram avaliados por ensaios de degradação física (compressão diametral e resistência mecânica a frio e a quente), afim de obter informações sobre essas propriedades. A microestrutura destes materiais também foi avaliada, afim de obter dados que possam auxiliar nas discussões e entendimento do comportamento dos CAR produzidos. Abaixo esses ensaios são descritos:

Resistência a tamboramento (I600): O teste foi realizado com 30 partículas de CAR com granulometria entre 19,0 e 22,4 mm. Essas amostras foram colocadas em um tambor com diâmetro de 130 mm e comprimento de 700 mm. A amostra foi submetida a solicitações de queda e abrasão pela rotação do tambor a 20 R.P.M. durante 30 minutos (600 rotações).

A cada 5 minutos de tamboramento, 100 rotações, o teste foi interrompido e a amostra foi peneirada com abertura de 9,5 mm. Esse processo gerou duas frações: finos (passantes em 9,5 mm) e grossos (não passantes). Em cada etapa, foram calculados os índices de resistência à geração de finos, conforme equação abaixo:

$$I_r = 100\% \cdot \frac{M_{>9,5}}{M_0} \quad (7.1)$$

Onde r representa o número de rotações realizadas pelo tambor, de 100 a 600. $M_{>9,5}$ é a massa retida no peneiramento e M_0 é a massa inicial do teste.

Coke reactivity index (CRI) e coke strength after reactio (CSR): Os ensaios de CRI (coke reactivity index) e CSR (coke strength after reaction) foram conduzidos de acordo com a norma ISO 18894. No ensaio de CRI, foram preparadas amostras de 200 g de CAR com granulometria entre 19,0 e 22,4 mm, que foram adicionadas no interior de uma retorta de aço inox 310 de 78 mm de diâmetro. Um termopar foi alocado no centro do leito de CAR para monitorar a temperatura. A retorta, com a amostra, foi inserida em um forno pré-aquecido a 800°C e, sob uma atmosfera inerte de nitrogênio (10 L/min), o conjunto foi aquecido até atingir 1100°C no centro da carga. Após um período de estabilização de 10 minutos, o gás foi modificado para dióxido de carbono com vazão de 5 L/min e a amostra foi mantida no reator por 2 horas, monitorando a temperatura para que o centro da amostra permanecesse em $1100 \pm 2^\circ\text{C}$. Após esse tempo, o fluxo de gás foi alterado novamente para nitrogênio (10 L/min) e a amostra foi removida do reator. A retorta só foi aberta quando a temperatura interna foi

inferior a 50°C e, após o centro da carga ter atingido uma temperatura inferior a 100°C, o gás foi removido. O índice de CRI foi calculado da seguinte forma:

$$\text{CRI} = 100\% \cdot \frac{M_0 - M_1}{M_0} \quad (7.2)$$

onde M_0 é a massa inicial ($M_0 = 200$ g) e M_1 é a massa após o ensaio de CRI.

No ensaio de CSR a massa M_1 , provenientes do ensaio de CRI, foi adicionada a um tambor com diâmetro de 130 mm e comprimento de 700 mm e submetidas a 600 rotações (20 R.P.M. por 30 minutos). O índice CSR foi calculado pela seguinte relação:

$$\text{CSR} = 100\% \cdot \frac{M_2}{M_1} \quad (7.3)$$

onde M_1 é a massa inicial do ensaio (proveniente do ensaio de CRI) e M_2 é a massa retida na peneira de 9,5 mm após o ensaio.

O ensaio de CSR é semelhante ao ensaio de I_{600} , descrito anteriormente, mas a diferença fundamental é que as partículas e a massa que entram no teste são provenientes do ensaio de CRI.

Teste de Compressão Diametral: para realizar o ensaio de resistência mecânica estático de compressão diametral, foram utilizados quinze corpos de prova cilíndricos com diâmetro e altura de 8 mm, para cada composição de CAR estudada. A produção dos corpos de prova foi realizada com o auxílio de uma serra tipo copo. A máquina de ensaio utilizada foi uma INSTRON 3382, equipada com célula de carga de 5 kN e velocidade de avanço de 0,5 mm/min. Um software vinculado à máquina de ensaio monitorou a força aplicada no ensaio e forneceu os dados de tensão de ruptura dos ensaios. Para medir a resistência mecânica, foi utilizado o índice S, que representa a média das tensões de compressão diametral (MPa) obtidas nos 15 ensaios realizados. A tensão foi calculada a partir da força de ruptura, que é caracterizada por um alívio brusco no diagrama fornecido pelo software, indicando a ruptura do material.

Caracterização Microestrutural dos CAR: a microestrutura porosa dos CAR produzidos foi avaliada por meio da combinação de técnicas de microscopia óptica e análise de imagens, seguindo a metodologia desenvolvida em trabalhos anteriores (AGRA et al., 2019b, 2021). Em linhas gerais, a técnica consiste na captura de múltiplas imagens (mosaico) de cinco blocos polidos obtidos pelo embutimento a frio de partículas de CAR com granulometria entre 19-22,4 mm. Para a captura dessas imagens foi utilizado um microscópio Zeiss Imager.M2m

com magnificação de 100x. As imagens capturadas para cada um dos 5 blocos polidos continham área de 97,25 mm². Essas imagens foram tratadas e analisadas no software ImageJ, a partir de pequenas modificações do método em AGRA et al., 2019b e 2021. Os parâmetros microestruturais determinados foram utilizados para auxiliar na interpretação dos resultados tecnológicos obtidos nos ensaios.

Além da metodologia padronizada, descrita no parágrafo anterior, outras imagens qualitativas da distribuição do ferro na estrutura do CAR também foram obtidas, para auxiliar na discussão dos resultados.

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1. Análise química e de reatividade em TGA dos CAR produzidos

Na Tabela 13 são apresentadas informações relativas à caracterização química e reatividade em TGA dos CAR produzidos.

Tabela 13 - Caracterização química e reatividade em TGA dos CAR produzidos em escala de laboratório.

SIGLA	MV (%)	C _{FIX} (%)	Fe ⁰ (%)	Fe ⁰ /Fe ^t (%)	CO/CO ₂ = 50/50		CO/CO ₂ = 0/100	
					T _s (°C)	Conversão (%)	T _s (°C)	Conversão (%)
BS	2,5	85,5	-	-	1048	17,3	1015	32,7
BS-MF10M	2,6	76,0	7,4	78,3	940	31,9	921	57,6
BS-MF20M	2,3	66,4	16,9	86,0	918	39,5	893	60,4
BS-MF30M	1,6	58,9	26,5	93,4	917	44,0	887	65,8
BS-RF30	2,7	54,3	24,3	96,4	884	55,8	803	81,3
BS-CA30	1,7	58,0	30,7	97,2	925	40,0	919	54,8
BS-LA30	3,9	55,6	22,1	94,8	876	76,9	818	91,3
BS-LB30	2,0	69,4	15,3	94,5	917	32,9	885	57,8
A1-MF30	1,5	59,5	26,4	94,0	908	47,7	887	62,6

Os resultados obtidos mostram que os CAR produzidos apresentaram um teor médio de voláteis residuais de 2,3% e um grau de metalização médio de 91,8%. Em comparação, o coque referência do estudo (BS) apresentou teor de voláteis residuais de 2,5%. Esses valores são importantes indicadores da qualidade do processo de carbonização realizado. A metalização média obtida neste estudo é superior aos valores industriais anteriores, devido ao método de extinção utilizado, que afeta a reoxidação do ferro presente no material (NOMURA et al., 2007b).

Embora os dados de reatividade das amostras já tenham sido abordados em outros capítulos, a tabela apresentada aqui serve como um resumo e apoio para as discussões subsequentes. Em geral, observou-se que as temperaturas de início de gaseificação dos CAR

em atmosfera de CO/CO₂ = 50/50 variaram de 1048°C (para o caso base) até 876°C para a amostra BS-LA30. Já para os ensaios em puro dióxido de carbono os valores variaram de 1015°C (BS) a 803°C (BS-RF30). Além disso, o aumento significativo na reatividade em atmosfera enriquecida em CO₂ também foi observado no grau de conversão das amostras. A influência da atmosfera na reatividade do CAR foi discutida em detalhes no item 6.3.3.

7.3.2. Resistência mecânica à abrasão – I₆₀₀

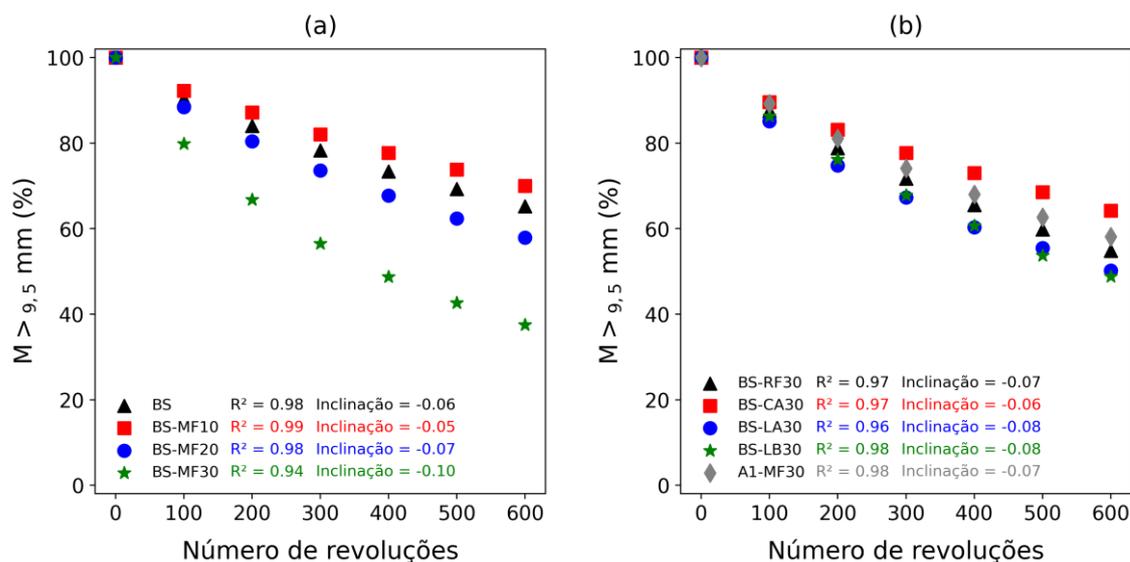
A Tabela 14 exibe os resultados do ensaio de tamboramento realizado nas amostras de CAR estudadas. Nela, são apresentados os índices de resistência medidos no tambor com velocidade de rotação de 20 R.P.M. em intervalos de 100 em 100 rotações (5 em 5 minutos) até o valor de 600 (30 minutos). Este último índice, quando se alcança 600 revoluções, é o chamado I₆₀₀.

Tabela 14 - Dados do ensaio de tamboramento dos CAR produzidos em escala de laboratório.

SIGLA	Índices de resistência a abrasão - M _{9,5 mm}					
	100 rev.	200 rev.	300 rev.	400 rev.	500 rev.	600 rev.
BS	90,3%	84,0%	78,3%	73,4%	69,3%	65,2%
BS-MF10M	92,2%	87,2%	82,0%	77,7%	73,8%	70,0%
BS-MF20M	88,4%	80,4%	73,6%	67,7%	62,4%	57,9%
BS-MF30M	79,8%	66,8%	56,5%	48,7%	42,6%	37,5%
BS-RF30	87,5%	78,8%	71,7%	65,5%	59,8%	54,8%
BS-CA30	89,6%	83,1%	77,7%	73,0%	68,5%	64,2%
BS-LA30	85,1%	74,8%	67,3%	60,3%	55,5%	50,2%
BS-LB30	86,3%	76,2%	67,8%	60,7%	53,7%	48,8%
A1-MF30	89,2%	81,1%	74,1%	68,0%	62,7%	58,1%

A tabela apresentada evidencia o aumento da degradação mecânica conforme os números de revoluções no ensaio aumentam. Por sua vez, as Figura 51a e b ilustram que essa degradação ocorre de forma linear em relação ao número de revoluções, tanto para os CAR produzidos com MF-M, quanto para os materiais que utilizam resíduos como FEC. Isso significa que a tendência de degradação foi mantida, não sendo influenciada pelo processo de fragmentação. Esses gráficos também apresentam as inclinações das curvas de degradação, ou seja, a taxa em que os índices são afetados pelas revoluções do tamboramento no ensaio. Tais informações são relevantes para compreender o impacto do ensaio nos resultados obtidos.

Figura 51 - Índices de resistência ao tamboramento em função do número de revoluções para os CAR produzidos (a) com minério de ferro e (b) com resíduos.



De acordo com a Tabela 14 e a Figura 51a, é possível observar um aumento na resistência mecânica da mistura base (BS) com a adição de 10% de MF (BS-MF10), onde o valor de I_{600} passa de 65,2 para 70,0%. Além disso, as curvas também indicam que o CAR com esse teor de MF-M apresenta uma menor inclinação na relação entre índice de tamboramento e número de revoluções. No entanto, tais benefícios não são observados para maiores teores de MF. Amostras com 20% e 30% de MF-M apresentaram valores de I_{600} de 57,9% e 37,5%, respectivamente. A principal razão para a melhoria na resistência mecânica do CAR com 10% de MF-M é atribuída ao controle da termoplasticidade da mistura, o que tem impacto direto na microestrutura e resistência mecânica do material. Mais detalhes sobre este tópico serão discutidos no item 7.3.6.

No que diz respeito aos CAR produzidos com resíduos, apresentados na Figura 51b, é importante ressaltar que os valores de I_{600} para 30% de todas as FEC foram superiores aos obtidos para a amostra com o mesmo teor de MF-M. Os valores de I_{600} dos CAR com resíduos variaram de 64,2% (BS-CA30) até 48,8% (BS-LB30).

Os resultados acima podem ser explicados pela intensidade da degradação termoplástica da mistura precursora dos CAR. A Tabela 15 apresenta a degradação termoplástica resultante dos diferentes teores e tipos de FEC utilizados na produção dos CAR. Esses valores foram calculados com base nas equações de modelagem estatística desenvolvidas no item 5.3.4 e levam em conta a área superficial e a quantidade de oxigênio redutível ligado a fase Fe_2O_3 presente na FEC.

$$\Delta MaxF = -81,1889 + 28,0734 \times \log(As) + 2,3123 \times (OR_{Fe_2O_3}/Fe_{Total}) \quad (7.4)$$

$$\Delta IP = -49,5967 + 15,4056 \times \log (As) + 1,5907 \times (OR_{Fe_2O_3}/Fe_{Total}) \quad (7.5)$$

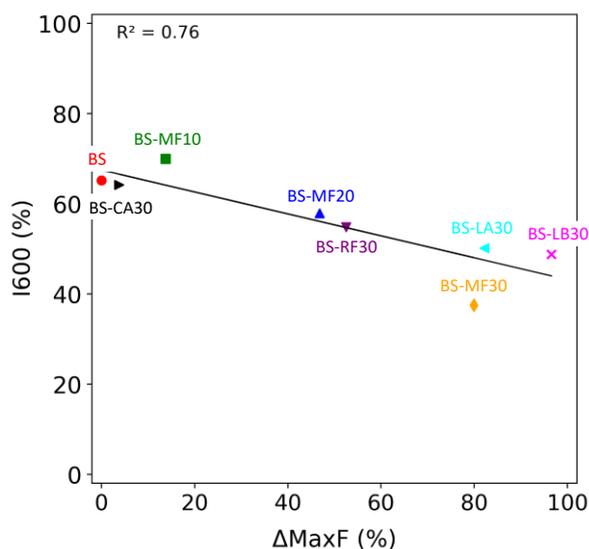
Tabela 15 - Percentual de degradação termoplástica das misturas precursoras dos CAR em função do teor e tipo de fonte de elemento catalisador.

	BS	BS-MF10	BS-MF20	BS-MF30	BS-RF30	BS-CA30	BS-LA30	BS-LB30	A1-MF30
$\Delta MaxF_{calc.}$ (%)	0,0	13,8	46,8	79,9	52,5	3,8	82,1	96,5	79,9
$\Delta IP_{calc.}$ (%)	0,0	7,1	29,9	52,6	34,7	2,1	50,2	61,7	52,6

Observando os dados da Tabela 15 relativo aos CAR produzidos com MF, pode-se ver que a termoplaticidade das misturas precursoras é tanto mais deteriorada quanto maior o teor de minério. Esses dados são oriundos das discussões anteriores obtidas no item 5.3.2. Como já mencionado, a mistura base escolhida para este estudo contém 70% do carvão A1 e 30% do carvão M1. O carvão A1, de alta fluidez, fornece elevada plasticidade para a mistura base (BS). Essa fluidez, inclusive, é excessiva do ponto de vista de produção de coque convencional. Excesso de fluidez está associada a formação de coque de elevado porosidade e tamanho de poros (AGRA et al., 2019a, 2019b). Por esse motivo, quando se adiciona 10% de MF, se observa a melhora na resistência mecânica. Resultados similares, de aumento relativo e/ou manutenção de índices de resistência mecânica com adição de 10% de MF-M foi também observado por trabalhos anteriores (ANYASHIKI et al., 2015; YAMAMOTO et al., 2010a; YAMAZAKI et al., 2010). Para adições de MF-M acima de 10% na mistura a degradação é muito severa e resulta na deficiência em capacidade de aglutinação. Complementarmente, os resultados reportado por YAMAMOTO et al., (2010a) mostraram que o acréscimo do teor de minério de ferro nas misturas precursoras era determinante para a redução do índice I_{600} dos CAR estudados.

A influência da degradação termoplástica causada pela FEC na resistência ao tamboramento do CAR produzido pode ser facilmente observada no gráfico da Figura 52. Esse gráfico representa a deterioração em termos de máxima fluidez calculada e os valores dos índices I_{600} medidos. Ele fornece uma representação clara e visual da relação entre a degradação termoplástica e a resistência ao tamboramento.

Figura 52 - Relação entre a degradação de máxima fluidez e o índice de tamboramento para os CAR (a) produzidos com MF e (b) produzidos com resíduos.



Embora a relativa boa relação da Figura 52, é importante destacar que as misturas produzidas com os resíduos LA e LB, mesmo sofrendo uma degradação termoplástica significativa, resultaram em CAR mais resistentes em comparação ao material produzido com o mesmo teor de MF-M. Isso pode estar relacionado a outros fatores deletérios a resistência mecânica relacionado ao tamanho das partículas das FEC. Essas fontes atuam no CAR como inclusões inertes, e quando possuem menor tamanho de partículas, ocasionam menor impacto em concentração de tensão (AGRA, 2019; ANDRIOPOULOS et al., 2003). Além disso, os CAR produzidos com esses materiais tem microestruturas mais adequadas, como abordada de forma mais detalhada no item 7.3.5.

O comportamento geral observado, especialmente ao considerar a mesma fonte de elemento catalisador e o aumento de seu teor, é a contínua degradação física acompanhada pela redução da fluidez da mistura. Essa previsão foi discutida anteriormente e foi a razão pela qual a mistura base BS, composta por 70% do carvão A1 de alta fluidez, foi selecionada. No entanto, adicionar 30% de MF-M tornou impossível alcançar esse objetivo. Por outro lado, substituir completamente a base por A1, ou seja, usar uma fonte de carbono 100% composta pelo carvão de alta fluidez, resultou em um aumento no valor de I_{600} , de 37,5 para 58,1%. Isso reforça a importância de escolher fontes de carbono termoplásticas suficientemente resistentes à degradação de fluidez causada pela FEC. Além disso, a combinação adequada entre FC e fontes de catalisador também é importante para contornar a degradação termoplástica excessiva.

Os resultados apresentados neste capítulo estão em consonância com outras pesquisas realizadas sobre o tema, que demonstram a influência negativa do teor de minério de ferro na

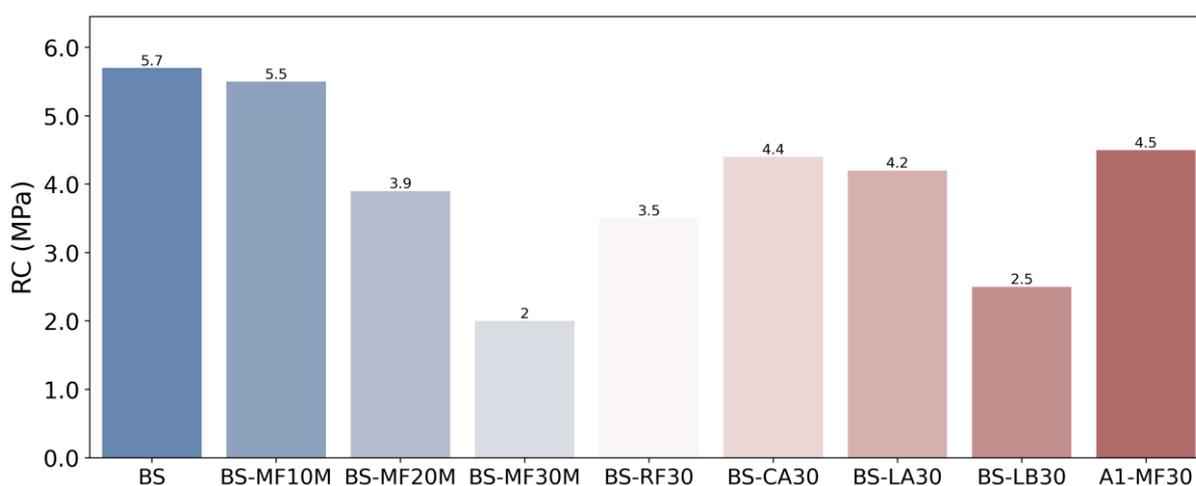
resistência mecânica do material (HIGUCHI et al., 2012; SIDDIQI et al., 2020, 2020; XU et al., 2018b, 2020a; YAMAZAKI et al., 2010, 2010; YIN et al., 2020). Além disso, em um estudo realizado por NOMURA et al. (2007b) com diferentes minérios de ferro e óxidos de ferro puros, foi constatado que o efeito deletério é ainda mais pronunciado quando a razão O/Fe da fonte ferrosa é maior, uma vez que ocorre uma maior degradação da termoplasticidade da mistura devido a um efeito químico que favorece reações de reticulação. Resultado semelhante também foi observado nesta tese.

Por fim, é importante ressaltar que mais relevante do que os índices de tamboramento propriamente ditos obtidos, essas avaliações laboratoriais identificam as tendências de variação em função da FC empregada, tipo e teor de FEC. Isso pois, valores adequados de resistência de CAR dependem também de fatores operacionais de briquetagem. Ajuste granulométrico, escolha adequada de ligantes e outra série de parâmetros operacionais.

7.3.3. Resistência mecânica à compressão – Compressão diametral

A resistência a compressão dos CAR produzidos em escala de laboratório é apresentada na Figura 53. Os dados apresentados são referentes à média dos valores obtidos pelos 15 corpos de prova ensaiados, para cada receita de CAR.

Figura 53 - Resistência a compressão dos CAR produzidos em escala de laboratório.

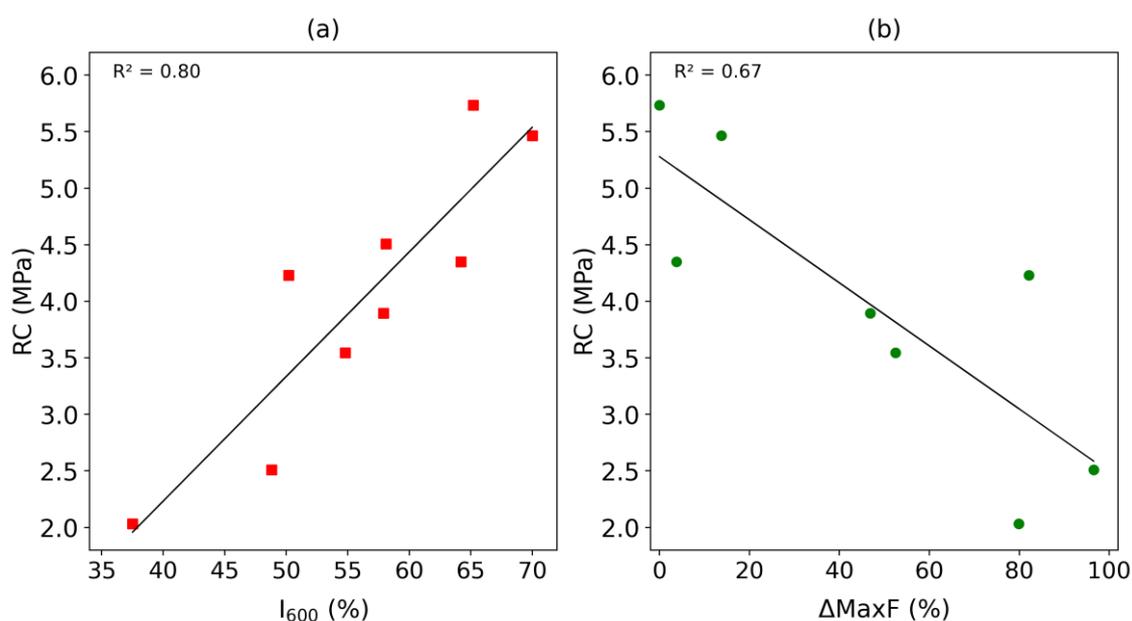


Os dados mostrados na figura revelam que a resistência à compressão dos CAR produzidos com a adição de MF-M como FEC diminui à medida que o teor de minério na mistura precursora é aumentado. Além disso, todas as amostras fabricadas com resíduos apresentaram resistência à compressão superior às amostras com o mesmo teor de MF-M quando a mesma FC é utilizada. No entanto, a utilização do carvão A1 como FC resultou em

CAR que, mesmo com a incorporação de 30% de MF-M, ainda manteve níveis razoáveis de resistência à compressão.

Embora a resistência ao tamboramento e à compressão não sejam exatamente análogas, uma correlação considerável entre elas pode ser observada, conforme ilustrado na Figura 54a. A Figura 54b, por sua vez, busca relacionar a degradação das propriedades termoplásticas das misturas precursoras do CAR, medida pela variação da máxima fluidez (Tabela 15), com os resultados de resistência à compressão. É notável a influência da redução da fluidez, no entanto o coeficiente de determinação obtido ($R^2 = 0,67$) indica que outros fatores são relevantes e devem ser levados em conta. Essas análises são discutidas sob a ótica da microestrutura dos CAR, utilizando técnicas de microscopia ótica e análise de imagens, no item 7.3.6.

Figura 54 - Relações entre a resistência a compressão e (a) o índice de tamboramento I₆₀₀ (%) e (b) a variação percentual de máxima fluidez nas misturas precursoras dos CAR.



Os resultados de compressão diametral observados estão de acordo com os dados divulgados por YAMAZAKI et al., (2010). Os autores investigaram a resistência à compressão de CAR produzidos com minério de ferro em duas bases de carvões com propriedades termoplásticas distintas. Os resultados revelaram uma diminuição na resistência mecânica à medida que se aumentou o teor de FEC nas misturas precursoras. Por exemplo, a adição de 30% de MF resultou em resistências de 3,5 MPa e 0,9 MPa para as duas bases, em comparação com 4,4 MPa e 3,0 MPa, respectivamente, sem a adição de MF. Embora tenham demonstrado que a adição de minério de ferro afeta negativamente a fluidez e a dilatação de ambas as misturas, a base com propriedades termoplásticas superiores apresentou uma melhor capacidade de resistir

à redução da fluidez causada pelo minério de ferro, mantendo níveis aceitáveis de compressão. Os resultados mencionados são consistentes com aqueles observados na Figura 53, onde se constatou que a FC de maior fluidez (A1) apresenta uma melhor capacidade de absorver 30% de MF-M em comparação com o CAR BS-MF30.

7.3.4. Reatividade ao CO₂ e resistência mecânica a abrasão após a reação – CRI/CSR

A Tabela 16 apresenta os índices dos ensaios de CRI (*coke reactivity index*) e CSR (*coke strength after reaction*). Ambos valores são dados em percentuais de massa.

Tabela 16 - Índices de CRI e CSR dos CAR de laboratório produzidos.

	BS	BS-MF10M	BS-MF20M	BS-MF30M	BS-RF30	BS-CA30	BS-LA30	BS-LB30	BL-MF30
CRI (%)	30,8	38,8	40,9	47,1	52,8	43,0	51,4	44,8	41,6
CSR (%)	34,0	26,9	13,6	0,0	1,0	4,8	8,7	9,3	10,6

Primeiramente, é importante ressaltar que o valor de 30,8% obtido para o índice CRI do coque base (BS) neste estudo é superior aos valores tipicamente praticados para coques metalúrgicos utilizados em altos-fornos em usinas nacionais, que em média variam entre 20% e 26% (D'ABREU, 2009). Entretanto, ao contrário do coque metalúrgico, cuja reatividade precisa ser controlada em limites relativamente baixos, o CAR tem como objetivo produzir um material tão reativo quanto possível. Para alcançar essa meta, a mistura de carvões foi cuidadosamente dosada utilizando o carvão A1 (70% da mistura), que apresenta baixo rank e elevado teor de ferro nas cinzas, juntamente com o carvão M1 (30% da mistura), rico em inertinita. Essas características contribuem para a relativa alta reatividade do coque BS.

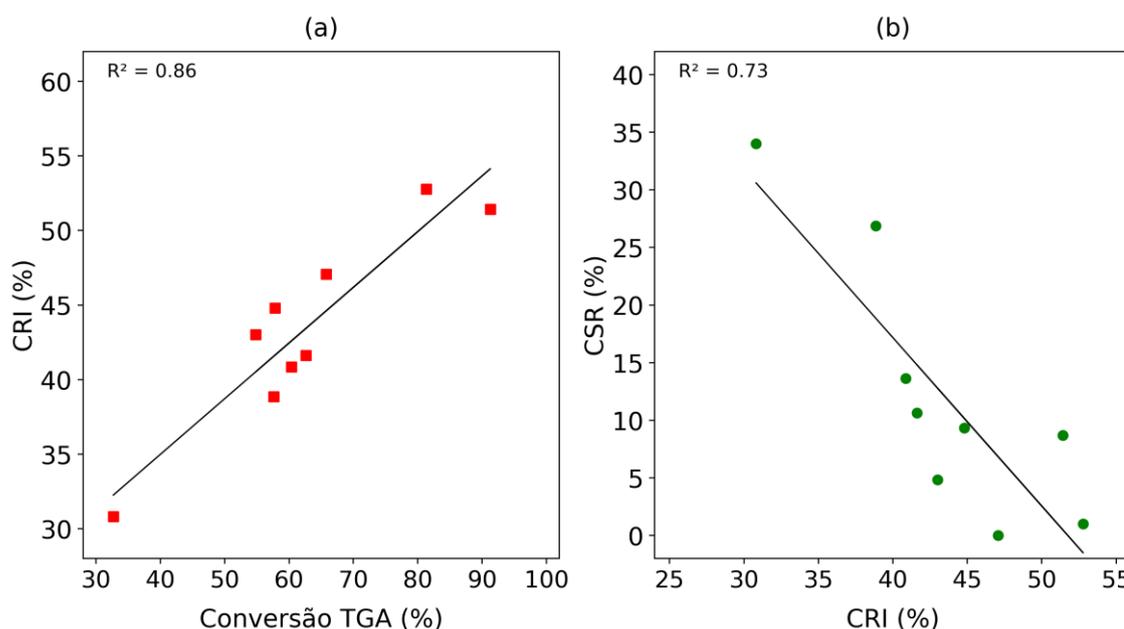
No caso dos CAR com MF-M estudados, observou-se que o índice CRI aumenta à medida que o teor de minério é acrescido na composição da mistura precursora do CAR. A adição de 30% de MF-M à mistura base aumentou o valor do índice CRI de 30,8% para 47,1%. Esses resultados são similares aos observados por HIGUCHI et al. (2012) e NOMURA et al. (2007b).

No que se refere aos resíduos, os índices de reatividade do carvão (CRI) variaram entre 43,0% para o BS-CA30 e 52,8% para o BS-RF30. Como discutido detalhadamente na seção 6.3.5, em relação a alguns dos resíduos do processo, ocorre uma contribuição combinada de catálise de ferro e cálcio. Em termos comparativos, NOMURA (2014) examinou o efeito da adição de óxido de cálcio (CaO) em misturas precursoras de CAR e mostrou que um aumento significativo no Índice CRI de 25% (caso base) para mais de 60% foi possível pela adição de

apenas 5% de CaO. O mesmo autor alcançou valores de reatividade semelhantes adicionando 20% de um carvão rico em cálcio (NOMURA et al., 2005). Por outro lado, SUN et al. (2014), trabalhando com a adição de escória como fonte de ferro, produziram CAR com CRI de 45%.

Uma análise relevante é estabelecer a correlação entre os índices CRI dos CAR produzidos em laboratório e os valores de conversão observados nos ensaios de TGA realizados em atmosfera de CO₂ puro. Essa relação é representada de forma gráfica na Figura 55a, revelando uma correspondência interessante entre os índices, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,86.

Figura 55 – Relação do índice CRI com (a) a conversão em ensaio de reatividade em TGA em CO₂ e (b) com o índice CSR.



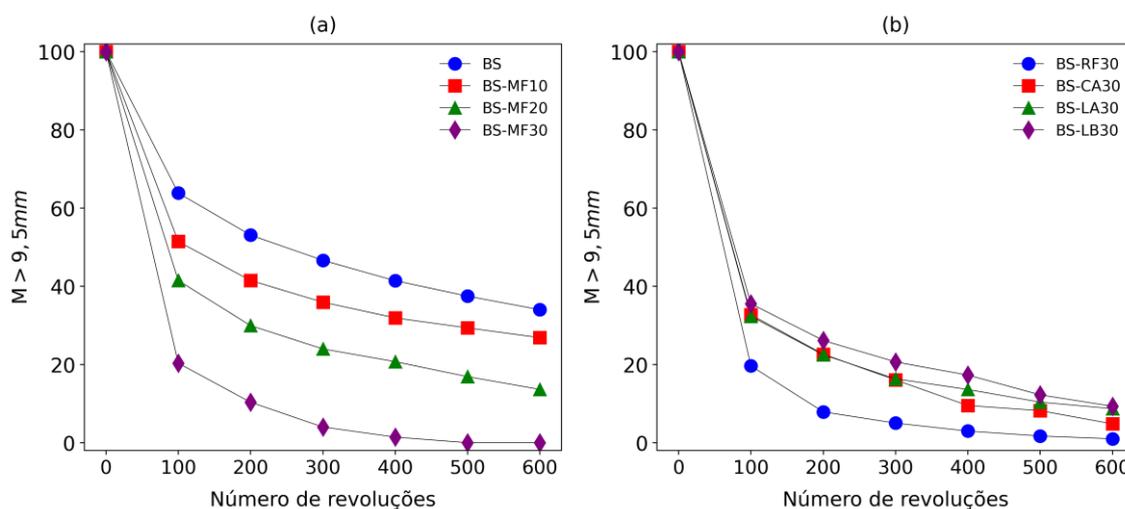
Assim como mencionado anteriormente para o CRI, o índice de CSR do coque base também está fora da faixa usual para coques utilizados em altos-fornos. De acordo com os valores de referência reportados na literatura das usinas brasileiras, a utilização do índice entre 65 e 69% é indicada (D'ABREU, 2009). O valor de CSR do coque é influenciado pela resistência mecânica a frio e pela reatividade (KOVAL; SAKUROVS; HOCKINGS, 2020; SAKUROVS, 2011). No caso específico do coque BS, a elevada reatividade é um fator que contribui significativamente para o valor baixo observado para o CSR. Em geral, quanto maior a reatividade do coque, menor é sua resistência após a reação, devido ao consumo de carbono pela gaseificação. A Figura 55b apresenta a relação entre os índices de CRI e CSR para as amostras deste estudo, e os resultados obtidos são coerentes com diversos trabalhos anteriores.

(KERKKONEN, 2003; MENÉNDEZ; ÁLVAREZ; PIS, 1999; YAMAGUCHI; UNO, 1999; KOVAL; SAKUROVS; HOCKINGS, 2020; SAKUROVS, 2011).

Com a adição de MF os CAR tornam-se mais reativos e como consequência a resistência a quente é reduzida. O índice de CSR torna-se nulo com a adição de 30% de MF na mistura base. Já para o CAR produzido com 30% de MF, mas com a FC 100% composta pelo carvão A1 (A1-MF30), o valor de CSR foi de 10,6%. A redução significativa do CSR em função do teor de MF também foi observada por outros autores (NOMURA et al., 2007b; NOMURA; NAITO; YAMAGUCHI, 2007).

A Figura 56 ilustra o índice de resistência ao tamboramento (percentual de massa retida no peneiramento) em relação ao número de revoluções no teste de tamboramento, para os CAR produzidos com MF (a) e com resíduos siderúrgicos como FEC (b) após a reação de gaseificação ao CO₂ (após CRI).

Figura 56 - Relação entre o índice de resistência (percentual retido no peneiramento) em função do número de revoluções do tamboramento.



As curvas apresentadas na Figura 56 mostram não apenas os valores de CSR, mas também a degradação mecânica dos CAR em função do número de revoluções no teste de tamboramento. É possível observar que os CAR com maior teor de MF-M apresentam resistência inferior a quente. Já para os CAR produzidos a partir de resíduos, mesmo que os valores de resistência sejam baixos em comparação ao coque convencional, eles são superiores aos CAR produzidos com o mesmo teor de MF-M.

É interessante notar que as curvas apresentadas na Figura 56 possuem uma forma bastante distinta em comparação ao teste realizado nos CAR antes da reação, conforme mostrado na Figura 51. Enquanto a degradação do CAR pré-reação mostrou uma relação linear com o

número de quedas ocorridas, as amostras após a reação exibem uma degradação intensa nas primeiras 100 revoluções, seguida por uma degradação mais suave ao longo do teste.

Por fim, é válido ressaltar que a aplicação do CAR no alto-forno se dá como um substituto do *nut coke*, que desempenha uma função estrutural menos significativa em comparação com o coque convencional. Enquanto o coque convencional precisa ser resistente para permitir a passagem dos gases através das janelas de coque nas zonas inferiores do alto-forno. O *nut coke*, por sua vez, desempenha principalmente funções químicas durante a operação. E nesse caso, já foi discutido que as propriedades de elevada reatividade do CAR poderiam ser benéficas ao processo. Entretanto, ainda não está claro se valores baixos de CSR, como os obtidos neste estudo, não representam um problema para a operação, principalmente para elevadas taxas de utilização de CAR. Para isso, novas pesquisas que realizem simulações físicas e computacionais são necessárias. Além disso, com o aumento do uso desses materiais em operações industriais, dados operacionais serão obtidos e poderão ajudar a esclarecer esses pontos.

7.3.5. Caracterização microestrutural

A Tabela 17 apresenta os parâmetros microestruturais dos CAR produzidos em escala de laboratório. Os dados microestruturais foram obtidos pela análise de imagens de mosaicos (combinação de campos individuais) capturados em microscópio ótico, como os exemplos da Figura 57.

Tabela 17 - Parâmetros microestruturais dos CAR produzidos em escala de laboratório.

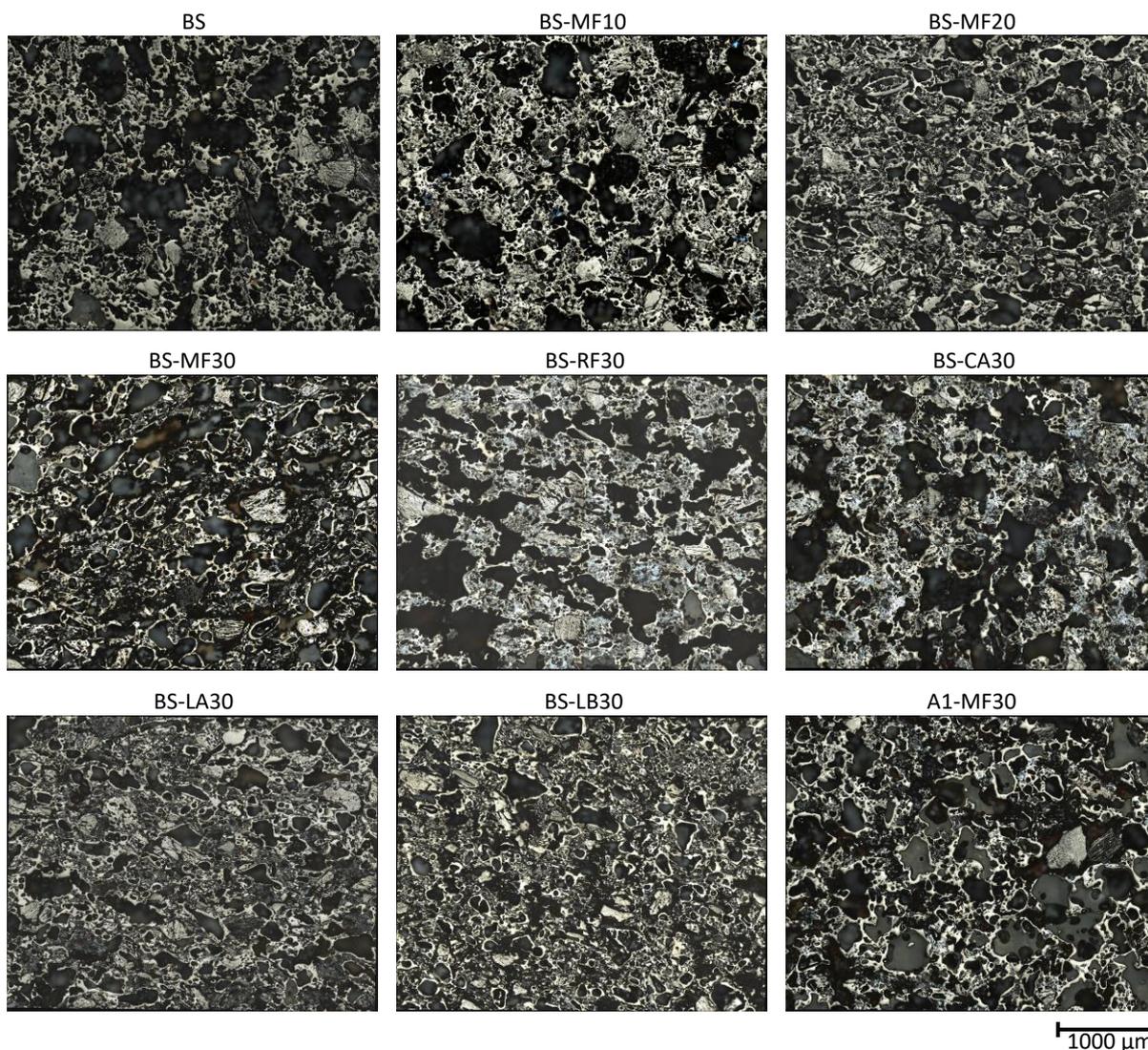
	P (%)	D (μm)	W (μm)	C (-)	N (poros/ mm^2)
BS	59,8	281,7	231,9	0,49	9,8
BS-MF10M	55,8	240,3	250,0	0,36	12,3
BS-MF20M	53,8	221,4	245,4	0,35	14,0
BS-MF30M	62,0	234,2	187,4	0,33	14,4
BS-RF30	53,6	255,1	268,1	0,30	10,6
BS-CA30	55,6	271,0	278,4	0,31	9,7
BS-LA30	51,0	198,4	234,7	0,27	16,5
BS-LB30	58,1	207,4	201,6	0,34	17,2
A1-MF30	63,7	262,8	205,5	0,39	11,7

P – Porosidade (%), D – Diâmetro equivalente (μm), W – Espessura de Parede (μm), C – Circularidade, N – Número de poros por área (poros/área em mm^2).

A microestrutura do coque metalúrgico refere-se à relação volumétrica espacial entre a matriz carbonosa e os poros. Recentemente, tem havido uma ênfase na subdivisão da matriz carbonosa em regiões derivadas de componentes reativos (RDCR) e regiões derivadas de

componentes inertes (RDCI) em alguns trabalhos (AGRA, 2019; ANDRIOPOULOS et al., 2003; DONSKOI et al., 2017). Isso se refere às frações da matriz carbonosa que se originaram dos componentes do carvão/mistura que passaram pelo transiente plástico (RDCR) ou não (RDCI).

Figura 57 - Mosaicos de campos obtidos por microscopia ótica demonstrando a microestrutura dos CAR de estudo.



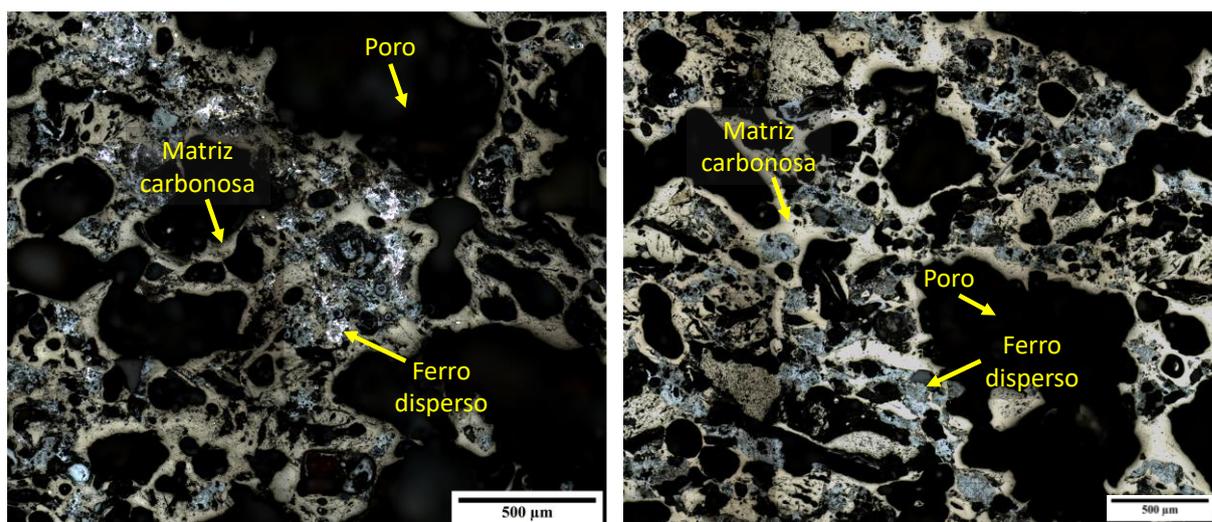
No caso do CAR, que é produzido a partir de misturas contendo carvão (FC) e minério ou resíduo de ferro (FEC), a microestrutura é ainda mais complexa. Além da matriz carbonosa (RDCR + RDCI) e dos poros, há um volume considerável de ferro reduzido (totalmente ou parcialmente). No entanto, para simplificar a caracterização microestrutural, este item abordará apenas o comportamento dos poros (volume, tamanho e forma) e a espessura da parede. Como

esses parâmetros são afetados pelas FEC, em diferentes teores e tipos, será o foco desta análise. O volume e a distribuição das regiões derivadas da FEC não serão abordados.

Os dados apresentados na Tabela 17 evidenciam que a porosidade (59,8%) e o tamanho de poros (281,7 μm) do coque utilizado como base (BS) são superiores aos valores típicos de coques metalúrgicos comerciais. Em geral, coques comerciais apresentam porosidade entre 40 e 50% e tamanho de poros entre 100 e 230 μm (PATRICK; WALKER, 1989). Esse resultado se deve à composição da mistura de carvões de alta fluidez utilizada. Como já adiantado, essa característica é conhecida por resultar em coques com elevada porosidade e tamanho de poros (AGRA, 2019; AGRA et al., 2019a).

Com relação aos CAR com MF-M, observa-se que, para adições de 10% e 20% de MF-M na mistura precursora do CAR, ocorre uma redução na porosidade, no tamanho médio de poros e na circularidade, bem como um aumento na espessura de parede. A deterioração da fluidez ocasionada pelo MF-M controla a porosidade do CAR. O tamanho de poros também é reduzido pelo mesmo motivo. Já a redução da circularidade está relacionada à conexão de poros e ao achatamento dos mesmos pela diminuição da fluidez. A Figura 58 mostra como o ferro, proveniente da FEC, se encontra envolvido pela matriz carbonosa na microestrutura dos CAR. Como esse material não coqueifica, é um inerte, a parte reativa da mistura precursora envelopa tal fração, resultando no aumento da espessura de parede. Imagens bastante similares foram reportada (UCHIDA et al., 2013a; YAMAZAKI et al., 2010, 2011).

Figura 58 – Forma como a matriz carbonosa envolve o ferro na microestrutura do CAR.



Diferente das tendências observadas para os CAR com 10 e 20% de MF-M, o CAR produzido com 30% de MF-M (BS-MF30M) apresentou elevada porosidade (62,0%), tamanho

de poros e espessura de parede bastante finas. Esse resultado está relacionado com a quase completa deterioração das propriedades termoplásticas da mistura, como visto na seção 5.3.2. Em outras palavras, esse teor de MF-M satura a plasticidade da mistura e impede que a matriz carbonosa a envolva, devido à falta de aglutinação. Como será discutido posteriormente, esse é o motivo das baixas propriedades mecânicas do CAR produzido com esse teor de MF.

Comparando o CAR produzido com 30% de MF-M na base BS e A1, alguns pontos podem ser destacados: a porosidade e o tamanho de poros do CAR produzido com a fonte de maior fluidez foram maiores. Entretanto, observa-se que, devido à maior fluidez, essa mistura teve condições de gerar um CAR com maior espessura de parede, por conseguir envolver o ferro. Além disso, esse material também apresentou maior circularidade de poros. Isso reforça a importância de propriedades termoplásticas elevadas para suprir a degradação de fluidez do minério nas misturas precursoras do CAR.

Em resumo, os resultados obtidos para os CAR com MF-M mostraram uma diminuição inicial da porosidade e tamanho dos poros com a adição de 10% de MF-M, seguida de um aumento significativo da porosidade e tamanho dos poros para 30%. Esses resultados estão em acordo com os dados encontrados no estudo de YAMAZAKI et al., (2010). No referido estudo, a porosidade de CAR produzidos a partir do uso de duas FC aumentou de aproximadamente 60% e 54% (0% de MF) para 70% e 67%, respectivamente, quando os CAR foram produzidos com uma mistura contendo 30% de minério de ferro.

Com relação aos resíduos estudados, é interessante observar que os impactos distintos dos diferentes materiais. Por exemplo, os CAR produzidos com a lama fina de aciaria (LA) e a mistura de resíduos ferrosos (RF) apresentaram os menores valores de porosidade, 51,0% e 53,6%, respectivamente. Por outro lado, o CAR com lama de alto-forno (LB) resultou em um CAR com 58,1% de porosidade. O tamanho dos poros de todos os CAR com resíduos foi menor que o coque base (BS) e que o CAR produzido com a mistura composta por 30% de MF-M. A espessura de parede, por outro lado, para os resíduos foi maior que as referências citadas. A circularidade dos poros desses CAR foi identificada como baixa para todos os casos.

7.3.6. Relações entre parâmetros microestruturais e a resistência mecânica dos CAR

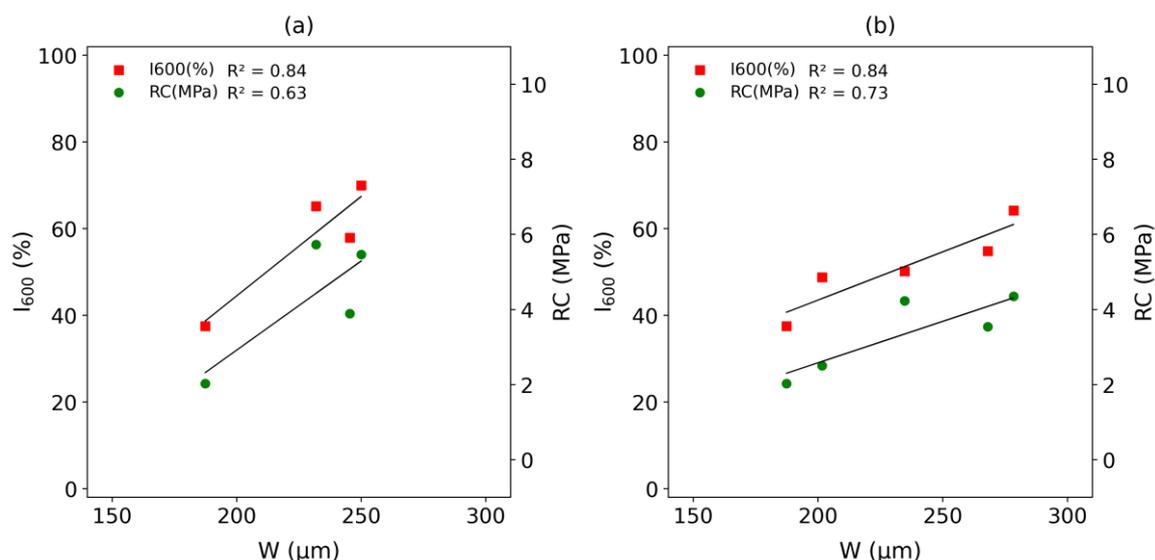
A relação entre a microestrutura porosa e a resistência mecânica de coque metalúrgico tem sido assunto de pesquisas e discussões a bastante tempo (AGRA, 2019; AGRA et al., 2019b; ANDRIOPOULOS et al., 2003; DONSKOI et al., 2017; MENG et al., 2017; PATRICK; SIMS; STACEY, 1980; PATRICK; WALKER, 1989). Novas tecnologias de microscopia e, principalmente, o aumento da capacidade de processamento de imagens em computadores

convencionais, permitiu um grande avanço na obtenção de parâmetros microestruturais de análises em mosaicos de imagens. Ressalta-se que embora existam diferenças consideráveis entre coque metalúrgico e CAR com elevados teores de ferro, as análises que serão feitas neste item debruçam-se sobre a fundamentação desenvolvida pelos trabalhos realizados com coques metalúrgicos, nas pesquisas citadas.

Em geral, as relações entre parâmetros microestruturais e a resistência mecânica de coque são complexas. Embora parâmetros como porosidade e tamanho de poros possam ser utilizados como indicadores importantes de qualidade de microestrutura frente às solicitações mecânicas em casos específicos, é visto que para a avaliação ampliada de coques com características diversas, sobretudo ricos em RDCI, nenhum parâmetro microestrutural individual é capaz de descrever a resistência mecânica do coque (AGRA, 2019; PATRICK; WALKER, 1989). No entanto, a combinação dessas relações tem sido testada com êxito em alguns trabalhos (ANDRIOPOULOS et al., 2003; MENG et al., 2017; PATRICK; SIMS; STACEY, 1980).

Até o momento ainda não teve trabalhos acadêmicos que tenham avaliado de forma detalhada a relação entre o comportamento microestrutural de CAR e a sua resistência mecânica. Mas pelas análises prévias da Tabela 17 pode-se verificar a importância do teor de MF-M na mistura precursora do CAR e a espessura de parede, por exemplo. Como discutido anteriormente, relaciona-se o aumento inicial desse parâmetro pela capacidade da fração carbonosa da mistura de envolver o ferro reduzido, o que é ilustrado pela Figura 58. Porém, quando o teor de MF-M é muito elevado, parece haver uma saturação nessa capacidade e o CAR resultante tem paredes mais finas. A relação entre a espessura de parede para os CAR produzidos com diferentes teores de MF-M (0 a 30%) e os índices de abrasão (I_{600}) e resistência a compressão diametral (RC), podem ser vistos na Figura 59a. A Figura 59b mostra os mesmos tipos de relação para os CAR produzidos quando os resíduos siderúrgicos estudados foram testados como FEC. Embora o número de amostras disponíveis para a avaliação seja limitado, as relações na Figura 59 fornecem bons indicativos sobre o impacto da espessura de parede nos índices de resistência mecânicos medidos.

Figura 59 - Relação entre a espessura de parede (W) e os índices de tamboramento e compressão para (a) os CAR produzidos com MF e (b) para os CAR produzidos com 30% das diferentes FEC estudadas.



Para uma avaliação mais precisa e abrangente, é essencial avançar em avaliações mais específicas das características dos CAR. É crucial, por exemplo, desenvolver rotinas de microscopia associada a análise de imagem que possam segmentar as regiões provenientes das FEC. Posteriormente, cruzar tais dados com índices de testes laboratoriais que submetam o material a distintas solicitações mecânicas, como queda, abrasão e compressão. É igualmente relevante combinar esses parâmetros com os métodos de avaliação de poros utilizados em estudos anteriores envolvendo coque metalúrgico. Essa abordagem aprofundada permitirá uma compreensão mais completa e precisa das propriedades microestruturais dos CAR.

7.4. CONCLUSÕES

Este capítulo teve como objetivo avaliar os índices tecnológicos dos coques altamente reativos (CAR) produzidos em laboratório com diferentes teores de minério de ferro e resíduos siderúrgicos. Através de testes de resistência mecânica por tamboramento e compressão, reatividade ao CO₂, resistência após a reação e análise microestrutural, foram obtidas as seguintes conclusões:

- A adição de até 10% de minério de ferro (MF-M) nas misturas precursoras do CAR possibilitou a manutenção da resistência mecânica do material;
- Utilizando um carvão de alta fluidez (100% A1) como fonte de carbono dos CAR para condição de 30% de MF-M foi possível aumentar o índice de tamboramento I₆₀₀ de 37,5 para 58,1% e a compressão de 2,0 para 4,5 MPa;

- Os CAR produzidos com resíduos apresentaram valores de resistência mecânica superiores aos obtidos com o mesmo teor de MF. Em particular, a amostra BS-CA30, produzida com 30% de carepa na mistura precursora do CAR, apresentou um índice I600 de 64,2% e compressão de 4,4 MPa;
- Demonstrando a efetividade da catálise dos CAR devido à presença de ferro, os índices de CRI (índice de reatividade ao coque) obtidos foram significativamente superiores aos observados em coques convencionais;
- O índice CRI obtidos para os CAR estudados e os valores de conversão total nos testes de reatividade ao CO₂ em TGA apresentam boas correlações elevadas ($R^2 = 0,86$);
- Os valores de CSR dos CAR em geral foram baixos, devido aos valores expressivos de CRI;
- A microestrutura dos CAR é complexa, composta por poros, matriz carbonosa e importantes volumes de ferro reduzido. A relação entre os poros e como a estrutura carbonosa consegue envolver às regiões derivadas das FEC parece ser de fundamental importância para a resistência mecânica desse tipo de material;

CAPÍTULO 8 – ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DO USO DE RESÍDUOS COMO FEC NA PRODUÇÃO DE CAR

8.1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo foi avaliar os possíveis ganhos operacionais do uso de CAR no alto-forno a partir dos dados obtidos nos testes anteriormente apresentados. Para isso, foi utilizada a modelagem de massa e energia acoplada, diagrama Rist ou diagrama de operação. Com base nas condições de contorno dos experimentos, serão avaliadas a redução do consumo de combustíveis e a mitigação de emissões. Além disso, os resultados apresentados nos capítulos anteriores demonstraram uma oportunidade interessante de reaproveitamento de resíduos siderúrgicos na produção de CAR. Mas para tal utilização é requerido uma avaliação cuidadosa do balanço de elementos deletérios e da disponibilidade dos resíduos. Portanto, este capítulo explorará a concentração de compostos de zinco, sódio e potássio em alguns dos resíduos de siderurgia e sua efetiva entrada no alto-forno junto com o CAR. Além disso, a viabilidade da utilização do resíduo como FEC de CAR será cruzada com sua geração para avaliar a quantidade necessária em cada aplicação.

8.2. METODOLOGIA

As avaliações descritas a seguir foram realizadas para as amostras BS-MF10, BS-RF30, BS-CA30 e A1-MF30, selecionadas com base na melhor combinação de reatividade e resistência mecânica entre os CAR produzidos. Foram discutidos os potenciais ganhos na operação do alto-forno pela redução da temperatura da zona de reserva térmica, bem como uma análise de balanço de massa sobre os teores de elementos deletérios presentes em alguns dos resíduos avaliados. Além disso, um balanço entre a geração e a demanda para utilização dos resíduos como FEC na produção de CAR, também foi realizada. A seguir essas análises são melhor descritas em maior detalhe.

8.2.1. Modelagem do alto-forno: diagrama de Rist

Os benefícios da utilização de coques altamente reativos no alto-forno foram investigados com base nas condições obtidas nos experimentos descritos anteriormente. Será utilizado o balanço integrado de massa e energia desenvolvido por A. Rist e outros colaboradores (RIST; MEYSSON, 1967), considerando uma operação ideal. Para o caso base, foram consideradas as

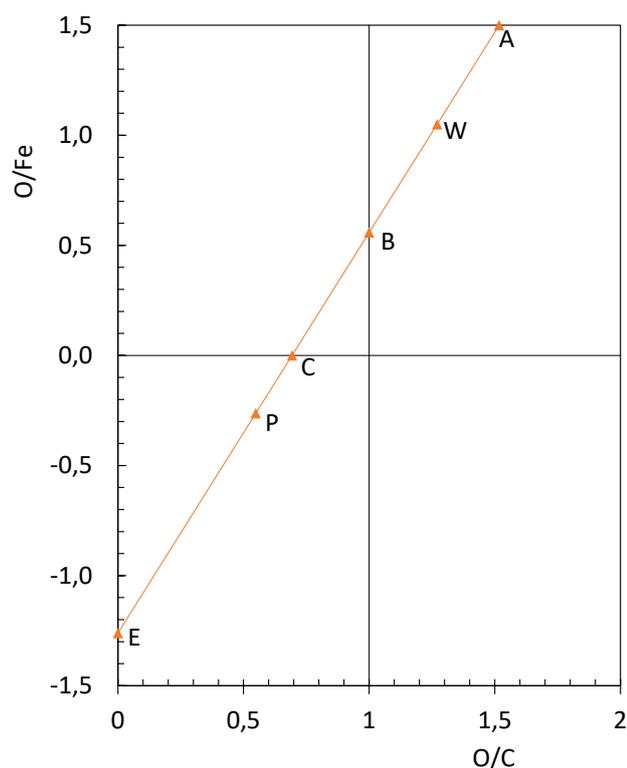
características das matérias-primas e os parâmetros do processo de alto-forno listados na Tabela 18.

Tabela 18 - Características do AF do caso base utilizado na modelagem.

Composição do ferro-gusa		Características do AF do case base		
Fe	94,3	Produtividade	t/m ³ dia	2,2
C	4,5	Volume	m ³	3000
P	0,2	PCI rate	kg/t _{HM}	130
Si	0,5	T _{sopro}	°C	1150
Mn	0,5	%C nos combustíveis	C _{coque} = 88% C _{PCI} = 60%	
S	0,8	Carga metálica (Fe ₂ O ₃)	kg/t _{HM}	1580

A linha de operação para o caso base está ilustrada na Figura 60, construída com base nos parâmetros listados na Tabela 18 e considerando que a temperatura da zona de reserva térmica do caso base é de 1100°C.

Figura 60 - Diagrama de Rist ou diagrama operacional para o caso base de estudo.



Alguns dos pontos nos gráficos são determinados pelas condições de processo e matérias-primas, enquanto outros são derivados da própria linha de operação. Por exemplo, o ponto Y_A representa a relação O/Fe na alimentação do alto-forno, que é igual a 1,5 para a consideração de carga metálica composta 100% de hematita. O ponto W é onde ocorre o equilíbrio com a wustita, e o ponto Y_W representa a razão O/Fe nessa fase, que é de 1,05. Nessas

avaliações foi considerado que a composição do gás em W (X_W) é a composição do gás em equilíbrio com a wustita na temperatura da zona de reserva térmica. Essa premissa é válida para a condição de operação ideal (eficiência = 100%).

O valor Y_B no gráfico representa a relação O/Fe em equilíbrio com um gás de composição 100% CO ($O/C = 1$). Portanto, a diferença entre Y_A e Y_B indica a quantidade de oxigênio da carga que é removida por redução indireta. O oxigênio restante é removido por redução direta. A composição do gás ao final da redução é representada por X_C .

O ponto P é de extrema importância, pois representa o balanço térmico do alto-forno. A coordenada X_P está relacionada com a temperatura de sopro, enquanto a coordenada Y_P está relacionada com a quantidade e composição da escória do ferro-gusa. Em uma análise como a que será apresentada neste capítulo, em que as condições de operação, composição da escória e do ferro-gusa permanecem constantes, o ponto P é fixo e se torna um valor de referência para a construção da curva de operação.

Para todas as análises realizadas, a reta de operação ($y = ax + b$) será desenvolvida com base nas seguintes premissas:

$$a = \frac{Y_W - Y_P}{X_W - X_P}$$

$$b = Y_W - a \cdot X_W$$

Onde $Y_P = -0,26$, $X_P = 0,55$, $Y_W = 1,05$, e X_W é a composição do gás em equilíbrio com a wustita no diagrama de equilíbrio Fe-C-O (Figura 3).

Como o CAR não tem efeito sobre o ponto P, as curvas só terão mudança de inclinação devido à redução da temperatura da zona de reserva térmica. Análises similares foram desenvolvidas por outros autores (NAITO; NOMURA; KATO, 2010; NOMURA et al., 2010; UJISAWA et al., 2005).

8.2.2. Avaliação de elementos deletérios ao alto-forno

Conforme discutido no Capítulo 4, alguns dos resíduos selecionados para estudo apresentam teores significativamente mais altos de elementos como zinco, sódio e potássio em comparação com o minério de ferro. Por isso, ao considerar as vantagens da produção de CAR com esses resíduos, é importante também avaliar a possibilidade de introdução desses elementos indesejados no processo. Para isso, será realizada uma avaliação do balanço de massa

de cada um desses elementos. Essa análise ajudará a determinar a viabilidade e os limites de uso desses resíduos.

8.2.3. Geração dos resíduos e a disponibilidade para a utilização como FEC para produção de CAR

O cruzamento entre os dados de geração de resíduos siderúrgicos, com base em levantamentos da literatura, e o consumo de destes como FEC para vários cenários distintos foi realizada. O intuito desta avaliação é entender o potencial da aplicação proposta no âmbito da economia circular de dar uma aplicação importante aos resíduos avaliados. Essa análise contribui para a avaliação da viabilidade do uso de resíduos como FEC na produção de CAR e identificar possíveis limitações e desafios para a implementação dessa prática na indústria siderúrgica.

8.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.3.1. Redução de consumo de combustíveis e mitigação de emissão pelo uso de CAR com resíduo

Inicialmente, é interessante discutir a influência da redução da temperatura da zona de reserva térmica do alto-forno e o potencial de redução de consumo de combustíveis, sob o olhar do diagrama de operação. Essa análise é realizada pela Figura 61, onde é possível identificar a diminuição da inclinação das curvas linhas de operação para menos T_{ZRT} . Note que todas as linhas seguem passando pelo ponto P, pois como discutido, essa coordenada responsável pelo balanço térmico não é alterada caso as condições de sopro, composição de ferro-gusa e escória permaneçam inalteradas.

A partir do exposto, a diminuição da inclinação da linha de operação é traduzida na redução do consumo de combustíveis no processo. Esse fato pode ser melhor observado pelo exame da Tabela 19, que explicita os dados visto nas linhas de operação para várias temperaturas de zona de reserva térmica. Como é possível identificar, operações com menor temperatura de zona de reserva térmica causam a redução do coque-rate, aumento do percentual de redução indireta e aumento da eficiência de redução, evidenciado pela maior oxidação do gás de topo (CO_2/CO).

Figura 61 - Efeito da redução da temperatura da zona de reserva térmica na linha de peração .

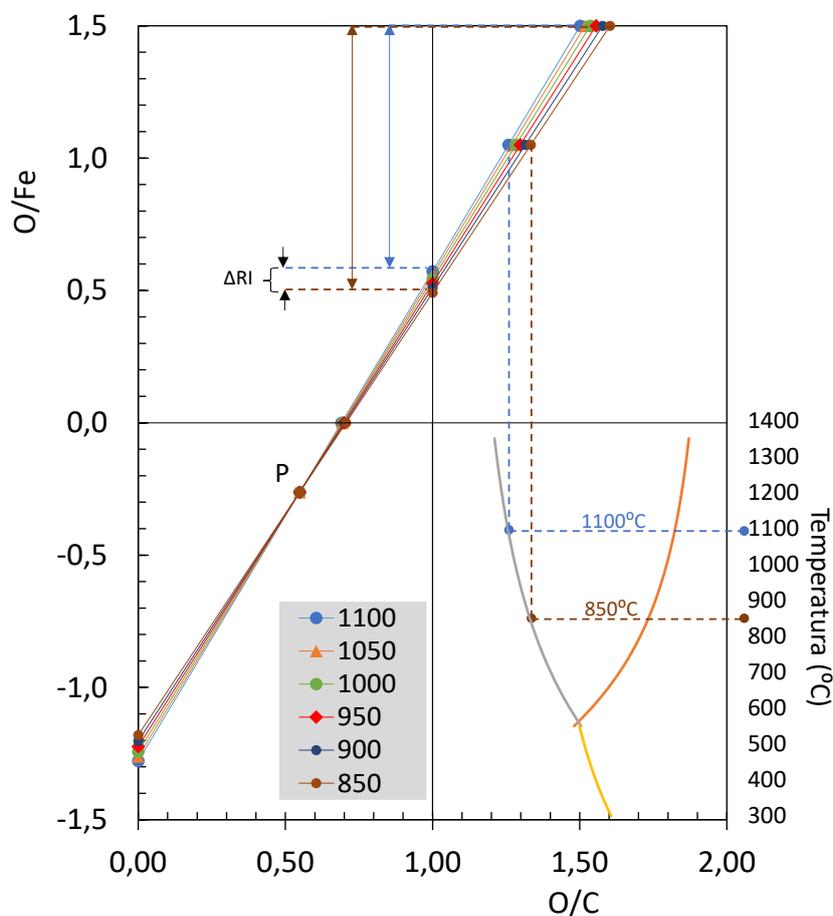


Tabela 19 - Efeito da temperatura de início de gaseificação sobre parâmetros operacionais do alto-forno.

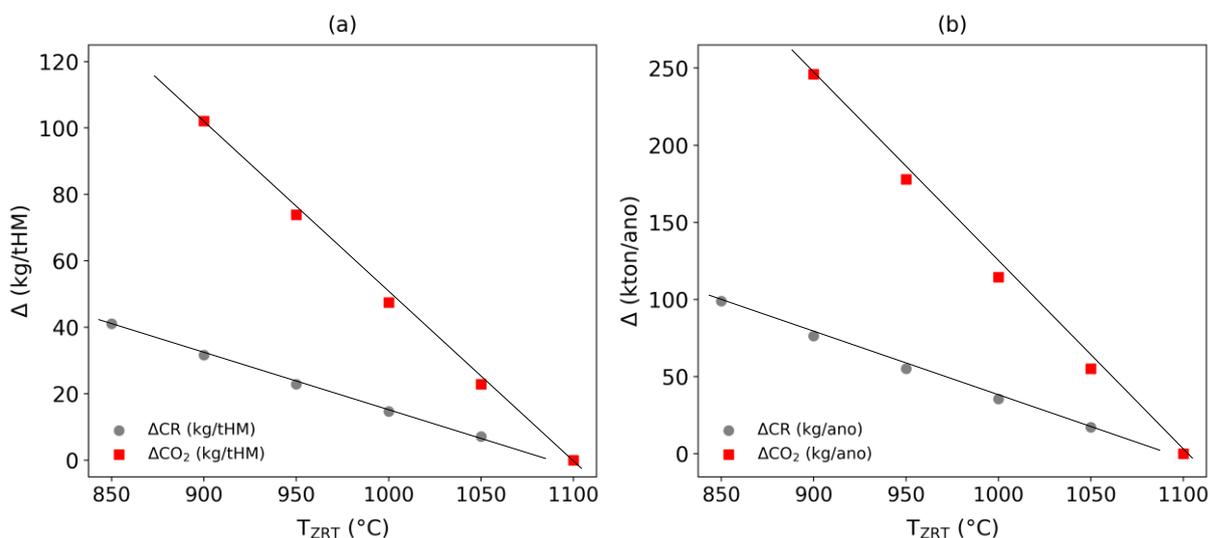
T_{ZRT} (°C)	Coque-rate (kg/tHM)	Redução direta (%)	Redução indireta (%)	Utilização do gás (CO ₂ /CO)
1100	388,5	38,2	61,8	1,01
1050	381,3	37,2	62,8	1,07
1000	373,7	36,2	63,8	1,15
950	365,6	35,2	64,8	1,25
900	356,8	34,0	66,0	1,37
850	347,4	32,8	67,2	1,52

A redução do consumo de combustível é consequência do aumento de redução indireta ocasionado pela menor temperatura da zona de reserva térmica. Como a Figura 3 mostra, a concentração do gás em equilíbrio com a wustita é menos rica em CO em temperaturas menores. Dessa forma, o gás em equilíbrio com a wustita tem maior utilização (CO₂/CO maior).

Nas Figura 62a e b são ilustradas a redução do consumo de coque e de emissão de CO₂ em função da temperatura da zona de reserva térmica. Essas curvas se baseiam na comparação com o caso base (T_{ZRT} de 1100°C). A quantificação de emissão de CO₂ foi calculada com base

no teor de carbono do coque considerado (Tabela 18) e da estequiometria do gás, resultando em um fator de emissão de $3,23 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{coque}}$.

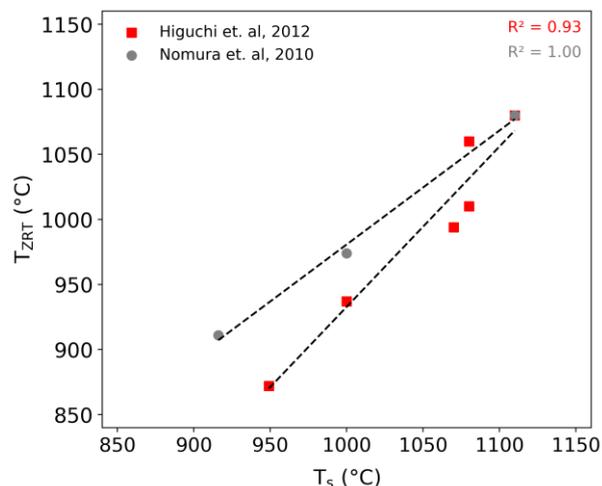
Figura 62 - Redução no consumo de coque e emissão de CO_2 (a) por tonelada de ferro-gusa produzido e (b) por ano de operação, em função da temperatura de reserva térmica.



A análise da curva permite identificar que a redução de 100°C na T_{ZRT} é capaz de reduzir $14,7 \text{ kg/t}_{\text{HM}}$ de coque-rate e $47,5 \text{ kg/t}_{\text{HM}}$ de CO_2 . Já a análise para um período anual de produção, calculado em função das características do alto-forno modelo, resultam em uma economia de $35,5 \text{ kton/ano}$ de coque e de $114,4 \text{ kton/ano}$ de CO_2 . Em análises similares, UJISAWA et al., (2005), e KASAI e MATSUI (2004) calcularam reduções de 20 e 19 kg/t_{HM} de redução de coque-rate para cada 100°C reduzido na temperatura da zona de reserva térmica. Os valores encontrados dependem da condição base escolhida. Os parâmetros selecionados para a base desse estudo buscam ter semelhança com casos típicos de usinas brasileiras.

A temperatura da zona de reserva térmica no alto-forno é influenciada diretamente pela reatividade do coque utilizado, em particular pela temperatura de início de gaseificação. Isso se deve ao fato de que essa reação separa a região de preparação e elaboração no reator (FISCHER et al., 1999). Estudos realizados por NOMURA et al., (2010) com CAR revelaram uma relação análoga entre as temperaturas de início de gaseificação e as temperaturas de reserva térmica obtidas em testes em modelo físico (Blat furnace adiabatic simulator). Essa metodologia foi posteriormente ampliada por HIGUCHI et al., (2012), que adicionaram mais dados à análise. A Figura 63 apresenta esses dados de relação entre a temperatura de início de gaseificação, medida em experimentos utilizando macrotermogravimetria, e as temperaturas da zona de reserva térmica obtidas em experimentos no simulador de alto-forno.

Figura 63 - Relação entre temperatura de início de gaseificação e temperatura da zona de reserva térmica em estudos da literatura.



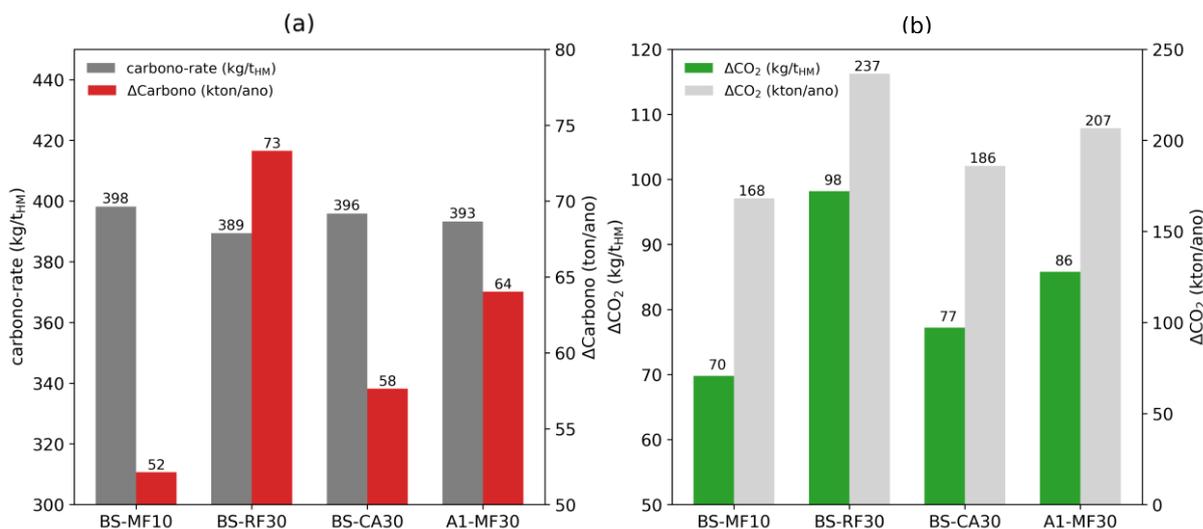
Baseado nesses dados experimentais, a análise teórica dos efeitos do CAR nos parâmetros do alto-forno por meio da modelagem de Rist foi realizada a partir de duas considerações principais: (1) a temperatura de início de gaseificação foi admitida como a T_{ZRT} e (2) foi assumida a utilização de $40 \text{ kg}_{CAR}/t_{HM}$. Os resultados dessas simulações estão descritos na Tabela 20 e Figura 64a e b.

Tabela 20 - Dados de consumo de combustíveis, redução indireta e temperatura de início da zona de reserva térmica para as operações com CAR de estudo.

	coke-rate (kg/t _{HM})	fuel-rate (kg/t _{HM})	c-rate (kg/t _{HM})	CAR-rate (kg/t _{HM})	RI (%)	T_{ZRT} (°C)
Caso Base	388,5	518,5	419,8	0,0	61,8	1100
BS-MF10	329,3	499,3	398,2	40,0	65,1	940
BS-RF30	329,2	499,2	389,4	40,0	66,4	884
BS-CA30	334,9	504,9	395,9	40,0	65,4	925
A1-MF30	331,2	501,2	393,3	40,0	65,8	908

coke-rate = consumo de coque por tonelada de ferro-gusa produzido. fuel-rate = consumo de combustíveis totais por tonelada de ferro-gusa produzido, c-rate = consumo de carbono por tonelada de ferro-gusa produzido, CAR-rate = consumo de CAR por tonelada de ferro-gusa produzido, RI = redução indireta e T_{ZRT} = temperatura da zona de reserva térmica.

Figura 64 - Efeitos dos CAR produzidos em laboratório sobre (a) o consumo de carbono e (b) a mitigação de emissão de CO₂ nos alto-forno, obtidos pelo modelo de Rist.



Os dados apresentados na Tabela 20 e Figura 64a e b ilustram os benefícios previstos pelo diagrama de Rist pela utilização de CAR. Segundo este modelo, a utilização de CAR induz à redução da temperatura da zona de reserva térmica, cujo efeito é aumentar o percentual de redução indireta dos óxidos de ferro. Esse aumento na redução indireta é responsável pela redução no consumo de combustíveis, conforme discutido na Tabela 19.

É importante destacar que a substituição de 1 kg de *nut coke* por 1 kg de CAR resulta em uma redução direta de carbono no processo. Isso ocorre porque o CAR possui uma composição parcialmente composta por ferro, o que significa que a mesma massa de CAR contém menos carbono em comparação com o *nut coke*. Como resultado, é possível observar reduções significativas desse elemento nas tabelas e figuras quando o CAR é adicionado. Além disso, essa substituição tem um impacto positivo na redução das emissões de dióxido de carbono. Isso ocorre devido ao menor consumo de combustíveis e à menor quantidade de carbono necessária na produção de ferro-gusa.

De acordo com a Tabela 22, o uso de 40 kg/t_{HM} dos CAR produzidos permite a redução do fuel-rate de 518,5 para até 499,2 kg/t_{HM}. O fuel-rate é definido como a soma dos combustíveis utilizados para a produção de 1 tonelada de ferro-gusa. Como mencionado, parte do CAR é composta por ferro e contém menos carbono fixo que o coque convencional, portanto a redução de combustível é mais evidenciada quando vista pelo viés do carbono. Nesse sentido, observa-se a redução do carbono-rate (soma da massa de carbono utilizada para produzir 1 tonelada de ferro-gusa) de 419,8 para o caso base até 389,4 kg/t_{HM}, para o caso da amostra BS RF30, redução de 80,3 kg/t_{HM}. Para dar uma dimensão da importância desse resultado, pode-se

calcular a quantidade de emissão de dióxido de carbono evitada, com base nesse resultado e na produção do alto-forno usado como modelo aqui (2,41 Mt_{HM}/ano), que é de 236,6 Mton (Figura 64b).

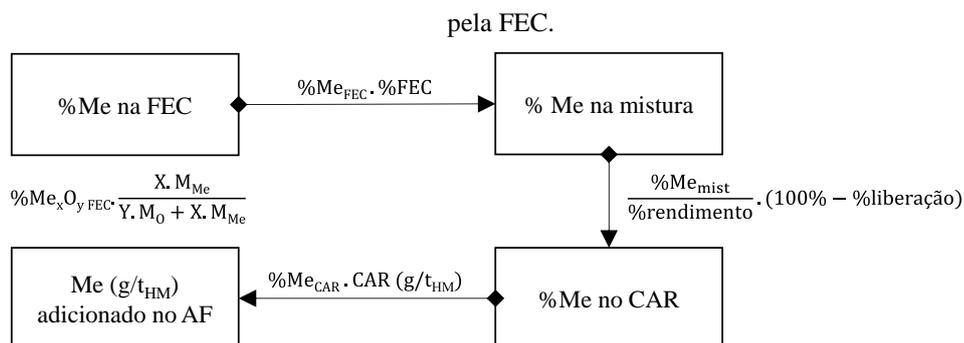
Os resultados obtidos nesse item estão de acordo com trabalhos anteriores, em que o emprego de CAR foi avaliado por simulações computacionais, simulares físicos e testes industriais (HIGUCHI; KUNITOMO; NOMURA, 2021; NAITO et al., 2001; NOMURA et al., 2010; YAMAMOTO et al., 2011). YAMAMOTO et al. (2011) relataram que resultados de simulação computacional do emprego de 100 kg/t_{HM} de CAR resulta na redução de 150°C de T_{ZRT}, resultando em uma redução de 6% no consumo de combustíveis. De forma semelhante, as avaliações realizadas no simulador físico de alto-forno (BIS) indicaram a possibilidade de redução de 186°C redução T_{ZRT} pelo uso de CAR com 43% de ferro (Higuchi et. al. 2012). No mesmo reator, primeiro Naito et. al. (2001) e posteriormente Higuchi et. al. (2021), indicaram a possibilidade de redução da T_{ZRT} em 100 à 150°C e redução de 25 à 35 kg/t_{HM} o fuel-rate, pelo emprego de CAR.

Por fim, todas essas modelagens termodinâmica, computacionais e físicas já puderam ser comprovadas industrialmente. Os testes industriais utilizando 10% de ferro-coque e CAR no alto-forno nº 6 da JFE Steel Corporation, em Chiba mostraram um potencial de redução de emissão de GEE em 350.000 tCO₂/ano se substituído 30% do coque convencional por CAR (CISDI, 2013). De forma semelhante, WU et al. (2014) relataram que o uso de CAR industrialmente possibilitou a redução média do fuel-rate de 516,7 para 509,6 kg/t_{HM}.

8.3.2. Avaliação de elementos deletérios provenientes de resíduos usados como FEC na produção de CAR

Para estimar a quantidade elementos deletérios adicionados ao alto-forno devido ao uso de resíduos como FEC na produção de CAR, a metodologia simplificada vista no fluxograma da Figura 65 foi utilizado. Nessa figura “Me_xO_y” é a representação genérica para o óxido de um determinado elemento deletério tratado (Me). Nessa análise serão levados em conta os elementos de zinco, sódio e potássio.

Figura 65 - Fluxograma do balanço de massa para cálculo do teor de elementos deletérios adicionados no AF



Como pode ser observado no diagrama, o primeiro passo é levar em consideração o teor dos compostos presentes no resíduo usado como fonte de elemento catalisador, os quais foram apresentados na Tabela 2.

Em seguida, calcula-se o teor de cada metal tratado na FEC, usando a relação estequiométrica e a massa molar dos componentes. Depois, com base no teor de FEC utilizado, calcula-se os respectivos valores na mistura. Três cenários foram considerados, com a razão entre fonte de carbono e fonte de elemento catalisador sendo de 70/30, 80/20 e 90/10. O teor de FEC em cada um desses cenários é de 27, 18 e 9%, respectivamente, considerando-se o uso de 10% de ligante.

O cálculo estimativo de quanto desses elementos permanecem no CAR após a carbonização é então realizado, levando em conta o percentual de liberação desses elementos durante a carbonização (% liberação) e o rendimento de sólidos (% rendimento). Em um processo térmico de alta temperatura, como a coqueificação, os elementos que volatilizam em temperaturas relativamente baixas (<1000°C) deixam o sistema junto com o gás de desvolatilização. Para esses cálculos, foram considerados os percentuais de liberação de zinco e dos álcalis com valores de 85 e 55%, respectivamente. Esses valores baseiam-se em estudos anteriores em que foram realizadas medidas após pirólises a 1000°C (LAN et al., 2022; WANG et al., 2015).

Por fim, a conversão deste valor em massa por tonelada de ferro-gusa produzido é realizada pela multiplicação pelo valor de um CAR-rate assumido de 40 kg_{CAR}/t_{HM}. Esse valor hipotético assumido é baseado em algumas operações que foram realizadas com este valor de CAR e representa aproximadamente 10-12% do coke-rate (kg/t_{HM}). O resultado desses balanços de massa pode ser visto na Tabela 21.

Tabela 21 - Quantidades de Zn, Na e K adicionadas no AF devido a utilização de resíduos como FEC na produção de CAR.

FC/FEC	FEC	Zn (g/t _{HM})	Na (g/t _{HM})	K (g/t _{HM})
70/30	RF	57	522	534
	CA	0	78	0
	LA	823	157	0
	LB	402	104	0
80/20	RF	38	348	356
	CA	0	52	0
	LA	549	104	0
	LB	268	70	0
90/10	RF	19	174	178
	CA	0	26	0
	LA	274	52	0
	LB	134	35	0

A tabela de balanço de massa mostra que o uso de resíduos ricos em compostos de zinco, como as lamas de aciaria e alto-forno, resulta em quantidades significativas de zinco adicionado ao alto-forno. Quanto aos álcalis, como o Na e o K, o impacto é maior quando se utiliza a mistura de resíduos ferrosos RF. GEERDES et al., (2009) afirmam que a quantidade de zinco e álcalis na carga do alto-forno deve ser mantida abaixo de 150 e 1500 g/t_{HM}, respectivamente. GRIDASOV et al., (2016), em um levantamento sobre a operação de altos-fornos em diferentes regiões do mundo, demonstraram que a soma de sódio e potássio é mantida entre 2500-7500 g/t_{HM}. O relatório da JRC de 2013 (COMMISSION OF THE EUROPEAN UNION. JOINT RESEARCH CENTRE. INSTITUTE FOR PROSPECTIVE TECHNOLOGICAL STUDIES., 2013) também destaca a importância de manter o teor de zinco adicionado no alto-forno abaixo de 150 g/t_{HM} e que o total de álcalis adicionado não ultrapasse 2500 g/t_{HM}.

Com base nisso, é importante considerar o teor de zinco ao utilizar resíduos como as lamas testadas. Por exemplo, o uso de CAR produzidos com 30% desses resíduos pode exceder o limite recomendado de zinco no alto-forno. No entanto, é possível buscar soluções técnicas para viabilizar o uso desses resíduos nessa aplicação. Essas soluções podem incluir abordagens pirometalúrgicas, onde as condições térmicas são ajustadas para permitir a evaporação desses elementos (LUNDKVIST et al., 2020), abordagens hidrometalúrgicas, como a lixiviação (VAN HERCK et al., 2000), ou abordagens físicas, como a aplicação de técnicas de concentração por separação centrífuga (ANDERSSON et al., 2017).

Alternativamente, para aproveitar os benefícios desses materiais, pode-se misturá-los com outras fontes de ferro, a fim de reduzir o teor de zinco, como exemplificado pela mistura

de resíduos ferrosos RF. Além disso, é importante ressaltar novamente que os resultados desta tese indicaram que o efeito do uso de 10% de FEC é suficiente para alcançar bons resultados, com alta reatividade e resistência mecânica. Esse tipo de uso, em menor quantidade, pode contribuir também para uma menor entrada desses elementos deletérios no processo, conforme indicado na Tabela 21.

8.3.3. Avaliação da viabilidade de produzir CAR com resíduos como FEC: cruzamento de dados de geração de resíduos siderúrgicos e demanda de misturas.

A Tabela 22 apresenta a quantidade em massa requerida de FEC (resíduos nesse caso) por tonelada de ferro-gusa produzido (kg/t_{HM}) para produzir o CAR em diferentes cenários de aplicação. Os valores foram calculados considerando misturas que contêm 10% de ligante e uma taxa de rendimento sólido de 68%, que é a média dos valores encontrados no estudo. A tabela também inclui estimativas do consumo anual de resíduos necessários para produzir CAR em diferentes composições e taxas de utilização no AF. Esses cálculos foram baseados no alto-forno de referência do estudo, apresentado na Tabela 18 ($2,2 \text{ t}_{\text{HM}}/\text{ano}$).

Tabela 22 - Quantidade teórica de FEC necessária para produção de CAR em diferentes composições (FC/FEC) e CAR-rate ($\text{kg}_{\text{CAR}}/\text{t}_{\text{HM}}$).

CAR ($\text{kg}_{\text{CAR}}/\text{t}_{\text{HM}}$)	FC/FEC					
	70/30		80/20		90/10	
10	4 kg/t_{HM}	10 Mton/ano	3 kg/t_{HM}	6 Mton/ano	1 kg/t_{HM}	3 Mton/ano
20	8 kg/t_{HM}	19 Mton/ano	5 kg/t_{HM}	13 Mton/ano	3 kg/t_{HM}	6 Mton/ano
30	12 kg/t_{HM}	29 Mton/ano	8 kg/t_{HM}	19 Mton/ano	4 kg/t_{HM}	10 Mton/ano
40	16 kg/t_{HM}	38 Mton/ano	11 kg/t_{HM}	26 Mton/ano	5 kg/t_{HM}	13 Mton/ano
50	20 kg/t_{HM}	48 Mton/ano	13 kg/t_{HM}	32 Mton/ano	7 kg/t_{HM}	16 Mton/ano
60	24 kg/t_{HM}	57 Mton/ano	16 kg/t_{HM}	38 Mton/ano	8 kg/t_{HM}	19 Mton/ano

Como pode ser visto, a quantidade de resíduos necessária para produção de CAR varia de 1 kg/t_{HM} , para mistura com FC/FEC = 90/10 e 10 $\text{kg}_{\text{CAR}}/\text{t}_{\text{HM}}$, até 24 kg/t_{HM} no caso da amostra com FC/FEC = 70/30 e utilização de 60 $\text{kg}_{\text{CAR}}/\text{t}_{\text{HM}}$. Esses cenários de composição e utilização descritos, resultam em um consumo anual de resíduos de 3 e 57 Mton/ano, respectivamente.

Para entender a disponibilidade de resíduos para usar como FEC em CAR, é necessário cruzar os dados com informações sobre a geração de resíduos siderúrgicos nos processos, obtidos a partir da literatura. Na Tabela 23 é apresentado dados de geração de resíduos por tonelada de produto siderúrgico em três referências diferentes (DAS et al., 2007; LOBATO;

VILLEGAS; MANSUR, 2015; RIEGER; SCHENK, 2019). A tabela também estima a quantidade total de resíduos produzidos, considerando a média das gerações das referências e a produção do AF referência usados (2,41 Mt_{HM}/ano). No caso específico da carepa, a média considerada foi obtida a partir das duas primeiras referências, pois levam em consideração a geração de carepa nos processos posteriores à aciaria, abordando a questão de forma mais ampla.

Tabela 23 - Geração de resíduos siderúrgicos por tonelada de ferro-gusa ou aço produzido e geração anual considerando um AF com produção de 2,41 Mt_{HM}/ano.

	LOBATO et al., (2015)	DAS et al., (2007)	RIEGER and SCHENK, (2019)	Média	Geração ano
Escória AF	200-400 kg/t	340-421 kg/t	150-347 kg/t	309,7 kg/t	746,0 Mton/ano
Escória LD	200 kg/t	200 kg/t	85-165 kg/t	175,0 kg/t	421,6 Mton/ano
Escória FEA	130-180 kg/t	-	60-270 kg/t	160,0 kg/t	385,4 Mton/ano
Lama AF	6 kg/t	28 kg/t	2-22 kg/t	15,3 kg/t	36,9 Mton/ano
Lama LD	15-16 kg/t	15-16 kg/t	15-16 kg/t	15,5 kg/t	37,3 Mton/ano
Poeira AF	7-45 kg/t	-	3-18 kg/t	18,3 kg/t	44,0 Mton/ano
Poeira FEA	15-20 kg/t	-	10-30 kg/t	18,8 kg/t	45,2 Mton/ano
Carepa	35-40 kg/t	34 kg/t	2-8 kg/t*	35,8 kg/t	86,1 Mton/ano

AF = alto-forno, LD = convertedor LD, FEA = forno elétrico à arco,

*Não considerado a geração de carepa após a etapa de aciaria.

O cruzamento das informações das Tabela 22 e Tabela 23 permite verificar a quantidade de FEC necessária para produzir CAR e a geração típica de resíduos, obtida a partir da literatura. Como pode ser observado, o consumo no alto-forno de 40 kg/t_{HM} de CAR produzido com uma proporção de 27% de resíduos (FC/FEC = 70/30), exige a disponibilidade 16 kg/t_{HM} de resíduos. Isso resulta em um consumo anual de 38 Mton. Esse valor é muito próximo a quantidade total de resíduos gerados pelas lamas de aciaria e alto-forno, como apresentado na Tabela 23. Em outras palavras, caso seja apresentada uma solução técnica redução do teor dos elementos deletérios e viabilize o uso desses resíduos como FEC, a produção de CAR pode ser uma destinação sustentável para esses materiais. Além disso, o uso combinado de resíduos, como a amostra de resíduos ferrosos (RF) estudada neste trabalho, pode ser uma forma eficiente de combinar as propriedades necessárias e destinar resíduos para a produção de uma nova matéria-prima de alto-forno, capaz de reduzir o consumo de combustíveis e mitigar emissões.

8.4. CONCLUSÕES

Neste capítulo, os dados de caracterização química e de reatividade dos coques altamente reativos (CAR) de laboratório produzidos com diferentes teores de minério de ferro e resíduos foram utilizados para estimar os possíveis benefícios no alto-forno. Essa avaliação foi feita por meio de simulações no diagrama de Rist/operação, balanço de massa dos elementos deletérios e um cruzamento entre a geração dos resíduos estudados e sua demanda em cenários hipotéticos de utilização. Com base nisso, as seguintes conclusões puderam ser obtidas:

- As simulações dos cenários no diagrama de Rist permitiu identificar que o uso de CAR casou uma redução do fuel-rate, consumo de carbono específico e aumento da proporção de redução indireta do alto-forno;
- O emprego de CAR produzido com 10% de minério de ferro foi suficiente para reduzir o consumo de carbono no processo em 21,6 kg/t_{HM}, resultando em uma economia de aproximadamente 52 kt/ano e mitigação de 168 kt_{CO2}/ano (para as condições de contorno consideradas);
- Os dados obtidos para a mistura BS-RF30 indicaram uma redução no consumo de carbono para produção de ferro-gusa de 30,4 kg/t_{HM}, resultando em uma economia anual de 73 kt/ano e uma mitigação de 237 kton_{CO2}/ano;
- Ao avaliar o balanço de massa dos elementos deletérios (Zn, Na e K), constatou-se que o uso de resíduos siderúrgicos, como a lama de aciaria e de alto-forno, individualmente e sem pré-tratamento, deve ter usos limitados como CAR;
- Em relação à mistura de resíduos siderúrgicos (RF) e carepa de laminação (CA), o balanço dos elementos mostrou que a quantidade incorporada por esses materiais pode ser suportada pelo reator;
- Foi realizado o cruzamento dos dados de geração de resíduos siderúrgicos e a demanda para a produção de CAR sob as condições estabelecidas. Nessa análise, constatou-se que a geração de lamas de aciaria e alto-forno é aproximadamente suficiente para atender à demanda de produção de CAR, considerando uma utilização de 40 kg/t_{HM} nas condições estabelecidas;
- Foi realizado o cruzamento dos dados de geração de resíduos siderúrgicos e a demanda para a produção de CAR sob as condições estabelecidas. Nessa análise, constatou-se que a geração de lamas de aciaria e alto-forno é aproximadamente suficiente para atender à demanda de produção de CAR, considerando uma utilização de 40 kg/t_{HM} nas condições estabelecidas;

CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES GERAIS DA TESE

Essa tese teve como principal objetivo a avaliação do emprego de resíduos siderúrgicos como matérias-primas para produção de coques altamente reativos (CAR), bem como estimar os possíveis benefícios da operação do alto-forno com esse tipo de matéria-prima. Para tal, diversos tipos de análises e avaliações foram realizados, desde estudos em misturas de carvões e resíduos, onde o comportamento dos distintos matérias foram avaliados e comparados com o minério de ferro (material ferroso referência). Além disso, CAR em escala de laboratório foram produzidos e caracterizados do ponto de vista da reação de Boudouard (gaseificação), característica principal do material, e também as demais propriedades tecnológicas, como resistência mecânica. Posteriormente, foram realizados diversos cenários de utilização do CAR e estimativas dos possíveis benefícios no alto-forno através de análises do diagrama de Rist (diagrama de operação). Por fim, uma análise do balanço dos elementos deletérios a operação do alto-forno, bem como a disponibilidade dos resíduos, foi avaliada cruzando cenários de utilização e dados de literatura. As principais conclusões tiradas do estudo podem ser sumarizadas nos itens a seguir:

- Nos ensaios de termogravimetria, foi observado que misturas de carvões, minério ou resíduos de ferro apresentam perdas de massas relacionadas à desvolatilização da fração carbonosa (FC) e à redução dos óxidos de ferro das fontes de elementos catalisadores (FEC). A intensidade desses fenômenos está relacionada ao tipo e teor das FEC nas misturas;
- A adição de FEC às misturas de carvões reduz a fluidez devido à sua natureza inerte. Foi demonstrado que comportamentos distintos observados em misturas com o mesmo teor de diferentes resíduos podem ser explicados pela natureza da degradação, que envolve efeitos físicos e químicos. O efeito físico está relacionado à área superficial do material e é mais efetivo em partículas de menor granulometria. O efeito químico está relacionado à redução do oxigênio durante o intervalo plástico. FEC com fases de ferro mais oxidadas, especialmente com maiores teores de Fe_2O_3 , resultam em maior redução da fluidez nas misturas;
- Os ensaios de reatividade por termogravimetria confirmaram que a catálise pelo ferro está relacionada à disponibilidade (maior teor de Fe resulta em maior catálise) e dispersão na matriz do CAR (quanto mais fino o FEC adicionado, maior a dispersão). Além disso, foi observado que os diferentes resíduos estudados têm diferentes níveis de efetividade no aumento da reatividade dos CAR, mesmo quando empregados no mesmo teor. Essas

diferenças foram atribuídas às características físicas e químicas dos resíduos. A ordem de efetividade considerando a capacidade de catálise pela atuação como FEC, considerando também o MF-M, foi a seguinte: LA>RF>MF>LB>CA;

- Foi realizada uma análise estatística usando regressão linear para desenvolver equações que preveem a conversão total e a temperatura de início de gaseificação do CAR com base em parâmetros básicos de caracterização da FEC e FC. Os parâmetros químicos (% Fe e % CaO), juntamente com um parâmetro físico (área superficial da FEC) e um parâmetro de reatividade relacionado à fonte de carbono, foram selecionados para essa análise. O resultado de conversão e temperatura de início de gaseificação previstos por essas equações relacionam-se com os dados medidos com índices de determinação de 0,97 e 0,81, respectivamente;
- Foi observado uma relação negativa entre os índices de resistência mecânica e o teor das FEC. Isso foi atribuído a redução da fluidez das misturas pelo aumento destes inertes adicionados, resultando na diminuição do poder de aglutinação entre as partículas e, portanto, ocasionando a geração de microestruturas de baixa espessura de parede. Por esse motivo, misturas compostas por frações de carbono de maior fluidez podem proporcionar CAR com maiores resistências para os mesmos teores de FEC nas misturas precursoras. Similarmente, FEC de menor impacto em fluidez também repercutem em CAR mais resistentes. Em especial o CAR produzido pela carepa apresentou os melhores resultados de resistência mecânica, com índice I_{600} de 64,2% e compressão de 4,4 MPa;
- Os índices de CRI dos CAR produzidos com 30% de qualquer uma das FEC estudadas foi maior do que 40%, ilustrando a elevada reatividade dos materiais ocasionadas pela catálise do ferro e/ou cálcio. Devido a esses índices de CRI muito elevados, a resistência após a reação dos mesmos CAR é bastante limitada, variando entre 10,6 e 0%. Uma vez que o potencial de utilização destes materiais é como *nut coke*, estes baixos índices de CSR não são necessariamente algo que limite a aplicação, visto que esse tipo de coque tem função estrutural reduzida;
- As simulações da utilização dos CAR pelo diagrama de operação mostraram que o emprego desses materiais melhora a eficiência do reator, ocasionando o aumento do percentual de redução indireta e reduzindo o consumo de combustíveis no processo. Nas simulações foi identificado o potencial de redução do consumo de carbono em até 30,4 kg/t_{HM}, resultando em economia anual de coque de 73 kt/ano e mitigação de emissão de 237 ktCO₂/ano, para as condições de simulação utilizadas;

- Análises de balanço de massa de elementos deletérios a operação do alto-forno (Zn, Na e K) mostraram que resíduos de alto teor de zinco (principalmente) devem ter o uso limitado, caso não sejam previamente tratados. No entanto, outros resíduos como a mistura ferrosa estuda (RF) e a carepa de laminação (CA) reúnem todas as propriedades requeridas para a produção de CAR de alta reatividade e resistência mecânica.

CAPÍTULO 10 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros relacionados ao tema desta tese:

- Investigar parâmetros de briquetagem, como granulometria, tipos de ligantes e formas de briquetes, para obter índices de qualidade adequados para a aplicação industrial do CAR, utilizando os conhecimentos adquiridos nesta tese;
- Estudar a produção de CAR em temperaturas mais baixas, visando avaliar alternativas de produção desse material e entendendo impacto sob qualidade do produto;
- Explorar a produção de CAR utilizando biomassa ou biocarbono, levando em consideração que a principal dificuldade no uso desses materiais está relacionada à sua alta reatividade, o que é desejável no CAR;
- Desenvolver uma metodologia de análise de imagens específica para as características do CAR, a fim de obter parâmetros que possam se relacionar com as propriedades mecânicas desse material;
- Avaliar técnicas de viabilizar a utilização de resíduos de elevado teor de elementos deletérios (Zn, K, Na) como FEC através de pré-tratamentos pirometalúrgicos, pirometalúrgicos ou separação centrífuga;
- Investigar, por meio de simulações em simuladores físicos (amolecimento e fusão) e simulações computacionais, o impacto do uso de CAR com baixos valores de CSR como *nut coke* em altos-fornos;
- Realizar simulações computacionais para avaliar a redução efetiva da temperatura de reserva térmica em função do teor de FEC presente no CAR, considerando diferentes cenários de taxa de adição de CAR.

CAPÍTULO 11 - REFERÊNCIAS

AGRA, A. A. et al. ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DOS CARVÕES E A MICROESTRUTURA POROSA DOS COQUES. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, 2019a.

AGRA, A. A. MICROESTRUTURA POROSA DO COQUE: DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES DOS CARVÕES DE ORIGEM E RELAÇÃO COM A SUA RESISTÊNCIA MECÂNICA. **Dissertação de mestrado**, 2019.

AGRA, A. A. et al. **MICROESTRUTURA POROSA DE COQUE: RELAÇÃO COM A RESISTÊNCIA MECÂNICA**. ABM Proceedings. **Anais...** Em: 49° SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIOS E MATÉRIAS-PRIMAS. São Paulo: Editora Blucher, out. 2019b. Disponível em: <<http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/microestrutura-porosa-de-coque-relao-com-a-resistncia-mecnica>>. Acesso em: 4 jan. 2021

AGRA, A. A. et al. Automated procedure for coke microstructural characterization in imagej software aiming industrial application. **Fuel**, v. 304, p. 121374, nov. 2021.

ANDERSSON, A. et al. Characterization and Upgrading of a Low Zinc-Containing and Fine Blast Furnace Sludge – A Multi-Objective Analysis. **ISIJ International**, v. 57, n. 2, p. 262–271, 2017.

ANDRIOPOULOS, N. et al. Micro-properties of Australian Coking Coals. **ISIJ International**, v. 43, n. 10, p. 1528–1537, 2003.

ANYASHIKI T. et al. Basic Examination of Briquetting Technology for Ferro-coke Process on 0.5 t/d Bench Scale Plant. **Tetsu-to-Hagane**, v. 101, n. 10, p. 515–523, 2015.

ARNOLD, R. A.; HILL, J. M. Catalysts for gasification: a review. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 3, p. 656–672, 2019.

BABICH, A.; SENK, D.; GUDENAU, H. W. Effect of coke reactivity and *nut coke* on blast furnace operation. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 36, n. 3, p. 222–229, abr. 2009.

BARRIOCANAL', C. et al. The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke. p. 10, 1995.

BASU, P. **Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: practical design and theory**. Third edition ed. London, United Kingdom ; San Diego, CA, United States: Academic Press is and imprint of Elsevier, 2018.

BISWAS, A. K. **Principles of blast furnace ironmaking: theory and practice**. Brisbane, Australia: Cootha, 1981.

BREZÁNI, I. Improving the effectivity of work with Rosin-Rammler diagram by using MATLAB R GUI tool. p. 6, 2010.

BUSTIN, R. M. et al. (EDS.). **Coal petrology, its principles, methods, and applications**. 2. rev. ed., reprint ed. St. John's: Geological Association of Canada, 1989.

CAMERON, I. et al. **Blast furnance ironmaking: analysis, control and optimization**. [s.l.: s.n.].

COLPAERT, H.; COSTA E SILVA, A. L. V. DA. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. rev. e atualizada, 1a reimpressão ed. São Paulo: Ed. Blucher, 2012.

COMMISSION OF THE EUROPEAN UNION. JOINT RESEARCH CENTRE. INSTITUTE FOR PROSPECTIVE TECHNOLOGICAL STUDIES. **Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production :industrial emissions Directive 2010/75/EU : integrated pollution prevention and control**. LU: Publications Office, 2013.

D'ABREU, J. C. **Estudo setorial da siderurgia: indicadores da siderurgia brasileira, contextualização internacional**. 1º edição ed. Rio de Janeiro: Lucky Editora, 2009.

DAS, B. et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 1, p. 40–57, mar. 2007.

DE CORDOVA, M.; MADIAS, J.; BARREIRO, J. Review on Modeling of Coal Blends for Prediction of Coke Quality. p. 14, 2016.

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121–140, abr. 2009.

DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 389–412, maio 2002.

DONSKOI, E. et al. Novel optical image analysis coke characterisation and its application to study of the relationships between coke Structure, coke strength and parent coal composition. **Fuel**, v. 208, p. 281–295, nov. 2017.

EDWARDS, I. A. S.; MARSH, H. (EDS.). **Introduction to carbon science**. London ; Boston: Butterworths, 1989.

FISCHER, A. J. et al. PRINCIPLES, DESIGN AND RAW MATERIALS. p. 511, 1999.

FLORES, B. D. et al. On the reduction behavior, structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 238–245, jan. 2017a.

FLORES, B. D. et al. How coke optical texture became a relevant tool for understanding coal blending and coke quality. **Fuel Processing Technology**, v. 164, p. 13–23, set. 2017b.

FURIMSKY, E.; SEARS, P.; SUZUKI, T. Iron-catalyzed gasification of char in carbon dioxide. **Energy & Fuels**, v. 2, n. 5, p. 634–639, 1 set. 1988.

GARG, P. et al. Evaluating the behavior of catalyst coated nut-coke in blast furnace conditions. **Metallurgical Research & Technology**, v. 118, n. 2, p. 219, 2021.

GAVEL, D. J. A review on *nut coke* utilisation in the ironmaking blast furnaces. **Materials Science and Technology**, v. 33, n. 4, p. 381–387, 4 mar. 2017.

GEERDES, M. et al. **Modern blast furnace ironmaking: an introduction**. 2nd ed ed. Amsterdam: IOS Press, 2009.

GRAY, R. J.; DEVANNEY, K. F. Coke carbon forms: Microscopic classification and industrial applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 6, n. 3, p. 277–297, set. 1986.

GRIDASOV, V. P. et al. Behavior of Alkalis in Blast Furnaces. **Metallurgist**, v. 59, n. 9–10, p. 761–765, jan. 2016.

GRIGORE, M. et al. Influence of Mineral Matter on Coke Reactivity with Carbon Dioxide. **ISIJ International**, v. 46, n. 4, p. 503–512, 2006.

GUO, R.; SUN, L.; WANG, Q. Post-reaction strength of coke under various conditions. **Coke and Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 300–303, ago. 2012.

HAN, J.; KAMBER, M.; PEI, J. Data Preprocessing. Em: **Data Mining**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 83–124.

HAYASHIZAKI, H. et al. Development of Coal Blending Technology for Improvement of Coke Quality. n. 123, p. 8, 2020.

HIGUCHI K. et al. Enhancement of Low-temperature Gasification and Reduction by Using Iron Coke in Laboratory Scale Tests. **Tetsu-to-Hagane**, v. 98, n. 10, p. 517–525, 2012.

HIGUCHI K.; KUNITOMO K.; NOMURA S. Reaction Behaviors of Various Agglomerates in Reducing the Temperature of the Thermal Reserve Zone of the Blast Furnace. **Tetsu-to-Hagane**, v. 107, n. 5, p. 325–335, 2021.

HIROYUKI SUMI et al. Production Conditions of Carbon Iron Composite. **Proceedings of the 5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking**, 2009.

HUANG, J. et al. Effect of Iron Particles on the Coke Solution Loss Reaction. **ACS Omega**, v. 5, n. 39, p. 25042–25048, 6 out. 2020.

ISIJ. Production and Technology of Iron and Steel in Japan during 2017. **ISIJ International**, v. 58, n. 6, p. 987–998, 15 jun. 2018.

JAYASEKARA, A. S. et al. The study of the Ca dispersion in coke and effect of Ca and Fe on the coke reactivity using the sole heated oven cokes. **Fuel**, v. 264, p. 116818, mar. 2020.

JAYASEKARA, A. S.; MONAGHAN, B. J.; LONGBOTTOM, R. J. Dispersion of lime in coke analogue and its effect on gasification in CO₂. **Fuel**, v. 182, p. 73–79, out. 2016.

JOINT SOCIETY ON IRON AND STEEL BASIC RESEARCH (JAPAN) (ED.). **Blast furnace phenomena and modelling**. London ; New York: Elsevier Applied Science, 1987.

KANNARI N. et al. Influence of Fe₂O₃ and CaCO₃ Addition on the Coking of Gooneylla Coal. **Tetsu-to-Hagane**, v. 96, n. 5, p. 249–257, 2010.

KARR, C. (ED.). **Analytical methods for coal and coal products. Vol. 2: ...** New York, NY: Academic Press, 1978.

KASAI, A.; MATSUI, Y. Lowering of Thermal Reserve Zone Temperature in Blast Furnace by Adjoining Carbonaceous Material and Iron Ore. **ISIJ International**, v. 44, n. 12, p. 6, 2004.

KAWANARI, M. et al. Enhancement of Reduction Rate of Iron Ore by Utilizing Iron Ore/Carbon Composite Consisting of Fine Iron Ore Particles and Highly Thermoplastic Carbon Material. **ISIJ International**, v. 51, n. 8, p. 1227–1233, 2011.

KERKKONEN, O. Coal and Coke Requirements and Outlook for Europe. **Conference Proceedings**, p. 15, 2003.

KHAN, M. R.; WALKER, P. L.; JENKINS, R. G. Swelling and plastic properties of coal devolatilized at elevated pressures of H₂ and He. **Fuel**, v. 67, n. 5, p. 693–699, maio 1988.

KITAGUCHI, H.; NOMURA, S.; NAITO, M. Basic Study of Solution-Loss Reaction of Highly Reactive Coke in a CO–CO₂ Atmosphere with Catalyst-Supported Graphite. **KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU**, v. 33, n. 4, p. 339–345, 2007.

KON T. et al. Analysis of the Burden Descending Behavior in an Enlarged Shaft Furnace for Ferro-Coke Production by DEM. **Tetsu-to-Hagane**, v. 100, n. 5, p. 593–600, 2014.

KOVAL, L.; SAKUROVS, R.; HOCKINGS, K. I₆₀₀ from the CSR test as a measure of pilot oven coke strength. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 47, n. 2, p. 118–123, 7 fev. 2020.

KUBOTA, Y. et al. Effects of Coal Inertinite Size on Coke Strength. **ISIJ International**, v. 48, n. 5, p. 563–571, 2008.

KUBOTA, Y. et al. Quantitative Evaluation of Relationship between Coke Strength and Pore Structure. **ISIJ International**, v. 51, n. 11, p. 9, 2011.

LAN, Y. et al. Effects of S and Mineral Elements (Ca, Al, Si and Fe) on Thermochemical Behaviors of Zn during Co-Pyrolysis of Coal and Waste Tire: A Combined Experimental and Thermodynamic Simulation Study. **Processes**, v. 10, n. 8, p. 1635, 18 ago. 2022.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd ed ed. New York: Wiley, 1999.

LI, P. et al. Impact of Potassium on Gasification Reaction and Post-Reaction Strength of Ferro-coke. **ISIJ International**, v. 57, n. 11, p. 1947–1954, 2017.

LOBATO, N. C. C.; VILLEGAS, E. A.; MANSUR, M. B. Management of solid wastes from steelmaking and galvanizing processes: A brief review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 102, p. 49–57, set. 2015.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke: quality and production**. 2nd ed ed. London ; Boston: Butterworths, 1989.

LOPES, F. A. PRODUÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS A PARTIR DE CONCENTRADO DE PIRITA PROVENIENTE DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO. 2017.

LU, G. et al. Insights into the role of calcium during coal gasification in the presence of silicon and aluminum. **Fuel**, v. 302, p. 121134, out. 2021.

LU, G. et al. Changes in active sites and reactivity induced by interactions among Ca, Si and Al during coal char gasification. **Fuel**, v. 310, p. 122322, fev. 2022a.

LU, L.; PAN, J.; ZHU, D. Quality requirements of iron ore for iron production. Em: **Iron Ore**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 475–504.

LU, Q. et al. To stimulate, and to inhibit: A theoretical understanding of the sodium-catalytic mechanism of coke gasification. **Chemical Engineering Journal**, v. 435, p. 135091, maio 2022b.

LUNDKVIST, K. et al. OXYFINES Technique for Upgrading Zinc Containing Blast Furnace Sludge—Part 1: Pilot Trials. **Metals**, v. 10, n. 11, p. 1468, 4 nov. 2020.

MENÉNDEZ, J. A.; ÁLVAREZ, R.; PIS, J. J. Determination of metallurgical coke reactivity at INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 26, n. 2, p. 117–121, abr. 1999.

MENG, F. et al. Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties. **Powder Technology**, v. 320, p. 249–256, out. 2017.

MENG, F.; SHAO, L.; ZOU, Z. Investigation of the Effects of Coke Reactivity and Iron Ore Reducibility on the Gas Utilization Efficiency of Blast Furnace. **Energies**, v. 13, n. 19, p. 5062, 27 set. 2020.

MIURA, Y. et al. Coal Blending Theory-Retrospect and Prospect. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 21, n. 7, p. 518–529, 1981.

MURAKAMI, T.; KASAI, E. Utilization of Ores with High Combined Water Content for Ore-carbon Composite and Iron Coke. **ISIJ International**, v. 51, n. 8, p. 1220–1226, 2011.

NAITO M. et al. Improvement of Blast Furnace Reaction Efficiency by Use of High Reactivity Coke. **Tetsu-to-Hagane**, v. 87, n. 5, p. 357–364, 2001.

NAITO, M. et al. Improvement of Blast Furnace Reaction Efficiency by Temperature Control of Thermal Reserve Zone. n. 94, p. 6, 2006.

NAITO M.; NOMURA S.; KATO K. Development of Production and Utilization Technology of Coke with High Strength and High Reactivity. **Tetsu-to-Hagane**, v. 96, n. 5, p. 201–208, 2010.

NATSUI, S. et al. Effect of High Reactivity Coke for Mixed Charge in Ore Layer on Reaction Behavior of Each Particle in Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 53, n. 10, p. 1770–1778, 2013.

NISHI, T.; HARAGUCHI, H.; NISHIMOTO, K. Coke Strength after CO₂ Reaction for Coke Used Blast Furnace. **Journal of the Fuel Society of Japan**, v. 61, n. 12, p. 1066–1073, 1982.

NISHIOKA K.; UJISAWA Y.; INADA T. Effect of Large Quantity of Ferrocoke Charging on Reduction of Reducing Agent Rate of Blast Furnace. **Tetsu-to-Hagane**, v. 100, n. 11, p. 1347–1354, 2014.

NOGAMI H.; YAMAMOTO T.; MIYAGAWA K. Effect of Coke Reactivity on Blast Furnace Operation and Coke Reaction Behavior. **Tetsu-to-Hagane**, v. 96, n. 5, p. 319–327, 2010.

NOMURA, S. et al. Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency through the Use of Highly Reactive Calcium Rich Coke. **ISIJ International**, v. 45, n. 3, p. 9, 2005.

NOMURA, S. et al. The Characteristics of Catalyst-coated Highly Reactive Coke. **ISIJ International**, v. 47, n. 2, p. 245–253, 2007a.

NOMURA, S. et al. Some Fundamental Aspects of Highly Reactive Iron Coke Production. **ISIJ International**, v. 47, n. 6, p. 823–830, 2007b.

NOMURA, S. et al. Reaction behavior of Formed Iron Coke and Its Effect on Decreasing Thermal Reserve Zone Temperature in Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 50, n. 10, p. 1388–1395, 2010.

NOMURA, S. Reaction Behavior of Ca-Loaded Highly Reactive Coke. **Tetsu-to-Hagane**, v. 100, n. 2, p. 262–269, 2014.

NOMURA, S.; NAITO, M.; YAMAGUCHI, K. Post-reaction Strength of Catalyst-added Highly Reactive Coke. **ISIJ International**, v. 47, n. 6, p. 831–839, 2007.

NORTH, L. et al. Models of coke quality prediction and the relationships to input variables: A review. **Fuel**, v. 219, p. 446–466, maio 2018.

OHME, H.; SUZUKI, T. Mechanisms of CO₂ Gasification of Carbon Catalyzed with Group VIII Metals. 1. Iron-Catalyzed CO₂ Gasification. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 4, p. 980–987, 1 jan. 1996.

OMRAN, M. et al. Thermal and Mass Spectroscopic Analysis of BF and BOF Sludges: Study of Their Behavior under Air and Inert Atmosphere. **Metals**, v. 10, n. 3, p. 397, 19 mar. 2020.

OMRAN, M.; FABRITIUS, T. Treatment of blast furnace sludge (BFS) using a microwave heating technique. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 44, n. 8, p. 619–629, 14 set. 2017.

ORTH, A.; ANASTASIJEVIC, N.; EICHBERGER, H. Low CO₂ emission technologies for iron and steelmaking as well as titania slag production. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 9, p. 854–861, ago. 2007.

PATRICK, J. W. Microscopy of porosity in metallurgical cokes. **Journal of Microscopy**, v. 132, n. 3, p. 333–343, dez. 1983.

PATRICK, J. W.; SIMS, M. J.; STACEY, A. E. The relation between the strength and structure of metallurgical coke. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 13, n. 6, p. 937–951, 14 jun. 1980.

PATRICK, J. W.; WALKER, A. Macroporosity in cokes: Its significance, measurement, and control. **Carbon**, v. 27, n. 1, p. 117–123, 1989.

QIU, S. et al. Effects of iron compounds on pyrolysis behavior of coals and metallurgical properties of resultant cokes. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 24, n. 12, p. 1169–1176, dez. 2017.

RIEGER, J.; SCHENK, J. Residual Processing in the European Steel Industry: A Technological Overview. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 5, n. 3, p. 295–309, set. 2019.

RIST, A.; MEYSSON, N. A dual graphic representation of the blast-furnace mass and heat balances. **JOM**, v. 19, n. 4, p. 50–59, abr. 1967.

RUECKEL, W. C. FAILURE OF COKE-OVEN WALLS BY REACTION WITH COAL ASH *. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 21, n. 10, p. 354–360, out. 1938.

SAKUROVS, R. Influence of gas composition on the reactivity of cokes. **Fuel Processing Technology**, p. 5, 2011.

SATO, H.; PATRICK, J. W.; WALKER, A. Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke. **Fuel**, v. 77, n. 11, p. 1203–1208, set. 1998.

SEEG. **Base de Dados de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa no Brasil 1970-2020**. , 2020. Disponível em: <<http://seeg.eco.br/download>>. Acesso em: 2 out. 2022

SHIMOYAMA I. Research Prospect on Coke Reactivity aiming at Low RAR Blast Furnace Operation. **Tetsu-to-Hagane**, v. 96, n. 5, p. 209–217, 2010.

SIDDIQI, H. et al. A Scale-up Approach to Produce Highly Reactive Iron Ore Catalyzed Coke for Blast Furnace Operation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 41, n. 6, p. 370–380, 1 nov. 2020.

SUN, Z. et al. Preparation of high strength and highly reactive coke by the addition of steel slag. **Coke and Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 391–397, out. 2014.

SURESH, A. et al. Reduction of carbon rate in blast furnace by using catalyst doped *nut coke*. **Metallurgical Research & Technology**, v. 119, n. 2, p. 203, 2022.

SUZUKI, T.; INOUE, K.; WATANABE, Y. Temperature-programmed desorption and carbon dioxide-pulsed gasification of sodium- or iron-loaded Yallourn coal char. **Energy & Fuels**, v. 2, n. 5, p. 673–679, 1 set. 1988.

SUZUKI, T.; INOUE, K.; WATANABE, Y. Steam pulsed gasification of Na₂CO₃ or Fe(NO₃)₃ loaded Yallourn coal char. **Fuel**, v. 68, n. 5, p. 626–630, maio 1989.

TAKATANI, K.; INADA, T.; UJISAWA, Y. Three-dimensional Dynamic Simulator for Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 39, n. 1, p. 15–22, 1999.

TAKEDA, K. et al. PILOT PLANT SCALE DEVELOPMENT OF AN INNOVATIVE IRONMAKING PROCESS FOR USAGE OF LOW GRADED RAW MATERIALS AND CO₂ MITIGATION. p. 12, 2012.

TUO, B. et al. Influence of Coke Reactivity Improved on High Temperature Properties of Iron-bearing Burden. **ISIJ International**, v. 55, n. 9, p. 1859–1865, 2015.

UCHIDA, A. et al. Quantitative Evaluation of Effect of Hyper-coal on Ferro-coke Strength Index. **ISIJ International**, v. 53, n. 3, p. 403–410, 2013a.

UCHIDA, A. et al. Evaluation of Properties of Hyper-coal with Iron Oxide Addition in Thermoplastic Range. **ISIJ International**, v. 53, n. 7, p. 1165–1171, 2013b.

UJISAWA, Y. et al. Subjects for Achievement of Blast Furnace Operation with Low Reducing Agent Rate. **ISIJ International**, v. 45, n. 10, p. 1379–1385, 2005.

VAN HERCK, P. et al. Zinc and Lead Removal from Blast Furnace Sludge with a Hydrometallurgical Process. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 17, p. 3802–3808, 1 set. 2000.

WALKER, P. L. K.; SHELEF, M.; ANDERSON, R. A. Catalasys of carbon gasification. **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 4, n. 4, 1968.

WALKER, P. L.; RUSINKO, F.; AUSTIN, L. G. Gas Reactions of Carbon. Em: **Advances in Catalysis**. [s.l.] Elsevier, 1959. v. 11p. 133–221.

WANG, C. et al. Release and Transformation of Sodium during Pyrolysis of Zhundong Coals. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 1, p. 78–85, 15 jan. 2015.

WANG, G. et al. Influence mechanism of alkali metals on CO₂ gasification properties of metallurgical coke. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, p. 124093, maio 2020.

WANG, H. et al. Fundamental research on iron coke hot briquette – A new type burden used in blast furnace. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 43, n. 8, p. 571–580, 13 set. 2016.

WANG, H. et al. Effects of coal and iron ore blending on metallurgical properties of iron coke hot briquette. **Powder Technology**, v. 328, p. 318–328, abr. 2018a.

WANG, H. et al. Research on the Post-reaction Strength of Iron Coke Hot Briquette Under Different Conditions. **JOM**, v. 70, n. 10, p. 1929–1936, out. 2018b.

WANG, H. et al. Influence of Iron Ore Addition on Metallurgical Reaction Behavior of Iron Coke Hot Briquette. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 50, n. 1, p. 324–336, fev. 2019a.

WANG, H. et al. Investigation on Gasification Reaction Behavior and Kinetic Analysis of Iron Coke Hot Briquette under Isothermal Conditions. **steel research international**, v. 90, n. 2, p. 1800354, fev. 2019b.

WANG, P.; ZHANG, J.; GAO, B. Gasification Reaction Characteristics of Ferro-Coke at Elevated Temperatures. **High Temperature Materials and Processes**, v. 36, n. 1, p. 101–106, 1 jan. 2017.

WANG, Z. et al. Study on Formation Mechanism of Fayalite (Fe₂SiO₄) by Solid State Reaction in Sintering Process. **JOM**, v. 70, n. 4, p. 539–546, abr. 2018c.

WATAKABE S.; TAKEDA K. Effects of Coke Reactivity and Reaction Temperature on Coke Gasification Behavior in the Blast Furnace. **Tetsu-to-Hagane**, v. 87, n. 7, p. 467–473, 2001.

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Climate change and the production of iron and steel**. , 2021. Disponível em: <<https://worldsteel.org/publications/policy-papers/climate-change-policy-paper/>>. Acesso em: 2 out. 2022

WU, S. et al. Calculation Model of Using Appropriate High Reactivity Coke in Blast Furnace. **steel research international**, v. 85, n. 5, p. 918–926, maio 2014.

XIE, K.-C. **Structure and Reactivity of Coal: A Survey of Selected Chinese Coals**. 1st ed. 2015 ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer, 2015.

XU, R. et al. Gasification behaviors and kinetic study on biomass chars in CO₂ condition. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 34–42, mar. 2016.

XU, R. et al. Effect of iron ore type on the thermal behaviour and kinetics of coal-iron ore briquettes during coking. **Fuel Processing Technology**, v. 173, p. 11–20, maio 2018a.

XU, R. et al. Influence of Iron Minerals on the Volume, Strength, and CO₂ Gasification of Ferro-coke. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 12, p. 12118–12127, 20 dez. 2018b.

XU, R. et al. Influence of initial iron ore particle size on CO₂ gasification behavior and strength of ferro-coke. **Journal of Iron and Steel Research International**, 31 jul. 2020a.

XU, R. et al. Investigation on the Microstructure, Thermal Strength and Gasification Mechanism of Modified Ferro-Coke with Coal Tar Pitch. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 51, n. 4, p. 1526–1539, ago. 2020b.

YAMAGUCHI, K.; UNO, T. Coke Degradation Mechanism in Raceway of Blast Furnace and Less Degradation Properties. **Tetsu-to-Hagane**, v. 85, n. 8, p. 578–584, 1999.

YAMAMOTO T. et al. Effect of Raw Materials on Reaction Behavior of Carbon Iron Composite. **Tetsu-to-Hagane**, v. 96, n. 12, p. 683–690, 2010a.

YAMAMOTO, T. et al. Reaction Behavior of Ferro Coke and Its Evaluation in Blast Furnace. **Tetsu-to-Hagane**, v. 97, n. 10, p. 501–509, 2011.

YAMAMOTO Y. et al. In Situ Observation and Reaction Mechanism of Iron Oxide Catalyst added to Coke. **Tetsu-to-Hagane**, v. 96, n. 5, p. 297–304, 2010b.

YAMAZAKI Y. et al. The Effect of Variation of the Coke Microstructure with Addition of Iron Ore on the Tensile Strength of Ferrous Coke. **Tetsu-to-Hagane**, v. 96, n. 9, p. 536–544, 2010.

YAMAZAKI, Y. et al. The Effect of Metallic Iron Particle on Coke-Matrix after Coke CO₂ Gasification Reaction. **Journal of Thermal Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 278–288, 2011.

YAMAZAKI, Y. Gasification Reactions of Metallurgical Coke and Its Application – Improvement of Carbon Use Efficiency in Blast Furnace. Em: YUN, Y. (Ed.). **Gasification for Practical Applications**. [s.l.] InTech, 2012.

YANG, H. et al. Catalytic gasification reactivity and mechanism of petroleum coke at high temperature. **Fuel**, v. 293, p. 120469, jun. 2021.

YIN, C. et al. Strength degradation mechanism of iron coke prepared by mixed coal and Fe₂O₃. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 150, p. 104897, set. 2020.

ZHENG, H. et al. Effect of the Particle Size of Iron Ore on the Pyrolysis Kinetic Behaviour of Coal-Iron Ore Briquettes. **Energies**, v. 11, n. 10, p. 2595, 29 set. 2018.

ZHENG, H. et al. A Comprehensive Review of Characterization Methods for Metallurgical Coke Structures. **Materials**, v. 15, n. 1, p. 174, 27 dez. 2021.

ZHU, K. et al. Gasification of iron coke and cogasification behavior of iron coke and coke under simulated hydrogen-rich blast furnace condition. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 29, n. 10, p. 1839–1850, out. 2022.

CAPÍTULO 12 - ANEXOS

ANÁLISE DE VARIÂNCIA – TEOR DE MF-M

Anova: Teor MF-M x Conversão

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
0,0	3	23,71	7,90	0,083
2,5	3	31,38	10,46	0,645
5,0	3	34,25	11,42	1,104
7,5	3	36,46	12,15	2,601
10,0	3	42,71	14,24	1,305
12,5	3	44,3	14,77	0,332
15,0	3	46,35	15,45	1,842
20,0	3	50,24	16,75	4,017
30,0	3	53,95	17,98	0,656

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	249,88	8	31,23	22,34	7,66E-08	2,51
Dentro dos grupos	25,17	18	1,40			
Total	275,05	26				

ANOVA: TEOR MF-M vs TS

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
0,00	3	3295,83	1098,61	21,53
2,50	3	3295,83	1098,61	21,53
5,00	3	3225,44	1075,15	17,66
7,50	3	3148,25	1049,42	107,02
10,00	3	3122,27	1040,76	86,86
12,50	3	3032,30	1010,77	188,04
15,00	3	3021,65	1007,22	64,30
20,00	3	2981,27	993,76	738,36
30,00	3	2967,96	989,32	404,68

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	44488,80	8	5561,10	30,33	6,48E-09	2,51
Dentro dos grupos	3299,95	18	183,33			
Total	47788,76	26				

ANÁLISE DE VARIÂNCIA – GRANULOMETRIA E TEOR

ANOVA: GRANULOMETRIA E TEOR vs CONVERSÃO

RESUMO	F	M	G	Total
10				
Contagem	3	3	3	9
Soma	44,58	42,71	34,49	121,78
Média	14,86	14,24	11,50	13,53
Variância	0,51	1,31	0,32	2,93
20				
Contagem	3	3	3	9
Soma	55,88	50,24	39,80	145,92
Média	18,63	16,75	13,27	16,21
Variância	0,14	4,02	0,78	6,78
30				
Contagem	3	3	3	9
Soma	57,85	53,95	43,92	155,72
Média	19,28	17,98	14,64	17,30
Variância	10,35	0,66	1,11	7,33
Total				
Contagem	9	9	9	
Soma	158,31	146,90	118,21	
Média	17,59	16,32	13,13	
Variância	7,02	4,23	2,41	

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Teor	67,80	2	33,90	15,91	1,05E-04	3,55
Granulometria	94,86	2	47,43	22,26	1,36E-05	3,55
Interações	3,15	4	0,79	0,37	0,827351	2,93
Dentro	38,35	18	2,13			
Total	204,17	26				

ANOVA: GRANULOMETRIA E TEOR vs TS

RESUMO	F	M	G	Total
10				
Contagem	3	3	3	9
Soma	3010,83	3032,30	3131,45	9174,58
Média	1003,61	1010,77	1043,82	1019,40
Variância	172,89	188,04	14,88	438,96
20				
Contagem	3	3	3	9
Soma	2937,25	2967,96	3039,10	8944,31
Média	979,08	989,32	1013,03	993,81
Variância	569,21	404,68	36,51	480,06
30				
Contagem	3	3	3	9
Soma	3002,61	2988,80	3001,98	8993,39
Média	1000,87	996,27	1000,66	999,27
Variância	64,00	236,11	54,25	93,66
Total				
Contagem	9	9	9	
Soma	8950,69	8989,06	9172,53	
Média	994,52	998,78	1019,17	
Variância	336,99	297,02	396,81	

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Teor	3269,00	2	1634,50	8,45	2,58E-03	3,55
Granulometria	3123,94	2	1561,97	8,08	3,14E-03	3,55
Interações	1496,40	4	374,10	1,93	1,48E-01	2,93
Dentro	3481,13	18	193,40			
Total	11370,48	26				

Resumo dos resultados de modelo de previsão de conversão total

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9868
R-Quadrado	0,9737
R-quadrado ajustado	0,9682
Erro padrão	3,0570
Observações	24

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	6585,990	1646,497	176,189	9,84E-15
Resíduo	19	177,556	9,345		
Total	23	6763,546			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	-13,9270	3,3506	-4,1565	0,0005	-20,9399	-6,9140	-20,9399	-6,9140
%Fe ⁰	0,4224	0,0946	4,4657	0,0003	0,2244	0,6204	0,2244	0,6204
%CaO	4,9126	0,3592	13,6749	0,0000	4,1607	5,6645	4,1607	5,6645
Log(As)	3,1616	1,3094	2,4146	0,0260	0,4210	5,9021	0,4210	5,9021
Conv - FC	2,0537	0,1665	12,3319	0,0000	1,7051	2,4023	1,7051	2,4023

Resumo dos resultados de modelo de previsão de temperatura de início de gaseificação

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9003
R-Quadrado	0,8106
R-quadrado ajustado	0,7708
Erro padrão	26,4313
Observações	24

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	56818,879	14204,720	20,333	1,18601E-06
Resíduo	19	13273,621	698,612		
Total	23	70092,500			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	190,9837	306,7885	0,6225	0,5410	-451,1319	833,0994	451,1319	833,0994
%Fe ⁰	-2,7966	0,8179	-3,4193	0,0029	-4,5085	-1,0847	-4,5085	-1,0847
%CaO	-13,0718	3,1061	-4,2084	0,0005	-19,5729	-6,5707	-19,5729	-6,5707
Log(As)	-6,9113	11,3211	-0,6105	0,5488	-30,6066	16,7840	-30,6066	16,7840
Ts - FC	0,7779	0,2736	2,8435	0,0104	0,2053	1,3505	0,2053	1,3505

