

RENATO HAMAKAWA ITO

**Efeitos e características de combustível
sólido na injeção no alto forno:
biomassa**

**São Paulo
2014**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

RENATO HAMAKAWA ITO

**Efeitos e características de combustível
sólido na injeção no alto forno:
biomassa**

Trabalho de formatura apresentado a
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cyro Takano

**São Paulo
2014**

Dedicatória

Aos meus pais que sempre me apoiaram e incentivaram os estudos.

As minhas tias, Junko e Noriko, sem as quais não teria a oportunidade de estudar na USP.

Ao meu irmão que sempre me ajudou da forma como pode.

A Joyce que esteve sempre ao meu lado apoiando esta caminhada desde o início.

Agradecimentos

Agradeço em especial ao Prof. Cyro pela paciência e compreensão na condução deste estudo, por todos os conselhos, dicas e ajudas para concluir o trabalho e pela dedicação oferecida.

Aos meus pais pelo incentivo em sempre buscar o melhor e não se acomodar.

As minhas tias, Junko e Noriko, que me apoiaram desde o início desta jornada.

Ao meu irmão, que esteve sempre disposto a me ajudar quando precisei.

A Joyce pelo carinho, paciência e incentivo durante toda a caminhada.

Aos meus amigos pela convivência, ajuda nos estudos e amizade nos primeiros anos de Poli.

Aos meus amigos, em especial, do PMT pela companhia durante o maior período do curso.

Resumo

Durante as últimas décadas, órgãos ambientais e governamentais têm pressionado diferentes indústrias para forçar a redução de emissão de CO₂ e, principalmente, a indústria siderúrgica, que é responsável por grande volume da emissão de gases tóxicos, forçando a busca por alternativas sustentáveis. A tecnologia de PCI (“Pulverized Coal Injection”) foi um grande avanço para a redução do “coke rate”. A substituição do carvão mineral por biomassa, irá contribuir com a redução da emissão do CO₂. Discute-se neste trabalho as principais características técnicas da biomassa para utilização como substituto de carvão mineral na injeção em altos fornos, levando em consideração os parâmetros químicos (composição química, teor de cinzas, reatividade ao CO₂, materiais voláteis e poder calorífico) e físicos (porosidade, área superficial e granulometria) importantes para o processo. A torrefação da biomassa gera combustível com propriedades equivalentes e melhores comparadas ao do carvão mineral convencional, diferenciando principalmente nos teores de material volátil (71,67%, bs), carbono fixo (27,28%, bs) e cinzas (1,05%, bs).

Abstract

During the last decades, environmental and government agencies have pressed different industries to force the reduction of CO₂ emissions and especially the steel industry, which is responsible for a large volume of toxic gas, pushing the search for sustainable alternatives. The PCI ("Pulverized Coal Injection") technology was a major advance for reducing the "coke rate". The substitution of coal by torrefied biomass will contribute with the reduction of CO₂ emissions. It is argued in this paper the main technical characteristics of torrefied biomass to use as a substitute for pulverized coal injection in blast furnaces, considering the chemical parameters (chemical composition, ash content, reactivity to CO₂, volatiles matter and calorific value) and physical (porosity, surface area and particle size) are important characteristics to the process. Torrefied biomass is a source of fuel with equivalent properties compared to conventional mineral coal, especially in the content of volatile matter (1,67 %, dry basis), fixed carbon (27,28%, dry basis) and ash (1,05 %, dry basis).

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema simplificado do processo do alto forno. ^[8]	5
Figura 2: Fluxo de material dentro do alto forno. ^[7]	6
Figura 3: Variação da porosidade do carvão com o teor de carbono fixo. ^[16]	13
Figura 4: Estrutura porosa do carvão. ^[9]	14
Figura 5: Relação da área superficial específica (m^2/g) com a densidade do carvão. ^[17]	14
Figura 6: Variação da combustibilidade do PCI no nível das ventaneiras com variação da granulometria e taxa de injeção de carvão pulverizado. ^[19]	16
Figura 7: Variação da combustibilidade a 700 mm acima do nível das ventaneiras com variação da granulometria e taxa de injeção de carvão pulverizado. ^[19]	16
Figura 8: Efeito da granulometria no acúmulo de partículas de carvão não consumidas no alto forno a taxa de 300 kg PCI/t ferro gusa. ^[19]	17
Figura 9: Evolução do grau de conversão e reatividade ao CO_2 . ^[17]	22
Figura 10: Dependência da perda de massa com o teor de material volátil ^[20]	24
Figura 11: Relação entre eficiência da combustão e o tipo de carvão. ^[9]	25
Figura 12: Efeito do enriquecimento de oxigênio na eficiência da combustão do carvão pulverizado na zona de combustão. ^[13]	27
Figura 13: Efeito da temperatura de sopro na eficiência da combustão do carvão pulverizado na zona de combustão. ^[13]	27
Figura 14: Variação da composição dos gases com o aumento do PCI. ^[19]	29
Figura 15: Variação da combustibilidade do carvão, desvolatilização dos materiais voláteis e gaseificação do carvão ao nível das ventaneiras com o aumento da taxa de PCI. ^[19]	30
Figura 16: Variação da combustibilidade, a 700 mm acima das ventaneiras, com o aumento do PCI. ^[19]	30
Figura 17: Efeito da taxa de PCI no acúmulo de carvão não queimado no alto forno. ^[19]	31
Figura 18: Rota de conversão da biomassa em combustível (adaptado de [37]).	33
Figura 19: Rendimento mássico do combustível. [xx]	34
Figura 20: Diagrama de Van Krevelen ^[40]	34
Figura 21: Relação entre consumo de energia para moagem e tamanho de partícula para biomassa natural (verde) e torrada (laranja). ^[44]	36
Figura 22: Efeito do tamanho de partícula na combustibilidade do combustível. ^[45]	37
Figura 23: Relação entre $IC = K_{do}/(1-C_{ash})$ e o teor de matéria volátil. ^[51]	42
Figura 24: Relação entre poder calorífico e teor de umidade da biomassa. ^[52]	43

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Consumo de energia de uma planta siderúrgica. ^[4]	2
Gráfico 2: Consumo total de coque por país em 2012. ^[12]	9
Gráfico 3: Produção total de coque por país em 2012. ^[12]	10
Gráfico 4: Comparação da composição química de Carvão mineral e biomassa.	39
Gráfico 5: Comparação da composição química das cinzas de carvão mineral e biomassa.	40

Lista de Tabelas

Tabela 1: Média global de emissões de CO ₂ (incluindo processos de emissão diretos e indiretos). ^[1]	2
Tabela 2: Propriedades física, químicas e combustíveis de biomassa e carvão mineral.....	3
Tabela 3: ASTM D 388 Classificação de Carvão ^[15]	12
Tabela 4: Evolução da área superficial dos carvões. ^[18]	15
Tabela 5: Composição química, valor calorífico e granulometria do carvão. ^[19]	15
Tabela 6: Teores típicos de carvões minerais pulverizados.....	19
Tabela 7: Composição química típica das cinzas presentes nos carvões minerais pulverizados.....	20
Tabela 8: Cálculo da Basicidade das Cinzas dos carvões minerais pulverizados.....	20
Tabela 9: Composição das misturas de coque com biomassa. ^[17]	21
Tabela 10: Composição química dos carvões minerais (wt%) ^[20]	23
Tabela 11: Perda de massa do carvão devido a decomposição térmica (%wt) ^[20]	24
Tabela 12: Combustibilidade de carvão em função do teor de matéria volátil. ^[9]	25
Tabela 13: Condições operacionais de altos fornos ^[33]	28
Tabela 14: Características dos carvões estudados ^[33]	29
Tabela 15: Mensuração da área superficial por material. ^[42]	35
Tabela 16: Propriedades dos Combustíveis ^[45]	36
Tabela 17: Teores característicos de análise imediata de biomassa torrada.....	38
Tabela 18: Média dos teores de cinzas, voláteis e carbono fixo na biomassa e carvão.....	39
Tabela 19: Comparação da composição das cinzas de carvão mineral e biomassa.....	40

Lista de Equações

Equação 1	6
Equação 2	7
Equação 3	7
Equação 4	11
Equação 5	11
Equação 6	11
Equação 7	13
Equação 8	20
Equação 9	20
Equação 10	21
Equação 11	26
Equação 12	28

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	CO ₂ E SIDERURGIA	1
1.2.	SUBSTITUIÇÃO DO CARVÃO MINERAL POR BIOMASSA	2
2.	OBJETIVO	4
3.	ALTO FORNO	5
3.1.	REAÇÕES DO ALTO FORNO	6
3.1.1.	Redução Indireta	6
3.1.2.	Reação de Boudouard	7
3.1.3.	Redução Direta	7
4.	COQUE METALÚRGICO	7
4.1.	DEMANDA DE COQUE METALÚRGICO	8
5.	INJEÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO	11
5.1.	PRINCIPAIS CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO PULVERIZADO	11
5.2.	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E A INFLUÊNCIA DAS SUAS CARACTERÍSTICAS NO PROCESSO DE INJEÇÃO	12
5.2.1.	Porosidade	12
5.2.2.	Granulometria	15
5.3.	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E A INFLUÊNCIA DAS SUAS CARACTERÍSTICAS NO PROCESSO DE INJEÇÃO	18
5.3.1.	Composição Química	18
5.3.2.	Teor de Cinzas	19
5.3.3.	Reatividade do Carvão ao CO ₂	21
5.3.4.	Componentes Nocivos	22
5.3.5.	Materiais Voláteis	23
5.4.	PARÂMETROS IMPORTANTES DO PROCESSO DE INJEÇÃO	26
5.4.1.	Índice de Combustão	26
5.4.2.	Índice de Deposição de Cinzas	27
5.4.3.	Taxa Máxima de Injeção de Carvão Pulverizado	28
6.	BIOMASSA – VANTAGENS, PROBLEMAS E CARACTERÍSTICAS IMPORTANTES PARA PCI	32
6.1.	TORREFAÇÃO DA BIOMASSA	32
6.2.	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DA BIOMASSA E A INFLUÊNCIA DAS SUAS CARACTERÍSTICAS NO PROCESSO DE INJEÇÃO	35
6.2.1.	Porosidade	35
6.2.2.	Granulometria	35
6.3.	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS DA BIOMASSA E A INFLUÊNCIA DAS SUAS CARACTERÍSTICAS NO PROCESSO DE INJEÇÃO	37
6.3.1.	Composição Química	37
6.3.2.	Teor de Cinzas	39
6.3.3.	Reatividade da Biomassa ao CO ₂	41
6.3.4.	Componentes Nocivos	41
6.3.5.	Materiais Voláteis	41
6.3.6.	Poder Calorífico	42
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
8.	REFERÊNCIAS	46

1. Introdução

A indústria do aço é responsável por cerca de 9% da energia antropogênica e processo de emissões de CO₂. Metas estabelecidas pelo IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change ou Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas) e agora traduzido em lei em muitos países exigem que as emissões globais sejam reduzidas a menos de 50% dos níveis de 2000 até 2050. Considerando-se redução de emissões de maneira uniforme, o setor siderúrgico deve emitir menos de 1 Gt CO₂/ano em 2050. No entanto, até 2050, o crescimento populacional e o desenvolvimento econômico são susceptíveis de aumentar a demanda pelo aço.

Prever as futuras emissões do setor de aço requer projeção de demanda e de emissões. Inúmeros grupos, incluindo a Agência Internacional de Energia (IEA), projeta a demanda futura usando a demanda econômica e pesquisas da indústria.

Projeção das emissões globais de CO₂ do setor de aço mostra um pico em emissões de CO₂ em 2030, mais de 1,8 Gt CO₂/ano, seguido por uma redução a 1,6 Gt CO₂/ano atribuído a um aumento na produção Forno Elétrico a Arco (EAF).

Um fator determinante de emissões futuras é a relação entre a produção de aço primário (a partir do minério de ferro) e secundário (a partir de sucata). A Associação Mundial de Aço estima que a taxa de recuperação de aço foi de 83%, em 2007, portanto é possível que a proporção da produção de aço primário e aço secundário, no futuro próximo, seja determinada pela disponibilidade de sucata no mercado.

As metas de emissões não podem ser alcançadas apenas com aumento da eficiência energética e de emissões, mas o aumento da eficiência das matérias primas proporciona potencial de redução desejado. ^[1]

1.1. CO₂ e Siderurgia

Pesquisas revelam que, em 2007, no Japão, 13% de todo o CO₂ emitido (aproximadamente 1,2 bilhões de toneladas) foi gerado pela siderurgia, logo atrás da produção de energia, com 34%. ^[5]

Segundo artigo de 1998 de Cavaliero e Jannuzzi, “(...) a grande representatividade deste segmento [o siderúrgico] no Brasil nas emissões de CO₂, contribuindo com 33%, em 1994, das emissões do setor industrial e 11% da emissão total do Estado de São Paulo”. ^[2]

Em estudo de 2011, a indústria siderúrgica foi considerada fonte significativa de CO₂, respondendo por 6 a 7% das emissões globais, sendo 72% da energia consumida numa planta está relacionada com o alto-forno e com a sinterização, como mostra o Gráfico 1. ^[3, 4]

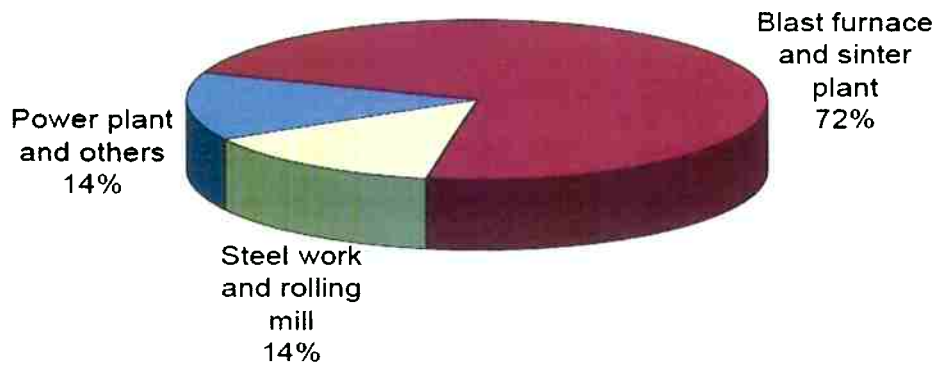


Gráfico 1: Consumo de energia de uma planta siderúrgica. ^[4]

A Tabela 1 apresenta a intensidade média de emissões de global dos processos derivados de 15 fontes diferentes. ^[1]

Tabela 1: Média global de emissões de CO₂ (incluindo processos de emissão diretos e indiretos). ^[1]

Processo	Emissão total (t CO ₂ / t material produzido)
Sinterização	0,22
Coqueificação	0,43
Siderurgia – Alto Forno	1,48
Siderurgia – Redução direta	1,28
Aciaria – Conversor a oxigênio	0,12
Aciaria – Forno elétrico a arco com sucata e ferro esponja	0,36
Aciaria – Forno elétrico a arco com 100% de sucata	0,33
Lingotamento contínuo	0,007

1.2. Substituição do Carvão Mineral por Biomassa

Para propiciar a redução de emissão de CO₂, uma alternativa importante e fruto de muitos trabalhos acadêmicos é a injeção de carvão pulverizado em alto forno (Pulverized Coal Injection – PCI). Originalmente, utiliza-se carvão mineral como principal combustível, mas já são estudadas alternativas como a injeção de biomassa torrada, plásticos e óleos. No Brasil já alguns produtores independentes de gusa, via mini Altos Fornos a carvão vegetal, já utilizam injeção de carvão vegetal.

A biomassa difere do carvão, em muitos aspectos importantes, incluindo o conteúdo

orgânico, inorgânico, de energia e as propriedades físicas. Em relação ao carvão mineral, biomassa geralmente tem menos carbono, mais oxigênio, sílica e potássio, menos alumínio, ferro e enxofre. Biomassa apresenta poder calorífico menor, maior teor de voláteis e menor teor de cinzas, Tabela 2. Estes parâmetros serão discutidos individualmente nos itens abaixo.

Tabela 2: Propriedades física, químicas e combustíveis de biomassa e carvão mineral.

Propriedades	Biomassa	Carvão
Granulometria	< 90 µm	50-100 µm
Área Superficial	3,6 m²/g	60 m²/g
Análise Imediata		
Carbono Fixo	27,28	65,97
Material Volátil	71,67	26,21
Cinzas	1,05	7,82
Composição das Cinzas		
% SiO ₂ (base seca)	13,58	48,99
% Al ₂ O ₃ (base seca)	2,33	25,08
% Fe ₂ O ₃ (base seca)	2,02	9,21
% CaO (base seca)	43,83	4,9
% MgO (base seca)	6,52	1,66
% SO ₃ (base seca)	3,07	2,3
% Na ₂ O (base seca)	1,37	0,6
% K ₂ O (base seca)	15,23	1,97
% P ₂ O ₅ (base seca)	6,57	0,63
Basicidade		
Basicidade Binária	3,23 ± 1,12	0,10 ± 0,13
Basicidade Ternária	3,71 ± 1,35	0,09 ± 0,08
Poder Calorífico (kJ/kg)	14.000 - 21.000	25.000 -32.000

2. Objetivo

Este trabalho visa estudar e discutir a diferença das características física e químicas entre biomassa torrada e carvão mineral e seus efeitos para injeção em altos fornos de alta produtividade.

O estudo terá enfoque individual em cada característica física e química e o efeito da sua variação para a injeção em altos fornos, possibilitando a elaboração de análises e conclusões mais consistentes com apenas uma variável.

A discussão será realizada baseada em resultados obtidos por diversos estudos internacionais e nacionais. Índices de organizações mundiais como a World Steel Association e World Coal Association também serão utilizados.

Objetiva-se entender aspectos comportamentais de cada característica física e química, como afeta a injeção de combustível sólido em altos fornos e qual o ponto ideal para a injeção. Serão estudados a porosidade, granulometria, composição química, teor de cinzas, reatividade ao CO₂, componentes nocivos, material volátil e poder calorífico.

3. Alto Forno

Alto forno de siderurgia é uma importante tecnologia pela qual o minério de ferro é reduzido com alta eficiência. [7]

O alto forno opera de acordo com o princípio de contracorrente, ou seja, enquanto o material sólido-líquido escoam com a gravidade, os gases fluem em sentido oposto, de acordo com a Figura 1. Matérias-primas sólidas como minério de ferro, coque e fluxantes são carregados no topo do alto forno. O ar pré-aquecido (eventualmente enriquecido com oxigênio) soprado pelas ventaneiras reage com carbono, na forma de agentes redutores como coque, carvão vegetal, óleo combustível ou gás natural, produzindo energia gás redutor que ascende pela carga, reduzindo o minério de ferro. Temperaturas acima de 2200°C são produzidas na região das ventaneiras. [8]

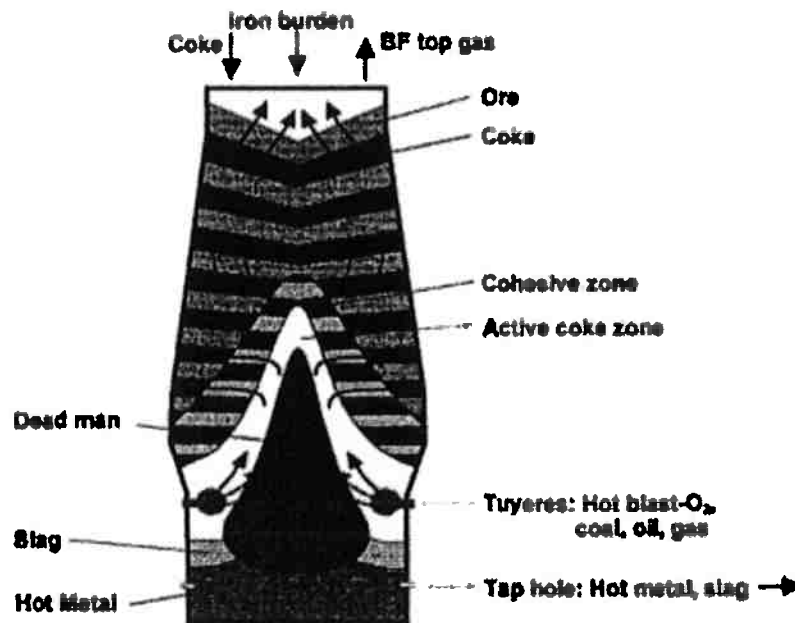


Figura 1: Esquema simplificado do processo do alto forno. [8]

Ao menos três fatores são requisitos para obter uma operação estável do alto forno:

- i. Gases devem ser capazes de fluir pela carga com o mínimo de obstáculos através das seguintes regiões do alto forno (Figura 2):
 1. Zona de combustão;
 2. Interface entre a zona de combustão e o homem morto;
 3. Zona de gotejamento;
 4. Zona coesiva; e
 5. Camadas alternadas de minério de ferro e coque.

- ii. Minério e coque descem devido a gravidade, seguido da redução-fusão do minério, transformando-o em ferro gusa e escória na zona coesiva e fluindo até a soleira, e da queima do coque na zona de combustão, onde reage com o oxigênio soprado; e
- iii. Suficiente energia para fusão-redução do minério deve ser transferida dos gases para a carga antes do material entrar na soleira.

Estes fatos estão fortemente relacionados com o fluxo de gases-líquidos-sólidos dentro do alto forno.

Os processos do alto forno sofreram significantes melhorias, como o uso de injeção de carvão pulverizado (PCI). Altos fornos modernos são reatores que operam a altas temperaturas e envolve o fluxo de gás, líquido, finos e sólidos. [7]

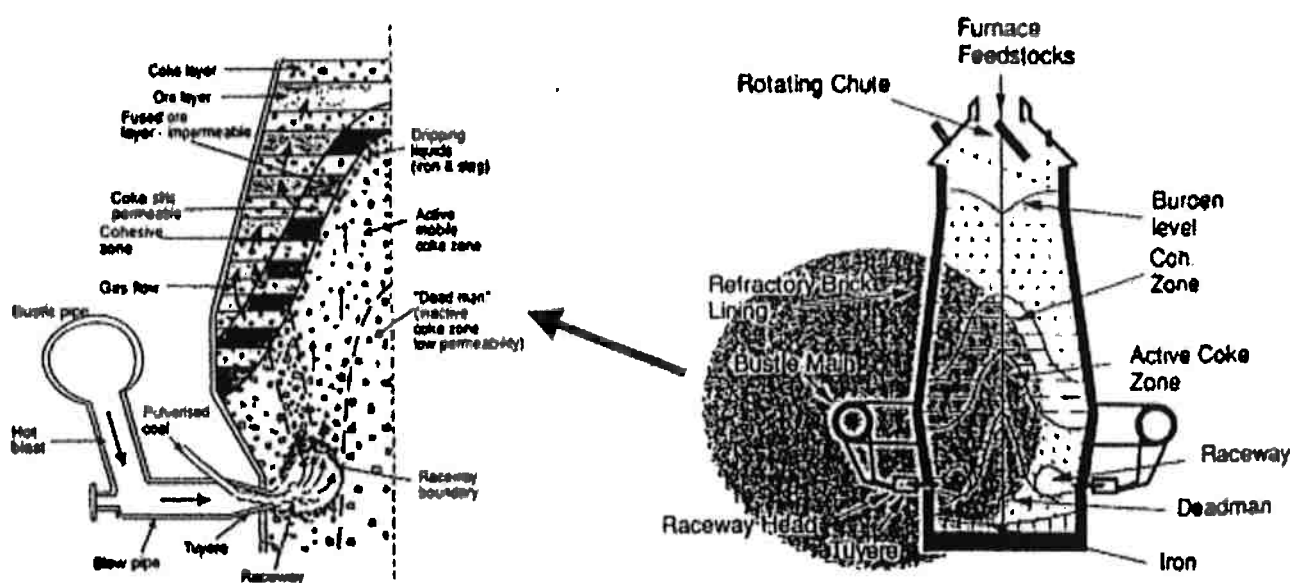
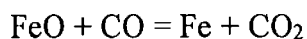


Figura 2: Fluxo de material dentro do alto forno. [7]

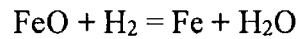
3.1. Reações do Alto Forno

3.1.1. Redução Indireta

Na cuba do alto forno, o óxido de ferro é reduzido por CO. A redução indireta, a qual possui característica exotérmica, ocorre geralmente a temperaturas abaixo de 850-900°C. Analogamente, hidrogênio reage com óxido de ferro formando H₂O como produto final. [9]



Equação 1

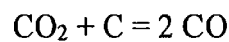


Equação 2

3.1.2. Reação de Boudouard

A reação de Boudouard possui características bastante endotérmica, portanto é favorecida a altas temperaturas. A reação consiste na formação de CO a partir de CO₂ e carbono (coque). [9]

Esta reação ocorre em maior intensidade logo após a combustão no “raceway” e na zona de redução (zona de reserva térmica).



Equação 3

3.1.3. Redução Direta

Na região inferior do alto forno, a altas temperaturas, parte de ferro e monóxido de carbono são produzidos por reações endotérmicas entre carbono e óxido de ferro. [9]

4. Coque Metalúrgico

Coque metalúrgico é um material poroso, composto por carbono e possui alta resistência mecânica, produzido pela coqueificação de carvões minerais especiais a temperaturas acima de 1400K. Cerca de 90% de todo coque produzido é utilizado na produção de ferro gusa, onde desempenha tripla função no alto forno, ou seja, função química, física e térmica, das quais as funções química e térmica podem ser substituídas exercidas por diferentes combustíveis, porém a função física não pode ser exercida por outro tipo de combustível: [8, 10]

1. Função física: conforme o minério de ferro sofre alterações físicas e químicas a partir do topo do alto forno até a soleira, de acordo com a redução, amolecimento e fusão do minério, o coque é o único material que se mantém sólido abaixo da zona de amolecimento e fusão. As camadas de coque promovem forte grade que suporta o peso da carga sobreposta e constituem colunas altamente permeáveis, as quais permitem adequada drenagem de escória e material metálico fundido e adequada distribuição dos gases ascendentes originados na zona de combustão em frente as ventaneiras.

Coque possui função fundamental na zona coesiva, onde ocorre o amolecimento e fusão dos materiais metálicos, que formam camadas impermeáveis intercaladas com camadas de coque permeáveis. Por estes motivos físicos não é possível operar um alto forno sem a utilização de coque ou seu equivalente, por exemplo, carvão vegetal em mini altos fornos.

Na soleira de alto forno, o coque forma um cone, chamado de “homem morto”, o qual deve ser permeável para o material metálico, escória e gases e suporta a carga sólida.

2. Função térmica: o carbono presente no coque e nos combustíveis injetados fornecem a maior parte do requisito térmico para o processo com 80%, enquanto 20% é fornecido pela temperatura de sopro.
3. Função química: o coque fornece carbono para a produção de gases redutores pela reação de Boudouard (“solution loss”) em zona de reserva térmica, permitindo a redução de óxidos de ferro e de elementos mais nobres que o ferro (por exemplo o fósforo), redução de alguns elementos menos nobres que o ferro (por exemplo manganês), e na zona de altas temperaturas pode continuar reduzindo o ferro, manganês e reduzir elementos mais estáveis como o Si, por reação direta ou por reação metal/escória. Contribui também para a carburação do ferro reduzido, que é importante para a diminuição da temperatura de fusão do ferro.

Das três funções exercidas pelo coque, as funções térmica e química podem ser substituídas por gás natural, plásticos, óleo combustível e outros carvões pulverizados. Esses combustíveis são injetados nas ventaneiras, gerando energia e fornecendo carbono e hidrogênio. Esta substituição promove a redução do “coke rate” do alto forno (“coke rate” é a massa de coque necessária para a produção de 01 tonelada de ferro gusa). Entretanto, não há outro material disponível que pode substituir total ou parcialmente o coque metalúrgico como suporte permeável da carga de grandes altos fornos. ^[10]

4.1. Demanda de coque metalúrgico

O alto forno, com exceção dos mini altos fornos, necessita coque metalúrgico para operar e,

portanto, a demanda e o mercado para o carvão e coque estão diretamente relacionados com a indústria siderúrgica. Em 2012, a produção mundial de aço bruto foi de 1.545 Mt, com 1.182 Mt de produção de ferro gusa. [11]

Apesar do aumento da relevância de fornos elétricos durante as próximas décadas e esta influência sobre a demanda de carvão e coque, o alto forno continuará a ser o principal processo de produção de aço bruto.

Coque é o material de maior custo utilizado em altos fornos. Na tentativa de reduzir custos e problemas operacionais e de meio ambiente, o coque foi substituído parcialmente por outros combustíveis tais como o carvão pulverizado, óleo combustível e gás natural e, mais recentemente, por resíduos de plástico.

Após a utilização da tecnologia de injeção de carvão pulverizado, a razão de coque / ferro gusa evoluiu de 1:1 (há cerca de 50 anos) para limites de cerca de 250 kg de carvão pulverizado (máximo) e 250 kg de coque (mínimo) por tonelada de ferro gusa. Para alcançar essa taxa de PCI (Pulverized Coal Injection), coque de alta qualidade é altamente necessário em conjunto com tecnologias avançadas, na produção de coque e operação do alto-forno. A demanda por coque de alto forno em países industrializados é menor, devido a utilização de taxas mais próximas do limite de PCI. [10]

Em 2012, o consumo total de coque foi de 976,2 Mt, sendo o principal consumidor a China com 579 Mt, segundo Gráfico 2. Enquanto que a produção total de coque foi de 983,8 Mt, tendo a China como principal produtora com 510 Mt, segundo Gráfico 3. [12]

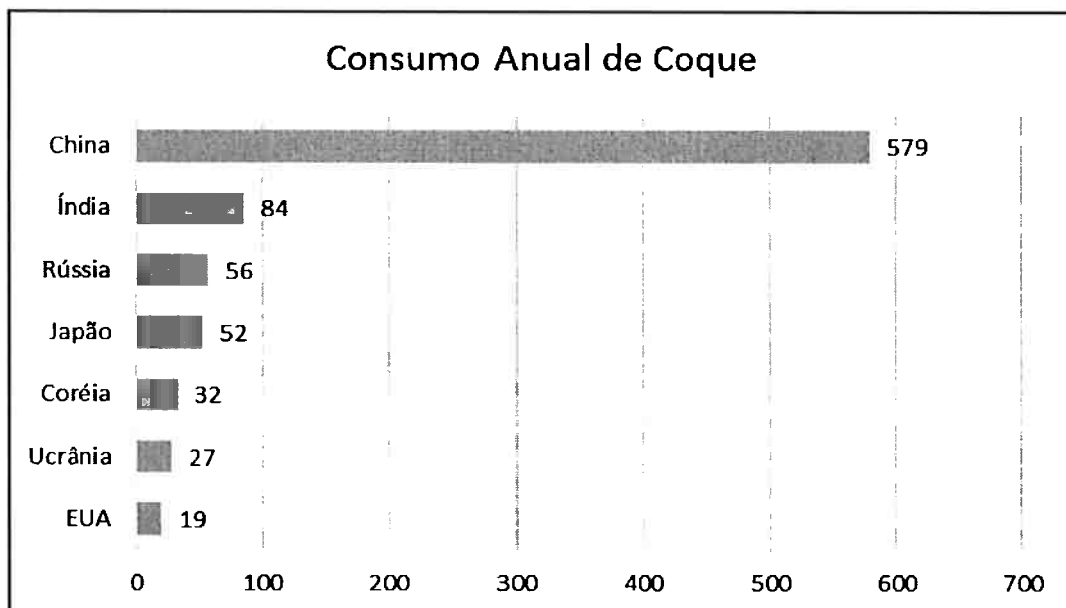


Gráfico 2: Consumo total de coque por país em 2012. [12]

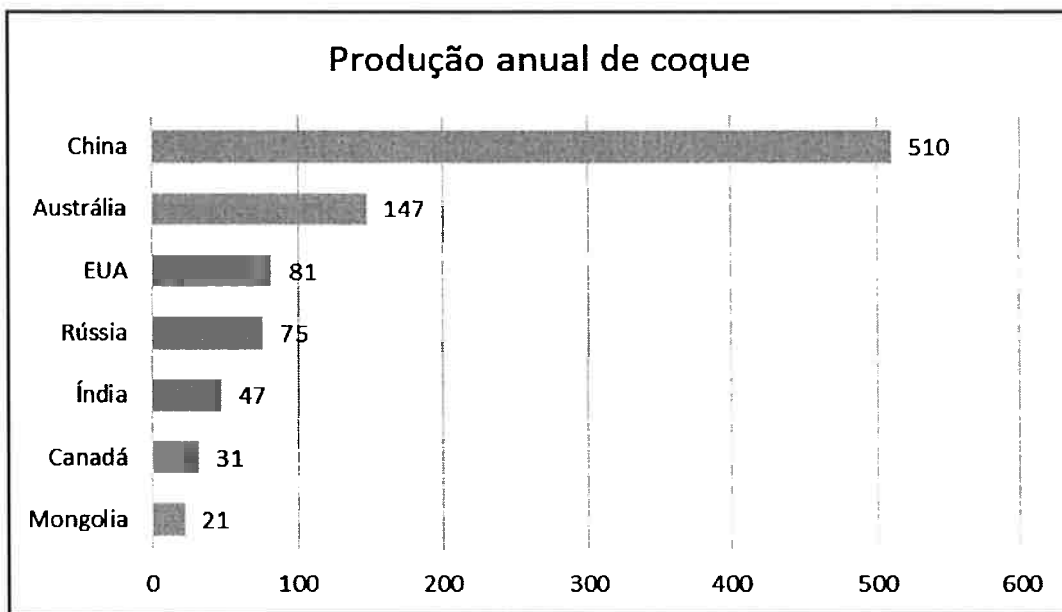


Gráfico 3: Produção total de coque por país em 2012. ^[12]

5. Injeção de Carvão Pulverizado

Os principais agentes redutores para a produção de ferro gusa em um alto-forno são coque, carvão, petróleo ou gás natural. No passado, o coque foi substituído parcialmente pelo óleo e, durante as últimas décadas, cada vez mais por carvão mineral não coqueificável.

Coque é a matéria-prima, juntamente com o minério de ferro, de maior custo da produção de ferro gusa, portanto substitui-se parcialmente o coque pela injeção de carvão e hidrocarbonetos pelas ventaneiras, com uso de sopros a alta temperaturas e enriquecimento de oxigênio, para garantir temperatura de chama e completa gaseificação dos combustíveis a gases redutores.

A tecnologia de injeção de carvão pulverizado (PCI) atingiu um alto padrão. Todos altos-fornos de alta produtividade são equipados com instalações de PCI. [8]

Existem altos fornos na Europa que operam com taxa de PCI acima de 200 kg/t gusa, enquanto, no Japão, as taxas estão próximas aos 200 kg/t gusa. [13] Altos fornos da Capital Steel Co. operam com taxa de PCI de 135 a 200 kg/t gusa. [12]

5.1. Principais Caracterizações do Carvão Pulverizado

Nos Estados Unidos, o carvão é classificado de acordo com o estágio de carbonificação, por meio de normas de classificação, que se valem de uma série de parâmetros físicos, químicos e físico-químicos, de linhito (baixo grau) a antracito (alto grau). A base para a classificação é de acordo com o teor de carbono fixo e poder calorífico. Carvões de alto grau são classificados de acordo com o teor de carbono fixo, em base seca. Carvões de baixo grau são classificados de acordo com os seus valores calóricos, em base úmida. A aglomeração também é usada para diferenciar certas classes de carvões.

Para classificar o carvão, é necessário calcular o valor calorífico e análise imediata dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo. Para carvões de baixo grau, a umidade também deve ser determinada. Para calcular esses valores, usa-se as fórmulas de Parr abaixo: [14]

$$FC_{\text{dmmf}} = \frac{100(FC - 0.15S)}{100 - (M + 1.08A + 0.55S)} \quad \text{Equação 4}$$

$$VM_{\text{dmmf}} = 100 - FC \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{moist, mineral-matter-free Btu} = \frac{100(\text{Btu} - 50S)}{100 - (1.08A + 0.55S)} \quad \text{Equação 6}$$

Na Equação 4, FC_{dmmf} e VM_{dmmf} são os valores de carbono fixo e matéria volátil, base seca livre de material mineral, respectivamente. Na Equação 5, FC, M, A e S são carbono fixo, umidade, cinzas e total de enxofre, respectivamente. E na Equação 6, BTU é o poder calorífico (Btu/lb), A é o teor de cinzas (%wt) e S é o teor de enxofre (%wt), todos em base úmida.

Para avaliar a qualidade do carvão, utiliza-se parâmetros facilmente mensuráveis, ou seja, seu poder calorífico, teor de carbono fixo (a base seca) e teor de elementos voláteis, de acordo com a Norma ASTM D 388 visto na Tabela 3. [11]

Tabela 3: ASTM D 388 Classificação de Carvão [15]

Class	Group	Fixed Carbon Limits (% Dry, Mineral-Matter- Free Basis)		Volatile Matter Limits (% Dry, Mineral-Matter- Free Basis)		Calorific Value Limits (Btu/lb, Moist, Mineral- Matter-Free Basis) ^b		Agglomerating Character
		Equal to or Greater Than	Less Than	Equal to or Greater Than	Less Than	Equal to or Greater Than	Less Than	
I. Anthracitic	1. Metaanthracite	98	—	—	2	—	—	Nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	—	—	
	3. Semianthracite ^c	86	92	8	14	—	—	
II. Bituminous	1. Low-volatile bituminous coal	78	86	14	22	—	—	Commonly agglomerating ^c
	2. Medium-volatile bituminous coal	69	78	22	31	—	—	
	3. High-volatile A bituminous coal	—	69	31	—	14,000 ^d	—	
	4. High-volatile B bituminous coal	—	—	—	—	13,000	14,000	
	5. High-volatile C bituminous coal	—	—	—	—	11,500	13,000	
III. Subbituminous	1. Subbituminous A coal	—	—	—	—	10,500	11,500	Agglomerating
	2. Subbituminous B coal	—	—	—	—	10,500	11,500	
	3. Subbituminous C coal	—	—	—	—	9,500	10,500	
IV. Lignite	1. Lignite A	—	—	—	—	8,300	9,500	Nonagglomerating
	2. Lignite B	—	—	—	—	6,300	8,300	

De acordo com a International Classification of Hard Coals by Type System, classifica-se os carvões com base no teor de materiais voláteis sem cinzas, a base seca, poder calorífico e propriedades de coqueificação e aglomeração. [14]

5.2. Caracterizações Físicas e a Influência das suas Características no Processo de Injeção

As propriedades físicas dos carvões podem fornecer importantes informações referentes a sua caracterização e comportamento. A princípio, características física e química não exibem interdependência, porém ambas características estão fortemente correlacionadas. [14]

5.2.1. Porosidade

Porosidade é a fração (ou percentual) de volume do carvão que é ocupado por poros. A porosidade tem grande influência sobre o comportamento do carvão durante as operações de

mineração, preparação e utilização. [14] O carvão possui significativo volume de poros variando de 2,5 a 18,0%. [16]

Embora a porosidade determine a taxa à qual o metano pode difundir para fora do carvão e também pode haver alguma influência durante as operações de preparação em termos de remoção de matéria mineral, a maior influência sobre a natureza porosa do carvão é vista durante a utilização do carvão. Por exemplo, reações químicas ocorrem entre o gás (e / ou líquidos) dentro dos sistemas de poros.

O cálculo de porosidade é obtido a partir da determinação do peso específico real (ASTM D-167) e é derivada a partir da Equação 7. [14]

$$porosidade = 100 - 100 * \left(\frac{densidade_aparente}{densidade_real} \right) \quad \text{Equação 7}$$

O volume de porosidade do carvão diminui com o aumento do teor de carbono, até atingir o mínimo em aproximadamente 92% C. A partir de 93% de carbono, o volume de porosidade volta a crescer com o aumento do teor de carbono, como mostra a Figura 3. [16]

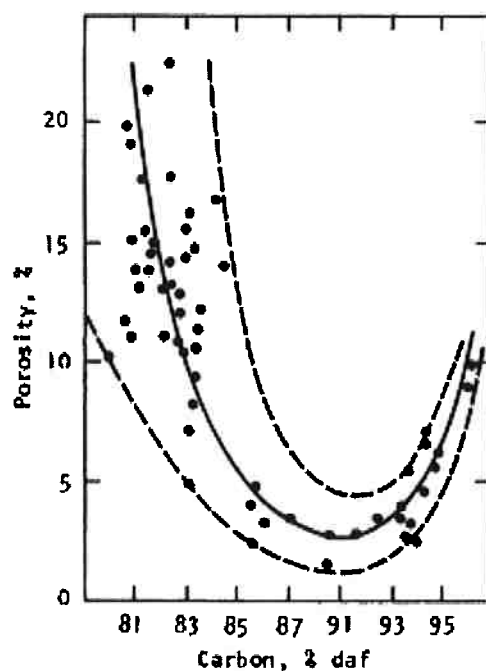


Figura 3: Variação da porosidade do carvão com o teor de carbono fixo. [16]

Medida de porosímetros e BET (Brunauer–Emmett–Teller Theory) revelaram que a macro e microestrutura controlam a entrada de gases reativos no interior da partícula de carvão e a área superficial específica para reação. O acesso dos gases e sua permeabilidade nas partículas dependem da textura e do grau de interconectividade dos poros.

Estes fatores morfológicos são particularmente importantes quando o tempo de residência

durante a combustão da partícula é baixo, como no alto forno, sendo fatores limitantes na cinética da reação. A estrutura porosa do carvão (Figura 4) é caracterizada por: ^[9]

- (1) Volume interno específico do poro; e
- (2) Área superficial específica.

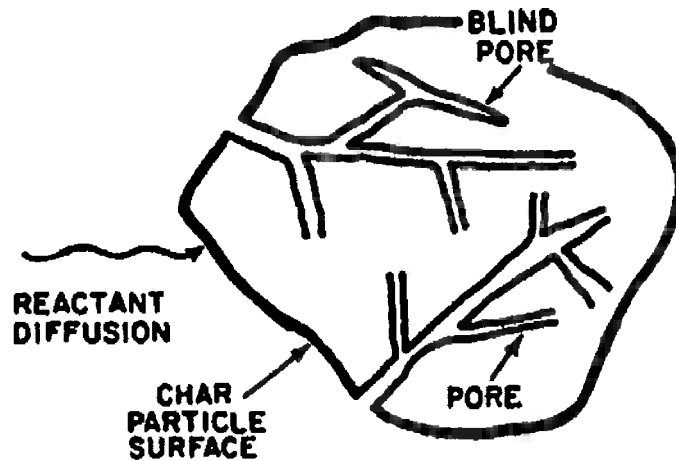


Figura 4: Estrutura porosa do carvão. ^[9]

Embora a porosidade e a área superficial afetem diretamente a densidade do carvão, não é possível relacionar diretamente ambas propriedades, conforme Figura 5. Segundo GÜRDAL e YALÇUN (2001), propriedades como densidade, porosidade e área superficial são parâmetro correlacionados a classificação e composição maceral dos carvões. Porosidade de carvões a base de vitrinite diminui com o aumento da classificação do carvão.

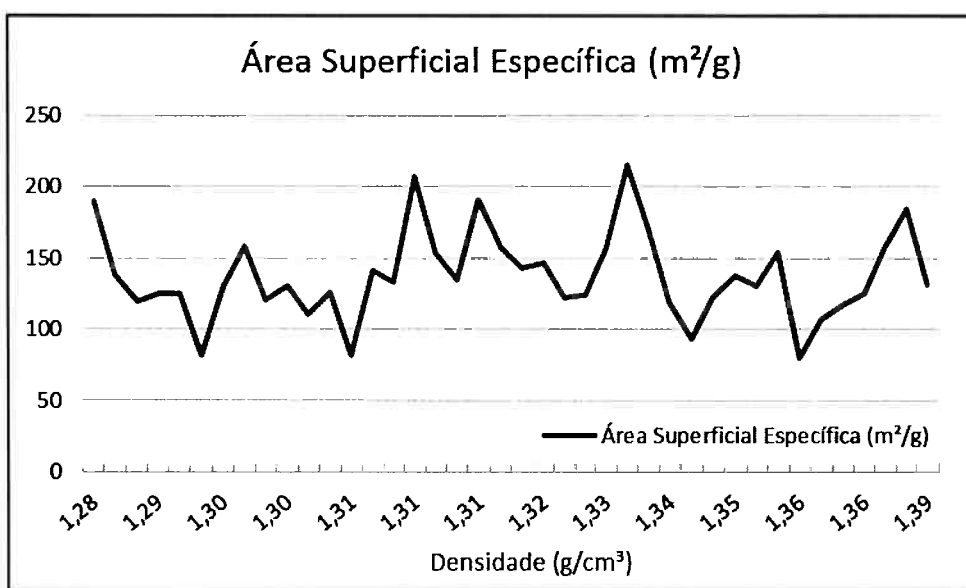


Figura 5: Relação da área superficial específica (m²/g) com a densidade do carvão. ^[17]

Tabela 4 apresenta a evolução da área superficial dos carvões em função do tempo de residência na zona de combustão e do teor de combustão completa.

Entre as amostras A1 e B1, cujo tempo de residência foi de 50 ms, B1 apresentou melhor combustão e maior área superficial específica. Da mesma forma, a amostra B2 obteve 40,0% de combustão completa contra 35,1% da amostra A2, cuja área superficial específica é menor.

Os resultados sugerem que com o aumento da área superficial, tem-se melhor combustibilidade do carvão, com o mesmo tempo de residência. Portanto, para o PCI a área superficial específica é um fator importante, considerando que o tempo de residência do carvão pulverizado na zona de combustão é limitado.^[18]

Tabela 4: Evolução da área superficial dos carvões.^[18]

Fonte	Amostra	Tempo de Residência (ms)	Combustão Completa (wt%)	A-BET (m ² /g _{dry})	A-BET (m ² /g _{daf})
[18]	A1	50	29,8	32,2	40,6
[18]	B1	50	38,6	111,3	144,5
[18]	A2	100	35,1	43,2	55,3
[18]	B2	100	40,0	58,6	76,5

5.2.2. Granulometria

No PCI, a quantidade, tipo do carvão e tamanho do carvão pulverizado são os principais fatores que afetam a combustibilidade do PCI.^[19]

Tabela 5 apresenta o efeito da granulometria do carvão pulverizado na injeção em alto forno em três diferentes granulometrias: 48, 285 e 1180 µm e composição química descrita.^[19]

Tabela 5: Composição química, valor calorífico e granulometria do carvão.^[19]

Carvão	Análise Química (%)			Valor Calorífico (kcal/kg)	Granulometria (µm)
	Cinzas	MV	CF		
Tipo B	4,30	44,90	50,80	7127	48, 285, 1180

A variação da combustibilidade na zona de combustão no nível das ventaneiras é apresentado na Figura 6. O aumento do tamanho das partículas ocasiona significativa queda na combustibilidade dos carvões, principalmente a partir de 100 kg PCI/t ferro gusa.

A 200 kg PCI/t ferro gusa e granulometria de 1180 µm, a combustibilidade atinge taxas menores que 30%. A 300 kg PCI/t ferro gusa, até o carvão de granulometria 48 µm atinge patamares menores que 30% de combustibilidade.^[19]

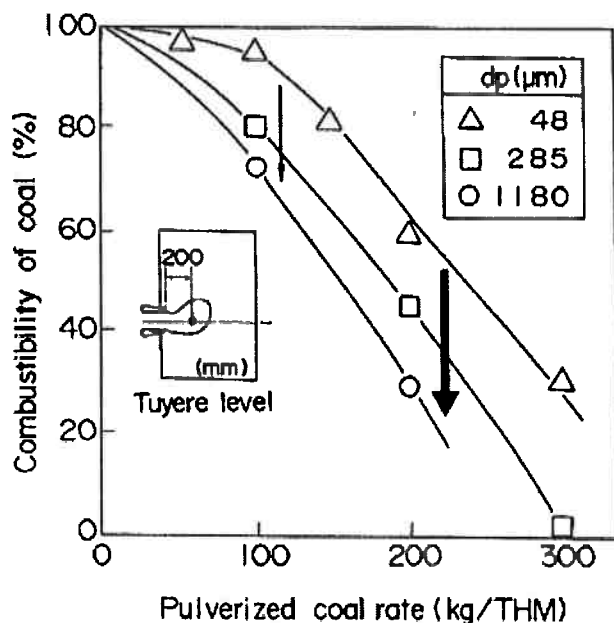


Figura 6: Variação da combustibilidade do PCI no nível das ventaneiras com variação da granulometria e taxa de injeção de carvão pulverizado. [19]

Figura 7 apresenta os resultados da combustibilidade do carvão a 700 mm acima do nível das ventaneiras. Até taxas de injeção de 200 kg PC/t ferro gusa, obteve-se combustibilidade acima de 97% e a diferença de granulometria não afeta a combustibilidade, dentro das faixas ensaiadas. Porém a taxas de injeção de 300 kg PC/t ferro gusa, observa-se grande variação de combustibilidade, com a combustibilidade da partícula de 1180 μm atingindo patamares de 90%, enquanto que as partículas de 48 μm se mantêm ao nível de 96% de combustibilidade. [19]

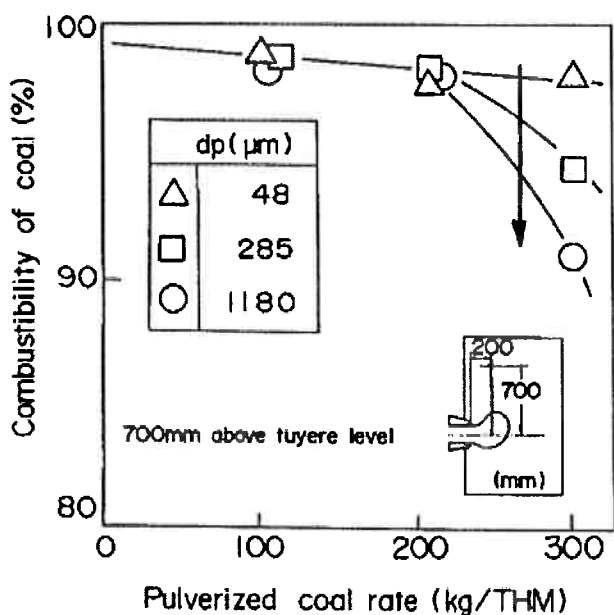


Figura 7: Variação da combustibilidade a 700 mm acima do nível das ventaneiras com variação da granulometria e taxa de injeção de carvão pulverizado. [19]

YAMAGATA et al (1992) também investigou o comportamento do consumo e acúmulo de partículas que não sofreram combustão. Assumiu-se combustibilidade de 70, 50 e 30% para as partículas de granulometria de 50, 150 e 250 μm , respectivamente.

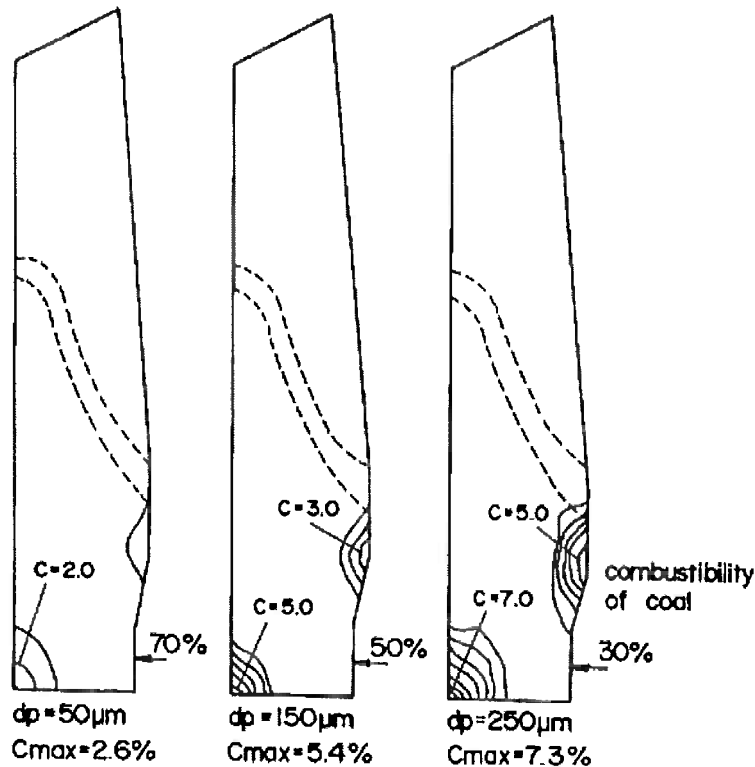


Figura 8: Efeito da granulometria no acúmulo de partículas de carvão não consumidas no alto forno a taxa de 300 kg PCI/t ferro gusa. ^[19]

O resultado dos cálculos a PCI de 300kg/ t podem ser verificados na Figura 8. O aumento do tamanho das partículas e a redução da combustibilidade aumenta consideravelmente o acúmulo de partículas não consumidas.

No caso do PC de 250 μm , a reação de Boudouard é inibida pela baixa área superficial específica. Portanto, a reação de Boudouard não é suficiente para consumir o carvão não queimado, causando significativo acúmulo para PC de granulometria acima de 150 μm . O acúmulo de carvão não queimado é significativo nas regiões do homem morto e da zona coesiva.

O tamanho máximo das partículas de PC deve ser controlado para que o acúmulo de carvão não queimado não afete a estabilidade da operação do alto forno. O constante monitoramento do tamanho de partícula de PC é importante para a correta avaliação da combustibilidade do PC na zona de combustão. ^[19] Utiliza-se, em geral, granulometrias de 50 – 100 μm para o PCI,

5.3. Caracterizações Químicas e a Influência das suas Características no Processo de Injeção

Características e composição químicas são importantes elementos na escolha e utilização correta dos carvões.

O teor de cinzas é fundamental para a eficácia da operação do alto forno. [20] Enquanto que manter os teores de componentes nocivos baixos são essenciais para a boa qualidade final do aço. [21]

Os materiais voláteis se mostram importantes para se determinar a combustibilidade do carvão dentro do alto forno, podendo causar mais ou menos acúmulo de carvão não consumível nas regiões do homem morto e zona coesiva. [9, 22]

5.3.1. Composição Química

Carvão mineral é composto por uma complexa mistura de material orgânico (maceral) e inorgânico (mineral). [17] A composição desta mistura depende de inúmeros fatores climáticos e ambientais, tais como temperatura média do ambiente e teor de oxigênio. O tempo e a pressão exercida da terra sobre o material também contribuem para as diferentes composições químicas dos carvões. [14]

Análise imediata dos carvões estudados apresentam os teores de cinzas, material volátil (MV) e carbono fixo (CF), conforme Tabela 6.

Tabela 6: Teores típicos de carvões minerais pulverizados.

Fonte	Material	Análise Imediata (%)		
		Cinzas	MV	CF
[19]	Carvão	10,40	18,90	70,70
[19]	Carvão	7,30	35,20	57,50
[19]	Carvão	4,30	44,90	50,80
[20]	Carvão	11,20	13,10	75,70
[20]	Carvão	5,43	37,35	57,22
[20]	Carvão	7,30	34,10	58,60
[20]	Carvão	7,70	16,70	75,60
[20]	Carvão	9,20	38,15	52,65
[23]	Carvão	6,90	42,50	50,60
[23]	Carvão	9,50	29,30	61,20
[23]	Carvão	9,80	17,60	72,60
[23]	Carvão	0,10	11,70	88,20
[24]	Carvão	7,49	30,40	ND
[24]	Carvão	10,27	8,60	ND
[24]	Carvão	9,50	27,70	72,30
[24]	Carvão	10,30	18,50	81,50
Média		7,92	26,54	66,08
Desvio Padrão		2,75	11,24	11,64

Observa-se na Tabela 6, a grande variedade dos teores de cinzas, MV e CF, principalmente devido as condições de formação do carvão, podendo apresentar de 8,60 a 44,90% de MV, 50,60 a 88,20% de CF e 0,10 a 11,20% de cinzas.

Para o PCI, autores concluíram que o alto teor de MV não é fator causador de problemas operacionais, mas contribui com a melhor combustibilidade do carvão na zona de combustão, principalmente em função do tempo limitado de residência do combustível nesta zona. ^[19]

5.3.2. Teor de Cinzas

A composição e propriedades físicas das cinzas do carvão são importantes na otimização do design das ventaneiras, processo na zona de combustão e na formação da escória, principalmente o processo de fusão das cinzas. Do ponto de vista de operação das ventaneiras, a utilização de carvões com cinzas com alta temperatura de amolecimento é desejável, caso esta temperatura seja próxima a temperatura dentro das ventaneiras, é possível que ocorra amolecimento e aderência das cinzas na superfície interna das ventaneiras. ^[20]

Os teores típicos de cinzas foram estudados no item anterior, com média de 7,92% de cinzas, conforme Tabela 6. As composições químicas das cinzas de carvão foram obtidas na literatura,

conforme Tabela 7.

Tabela 7: Composição química típica das cinzas presentes nos carvões minerais pulverizados.

Fonte	Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
[1]	Carvão	51,42	29,46	9,00	2,19	1,16	0,30	0,96	3,36	ND
[2]	Carvão	55,54	23,24	10,59	0,92	1,10	0,04	0,44	2,38	ND
[3]	Carvão	53,55	29,85	7,56	2,13	1,50	0,16	0,20	1,97	ND
[4]	Carvão	50,50	27,64	10,50	2,78	1,17	1,15	0,79	2,04	ND
[5]	Carvão	63,50	16,50	6,30	4,50	3,50	1,00	1,18	0,90	ND
[6]	Carvão	46,00	25,19	14,61	4,12	1,69	1,20	0,21	1,22	1,64
[7]	Carvão	50,14	26,73	9,03	3,91	1,53	0,78	0,41	1,04	1,55
[8]	Carvão	47,00	25,20	4,50	11,30	ND	5,30	ND	0,90	0,20
[9]	Carvão	35,60	24,60	8,50	7,10	ND	5,80	ND	2,60	0,20
[10]	Carvão	45,10	24,80	12,90	2,90	ND	4,20	ND	3,20	0,10
[11]	Carvão	40,50	22,70	7,80	12,00	ND	5,40	ND	2,10	0,10
Média	Carvão	48,99	25,08	9,21	4,90	1,66	2,30	0,60	1,97	0,63
Desvio Padrão	Carvão	7,16	3,49	2,74	3,53	0,78	2,23	0,35	0,84	0,68

Segundo dados obtidos na literatura, verificam-se os altos teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, respectivamente em ordem de relevância.

Utilizando o conceito do cálculo da basicidade de escórias, pode-se calcular a basicidade binária (B_b) ou ternária (B_t) das cinzas de acordo com a Equação 8 e Equação 9. [27]

$$B_b = \frac{\% \text{ CaO}}{\% \text{ SiO}_2} \quad \text{Equação 8}$$

$$B_t = \frac{\%(\text{CaO} + \text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2)} \quad \text{Equação 9}$$

Com base nos dados obtidos na Tabela 7, foram calculados os índices de basicidade das cinzas, apresentado na Tabela 8. A basicidade binária média calculada foi 0,10 e a ternária 0,13, caracterizando as cinzas como ácidas e afetando diretamente a basicidade da escória.

Tabela 8: Cálculo da Basicidade das Cinzas dos carvões minerais pulverizados.

Fonte	[20]	[20]	[20]	[20]	[20]	[25]	[25]	[26]	[26]	[26]	[26]	Média	Desvio Padrão
B _b	0,04	0,02	0,04	0,06	0,07	0,09	0,08	0,24	0,20	0,06	0,30	0,10	0,09
B _t	0,07	0,04	0,07	0,08	0,13	0,13	0,11	0,24	0,20	0,06	0,30	0,13	0,08

5.3.3. Reatividade do Carvão ao CO₂

A reatividade do carvão ao CO₂ é conhecida pela medida da interação sólida-gasosa entre os materiais envolvidos. Esta reatividade é importante para diminuir eventuais particulados finos após a combustão provenientes do PCI. A taxa de reação é influenciada por três parâmetros principais: [28]

- I. Concentração dos sítios ativos;
- II. Permeabilidade do gás aos poros do carvão; e
- III. Presença de catalisadores.

A reatividade de carvão mineral e misturas de carvão mineral com biomassa ao CO₂ de acordo com a Equação 10, onde R representa a reatividade máxima, m₀ é a massa inicial do carvão e (dm/dt) é a taxa máxima de reação do carbono fixo. [57]

$$R = - (1/m_0) * (dm/dt) \quad \text{Equação 10}$$

Tabela 9: Composição das misturas de coque com biomassa. [17]

Fonte	Código	Composição da Blenda	
[17]	A	Coque	-
[17]	A2Eu	Coque	2% (wt%) Eucalipto
[17]	A2CEu	Coque	2% (wt%) Carvão de Eucalipto
[17]	A2OI	Coque	2% (wt%) Oliveira
[17]	A2COI	Coque	2% (wt%) Carvão de Oliveira

Figura 9 mostra o grau de conversão e a perda de massa do coque e suas misturas com diferentes biomassas, Tabela 9. Os perfis de reatividade dos materiais testados são similares, a reatividade ao CO₂ tende a um valor máximo, seguido pela redução da conversão e estabilização. A Figura 9 revela características importantes da reação: [17]

- (a) O comportamento das misturas no estágio inicial (primeiros 20 minutos) difere significativamente uma das outras;
- (b) A mistura com carvão de eucalipto apresentou maior reatividade inicial (primeiros 20 minutos) entre os materiais testados e maior conversão total;
- (c) A mistura com carvão de oliveira apresentou menor reatividade inicial (primeiros 20 minutos), porém maior índice de reatividade ao final do ensaio (140 minutos);
- (d) Ambas misturas com carvões de eucalipto e oliveira apresentarem maiores graus de

conversão que o coque.

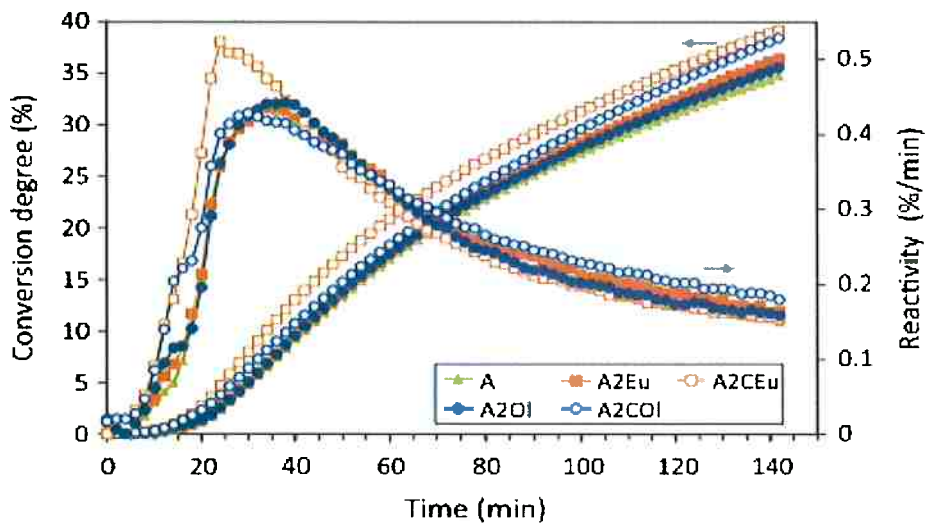


Figura 9: Evolução do grau de conversão e reatividade ao CO₂. [17]

5.3.4. Componentes Nocivos

Componentes nocivos são compostos que participam do processo de produção do ferro gusa, estando contidos nos minerais de ferro, coque, carvões pulverizados ou escorificantes e podem ser prejudiciais ao processo, consumindo maior quantidade de combustíveis ou afetando a qualidade do produto final.

Matérias-primas podem conter componentes nocivos como Na, K, Zn, Pb, Cd, S, cianeto, óleo ou húmus. [21]

A concentração de zinco e álcalis (sódio e potássio) devem ser controladas para evitar problemas nas operações do alto forno [29]. Especialmente, o zinco tem efeitos nocivos sobre o funcionamento do processo e sobre as qualidades do produto. [30]

O zinco tem sido considerado como um problema, pois forma um circuito, no forno, resultando no consumo adicional de coque e há também um risco de ocorrer a formação de incrustação dentro do alto forno. [31] No alto forno, sódio, potássio e enxofre podem causar problemas operacionais ou composições de ferro gusa inaceitáveis. [32]

De acordo com a Tabela 7, há ocorrência de elementos nocivos nas cinzas dos carvões estudados, principalmente de sódio e potássio, podendo chegar a 1,18% de Na₂O e 3,36% de K₂O no teor de cinzas e tendo como média 0,60 e 1,97%, respectivamente.

5.3.5. Materiais Voláteis

Os materiais voláteis, conforme determinado pelos métodos de teste padrão (ou seja, ASTM D- 3175, ISO 562), é o percentual de produtos voláteis, excluindo a umidade, liberado durante o aquecimento de carvão ou coque sob condições controladas. A perda de peso medida da amostra desconsiderando a umidade estabelece a quantidade de material (matérias voláteis) evoluiu a partir do carvão, nas condições do teste. [14]

Estudos [10], verificaram o comportamento da decomposição térmica em função do teor de materiais voláteis de carvões de análise imediatas conhecidas, Tabela 10.

Tabela 10: Composição química dos carvões minerais (wt%) [20]

Componentes	Donbass	Guasare	Logan	Welch	Prodeco
Análise Imediata					
Carbono Fixo	75,70	57,22	58,60	76,50	52,65
Matéria Volátil	13,10	37,35	34,10	16,70	38,15
Cinzas	11,20	5,43	7,30	7,70	9,21
Umidade	1,10	2,08	1,40	0,80	4,99
Análise Química					
Carbono	79,40	79,57	80,50	85,40	73,74
Hidrogênio	3,70	5,26	5,10	3,90	5,81
Nitrogênio	1,70	1,48	1,60	1,10	1,36
Enxofre	1,14	0,72	0,75	0,72	0,78
Oxigênio	2,80	7,54	4,75	1,20	9,01

Amostras de carvão de análises imediatas conhecidas foram aquecidas a 1000°C em atmosfera inerte. O término do processo de decomposição térmica dos carvões se deu a aproximadamente 850°C, havendo pouca perda de massa após esta temperatura. A taxa máxima de decomposição térmica se localiza na faixa de 400-600°C e a perda de massa total depende do teor de materiais voláteis do carvão, Tabela 11. [20]

Os resultados de perda de massa do ensaio a 1000°C em atmosfera inerte foram apresentados na Figura 10 em função do valor de material volátil fornecido para cada amostra. Não foram fornecidas amostras na faixa de 20-30% de material volátil. [20]

Tabela 11: Perda de massa do carvão devido a decomposição térmica (%wt) ^[20]

Tipo de Carvão	Atmosfera	Taxa de Aquecimento (°C/h)	Faixas de Temperatura (°C)					Perda de Massa Total (%)
			80-120	120-420	420-600	600-820	820-1000	
Donbass	Ar	1000	1,53	3,84	46,42	26,09	18,03	95,91
		600	1,40	3,50	76,04	12,62	-	93,56
	N ₂	1000	0,92	2,15	8,29	7,06	5,53	23,95
		600	0,97	1,94	8,94	3,39	3,39	18,63
Guasare	Ar	1000	1,78	3,19	47,85	29,44	17,66	99,92
		600	1,67	6,96	68,77	21,26	-	98,66
	N ₂	1000	2,26	3,96	22,63	15,00	3,38	47,23
		600	2,24	4,75	19,86	15,38	3,35	45,58
Logan	Ar	1000	1,66	3,32	49,34	30,49	14,45	99,26
		600	2,16	5,56	67,04	22,86	-	97,62
	N ₂	1000	2,17	4,83	20,77	9,66	3,62	41,05
		600	2,12	5,43	21,24	8,50	2,36	39,65
Welch	Ar	1000	1,26	4,41	35,62	31,52	26,16	98,97
		600	1,12	8,23	47,54	40,05	-	96,94
	N ₂	1000	1,31	3,06	10,49	7,43	1,31	23,6
		600	1,22	2,43	9,32	6,49	3,65	23,11
Prodeco	Ar	1000	6,05	6,05	41,29	25,88	19,27	98,54
		600	3,89	9,90	68,22	15,55	-	97,56
	N ₂	1000	5,78	5,13	20,54	15,08	6,10	52,63
		600	4,94	6,26	19,44	19,77	5,27	55,68

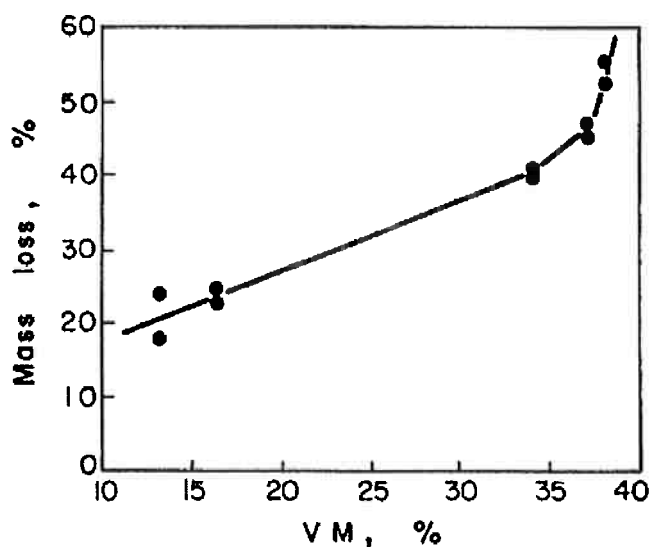


Figura 10: Dependência da perda de massa com o teor de material volátil ^[20]

A perda de massa total devido a decomposição térmica do carvão é diretamente proporcional ao teor de material volátil até a faixa de 30-35% de VM, acima destes teores, a dependência se torna exponencial. [20]

Carvões contendo alto teor de material volátil são considerados com melhor combustibilidade quando usados na injeção em alto forno. Estudos foram realizados para investigar a eficiência na combustão de diferentes carvões a diferentes distâncias das ventaneiras.

A Tabela 12 e a Figura 11, mostram que a 1,8m das ventaneiras a combustão foi completa em 80% para carvões de baixo teor de matéria volátil e 90% e 95% para carvões com alto teor de voláteis com 33,2 e 39,8%, respectivamente. [9]

Nippon Kokan obteve melhor combustibilidade dos carvões quando injetados carvões de alto teor de voláteis e a taxas entre 100-200 kg/t ferro gusa, em alto forno experimental de 3,6 m³, temperaturas de 1000 a 2000°C. Obteve-se 96% de combustão completa na zona de combustão com carvão contendo 40% de matéria volátil e 66% de combustão completa com carvão contendo 22,6% de matéria volátil. [22]

Tabela 12: Combustibilidade de carvão em função do teor de matéria volátil. [9]

Componentes	C	B	A
Matéria Volátil	20,20	33,20	39,80
Combustibilidade	80%	90%	95%

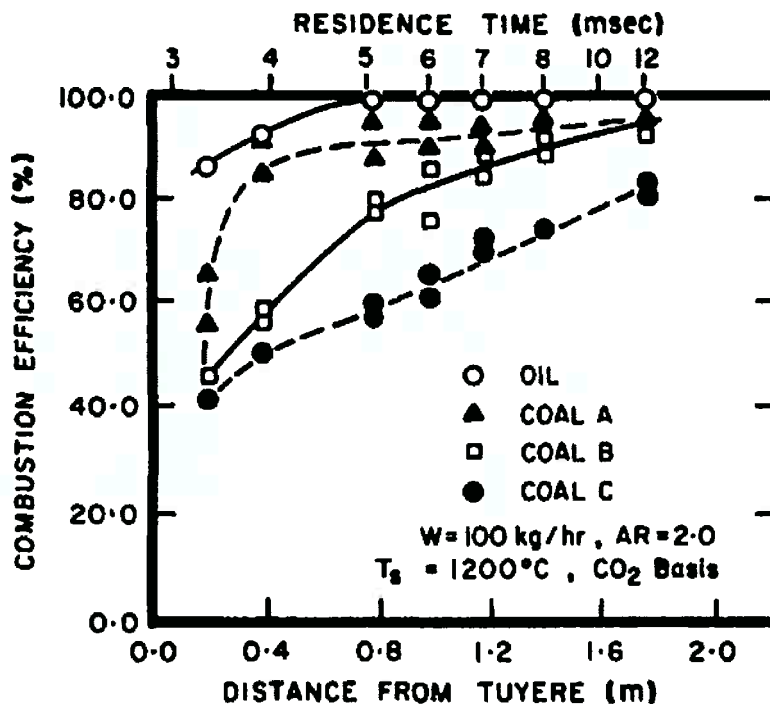


Figura 11: Relação entre eficiência da combustão e o tipo de carvão. [9]

5.4. Parâmetros Importantes do Processo de Injeção

A eficácia da injeção de carvão pulverizado depende de inúmeros fenômenos que ocorrem no alto forno, listados a seguir: ^[33]

1. Índice de combustão do carvão e/ou o comportamento dos finos de carvão que não sofreram combustão no leito de coque, afetando o fluxo dos gases.
2. Comportamento das cinzas fundidas de carvão ou sua deposição na zona de combustão das ventaneiras.
3. Permeabilidade ou distribuição do fluxo de gás na zona de carga afetada pelo aumento da proporção de minério de ferro e coque, com o aumento da taxa de injeção de carvão pulverizado.
4. As propriedades térmicas representadas pela temperatura do gás na rampa do alto forno ou a razão de fluxo de calor que afetam as reações que ocorreram na parte inferior do alto-forno.

Teorias recentes possuem duas condições restritivas em relação aos itens 1 e 2. A primeira é garantia a combustão completa do carvão pulverizado dentro da zona de combustão e a outra é evitar a deposição de cinzas na saída da lança. ^[33]

5.4.1. Índice de Combustão

O índice de combustão é definido pela Equação 11, onde θ_R é o período de tempo necessário para que o carvão seja totalmente consumido na zona de combustão e θ_a é o período de tempo em que o carvão permanece na zona de combustão: ^[34]

$$I_{BO} = \theta_R / \theta_a$$

Equação 11

O índice I_{BO} é sempre maior que um, sendo a equação original $1 \geq \theta_R / \theta_a$, significando que o tempo necessário para a combustão completa do carvão na zona de combustão é sempre maior que o tempo real de permanência do carvão na zona de combustão, gerando partículas de finos, que podem preencher os interstícios entre as partículas de coque dificultando a passagem e distribuição dos gases na região inferior do alto forno. Portanto, para ótima operação de PCI, I_{BO} menor que um é desejável. ^[33]

Estudos experimentais ^[13] obtiveram o aprimoramento da combustibilidade do carvão

pulverizado na zona de combustão, aumentando a temperatura do sopro a 1.250 °C, regulando o teor de enriquecimento de oxigênio entre 4 e 5% e reduzindo a umidade do sopro ao mínimo possível de 22 g/Nm³, mantendo a temperatura de chama a 2.000°C, conforme Figura 12 e Figura 13. [13]

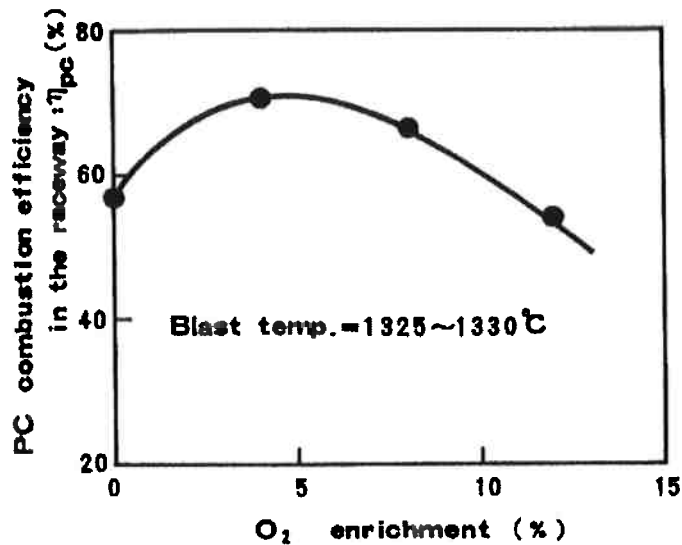


Figura 12: Efeito do enriquecimento de oxigênio na eficiência da combustão do carvão pulverizado na zona de combustão. [13]

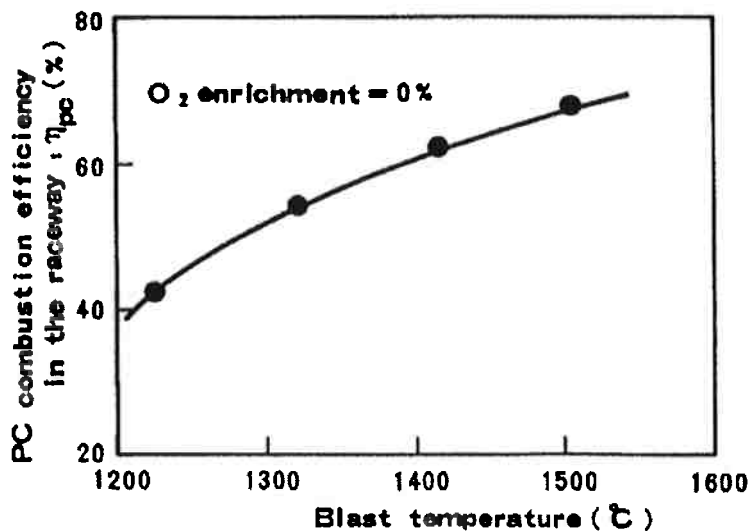


Figura 13: Efeito da temperatura de sopro na eficiência da combustão do carvão pulverizado na zona de combustão. [13]

5.4.2. Índice de Deposição de Cinzas

Para determinar a possibilidade da ocorrência do fenômeno de deposição de cinzas, assume-se que a temperatura das partículas de carvão é igual a temperatura do sopro nas ventaneiras. [34]

O índice I_{AD} é definido conforme a Equação 12, onde T_{BL} é a temperatura do sopro nas ventaneiras e T_{af} é a temperatura sólidos de fusão das cinzas. [33]

$$I_{AD} = T_{BL} / T_{af}$$

Equação 12

I_{AD} com valor superior a uma unidade, significa que as cinzas do carvão podem fundir e impedir a vazão do sopro das ventaneiras, devido a temperatura do sopro ser superior a temperatura sólidos de fusão das cinzas. [33]

5.4.3. Taxa Máxima de Injeção de Carvão Pulverizado

Através de modelamentos matemáticos, partindo da Equação 11, na condição de $I_{BO} = 1$, obtém-se uma taxa de PCI crítica, denotada como F_{BO} sendo esta variável representada na unidade kg/t ferro gusa, da mesma forma a partir da Equação 12, na condição de $I_{AD} = 1$, obtém-se outra taxa crítica de PCI, denotada F_{AD} – de mesma unidade.

Portanto, a taxa de injeção de carvão pulverizado máxima, sem que ocorra os fenômenos de deposição de cinzas fundidas nas ventaneiras e emissão de finos, que podem provocar mudanças no fluxo gasoso do alto forno, será a menor entre as taxas F_{BO} e F_{AD} , conforme os resultados descritos na Tabela 13 e Tabela 14. [33]

Tabela 13: Condições operacionais de altos fornos [33]

Alto Forno Nº	VB Nm ³ /s	TB K	PB kPa	H ₂ O kg/Nm ³	O ₂ kg/Nm ³	F Kg/t-p	Tipo de Carvão	Ferro Gusa kg/s	FBO kg/t-p	FAD kg/t-p
1	104.3	1428	471,00	0.0320	0.0000	58.0	A	86.5	203	317
2	95.5	1423	491,00	0.0310	0.0000	62.0	A	78.0	206	317
3	89.7	1338	476,00	0.0400	0.0000	59.0	A	72.6	213	331
4	111.7	1448	473,00	0.0250	0.0000	53.0	A	95.3	201	311
5	117.0	1468	481,00	0.0310	0.0000	50.0	A	89.2	202	312
6	96.7	1453	475,00	0.0200	0.0000	70.0	B	89.1	188	288
7	62.1	1431	451,00	0.0155	0.0263	59.1	C	55.5	194	293
8	45.3	1432	320,00	0.0113	0.0187	43.2	C	53.2	186	194

VB: Volume do sopro em Nm³/s

TB: Temperatura inicial do sopro em K

PB: Pressão do sopro em kPa.

F: Taxa de injeção de carvão pulverizado.

Tabela 14: Características dos carvões estudados [33]

Carvão	Dpo µm	Qs MJ/kg	C dry-%	H dry-%	O dry-%	Cinzas dry-%	MV dry-%	AFT K
A	50	27.05	72.5	4.5	10.5	10.0	33.0	1963
B	40	29.8	77.3	4.7	8.6	7.3	33.0	1973
C	40**	33.4	82.2	5.3	10.8	6.1	37.2	1788

** : Valor estimado

AFT: Temperatura de fusão das cinzas

Dpo: Diâmetro das partículas de carvão pulverizado em µm

Qs: Poder calorífico em MJ/kg

MV: Material Volátil

A taxa máxima de PCI também foi estudada [19], utilizando o carvão B, Tabela 5, de granulometria 48 µm.

A variação da composição dos gases no nível das ventaneiras podem ser vistas na Figura 14, sendo os pontos (brancos e pretos) e as linhas (contínua e tracejada) os resultados mensurados e obtidos através de simulação matemática, respectivamente. Observa-se que a taxa de PCI de 200 kg/t ferro gusa, o pico de CO₂ torna-se mais próximo das ventaneiras, mostrando que o pico da combustão também se aproxima das ventaneiras, comparado ao caso de operação com 100% de coque. Esta tendência se torna mais significativa com o aumento da taxa de PCI. [19]

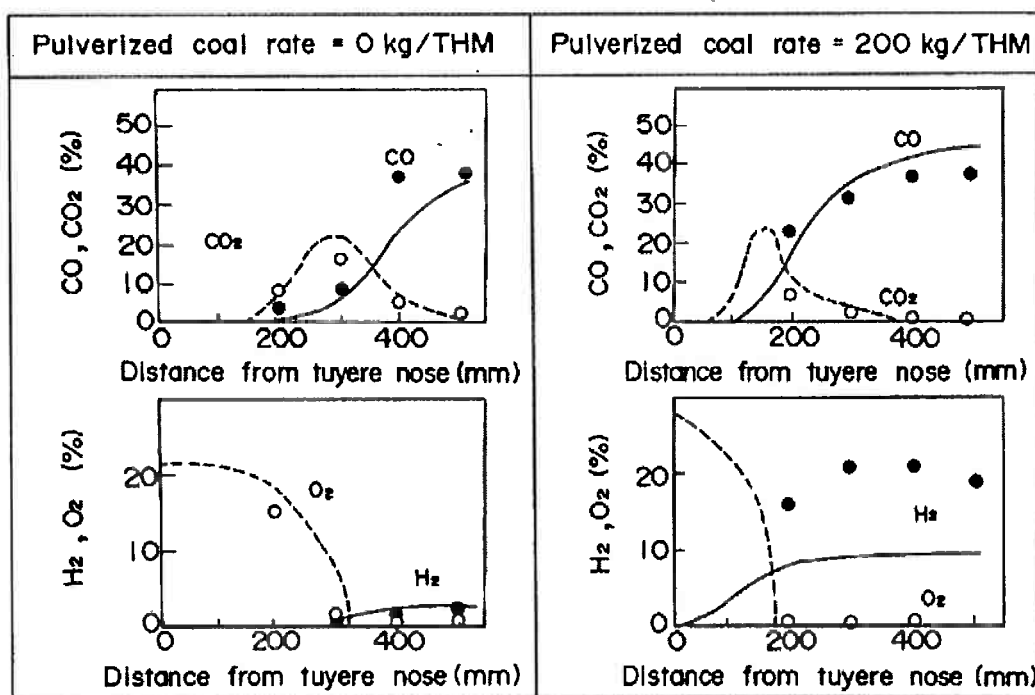


Figura 14: Variação da composição dos gases com o aumento do PCI. [19]

Figura 15 mostra a variação da combustibilidade do carvão pulverizado injetado (a),

desvolatilização da matéria volátil (b) e a gaseificação do produto da desvolatilização do carvão (c). [19]

A combustibilidade do carvão diminuiu com o aumento do PCI, atingindo cerca de 70% de combustibilidade a PCI de 300 kg/t ferro gusa. A desvolatilização dos materiais voláteis é pouco afetada pelo aumento do PCI. Todas as taxas atingiram 100% de desvolatilização a 300 mm de distância das ventaneiras. Entretanto, a gaseificação final do produto da desvolatilização do carvão a PCI de 300 kg/t ferro gusa atinge patamares de 60%. [19]

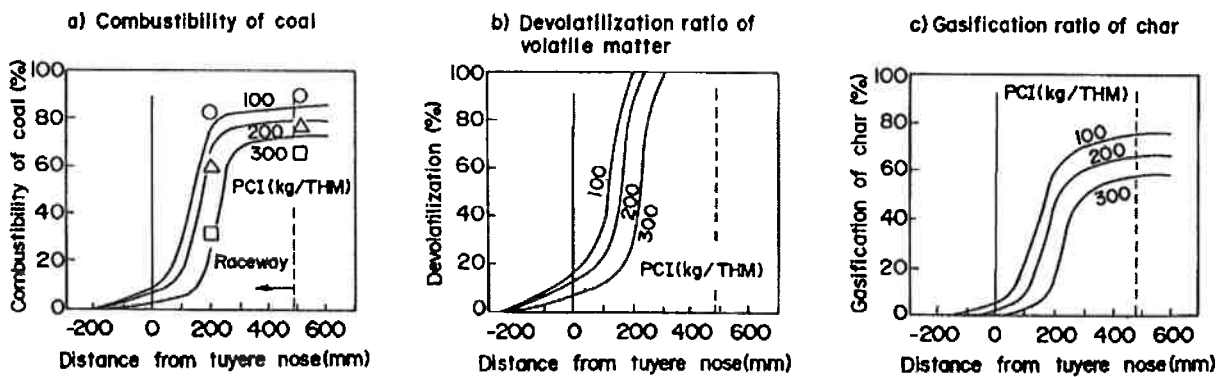


Figura 15: Variação da combustibilidade do carvão, desvolatilização dos materiais voláteis e gaseificação do carvão ao nível das ventaneiras com o aumento da taxa de PCI. [19]

Figura 16 mostra que a combustibilidade do carvão, ao nível de 700 mm acima das ventaneiras, é de aproximadamente 95% mesmo em altos níveis de injeção de carvão, apesar da pequena queda de combustibilidade do carvão. Este fato revela que grande parte do carvão não queimado na zona de combustão é consumido pela reação de Boudouard. [19]

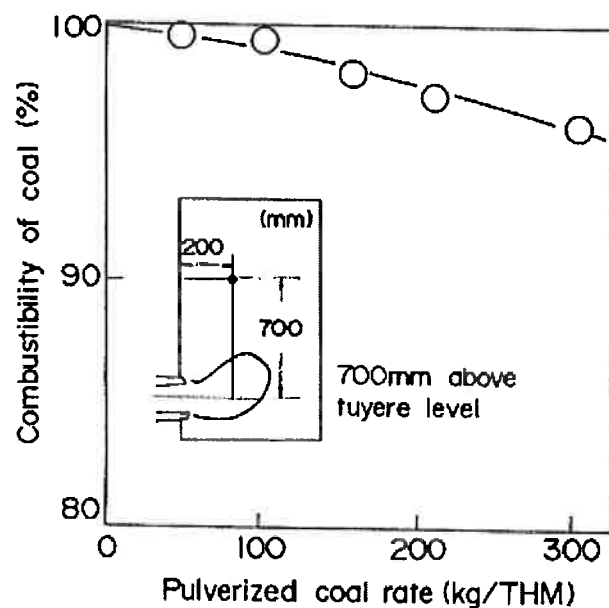


Figura 16: Variação da combustibilidade, a 700 mm acima das ventaneiras, com o aumento do PCI. [19]

Foi estudado o comportamento do acúmulo de carvão não consumido na região mais baixa do alto forno. A combustibilidade do PCI foi considerada a obtida na Figura 15 (a), ou seja, 90, 80 e 70% para taxa de PCI de 100, 200 e 300 kg/t ferro gusa, respectivamente.

Figura 17 mostra que a taxa de PCI de 100 kg/t ferro gusa, o consumo de carvão pela reação de Boudouard, a temperatura acima de 900°C, é quase completa, com $C = 0.5$, sendo C o volume de carvão não queimado dividido pelo volume de poros no leite de coque.

A taxa de PCI de 200 kg/t ferro gusa, a maior parte do carvão é consumida pela reação de Boudouard, mas ocorre pequeno acúmulo de não consumíveis na região do homem morto, com concentração máxima de $C_{max} = 1.6\%$.

A taxa de PCI de 300 kg/t ferro gusa, devido a quantidade de carvão não consumido na zona de combustão, ocorre acúmulo não apenas na região do homem morto, $C = 2.5\%$, mas também na zona coesiva, com $C = 1.5\%$.

O volume de carvão não queimado no gás de topo é calculado considerando taxa de PCI de 200 kg/t ferro gusa. ^[19]

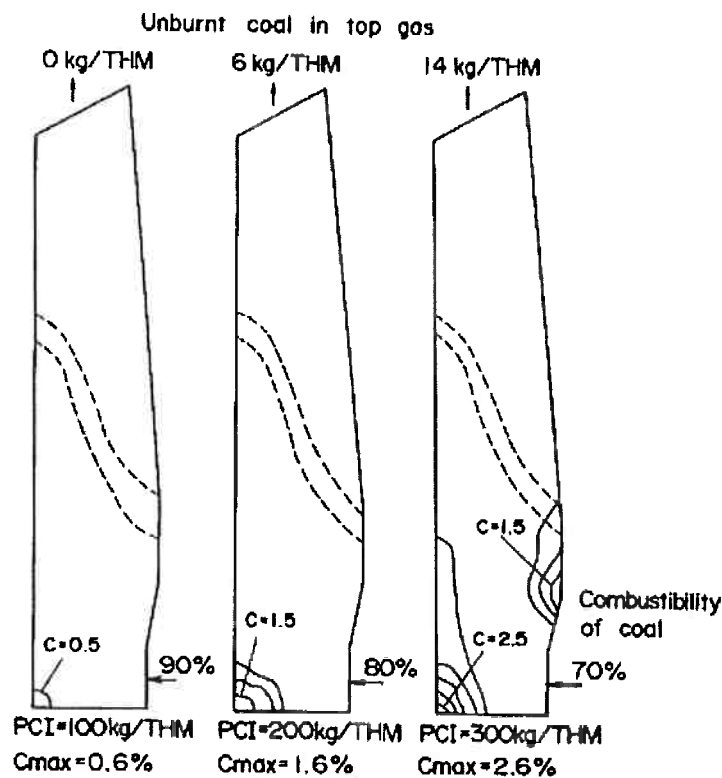


Figura 17: Efeito da taxa de PCI no acúmulo de carvão não queimado no alto forno. ^[19]

6. Biomassa – Vantagens, Problemas e Características Importantes para PCI

Entre várias estratégias, o uso de biomassa é um potencial para contribuir para reduzir as emissões de gases do efeito estufa dos altos fornos a coque.

A queima de biomassa libera CO_2 , porém em balanço com o CO_2 capturado durante o seu crescimento. Por este motivo, o uso de biomassa é considerado um emissor de gases do efeito estufa neutro. [35]

Biomassa é importante por ser uma alternativa renovável aos combustíveis fósseis não renováveis e altamente poluentes, além de possuírem baixo teor de enxofre, diminuindo o custo de dessulfuração e menor emissão de SO_2 . [36]

6.1. Torrefação da Biomassa

Como já discutido, a presença de matérias voláteis favorece a combustibilidade do material para injeção. Portanto, no caso da biomassa, o maior benefício seria do material totalmente seco, porém preservando todo material volátil. No entanto é necessário que o material seja pulverizado. Para isso o processo de torrefação torna-se essencial

Torrefação é um processo de termólise no qual a matéria-prima é sujeita a um tratamento térmico a temperaturas relativamente baixas de 200 a 300°C na ausência de oxigênio por tempo determinado.

As propriedades físicas e químicas analisadas da biomassa, antes e após a torrefação, são as seguintes: [37]

- a. Poder Calorífico;
- b. Composição química;
- c. Alteração dos componentes principais;
- d. Hidrofobicidade; e
- e. Facilidade de pulverização.

Torrefação é uma técnica de pré-tratamento utilizada para conversão da biomassa em combustível para uso na gaseificação ou queima, conforme apresentado na Figura 18.

O tratamento térmico não só destrói a estrutura fibrosa e a tenacidade da biomassa, mas contribui com o aumento do poder calorífico. Após a torrefação, a biomassa adquire características mais hidrofóbicas, o que tornam seu armazenamento mais atraente acima de biomassa não-torrada.

Durante o processo de torrefação, a biomassa parcialmente desvolatiliza levando a perda de massa, porém a energia inicial contida na biomassa é preservada no produto sólido, portanto a biomassa torrada possui maior densidade de energia em comparação com a biomassa original, tornando o material mais interessante para o uso. [38]



Figura 18: Rota de conversão da biomassa em combustível (adaptado de [37]).

A relação típica entre massa e energia de biomassa torrada é de 70% da massa é retida no estado sólido, resultado da torrefação, contendo 90% da energia inicial. Os demais 30% de massa são convertidos em gás de torrefação, o qual contém 10% da energia inicial da biomassa.

O processo de geral de torrefação pode ser dividido em diferentes etapas como aquecimento, secagem, torrefação e resfriamento. Estas etapas foram definidas como: [39]

- I. Aquecimento inicial: biomassa é inicialmente aquecida até que a fase de secagem da biomassa é alcançada. Nesta fase, a temperatura é aumentada, enquanto que no final desta etapa a umidade começa a evaporar-se.
- II. Pré-Secagem: a 100°C, a água livre evapora da biomassa a uma temperatura constante.
- III. Pós-Secagem e Aquecimento Intermediário: a temperatura da biomassa é elevada a 200 ° C e a água de hidratação é libertada. Durante esta fase, perda de massa pode ocorrer, como frações leves evaporando.
- IV. Torrefação: o processo real ocorre durante esta fase. A torrefação inicia quando a temperatura atinge 200°C e termina quando a temperatura de torrefação é reduzida até a temperatura inicial de 200°C. A temperatura de torrefação é definida como a máxima temperatura constante. Durante este período ocorre a maior perda de massa da biomassa.
- V. Resfriamento do Sólido: o produto da torrefação é resfriado da temperatura de 200°C até a temperatura ambiente.

Durante a torrefação inúmeros produtos distintos são formados de acordo com as condições de torrefação, tais como temperatura da reação, tempo de aquecimento e propriedades da biomassa. Como resultado da decomposição parcial da biomassa, durante este processo, ocorre variação da composição química original da biomassa. [40]

Figura 19 ilustra a perda de massa ao longo do tempo. Este perfil de composição está de acordo com a perda de oxigênio, devido as reações de desidratação e a descarboxilação. Após 15 minutos de tempo de residência, o produto torrado perde 40% do seu conteúdo original de oxigênio, mas apenas 11% do teor de carbono. Aos 40 minutos, a perda de massa aumenta para 69% e 26%, respectivamente. [xx]

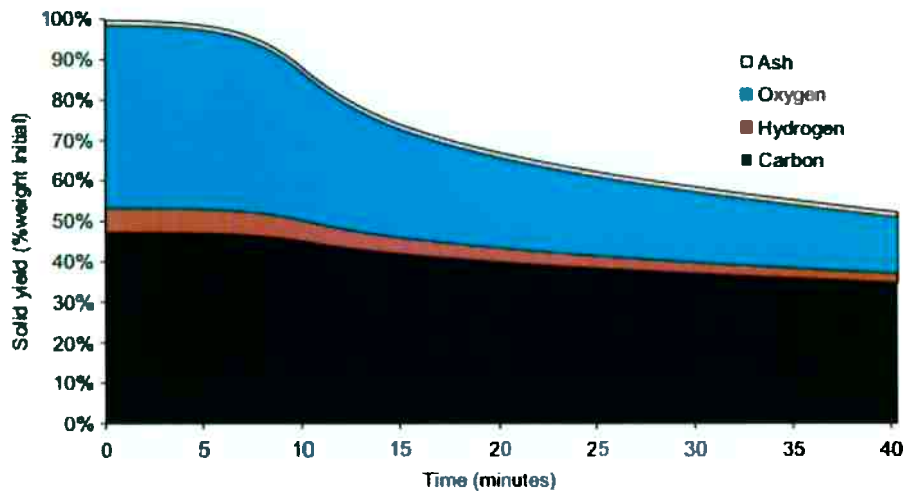


Figura 19: Rendimento mássico do combustível. [xx]

O diagrama de van Krevelen, Figura 20, fornece informações sobre as diferenças na composição química (relação C-H-O). Nesta figura, as composições típicas como o carvão, linhita e tufa são mostrados. [40]

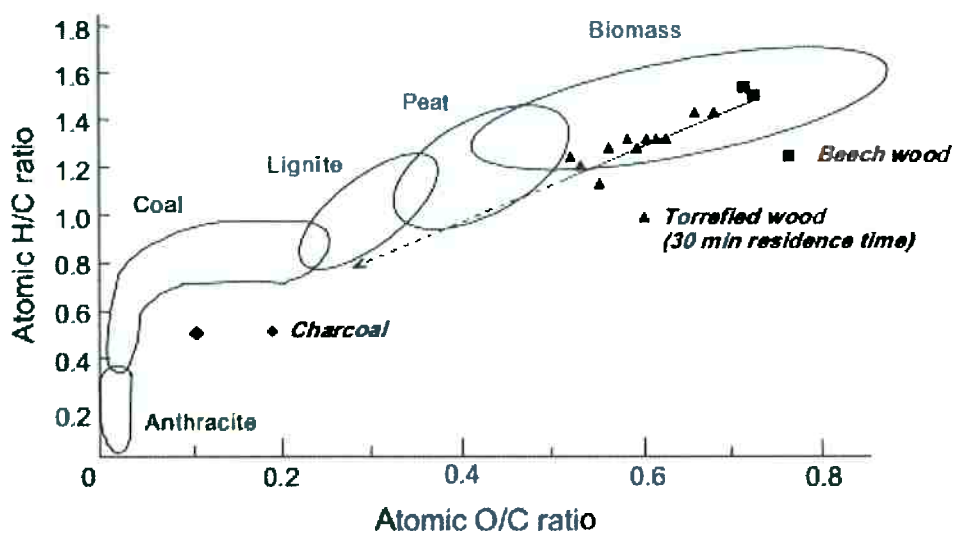


Figura 20: Diagrama de Van Krevelen [40]

6.2. Caracterizações Físicas da Biomassa e a Influência das suas Características no Processo de Injeção

6.2.1. Porosidade

Estudo ^[42] comparou as propriedades física entre o carvão mineral, carvão de biomassa bruta e carvão de biomassa torrada. Para a área superficial, com amostras menores que 90 μm , verificou-se que a biomassa bruta possui $3,9 \pm 0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e a biomassa torrada $3,4 \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Entretanto, os carvões preparados com as biomassas apresentaram área superficial muito superior com $157 \text{ m}^2/\text{g}$ e $270 \text{ m}^2/\text{g}$, para os carvões de biomassa bruta e biomassa torrada, respectivamente, conforme Tabela 15.

Tabela 15: Mensuração da área superficial por material. ^[42]

Fonte	Biomassa	Material	Área Superficial (m^2/g)
[42]	Árvore de Salgueiro	Biomassa Bruta	$3,9 \pm 0,8$
[42]	Árvore de Salgueiro	Biomassa Torrada	$3,4 \pm 0,4$
[42]	Árvore de Salgueiro	Carvão de Biomassa Bruta	157
[42]	Árvore de Salgueiro	Carvão de Biomassa Torrada	270

Comparando dados obtidos da Tabela 15 e Tabela 4, observa-se que há significativa diferença entre a área superficial do carvão mineral (média de $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$, segundo Tabela 4) e carvão obtido através da biomassa de árvore de salgueiro, tanto torrada quanto bruta. Porém ainda há grande discrepância entre a área superficial do carvão mineral e a biomassa torrada e bruta. Esta diferença ocorre principalmente devido a estrutura microscópica do material, enquanto o carvão mineral é composto de inúmeros poros ^[54, 55], a estrutura da biomassa é formada principalmente por grandes moléculas entrelaçadas semelhantes a estrutura de polímeros ^[43], tornando-a bastante densa e de pouca área superficial com o meio.

6.2.2. Granulometria

A Figura 21 apresenta resultados do consumo de energia para moagem de acordo com o tamanho de partícula de biomassa de árvore de salgueiro, pinheiro de larício e faia natural e torrada.

O consumo de energia para pulverizar a biomassa não tratada cresce rapidamente com a redução do tamanho de partícula. Porém, o consumo de energia sofre grande redução, quando a biomassa é tratada pelo processo de torrefação, podendo atingir redução de até 85% do consumo de energia e obter partículas de $200 \mu\text{m}$. ^[44]

A obtenção de partículas de até 200 μm , possibilita a melhor substituição do carvão mineral por biomassa no PCI. Estudos sobre o comportamento do consumo e acúmulo de partículas de granulometria de 50, 150 e 250 μm , obtiveram melhores resultados para as partículas de 50 μm . [19] Porém, sabe-se que o maior teor de material volátil na biomassa, em relação ao carvão mineral, pode proporcionar melhor combustibilidade da biomassa nas ventaneiras. [55]

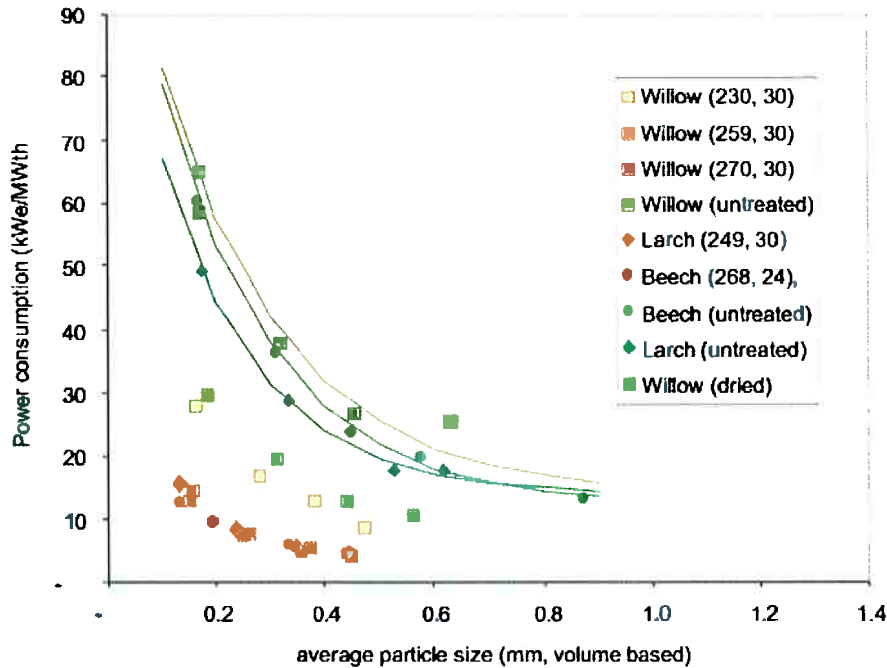


Figura 21: Relação entre consumo de energia para moagem e tamanho de partícula para biomassa natural (verde) e torrada (laranja). [44]

Comparou-se a diferença de combustibilidade de um carvão mineral de referência (Taiheiyo) e um carvão obtido a partir de biomassa de carvalho. As análises imediatas dos materiais podem ser vistas na Tabela 16. [45]

Tabela 16: Propriedades dos Combustíveis [45]

Fonte	Material	Análise Imediata (%)		
		Cinzas	MV	CF
[45]	Carvão Mineral	15,60	44,60	39,80
[45]	Biomassa de Carvalho	17,30	27,10	55,60

Verificou-se, a taxa de injeção de 200 kg/1000 Nm^3 gás e com enriquecimento de oxigênio a 27%, que a combustibilidade do carvão de carvalho foi pior que a combustibilidade do carvão Taiheiyo. Para obter a mesma combustibilidade do carvão Taiheiyo de partículas de 70 μm , foi necessário tamanho de partícula de 60 μm do carvão de carvalho, conforme Figura 22. A diferença de combustibilidade entre os combustíveis é principalmente afetada pelo teor de material volátil dos mesmos. [45]

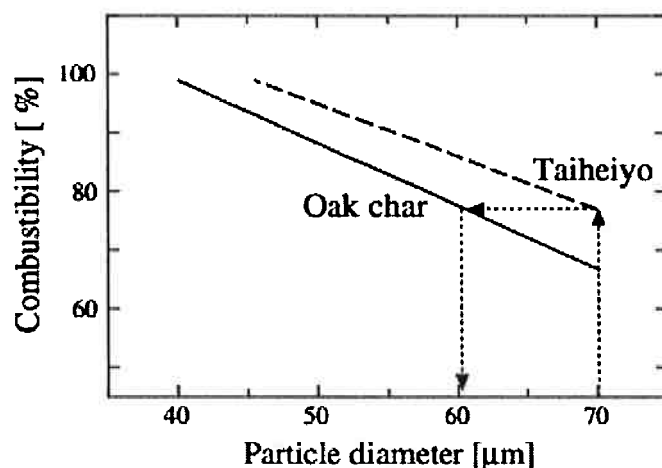


Figura 22: Efeito do tamanho de partícula na combustibilidade do combustível. ^[45]

6.3. Caracterizações Químicas da Biomassa e a Influência das suas Características no Processo de Injeção

Os altos teores de umidade em combustíveis de biomassa pode causar problemas de ignição e combustão. As cinzas dissolvidas podem provocar problemas de incrustação nas ventaneiras. Devido aos baixos valores de poder calorífico da biomassa, pode-se prever problemas de estabilidade da chama. Prevê-se que a mistura de biomassa com maior qualidade do carvão mineral reduzirá os problemas de estabilidade de chama, bem como minimizar os efeitos de corrosão.

A biomassa oferece vantagens importantes como uma matéria-prima de combustão devido à alta volatilidade do combustível e a elevada reatividade de ambos o combustível e o carvão resultante. No entanto, deve ser notado que, em comparação com os combustíveis fósseis sólidos, a biomassa contém muito menos carbono e mais oxigênio e tem baixo poder calorífico. ^[10] O poder calorífico inferior (lower heating value – LHV) da biomassa, em base seca, é em geral entre 18.300 e 20.000 kJ/kg ^[46] e do carvão mineral está entre 25.000 a 32.000kJ/kg. Neste aspecto, a biomassa poderá afetar negativamente na temperatura de chama na combustão.

6.3.1. Composição Química

Biomassa possui principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. O teor de carbono na madeira é de cerca de 50% em peso (base seca, bs), dependendo da espécie de madeira e a parte de madeira (casca e tronco). O teor de carbono é baixo em comparação com os combustíveis fósseis, como o carvão, coque ou óleo que são utilizados em ferro e siderurgia. O teor

de oxigênio na madeira é de cerca de 40% em peso (bs). A existência de oxigênio na biomassa reduz seu poder calorífico. O teor de carbono fixo na biomassa bruta é baixo, em torno de 10-16% em peso (bs), enquanto matéria volátil é 84-88% em peso (bs) e cinzas o conteúdo 0,4-0,6% em peso (bs). O teor de enxofre na biomassa de madeira é baixo em torno de 0,01-0,1% em peso (bs). [47]

Amostras de biomassas torradas mostraram teor de carbono fixo entre 14 e 39%, 59 e 85% de material volátil e 0,4 a 1,6% de cinzas, conforme Tabela 17. O tempo e temperatura de torrefação afetam no produto final.

Tabela 17: Teores característicos de análise imediata de biomassa torrada.

Fonte	Biomassa	Temperatura Torrefação (°C)	Tempo Torrefação (h)	Análise Imediata (%)		
				Cinzas (bs)	MV (bs)	CF (bs)
[48]	Eucalipto	240	0,25	0,50	78,70	20,80
[48]	Eucalipto	240	0,50	0,70	75,40	23,90
[48]	Eucalipto	240	1,00	1,00	74,50	24,50
[48]	Eucalipto	240	2,00	0,90	73,30	25,80
[48]	Eucalipto	240	3,00	1,00	74,10	24,90
[48]	Eucalipto	260	0,25	0,90	72,90	26,20
[48]	Eucalipto	260	0,50	1,20	69,60	29,20
[48]	Eucalipto	260	1,00	0,40	69,20	30,40
[48]	Eucalipto	260	2,00	0,90	69,50	29,60
[48]	Eucalipto	260	3,00	1,20	68,50	30,30
[48]	Eucalipto	280	0,25	0,90	69,00	30,10
[48]	Eucalipto	280	0,50	1,10	67,00	31,90
[48]	Eucalipto	280	1,00	1,60	61,50	36,90
[48]	Eucalipto	280	2,00	1,30	59,60	39,10
[48]	Eucalipto	280	3,00	1,60	60,20	38,20
[49]	Leucaena	200	0,50	0,70	85,30	14,00
[49]	Leucaena	225	0,50	0,80	84,30	14,90
[49]	Leucaena	250	0,50	0,90	82,20	16,90
[49]	Leucaena	275	0,50	1,30	73,80	24,90
[49]	Leucaena	250	2,00	1,30	76,60	22,10
[49]	Leucaena	250	10,00	1,40	69,80	28,80
[49]	Leucaena	250	15,00	1,50	61,80	36,70
	Média			1,05	71,67	27,28
	Desvio Padrão			0,32	7,08	6,87

Do Gráfico 4, observa-se diferença das composições química de carvão mineral e biomassa torrada. A biomassa é composta majoritariamente por material volátil com 71,67% em média (bs), 27,28% carbono fixo (bs) e 1,05% de cinzas (bs). A maior quantidade de material volátil

proporciona a biomassa melhor combustibilidade no alto forno.

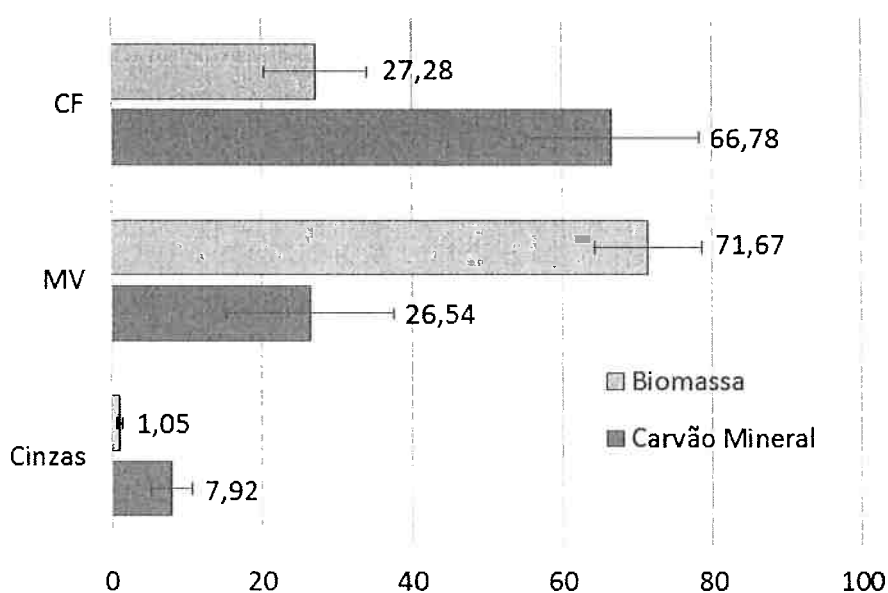


Gráfico 4: Comparação da composição química de Carvão mineral e biomassa.

6.3.2. Teor de Cinzas

De acordo com os dados de análise imediata coletados na literatura, verifica-se que o teor de cinzas da biomassa é significativamente menor que do carvão mineral, conforme Tabela 18.

Tabela 18: Média dos teores de cinzas, voláteis e carbono fixo na biomassa e carvão.

Fonte	Material	Análise Imediata (%)		
		Cinzas	MV	CF
[19, 20, 23, 24]	Carvão Mineral	7,92 ± 2,75	26,54 ± 11,24	66,78 ± 11,55
[48, 49]	Biomassa	1,05 ± 0,32	71,67 ± 7,08	27,28 ± 6,87

Estudos ^[53] em “mini alto-forno” as diferenças de utilizar coque e carvão vegetal na produção de ferro gusa e observou redução de 41% da taxa de geração de escória, devido, principalmente, ao baixo teor de cinzas do carvão vegetal. Também ocorreu a redução do teor de enxofre no gusa e contribuiu com diminuição de cal para compor a basicidade da escória.

Além do maior teor de cinzas, também há diferenças na composição química das cinzas de carvão e biomassa. A composição química média foi calculada com base nos dados da literatura e está descrita na Tabela 19 e também no Gráfico 5.

Tabela 19: Comparação da composição das cinzas de carvão mineral e biomassa.

Material	Carvão Mineral [20, 26]	Biomassa [25,50]
SiO ₂	48,99 ± 7,16	13,58 ± 10,47
Al ₂ O ₃	25,08 ± 3,49	2,33 ± 1,62
Fe ₂ O ₃	9,21 ± 2,74	2,02 ± 1,32
CaO	4,9 ± 3,53	43,83 ± 11,7
MgO	1,66 ± 0,78	6,52 ± 2,48
SO ₃	2,3 ± 2,23	3,07 ± 1,17
Na ₂ O	0,6 ± 0,35	1,37 ± 1,53
K ₂ O	1,97 ± 0,84	15,23 ± 12,49
P ₂ O ₅	0,63 ± 0,68	6,57 ± 5,19
B _b	0,10 ± 0,09	3,23 ± 1,12
B _t	0,13 ± 0,08	3,71 ± 1,35

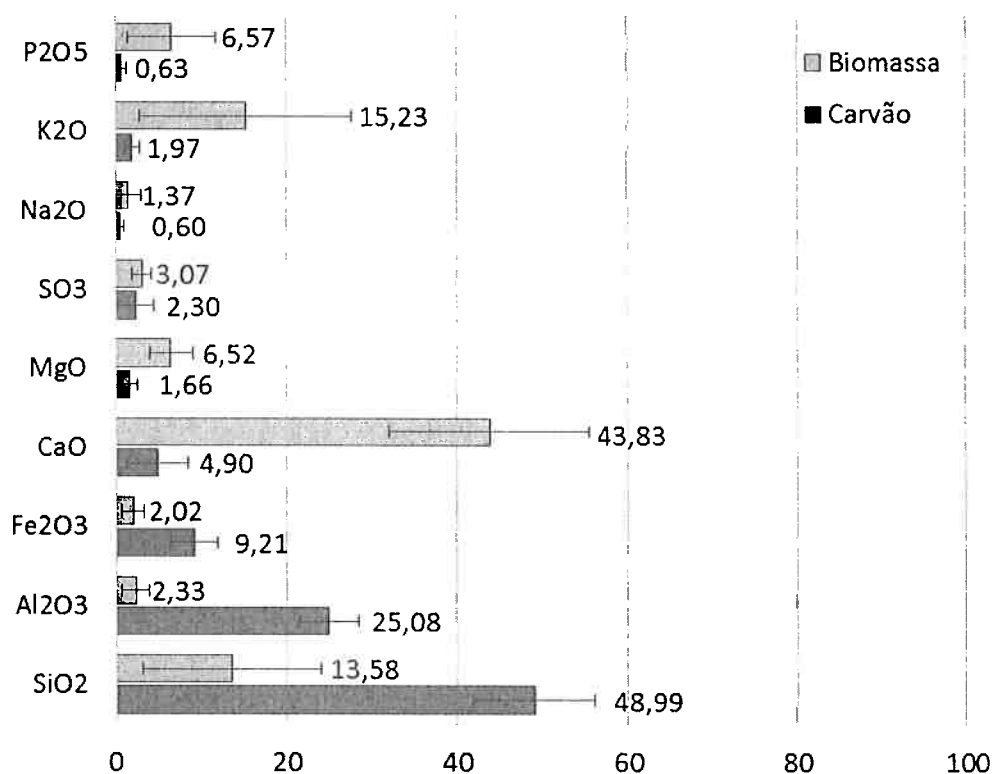


Gráfico 5: Comparação da composição química das cinzas de carvão mineral e biomassa.

De acordo com os dados, verifica-se significativa diferença de composição entre carvão mineral e biomassa, o primeiro sendo composto principalmente por SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, enquanto que a biomassa tem como principal componente o CaO, seguido de K₂O e SiO₂.

O maior teor de CaO na biomassa afeta na basicidade da escória, tornando-a mais básica, enquanto que o SiO₂ torna a escória mais ácida, como demonstram os cálculos de B_b e B_t na Tabela 19. O alto teor de fósforo presente nas cinzas da biomassa intensifica a necessidade de desfosforação do gusa.

6.3.3. Reatividade da Biomassa ao CO₂

A reatividade do carvão vegetal ao CO₂, no alto forno, é superior ao do coque, resultando na liberação de gases de topo com maior relação volumétrica de CO/CO₂.^[53] A mesma conclusão foi obtida em 5.3.3,^[57] onde a mistura de carvões vegetais com coque resultou em materiais com maior reatividade que o próprio coque puro, levando a conclusão de que o carvão vegetal potencializou a reatividade ao CO₂.

Na injeção de biomassa torrada, contendo alto teor de matéria volátil, estima-se que no “raceway” da zona de combustão partículas eventualmente não queimadas seriam transformadas em carvão vegetal com alta reatividade, facilitando o seu consumo pela reação de Boudouard pós combustão. Possibilitaria a utilização de biomassa de granulometria maior que o de carvão mineral.

6.3.4. Componentes Nocivos

Certos biocombustíveis, como palha, podem exceder o teor de cloro, comparado com os carvões minerais, podendo prejudicar a operação por corrosão. O alto teor de álcalis também é fator importante para a formação de corrosão.

A biomassa possui menor teores de enxofre e nitrogênio, que são fontes das emissões de SO_x e NO_x,^[10] porém devido ao maior teor de fósforo presente na biomassa, Tabela 19, há a necessidade de desfosforação do ferro gusa, a fim de obtenção de um aço de alta qualidade.

6.3.5. Materiais Voláteis

Takano, et al. (2010), afirmou que o maior teor de material volátil na biomassa, em relação ao carvão mineral, pode proporcionar melhor combustibilidade do combustível nas ventaneiras e gerar maior quantidade de hidrogênio, o que beneficia a reação na zona de reserva térmica do alto forno.^[47]

De acordo com a Figura 23, verifica-se que a função inversa da combustibilidade (IC), definida como $IC = K_{do}/(1-C_{ash})$, sendo K_{do} a constante de combustibilidade a 298K e teor de oxigênio de 21% e C_{ash} , o teor de cinzas do combustível, aumenta com o teor de matéria volátil, ou seja, a combustibilidade é favorecida com o aumento do teor de material volátil presente no combustível.^[51]

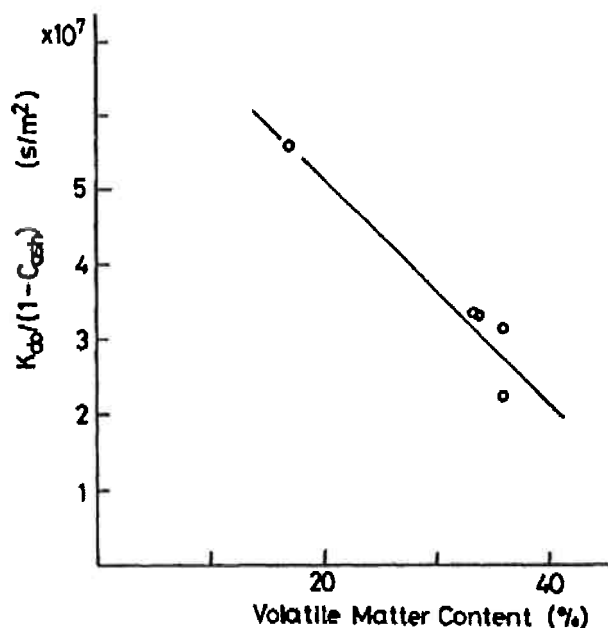


Figura 23: Relação entre $IC = K_{do}/(1 - C_{ash})$ e o teor de matéria volátil. [51]

6.3.6. Poder Calorífico

O poder calorífico da biomassa é baixo comparado ao de combustíveis fósseis. O poder calorífico inferior (lower heating value – LHV) da biomassa, em base seca, é em geral entre 18.300 e 20.000 kJ/kg. [46] O poder calorífico superior (higher heating value – HHV), em base seca, é em torno de 14.000 e 23.000 kJ/kg. [24] O poder calorífico inferior do carvão mineral está entre 25.000 e 32.000 kJ/kg.

Figura 24 mostra a relação linear entre o teor de umidade e o poder calorífico. Conforme o teor de umidade aumenta, tanto o poder calorífico superior, quanto o poder calorífico inferior diminuem. HHV e LHV são utilizados para descrever a quantidade de calor produzida por unidade de combustível, em sua combustão completa.

Para determinar o valor de HHV e LHV do combustível, são utilizadas a água em fase líquida e vapor como referência, respectivamente. Como HHV contém o valor da condensação da água em fase de vapor, o seu valor será sempre maior que o LHV, conseqüentemente, a curva estará sempre acima da curva de LHV. [52]

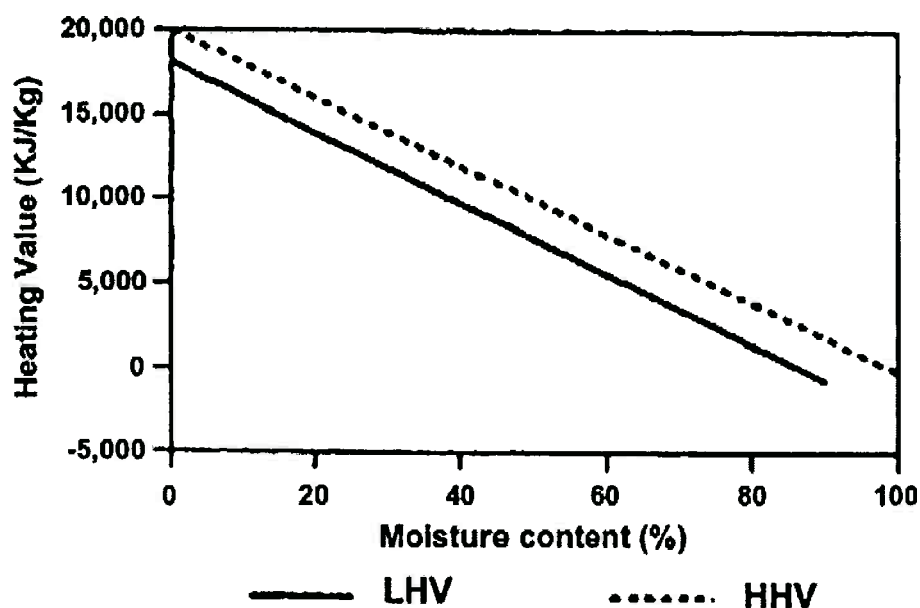


Figura 24: Relação entre poder calorífico e teor de umidade da biomassa. ^[52]

O menor poder calorífico contido na biomassa implica na necessidade de maior volume de material combustível para produzir a mesma quantidade de energia, comparado ao combustível fóssil. Comparativamente ao carvão mineral, a injeção de biomassa resulta na diminuição da temperatura de chama. Sendo, portanto, necessário o aumento da taxa de injeção do PCI, conseqüentemente da razão kg PCI/t ferro gusa, para a substituição do carvão mineral por biomassa, assim como compensar a temperatura de chama com o aumento da temperatura de pré-aquecimento do ar por enriquecimento do ar com oxigênio.

7. Considerações Finais

Neste trabalho, os inúmeros parâmetros que influenciam na injeção de carvão pulverizado foram estudados individualmente. Cada parâmetro causa um efeito diferente, podendo ser decisivo pela escolha do combustível.

- i. Torrefação da biomassa: o processo de torrefação é essencial para eliminar a umidade e produzir combustível de maior teor de carbono fixo e poder calorífico, preservando ao máximo as matérias voláteis. Além de possibilitar a redução das partículas a tamanhos suficientes para a injeção em altos fornos. O tempo e temperatura de torrefação são fatores importantes no produto final, possibilitando o controle do teor de material volátil e tamanho de partícula.
- ii. Porosidade: as reações no alto forno envolvendo o carvão pulverizado são principalmente do tipo gás-sólido, ou seja, entre o O_2/CO_2 e o combustível sólido. Para que a reação ocorra é necessário que exista área de contato entre os meios, sendo a porosidade (micro e macro poro) responsável por aumentar a área de contato. A difusividade do gás pelos poros e a conectividade entre os poros do carvão são importantes para a ocorrência das reações. Carvões vegetais mostraram possuir maior área superficial que o carvão mineral, propiciando a ocorrência da reação, porém a biomassa torrada apresentou valores de área superficial abaixo do carvão mineral e carvão vegetal.
- iii. Granulometria: estudos mostraram que carvões pulverizados de granulometrias menores possuem melhor combustibilidade e, portanto, gera menor acúmulo nas zonas do homem morto e coesiva. Este fato está ligado com a redução do tamanho de partícula e aumento da área superficial específica. Com nível de torrefação adequado é possível obter biomassas de granulometrias equivalentes a de carvões, abaixo de $100 \mu m$, porém ainda têm-se altos custos energéticos para a moagem da biomassa, sendo um desafio em comparação ao carvão mineral.
- iv. Composição química: os principais teores mensurados foram os teores de carbono fixo, material volátil e cinzas. De acordo com os dados da literatura, observou-se menor teor de carbono fixo nas biomassas, enquanto as biomassas apresentaram maior teor de voláteis e menor teor de cinzas.
- v. Teor de cinzas: biomassas apresentaram, em média, teor de cinzas significativamente

menor - 1,05 contra 7,92%. Além do volume, as cinzas diferem em termos da composição química. As cinzas do carvão mineral apresentam basicidade binária igual a 0,10, enquanto a basicidade binária das cinzas da biomassa é 3,23. As basicidades das cinzas influenciam diretamente a basicidade da escória gerada no alto forno, reduzindo o nível necessário de adição de escorificantes.

- vi. Reatividade ao CO₂: estudos mostraram que a mistura de coque com biomassa, produzindo misturas, potencializou a reatividade do combustível ao CO₂, aumentando a reação entre o combustível com o CO₂ gerado no alto forno e proporcionando maior relação CO/CO₂, ou seja, produzindo maior volume de gases redutores e otimizando a redução de minério de ferro. Na injeção de biomassa torrada, contendo alto teor de matéria volátil, estima-se que no “raceway” da zona de combustão partículas eventualmente não queimadas seriam transformadas em carvão vegetal com alta reatividade, facilitando o seu consumo pela reação de Boudouard pós combustão e reduzindo o volume de finos não queimados.
- vii. Materiais voláteis: dados obtidos na literatura mostraram biomassas torradas com maior teor de voláteis que carvões minerais, tendo em média 71,67 contra 26,54%, do carvão mineral. Combustíveis com maior teor de material volátil apresentaram melhor combustibilidade e, conseqüentemente, menor acúmulo de material não queimado. Os materiais voláteis também são importantes no aumento da geração de gás hidrogênio.
- viii. Poder calorífico: principal parâmetro de geração de energia por unidade de combustível, a biomassa apresenta menor poder calorífico que combustíveis fósseis, devido principalmente ao maior teor de umidade contido na biomassa. O menor poder calorífico implica na redução da temperatura de chama, necessitando maior injeção de combustível por unidade de ferro gusa produzido, bem como o aumento da temperatura de pré-aquecimento do ar ou o enriquecimento do ar com oxigênio.

Considerando cada parâmetro individualmente, a biomassa, após torrefação, apresenta características físicas e químicas equivalente ou até superiores que o carvão mineral para a injeção em alto forno.

A maior dificuldade encontrada para a total substituição do carvão mineral por biomassa consiste na produção sustentável e ecologicamente correta e transporte do material, devido a distância, em geral, da fonte de biomassa para as plantas siderúrgicas. ^[53, 56]

8. Referências

- [1] MILFORD, R.L. et al. **The Roles of Energy and Material Efficiency in Meeting Steel Industry CO₂ Targets**. Environ. Sci. Technol., ed. 47, 2013, p. 3455–3462.
- [2] CAVALIERO, C.K.N.; JANNUZZI, G.M. **A Importância do Segmento Siderúrgico nas Emissões de CO₂ Nacional e do Estado de São Paulo**, Seminário de Energia, XX Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades- São Paulo, SP, 1998.
- [3] ARVOLA, J. et al. **Combining Steel and Chemical Production to Reduce CO₂ Emissions**. Low Carbon Economy, Vol. 2, No. 3, 2011, p. 115-122.
- [4] BABICH, A. et al. **Choice of Technological Regimes of a Blast Furnace Operation with Injection of Hot Reducing Gases**. Rev Metal Madrid, Vol. 38, 2002, p. 288.
- [5] GOTOA, K. et al. **Development of novel absorbents for CO₂ capture from blast furnace gas**. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 5, Issue 5, 2011, p. 1214-1219.
- [6] DEMIRBAS, A. **Combustion characteristics of different biomass fuels**. Prog. Energy and Comb. Science, Vol. 30, 2004, p. 219-230.
- [7] ZHANG, S.J. et al. **Modelling of the Solids Flow in the Blast Furnace**. International, Vol 38, 1998, no 12, p. 1311-1319.
- [8] BERTLING, H. **Coal and coke for blast furnaces**. ISIJ International, Vol 39, 1999, no 7, p. 617-624.
- [9] HUTNY, W. P.; LEE, G. K.; PRICE, J. T. **Fundamentals of coal combustion during injection into a blast furnace**. Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 17, 1991, p. 373-395.
- [10] 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, 2002. p. 389-412.
- [11] WORLD STEEL ASSOCIATION. **Statistics archive**. Disponível em <http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive.html>. Acesso em 29 de abril de 2014.
- [12] WU, K. et al. **Research on Unconsumed Fine Coke and Pulverized Coal of BF Dust under Different PCI Rates in BF at Capital Steel Co**. ISIJ International, Vol. 50, 2010, p. 390-395.
- [13] YAMAGUCHI, K. et al. **Test on High-rate Pulverized Coal Injection Operational at Kimitsu No. 3 Blast Furnace**. ISIJ International, Vol. 35, 1995, no. 2, p. 148-155.
- [14] SPEIGHT, J.G. **Handbook of Coal Analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2005. 238p.
- [15] ASTM International, ASTM D 388 – Standard Classification of Coals by Rank, 1998.
- [16] Berkowitz, N. **An Introduction to Coal Technology**. Academic Press, San Diego, CA. 1979.

- [17] GÜRDAL, G.; YALÇIN, M. N. **Pore volume and surface area of the Carboniferous coals from the Zonguldak basin (NW Turkey) and their variations with rank and maceral composition.** *International Journal of Coal Geology*, Vol. 48, 2001, p. 133-144.
- [18] LORENZ, H. et al. **The role of char surface structure development in pulverized fuel combustion.** *Fuel*, Vol 79, 2000, p. 1161-1172.
- [19] YAMAGATA, C. et al. **Fundamental Study on Combustion of Pulverized Coal Injected into Coke Bed at High Rate.** *ISIJ International*, Vol. 32, 1992, no. 6, p. 725-732.
- [20] BABICH, A. et al. **Co-Injection on Noncoking Coal and Natural Gas in Blast Furnace.** *ISIJ International*, Vol. 39, 1999, no. 6, p. 229-238.
- [21] MAKKONEN, H.T. et al. **Optimization of steel plant recycling in Finland: dusts, scales and sludge.** *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 35, 2002, p. 77-84.
- [22] ARIYAMA, T. et al. **Study on the combustion behavior in the lower part of the blast-furnace.** *Tetsu-to Hagane*, Vol. 71, ed. 4, 1985.
- [23] POHLMANN, J. G. et al. **Reactivity to CO₂ of chars prepared in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures for pulverized coal injection (PCI) in blast furnace in relation to char petrographic characteristics.** *International Journal of Coal Geology*, 84, 2010, p. 293-300.
- [24] VARGAS-MORENO, J.M.; et al. **A review of mathematical models for predicting the heating value of biomass materials.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, 2012, p.3065–3083.
- [25] SUOPAJÄRVI, H.; PONGRÁCZ, E; FABRITIUS, T. **The potential of using biomass-based reducing agentes in the blast furnace: A review of thermochemical conversion Technologies and assessments related to sustainability.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 25, 2013, p. 511-528.
- [26] RAYGAN, S. H.; ABDIZADEH, H.; RIZI, A. E. **Evaluation of Four coals for Blast Furance Pulverizad Coal Injection.** *Journal of Iron and Steel Research International*, Vol. 17 (3), 2010, p. 8-12.
- [27] SOBRINHO, P. J. N.; TENÓRIO, J. A. S. **Recuperação de Cromo Presente em Poeiras e Lamas Provenientes da Fabricação de Aço Inoxidável – Influência da Basicidade.** *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, Vol. 4, n. 2, 2007, p. 50-55.
- [28] KALKREUTH, W. et al. **Exploring the possibilities of using Brazilian subbituminous coals for blast furnace pulverized fuel injection.** *Fuel*, Vol. 84, 2005, p. 763-772.
- [29] HARTWELL, A.P. **Processing of Steelworks By-Products.** *Asia Steel*, 1996. p. 257–260.
- [30] SAUERT, F.; FLEISCHANDERL, A.; PESL, J.; GEBERT, W. **Zinc management and recycling within the iron and steel industry.** In: *Learn Strategies for Coping with Steel Mill*

- Wastes and Profiting from By-Products, 17–19 May 1999, Pittsburgh, USA, Gorham/Intertech Consulting, 1999. p. 12.
- [31] MOORE, C.M. **Foundry pig iron from waste oxides**. In: Learn Strategies for Coping with Steel Mill Wastes and Profiting from By-Products, 17–19 May 1999, Pittsburgh, USA, Gorham/Intertech Consulting, 1999. p. 19
- [32] ELLIS, J.D. **Agglomeration or injection—two recycling alternatives**. In: Learn Strategies for Coping with Steel Mill Wastes and Profiting from By-Products, 17–19 May 1999, Pittsburgh, USA, Gorham/Intertech Consulting, 1999. p. 5
- [33] NOMURA, S.; CALLCOTT, T. G. **Maximum Rates of Pulverized Coal Injection in Ironmaking Blast Furnaces**. ISIJ International, Vol. 51, p. 1033-1043.
- [34] NOMURA, S. **One Method for Optimizing Pulverized Coal Injection in Ironmaking Blast Furnaces**. Transaction ISIJ, Vol. 27, 1987, p. 552-559
- [35] NG, K. W. et al. **Reactivity of bio-coke with CO₂**. Fuel Processing Technology, Volume 92, ed. 4. Abril 2011. p. 801-804.
- [36] EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. **Reduction of emissions from blast furnaces by using blends of coke and babassu charcoal**. Fuel, Volume 73, ed. 7, Julho 1994, p.1235-1236.
- [37] CHEW, J.J.; DOSHI, V. **Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, 2011, p. 4212–4222.
- [38] VAN DER STELT, M.J.C. et al. **Biomassa upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review**. Biomass and Bioenergy, Vol. 35, 2011, p. 3748-3762.
- [39] BERGMAN, P.C.A. et al. **Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations “biocoal”**. Report ECN-C-013. Petten, The Netherlands: ECN; 2005.
- [40] VAN DER STELT apud PRINS, M.J. **Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction**. PhD Thesis 2005. Technische Universiteit Eindhoven;The Netherlands.
- [41] BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. **Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics**. Bioresource Technolgy, Vol. 124, 2012, p. 460–469.
- [42] JONES, J. M. et al. **Combustion properties of torrefied willow compared with bituminous coals**. Fuel Processing Technology, Vol. 101, 2012, p. 1-9.
- [43] RIBEIRO, T. R. et al. **Análise do Processo de Produção de Carvão Vegetal para Siderurgia**. 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral, 2011.
- [44] Bergman, P.C.A., et al., et al. **Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass**. Energy Reseach Centre of the Netherlands - ECN. Disponível em: <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/c05067.pdf>. Acesso em 05/05/2014.

- [45] WIJAYANTA, A. T.; et al. **Combustibility of biochar injected into the raceway of a blast furnace**. Fuel Processing Technology, Vol. 117, 2014, p. 53-59.
- [46] ALAKANGAS, E. **Properties of fuels used in Finland – BIOSOUTH -project**. Technical Research Centre of Finland, VTT research notes 2045. Espoo Finland. Disponível em: <http://www.cismadeira.es/galego/downloads/woodfuelproperties.pdf>. Acesso em 05/05/2014.
- [47] TAKANO, C. et al. **CHARCOAL IRONMAKING: A CONTRIBUTION FOR CO₂ MITIGATION**. Metals and Materials Processing in a Clean Environment, Vol 2.
- [48] ARIAS, B. et al. **Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass**. Fuel Processing Technology, Vol. 89, 2008, p. 169-175.
- [49] WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. **Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 92, 2011, p. 99–105.
- [50] SONDRÉAL, E. A. et al. **Review of advances in combustion technology and biomass cofiring**. Fuel Processing Technology, Vol. 71, 2001, p. 7-38.
- [51] NOMUSA, S.; MCCARTHY, M. J. **Theoretical Study on Combustion of Injected Pulverized Coal in Blast Furnace Blowpipe Zone***. Transactions ISIJ, Vol. 26, 1986, p. 875-883.
- [52] Quaak P, Knoef H, Stassen H. **Energy from biomass, a review of combustion and gasification technologies**. World bank technical paper no. 422. The International Bank for Reconstruction and Development, Washington (DC); 1999
- [53] SCARPINELLA, C. A. et al. **Use of charcoal in the Brazilian ironmaking**. In: 8th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries, 2010, Fukuoka JP. 8th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries. Fukuoka Japão : Kyushu University, 2010. v. 1. p. 11-18.
- [54] SAMPAIO, R.S.; PINHEIRO, P.C.C.; REZENDE, E. **Carvoejamento aumentando o rendimento dos fornos**. Workshop Madeira Energética, BNDES – National Bank for Economic and Social Development, May 2007.
- [55] TAKANO, C.; MOURAO, M. B.; CASTRO, J. A. **Sustainable charcoal ironmaking in Brazil**. International Symposium on Ironmaking for Suitable Development, January 2010.
- [56] RODRIGUES, A. C. P. **Indicadores de sustentabilidade da produção de carvão vegetal no Brasil**. 2010. p. 56. Tese (Formatura) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [57] DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. **Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends**. Fuel Vol. 113, 2013, p. 59–68.