

DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE OXIDAÇÃO DA ZONA DE COMBUSTÃO DE ALTO-FORNO*

Victor Eric de Souza Moreira¹
Dimas Henrique Barros Andrade²
Jorge Luiz Baeta³
Henrique Guilherme Lucas Bastos⁴
Ana Karolina Menezes de Almeida⁵
Paulo Santos Assis⁶

Resumo

O alto-forno é um reator metalúrgico cujo principal produto é o ferro gusa. Práticas operacionais bem ajustadas, como a injeção de carvão mineral e gás natural, possibilitam menor consumo de coque, melhor produtividade e redução de custo. Um parâmetro importante na injeção de tais combustíveis é o potencial de oxidação da chama, chamado de Índice de Excesso de Oxigênio (IEO). Foi desenvolvida uma fórmula capaz de determinar o IEO para um alto-forno com injeção de carvão mineral baixo volátil e gás natural. Foi observado que, em média, o IEO e seu desvio padrão, para períodos com injeção de somente carvão mineral, foi maior que em períodos com co-injeção de carvão e gás natural. A otimização do IEO mostrou-se uma alternativa para melhorar o desempenho do alto-forno.

Palavras-chave: Alto-forno; IEO; Injeção de combustíveis em alto-forno.

DETERMINATION AND ANALYSIS OF THE OXIDIZING POTENTIAL OF THE BLAST FURNACE RACEWAY

Abstract

The blast furnace is a metallurgical reactor which main product is pig iron. Adjusted operational practices, such as the injection of coal and natural gas, allow to decrease the coke consumption, increase the productivity and reduce costs. The flame oxidation potential is an important parameter in the practice of injecting of these, referred to Oxygen Excess Index (OEI). The formula was developed to determine the OEI for a blast furnace with injection of coal and natural gas. The analysis showed that, on average, the OEI and its standard deviation for periods with only coal injection was higher than in periods with co-injection of coal and natural gas. The optimization of the OEI value can successfully be an alternative for blast furnace performance improvement.

Keywords: Blast furnace; OEI; Blast furnaces fuel injection.

- ¹ Engenharia de Materiais, Mestrando, Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.
- ² Engenharia Metalúrgica, Mestre, Especialista de Alto-forno, CSP, São Gonçalo do Amarante, Ceará, Brasil.
- ³ Metalurgia, Técnico, Consultor, Processo de Alto-forno, JG Lobo Consultoria, Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, Brasil.
- ⁴ Engenharia Metalúrgica, Mestre, Gerente Técnico, Alto-Forno, Gerdau, Ouro Branco, Minas Gerais, Brasil.
- ⁵ Engenharia Metalúrgica, Bacharelanda, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.
- ⁶ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

O alto-forno siderúrgico é um reator cujo principal produto é o ferro-gusa, matéria-prima para produção do aço. A eficiência em redução dos óxidos de ferro por este processo tem perpetuado seu uso mundialmente [1]. Um dos desafios das siderúrgicas que se utilizam de altos-fornos é determinar parâmetros operacionais que maximizem a produção, com segurança operacional e de pessoas, mínimo desgaste dos equipamentos e menor custo [2].

A injeção de combustíveis auxiliares é uma prática consolidada e que pode melhorar a performance do reator, aumentando a produtividade, facilitando o controle térmico do processo e, conseqüentemente, promovendo estabilidade operacional, entretanto, se parâmetros assertivos não forem estabelecidos, tal injeção pode ser deletéria, alterando a marcha produtiva do alto-forno além da possibilidade de ocasionar acidentes [3].

A injeção de combustíveis auxiliares em altos-fornos, sob ponto de vista de seu consumo completo na zona de combustão, é limitada pelo potencial de oxidação da chama. Seu valor é dado pelo Índice de Excesso de Oxigênio (IEO) na zona de combustão, o controle desse parâmetro pode ocasionar melhor aproveitamento do oxigênio que enriquece o ar soprado, maior taxa de injeção de combustíveis auxiliares e menor consumo de coque [4].

1.2 Produção de Gusa em Altos-Fornos a Coque

O alto-forno é um reator destinado à produção do ferro gusa, matéria-prima para produção de aço e ferro fundido. O ferro gusa é uma solução ferro-carbono composto de 90 a 95% de ferro, 3,0 a 4,5% de carbono, elementos de liga como silício (Si) e manganês (Mn) e elementos residuais, geralmente indesejados, como fósforo (P) e enxofre (S). No alto-forno, o ferro gusa é obtido a partir da redução de óxidos de ferro e fusão do metal em contracorrente com os gases redutores (CO e H₂) [5].

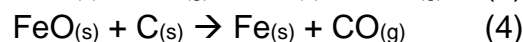
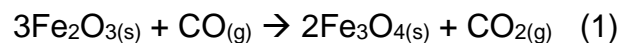
Os principais subprodutos gerados no alto-forno são: escória, gás de alto-forno, pó e lama. A escória é obtida pela fusão e separação da ganga das matérias-primas e dos fundentes. É constituída, basicamente, de MgO, CaO, Al₂O₃ e SiO₂ que somados, são cerca de 95%, em massa. O gás do alto-forno é constituído de 20 a 25% de CO e 3% de H₂ podendo ser usado como combustível, com um poder calorífico de 700 a 800 kcal/Nm³. Os outros produtos (pó e lama) geralmente são aproveitados na siderurgia como matéria-prima em processos de aglomeração, por exemplo, sinterização de finos de minério de ferro [2].

Do ponto de vista físico-químico, o alto-forno é um reator que trabalha em contracorrente (carga sólida e líquidos descendentes e gases ascendentes), onde os principais fenômenos são: trocas térmicas e reações químicas.

Os gases quentes trocam calor e reduzem a carga metálica [6]. Basicamente, é soprado, pelas ventaneiras do alto-forno, ar aquecido a temperaturas da ordem de

1200°C, o qual entra em contato com o coque no raceway (zona de combustão) e com combustíveis de injeção (como carvão e gás natural). O oxigênio do ar soprado junto ao carbono dos combustíveis provoca, inicialmente, a reação de formação do dióxido de carbono (CO₂). Essa reação é altamente exotérmica, produzindo grande quantidade de calor. O dióxido de carbono, a temperaturas acima de 950°C (para altos-fornos a coque) reage com o carbono do coque formando monóxido de carbono (CO), segundo a reação de Solution Loss (gaseificação do coque) ou Boudouard ($C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$), endotérmica [6]. A umidade (H₂O) contida no ar soprado reage com o carbono do coque, gerando os gases redutores CO e H₂.

O processo de contracorrente permite que o gás altamente redutor, com teor elevado de monóxido de carbono (CO), entre em contato com a wustita (FeO), que apresenta o menor potencial de oxigênio dos três óxidos principais de ferro, e, após, faz com que a hematita (Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄) sejam reduzidas, nas camadas superiores da carga, por um gás de menor potencial redutor. O CO₂ é o produto gasoso das reações. Essas reações são chamadas de redução indireta, sendo a reação global medianamente exotérmica. Caso alguma wustita chegue ao cadinho não reduzida, esta sofre redução direta pelo carbono devido as temperaturas excederem a 1000°C. A seguir são mostradas as equações [8].



Na Figura 1 pode ser observado um esquema simplificado da remoção de oxigênio da carga, que ocorre com as reações supracitadas, bem como a faixa de temperatura típica e região ao longo da altura do alto-forno em que ocorrem.

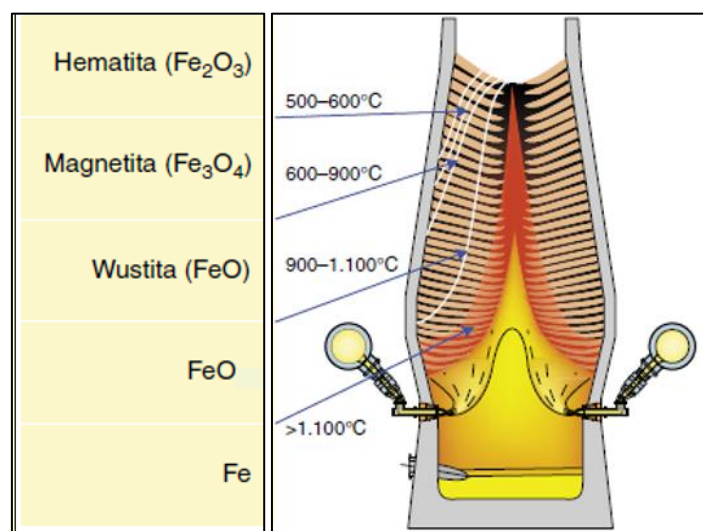


Figura 1. Apresentação esquemática da redução de óxidos de ferro e temperatura ao longo do alto-forno [9].

1.3 Injeção de combustíveis auxiliares em altos-fornos

A injeção de combustíveis auxiliares é utilizada com os seguintes objetivos [12]:

- Diminuir o consumo do coque que é carregado no topo do alto-forno e, conseqüentemente, reduzir o custo de produção do ferro gusa, uma vez que, geralmente, os combustíveis auxiliares apresentam custo menor que o do coque, pelo fato do carvão coqueificável ter alto custo (cerca de US\$185/t [13]);
- Redução nos impactos ambientais, devido as coquerias serem plantas altamente poluidoras [14].
- Maior produtividade do alto-forno com relação à produção de gusa por dia, em conjunto com uma boa operação;
- Maior flexibilidade de operacionalidade do alto-forno em termos de controle térmico, pois é possível fazer mudanças térmicas mais rapidamente, alterando a injeção de combustíveis auxiliares, em vez de ajustar o combustível via topo (coque).

O coque, além de ser o combustível principal em altos-fornos a coque, atua como permeabilizante da carga, sendo assim, existe sempre limites nessa substituição. [4,9]

Assis [11] destaca que os principais combustíveis injetados através das ventaneiras de altos-fornos são carvão vegetal, carvão mineral, óleo e gás natural. Dentre estes, o estudo contemplou a injeção de carvão mineral e gás natural, por serem os principais combustíveis injetáveis no reator em questão.

O carvão mineral e o gás natural adentram o alto-forno através das ventaneiras por intermédio da injeção via lanças. Basicamente essas lanças podem ser simples, arranjo com somente uma lança ou dupla, em arranjos com duas lanças. A Figura 2 mostra o sistema de injeção através de lanças simples e imagens reais de sistemas de injeção com lança dupla e simples do ponto de visão do algaraviz.

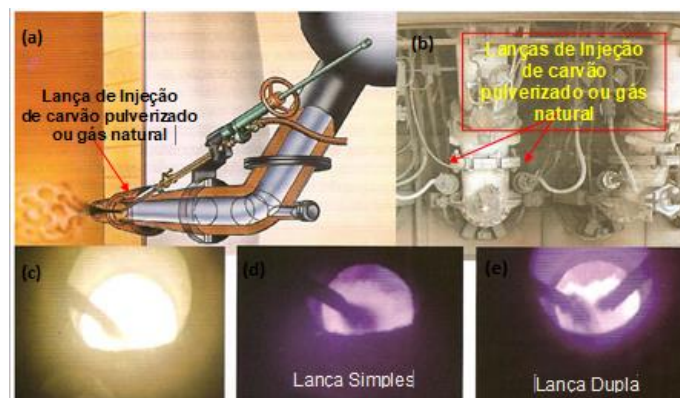


Figura 2. Ilustração (a) e visão real de lanças (c, d, e) e sistema de injeção (b) de carvão ou gás natural [adaptado de 10].

Como citado anteriormente, o consumo dos combustíveis auxiliares injetados em altos-fornos, sob ponto de vista de sua combustão completa na zona de combustão,

é limitado pelo potencial de oxidação da chama. Seu valor é dado pelo Índice de Excesso de Oxigênio, na zona de combustão, que pode ser determinado pela Equação 5 [4]:

$$\alpha = \frac{(C_o V'_{bl} + S_1 V_1 + S_2 V_2) \omega}{m S_1 + n S_2} \quad (5)$$

Onde:

α : Índice de Excesso de Oxigênio [-];

C_o : Taxa de carbono do coque queimado em frente a ventaneira [kg/kg de gusa];

S_1 : Consumo de gás Natural [m³/kg de gusa];

S_2 : Consumo de Carvão pulverizado [kg/kg de gusa];

V'_{bl} : Volume de ar [m³/kg C_o];

V_1, V_2 : Volume de ar [m³/m³ gás natural] e [m³/kg de carvão pulverizado];

ω : conteúdo de oxigênio no ar [-];

m : consumo teórico de oxigênio para combustão de 1m³ de gás natural [m³];

n : consumo teórico de oxigênio para combustão de 1kg de carvão pulverizado [m³].

O coeficiente “m” é calculado pela Equação 6:

$$m = 2CH_4 + 3,5 C_2H_6 + 5 C_3H_8 + \dots \quad (6)$$

Onde CH₄, C₂H₆, C₃H₈ ... correspondente ao metano, etano, propano e outros componentes do gás natural.

O coeficiente “n” é calculado pela Equação 7:

$$n = 1,8667C^w + 11,2H^w \quad (7)$$

Onde C^w e H^w são o teor de carbono e hidrogênio no carvão mineral pulverizado.

O menor valor teórico permitido de α é 1,0. Como a mistura perfeita do combustível injetado com o ar é impossível de se manter, na prática, o valor mínimo é de 1,25 a 1,30. De acordo com a Equação 5, o potencial de oxidação da chama depende da quantidade de oxigênio que entra no processo e do necessário para combustão do carvão e do gás natural [4].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

O reator que se refere neste trabalho será denominado Alto-Forno A. Na Tabela 1 é apresentada suas principais especificações.

Tabela 1. Principais especificações do reator utilizado no estudo

Dados de Projeto	Alto-Forno A
Produção Diária (nominal)	7935 t/dia
Volume Interno	3051 m ³
Volume de Trabalho	2652 m ³
Diâmetro do Cadinho	11,5 m
Número de Ventaneiras	28
Diâmetro das Ventaneiras	150 mm
Sistema de Refrigeração	“Stave cooler” (Água Desmineralizada)
Furo de Gusa	4
Injeção de Combustível (Capacidades Máximas)	Carvão Baixo Volátil Pulverizado e Gás Natural (180kg/t e 40kg/t)

O primeiro produto buscado neste trabalho foi o desenvolvimento do cálculo do Índice de Excesso de Oxigênio (IEO), considerado o desdobramento do seguinte conceito (Equação 8), à luz de Babich [4]:

$$IEO = \frac{V_{O_2}^{Disponível}}{V_{O_2}^{Necessário}} \quad (8)$$

Onde:

$V_{O_2}^{Disponível}$ = Vazão de oxigênio disponível

$V_{O_2}^{Necessário}$ = Vazão de oxigênio necessário para oxidação dos combustíveis

Para cálculo da vazão do oxigênio disponível para consumo dos combustíveis em $\frac{Nm^3}{h}$ considerou-se como entrada de oxigênio:

- O oxigênio contido no carvão mineral injetado;
- Oxigênio contido no gás natural através da entrada de dióxido de carbono;
- Oxigênio contido no ar atmosférico injetado;
- Oxigênio injetado para enriquecimento da vazão de sopro.

Para cálculo da vazão do oxigênio necessário para consumo dos combustíveis em $\frac{Nm^3}{h}$ considerou-se:

- A oxidação do enxofre contido no carvão mineral injetado;
- A oxidação do carbono do carvão mineral injetado;
- O oxigênio necessário para decomposição do CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e do C₄H₁₀ do gás natural.

Foram considerados como produtos da zona de combustão CO, H₂, SO₂ e N₂.

2.2 Resultado e discussão

A razão final obtida, considerando todas as reações químicas propostas é mostrada na Equação 9.

$$IEO = [(7,0 \times 10^{-3} \times \%Ocv \times Mcv) + (2,54 \times 10^{-3} \times \%CO2gn \times Mgn) + (12,6 \times VS) + (VzO2)] \div \{ [(6,98 \times 10^{-3} \times \%Scv) + (9,33 \times 10^{-3} \times \%Ccv)] \times Mcv + [(2,80 \times 10^{-2} \times \%CH4) + (7,45 \times 10^{-3} \times \%C2H6) + (7,62 \times 10^{-3} \times \%C3H8) + (7,71 \times 10^{-3} \times \%C4H10)] \times Mgn \} \quad (9)$$

Onde:

%Ocv: percentual em massa de oxigênio no carvão;

Mcv: vazão mássica de carvão injetado $\left[\frac{kg}{h}\right]$;

%CO2gn: percentual em massa de oxigênio no gás natural;

Mgn: vazão mássica de gás natural injetado $\left[\frac{kg}{h}\right]$;

VS: vazão de ar atmosférico soprado $\left[\frac{Nm3}{h}\right]$;

VzO2: vazão de oxigênio puro de enriquecimento $\left[\frac{Nm3}{h}\right]$;

%Scv: percentual em massa de enxofre no carvão;

%Ccv: percentual em massa de carbono no carvão;

%CH4: percentual em massa de CH₄ no gás natural;

%C2H6: percentual em massa de C₂H₆ no gás natural;

%C3H8: percentual em massa de C₃H₈ no gás natural;

%C4H10: percentual em massa de C₄H₁₀ no gás natural.

Na Figura 3, pode ser observado as médias diárias dos parâmetros: taxa de injeção de carvão pulverizado, taxa de injeção de gás natural e percentual de oxigênio em períodos sem injeção de gás natural, e em período com co-injeção de carvão mineral e gás natural.

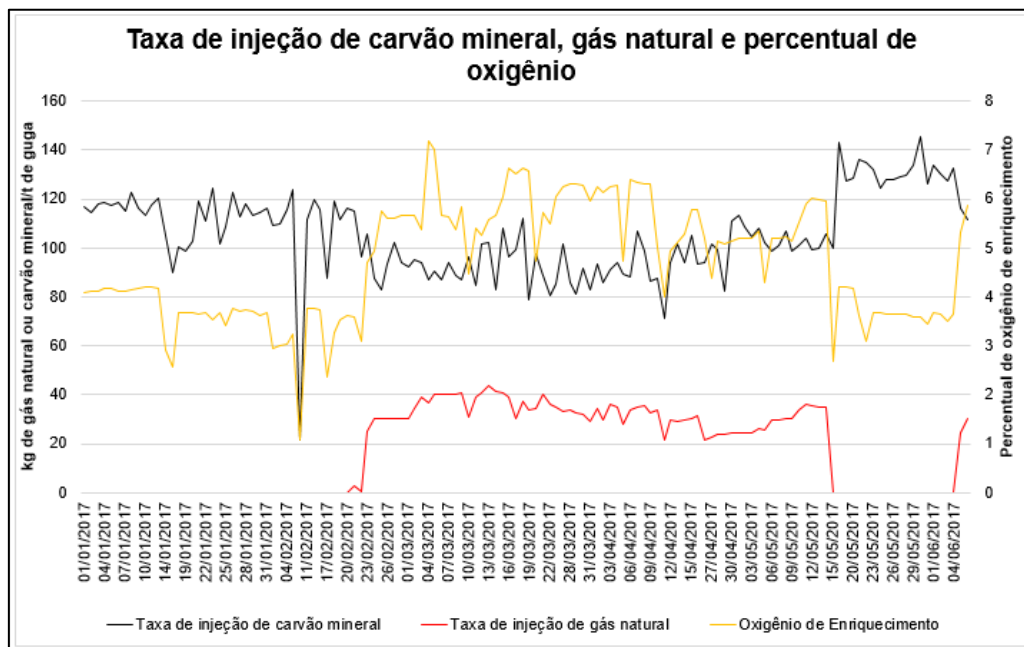


Figura 3. Taxa de injeção de carvão mineral, gás natural e enriquecimento de oxigênio no período estudado – médias diárias.

Podemos destacar três períodos distintos na Figura 3:

1. Antes da co-injeção: onde observamos uma taxa de injeção de carvão da ordem de 115 a 120kg/t de gusa e enriquecimento de oxigênio de 3,5 a 4%.
2. Durante a co-injeção: onde observamos a injeção de carvão da ordem de 80 a 100kg/t de gusa, enriquecimento entre 5,5 e 6,5% e injeção de gás natural da ordem de 30 a 40kg/t de gusa.
3. Após co-injeção: onde é praticado apenas a injeção de carvão mineral, entretanto em patamares diferentes do primeiro período supracitado, com injeção na ordem de 130 a 140kg/t de gusa e enriquecimento de oxigênio de 3,5 a 4%, como no primeiro período.

Foi observado a elevação do oxigênio de enriquecimento no período de co-injeção de carvão e gás natural, e isso se deve ao fato da injeção de gás natural reduzir a temperatura de chama, sendo o aumento do percentual de oxigênio uma contramedida para esse efeito. É fato que ao se injetar o gás natural, reduz-se a taxa de injeção de carvão mineral. Houve também redução do consumo de coque com a co-injeção.

Na Figura 4 é mostrado os resultados obtidos do cálculo do IEO, em médias diárias, nos períodos com injeção de carvão mineral e com co-injeção de carvão e gás natural.

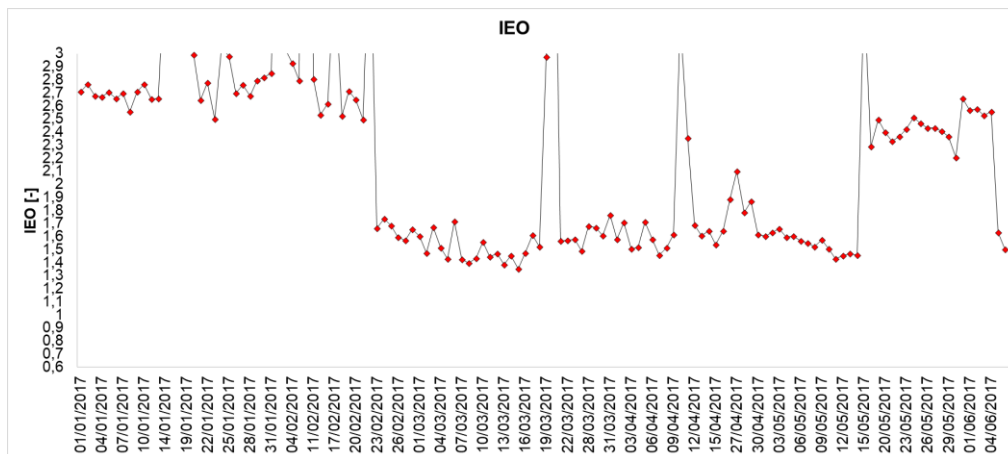


Figura 4. IEO no período estudado - médias diárias.

Como houve três períodos principais com parâmetros de injeção diferentes, observamos na Figura 4 três patamares diferentes para o potencial de oxidação da chama, IEO. Em destaque, podemos observar através das linhas pontilhadas e os respectivos valores destacados a média e o desvio padrão do IEO nos três períodos, onde observa-se que:

1. No primeiro período, 01/01/2017 até 21/02/2017, com apenas injeção de carvão o IEO médio foi 2,777 e o desvio padrão 0,261; a média foi 113,6% maior que o valor encontrado na literatura.
2. No segundo período, 21/02/2017 até 14/05/2017, com co-injeção de carvão e gás natural o IEO médio foi 1,634 e o desvio padrão 0,114; a média foi 25,7% maior que o valor encontrado na literatura.
3. No terceiro período, 14/05/2017 até 04/06/2017, com apenas injeção de carvão, entretanto em taxas mais elevadas que no primeiro período com

enriquecimento de oxigênio semelhante, o IEO médio foi 2,445 e o desvio padrão 0,113; a média foi 88,1% maior que o valor encontrado na literatura.

Analisando o desvio padrão, constatou-se que com menores IEO, ou seja, com maior entrada de combustíveis de injeção e menor entrada de oxigênio, o potencial de oxidação é mais estável. Todos os valores de médias calculados foram maiores que os encontrados na literatura, entretanto, maiores taxas de injeção de combustível tenderam a reduzir o IEO, sendo o menor valor encontrado com co-injeção. A otimização do valor de trabalho do IEO reflete diretamente nos custos de produção, pois envolve uso de oxigênio de enriquecimento e injeção de combustíveis auxiliares.

Em busca de um melhor entendimento sobre os valores do IEO no processo, foram realizados cálculos de IEO em intervalos de aquisição de dados de 5 em 5 minutos.

Analisando os dias 13 e 14 de maio de 2017, período com co-injeção, obteve-se os valores observados na Figura 5.

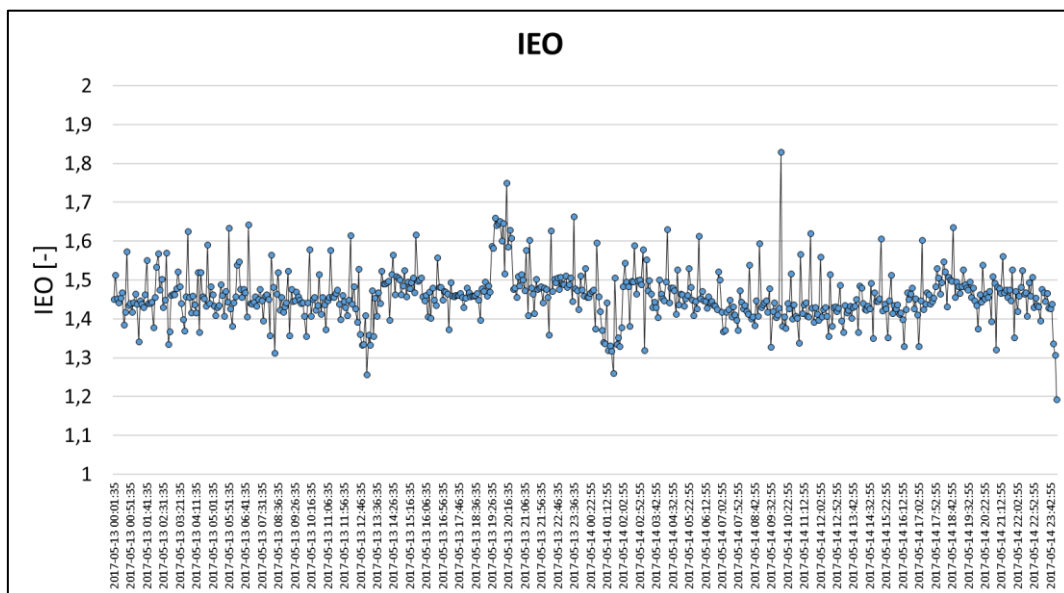


Figura 5. IEO no período estudado com co-injeção – cálculo de 5 em 5 minutos.

Foi encontrado média de 1,46 e desvio padrão de 0,07. A média desses dois dias se aproximou muito da encontrada na literatura, que indica que havia potencial de oxidação suficiente para consumo dos combustíveis injetados e que, possivelmente este parâmetro estava otimizado. É importante destacar que o desvio padrão se apresentou baixo, indicando estabilidade do potencial de oxidação.

Analisando os dias 21, 22 e 23 de maio de 2017, período com apenas injeção de carvão mineral, obteve-se os valores observados na Figura 6.

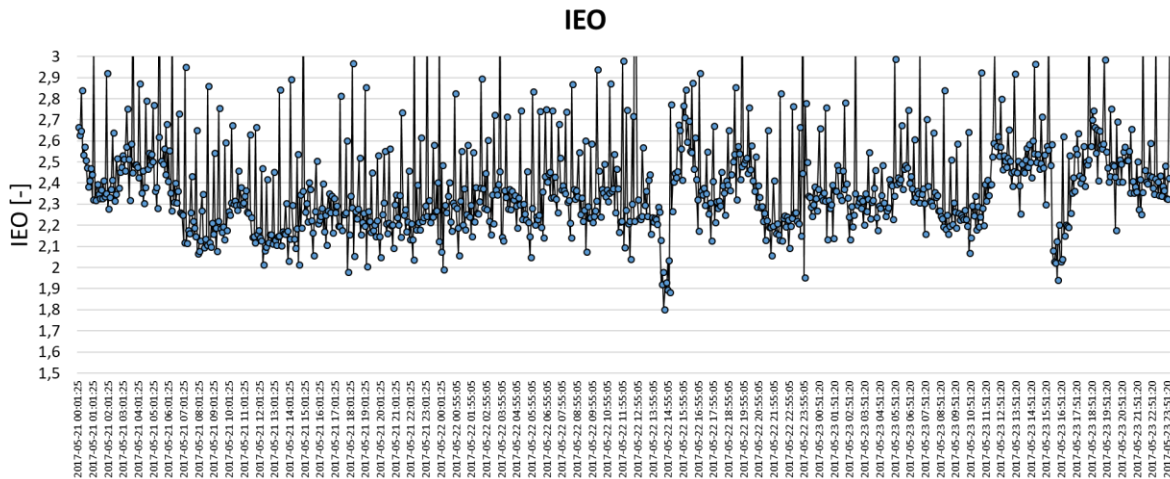


Figura 6. IEO no período estudado, com injeção de carvão mineral – cálculo de 5 em 5 minutos.

Foi encontrado média de 2,39 e desvio padrão de 0,2. A média desses dias se distanciou muito da encontrada na literatura, que indica que havia potencial de oxidação mais que suficiente para consumo dos combustíveis injetados e que, sob esse ponto de vista, este parâmetro não estava otimizado. O desvio padrão se apresentou mais alto que o período analisado com co-injeção, indicando menor estabilidade do potencial de oxidação com injeção apenas de carvão, nestas condições.

De modo geral, foi observado que os potenciais de oxidação encontrados no período analisado foram maiores que os encontrados na literatura, tanto para injeção de carvão pulverizado, quanto para a co-injeção. Sob o ponto de vista das condições químicas para o consumo dos combustíveis injetados, quanto maior o IEO, mais favorável a ocorrência das reações, entretanto, fica levantada a necessidade de estudos mais amplos para compreensão e otimização desse parâmetro, uma vez que sua definição assertiva envolve além de estabilidade operacional, custo de produção. A otimização não é trivial, uma vez que a entrada de oxigênio pelas ventaneiras relaciona-se com diversas variáveis de processo e impacta diretamente na produção, fator que pode ser justificativa para os valores encontrados para o reator em estudo se apresentarem mais elevados que o da literatura.

3 CONCLUSÕES

- Foi possível estabelecer um modelo de cálculo para o potencial de oxidação da zona de combustão através da fórmula do IEO;
- O IEO para períodos com injeção de carvão mineral apresentou valores mais elevados do que os períodos com co-injeção de carvão e gás natural;
- O desvio padrão dos valores de IEO para períodos com co-injeção foram muito menores do que para os períodos com injeção de somente carvão mineral, indicando que a co-injeção apresenta maior estabilidade em termos de potencial de oxidação;
- A otimização do valor de IEO do processo pode ser uma alternativa para melhor aproveitamento do oxigênio que enriquece o ar soprado, maior taxa de injeção de combustíveis auxiliares e menor consumo de coque.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem a REDEMAT, UFOP e GERDAU.

REFERÊNCIAS

- 1 Andrade, D. H. B. Avaliação da permeabilidade da zona de gotejamento de um alto-forno com foco na análise dos fenômenos de retenção e refluxo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais. 2017: 83.
- 2 Ferreira, C. R.; Moreira, V. E. S.; Andrade, D. H. B. Desenvolvimento de um dispositivo para aferição da temperatura interna dos furos de corrida de alto-forno siderúrgico e definição de seus perfis térmicos. Seminário de iniciação científica- Instituto Federal de Minas Gerais (Betim). 2017 [acesso em 24 mai. 2019]. Disponível em: <http://sic.eadifmgbetim.com.br/ocs/index.php/SIC/2017/paper/viewFile/89/7>.
- 3 Vieira, D. H. Avaliação de parâmetros operacionais que influenciam a taxa de injeção de carvão pulverizado em altos-fornos a carvão vegetal. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais. 2012: 123.
- 4 Babich, A.; *et all.* Co-injection of noncoking coal and natural gas in blast furnace. ISIJ International (Japão). 1999; 39 (3): 229-238.
- 5 Gasparini, V. M. Desenvolvimento de um modelo de controle de processo para altos-fornos a coque aplicado a altos-fornos industriais. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais. 2016: 154.
- 6 Castro, J. A.; Nogami, H.; Yagi, J. Three-dimensional multiphase mathematical modeling of the blast furnace based on the multfluid model. ISIJ International (Japão). 2002; 42(1): 44-52.
- 7 Nogueira, A. C. Utilização do composto $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ nas proteções cerâmicas das máquinas de injeção de massa nos furos de retirada de ferro gusa e escória do interior dos altos-fornos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha. 2014: 82.
- 8 Gandra, B. F. Desenvolvimento de modelo matemático do fluxo de líquidos no cadinho do alto-forno. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais. 2006: 98.
- 9 Geerdes, M.; Chaigneau, R.; Kurunov, I. Modern blast furnace ironmaking: An introduction. 3ª ed. Amsterdam: los Press, 2015.
- 10 Calderon, E. R. D. Superfície de mínimo consumo de carbono do processo de redução em altos-fornos. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2016: 166.
- 11 Assis, P. S. Injeção de materiais pulverizados em altos-fornos. 16ª ed. Belo Horizonte: Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais, 2009.
- 12 Sexton, D. C. Coal agglomeration in blast furnace injection coals. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - School of Engineering Cardiff University. 2019: 225.
- 13 Leotaud, V. R. Metallurgical coal prices starting to slip: Fitch. Mining.com. 2018[acesso em 15 mai. 2018]. Disponível em: <http://www.mining.com/metallurgical-coalprices-starting-slip-fitch/>.

- 14 Cavalier. E, P. Ironmaking and steelmaking processes: Greenhouse Emissions, Control and reduction. Suíça: Springer; 2016.