

AValiação DA COMBUSTIBILIDADE E REATIVIDADE DE CARVÕES E FINOS DE CARVÃO VEGETAL VISANDO PCI ¹

Claudia Caroline Teixeira Barbier²
Eduardo Osório³
Antonio Cezar Faria Vilela⁴

Resumo

A tecnologia de injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras dos altos-fornos (PCI) é consolidada mundialmente para a diminuição do consumo de coque na produção do ferro-gusa. Todos os altos-fornos de grande produtividade do Brasil utilizam PCI, que permite o emprego de uma grande gama de carvões de menor custo. Um carvão para injeção precisa queimar rapidamente para minimizar a formação de *char*, material que ocasiona problemas de permeabilidade no alto-forno. Além disso, o *char* produzido deve ter de alta reatividade ao CO₂ para que seja rapidamente consumido, gerando gás redutor para o minério de ferro. Este trabalho teve por objetivo avaliar a combustibilidade de três carvões e de finos de carvão vegetal e a reatividade de seus *chars* ao CO₂ através de análise termogravimétrica (TGA). Os carvões fósseis foram estudados em granulometria abaixo de 90 µm, usualmente praticada em PCI, enquanto o carvão vegetal foi avaliado em diversas granulometrias abaixo de 1 mm. Os resultados revelaram que o carvão vegetal apresenta combustibilidade e reatividade iguais ou superiores às dos carvões fósseis em todas as granulometrias testadas.

Palavras-chave: PCI; Biomassa; Combustibilidade; Reatividade.

EVALUATION OF COMBUSTIBILITY AND REACTIVITY OF COALS AND CHARCOAL FINES AIMING PCI

Abstract

The pulverized coal injection through the blast furnace tuyeres technology (PCI) is globally established to decrease the consumption of coke in the pig iron production. All Brazilian blast furnaces of high productivity use PCI, which allows the use of a wide range of lower cost coals. A coal for injection has to burn quickly in order to minimize the char formation, a material which causes permeability problems in the blast furnace. In addition, the char generated has to have high reactivity to the CO₂ for it to be rapidly consumed, generating reducing gas for the iron ore. This work aimed to evaluate the combustibility of three coals and charcoal fines and the CO₂ reactivity of its chars by thermogravimetric analysis (TGA). The coals have been studied in particle size smaller than 90 µm, usually employed in PCI, as charcoal has been assessed in several diameter sizes smaller than 1 mm. The results showed that charcoal have combustibility and reactivity equal or above of those coals in all particle sizes tested.

Key words: PCI; Biomass; Combustibility; Reactivity.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Química Industrial. Mestranda em Engenharia Metalúrgica, Laboratório de Siderurgia - LASID; UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.*

³ *Engenheiro metalúrgico. Prof. Dr., Laboratório de Siderurgia - LASID; UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.*

⁴ *Engenheiro metalúrgico. Prof. Dr.-Ing., Laboratório de Siderurgia - LASID; UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

O alto-forno é atualmente a principal tecnologia de produção de metal quente, representando mais de 94% da capacidade mundial.⁽¹⁾ Esses reatores são constantemente objetos de estudo na busca por melhor desempenho e maior produtividade, levando em conta a preocupação mundial acerca da redução das emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. O aumento da eficiência de combustão e consumo de *char* (carvão incombusto) via reação com CO₂ na cuba do alto-forno se torna importante, uma vez que poderia levar à redução do *fuel rate*, aumento da produtividade e menores liberações de CO₂ para a atmosfera.⁽²⁾

Muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas no sentido de aumentar as taxas de injeção de carvão,⁽³⁻⁵⁾ porém a completa substituição de coque não é possível, pois este é o único material capaz de sustentar a carga metálica e prover o leito poroso necessário para a ascensão dos gases redutores e descida do ferro-gusa. O alto-forno tolera uma variedade de características de carvões a baixas taxas de injeção. Contudo, algumas características afetam significativamente os resultados da operação quando altas taxas de injeção são aplicadas. O PCI além de reduzir o consumo de coque, melhora a eficiência global, aumenta a produtividade e estende a vida útil das baterias de coque. Todavia, a economia devido à injeção depende em grande extensão da qualidade do carvão. A adequação de um carvão para alto-forno é afetada por sua combustibilidade, teores de enxofre, teores de álcalis, moabilidade e propriedades das cinzas,⁽⁶⁾ entre outros.

O Brasil é um dos poucos países do mundo que oferece o maior potencial para produção e utilização de biomassa. O país é líder na produção e consumo de carvão vegetal, bem como na produção de ferro-gusa via pequenos altos-fornos a carvão vegetal. Cerca de 75% da produção do combustível é empregada no setor siderúrgico.⁽⁷⁾ Devido ao fato de o carvão vegetal ser bastante friável, há uma grande geração de finos durante sua produção, transporte e manuseio (a chamada moinha), que é utilizada para injeção nesses pequenos altos-fornos em usinas integradas. Porém os finos de carvão vegetal apresentam características que seriam favoráveis também para injeção em altos-fornos a coque. O carvão vegetal é um combustível de biomassa que emite menos SO_x e NO_x para a atmosfera do que o carvão fóssil e não contribui para a emissão de gases de efeito estufa, como o CO₂. Além disso, apresenta alta reatividade e oferece vantagens ao produto final, como baixos teores de enxofre e de cinzas.

O objetivo deste trabalho foi estudar a combustibilidade de três carvões e de finos de carvão vegetal e a reatividade de seus *chars* ao CO₂ visando avaliar propriedades importantes para aplicação em PCI. A caracterização envolveu análise imediata, elementar, poder calorífico, análise petrográfica (para os carvões fósseis) e FSI. A combustibilidade foi avaliada por ensaios de combustão não-isotérmica dos carvões, ao passo que a reatividade foi determinada por ensaios isotérmicos dos *chars* em CO₂. Ambos os tipos de ensaios foram conduzidos através de análise termogravimétrica (TGA), a qual mede a perda de massa em função da temperatura e do tempo. Embora esta técnica não represente as condições reais encontradas por um carvão ao ser injetado na zona de combustão do alto-forno, é uma ferramenta muito útil para traçar comparativos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias-primas

Os combustíveis selecionados para o estudo foram carvões de diferentes *ranks* identificados como A, B, e C, além de finos de carvão vegetal provenientes do estado de Minas Gerais, nomeados como CV.

2.2 Preparação e caracterização das amostras

As amostras foram preparadas segundo a norma ASTM D2013-03.⁽⁸⁾ A caracterização dos carvões foi realizada através de análise imediata (ABNT NBR 8289,⁽⁹⁾ NBR 8290⁽¹⁰⁾ e NBR 8293⁽¹¹⁾), análise elementar (ASTM D5373-08⁽¹²⁾), poder calorífico superior (PCS) (ASTM D5865-04⁽¹³⁾) e análise do índice de inchamento livre (FSI) (ASTM D720-91⁽¹⁴⁾). Os carvões minerais também foram caracterizados por análise petrográfica (análise de macerais - ISO 7403/3-84⁽¹⁵⁾ e poder refletor da vitrinita - ISO 7404/5-84⁽¹⁶⁾).

Para os testes de combustão e de reatividade ao CO₂, as amostras de carvão fóssil foram cominuídas em moinho de bolas até uma granulometria inferior a 0,25 mm, e, após, reduzidas até granulometria menor que 90 µm em gral de ágata. Os finos de carvão vegetal foram separados em 5 faixas granulométricas, assim discriminadas: CV - 1 mm, CV 1 mm – 0,5 mm, CV 0,5 mm – 0,25 mm, CV 0,25 mm – 90 µm e CV – 90 µm. As amostras foram, então, homogeneizadas mecanicamente antes do início dos ensaios.

2.3 Ensaios de Combustibilidade e Reatividade ao CO₂

Os ensaios de combustibilidade e de reatividade ao CO₂ foram realizados em uma termobalança de modelo STA 409 PC Luxx fabricada pela Netzsch. O equipamento consiste em um forno resistivo acoplado a uma balança analítica, com entrada de gases na parte inferior e saída na parte superior. A amostra é colocada em um cadinho sustentado por um termopar conectado ao braço da balança, o que permite registrar a variação da massa em função da temperatura da amostra e do tempo de ensaio. A massa de amostra utilizada foi 30 mg e, com o objetivo de minimizar efeitos difusionais, cada carvão foi espalhado em uma finíssima camada sobre um cadinho de alumina tipo prato.

Nos ensaios de combustão os carvões foram submetidos a aquecimento a uma taxa de 30°C/min até a temperatura de 1000°C, sob vazão de ar de 100 ml/min. Através do perfil de combustão obtido para cada combustível foi possível determinar suas temperaturas características.

Os testes de reatividade dos *chars* envolveram, primeiramente, a produção dos referidos *chars* pela pirólise dos carvões, que se deu da seguinte forma: 30 mg de amostra foram aquecidos em fluxo de nitrogênio a 100 ml/min até 1000 °C a uma taxa de 30 °C/min. Atingida esta temperatura, os *chars* foram mantidos nesta temperatura por 10 minutos para garantir a total liberação dos voláteis e estabilização da massa. Após, a atmosfera foi trocada para CO₂ no mesmo fluxo, tendo início a reação de gaseificação na isoterma a 1000 °C, que teve seu término com uma nova estabilização da massa. A perda de massa observada no ensaio de reatividade se deve à reação de Boudouard ($C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$), na qual o carbono fixo do *char* reage com o CO₂ para formar o gás redutor CO.

A reatividade em ambos os tipos de ensaio foi avaliada de acordo com a equação $R = -1/m_0 (dm/dt)$, onde R é a taxa máxima de reação ou reatividade máxima, m_0 é a massa inicial de amostra em base seca isenta de cinzas e dm/dt é a taxa máxima de perda de massa do carbono fixo. A reatividade aqui definida é chamada de aparente, enquanto a reatividade intrínseca é aquela na qual é feita a correção para a área superficial da amostra.⁽¹⁷⁾

Para uma reatividade representativa é usual a referência a um específico valor de conversão. Neste trabalho, o valor adotado foi 50% de conversão para a definição da reatividade característica do *char*.⁽¹⁸⁾ A conversão para um determinado tempo foi calculada por $X = (m_0 - m) / (m_0 - m_c)$, onde X é a conversão, m_0 é a massa inicial desvolatilizada, m_c é a massa das cinzas (base seca) e m é a massa no instante de tempo em que a conversão é avaliada. Todas as amostras foram analisadas em duplicata e as curvas corrigidas para o efeito de empuxo observado neste tipo de ensaio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos carvões

A Tabela 1 apresenta os resultados do teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo das amostras utilizadas neste estudo. Os carvões fósseis foram posicionados em ordem decrescente de matéria volátil e as frações dos finos de carvão vegetal foram dispostas em ordem decrescente de granulometria para facilitar a visualização.

Tabela 1. Análise imediata das amostras

Amostra	Cz _{bs} (%)	MV _{bs} (%)	CF _{bs} (%)
A	8,8	40,4	50,8
B	10,4	20,9	68,7
C	9,5	17,1	73,3
CV	4,5	24,2	71,3
CV -1 mm	5,2	23,3	71,5
CV 1 mm - 0,5 mm	4,0	23,9	72,1
CV 0,5 mm - 0,25 mm	4,5	23,1	72,4
CV 0,25 mm - 90 µm	5,2	22,5	70,3
CV -90 µm	6,4	23,3	70,2

Cz_{bs}: cinzas em base seca, MV_{bs}: matéria volátil em base seca, CF_{bs}: carbono fixo

O limite de teor de cinzas geralmente aceito é 10%, logo os carvões encontram-se adequados para injeção neste quesito, estando o carvão B levemente acima deste limite. Quanto às faixas de carvão vegetal, observa-se que há pouca variação na análise imediata. De todos os resultados, destaca-se o baixo teor de cinzas dos finos de carvão vegetal, que se concentram na faixa de menor granulometria. Este acúmulo provavelmente se deve ao peneiramento vibratório para separação das frações. O teor de matéria volátil do CV é médio, o que é favorável para injeção.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise elementar, poder calorífico, análise petrográfica e FSI.

Tabela 2. Análise elementar, poder calorífico, análise petrográfica e FSI das amostras.

		A	B	C	CV	
Elementar	C _{bsic} (%)	79,0	80,7	82,8	80,7	
	H _{bsic} (%)	5,8	4,2	4,4	3,3	
	N _{bsic} (%)	1,6	1,5	1,3	0,6	
	O _{bsic} (%)	12,6	13,0	10,8	15,3	
	S Total _{bsic} (%)	1,0	0,4	0,6	0,04	
PCS _{bs} (kcal/kg)		7454	7165	7730	6931	
Petrografia	Rr (%)	0,62	1,59*	1,35*	R ₁ : 0,83 R ₂ : 1,27 R ₃ : 1,83	-
	Vitrinita (% v)	73,0	65,8**	62,1**		-
	Liptinita (% v)	12,0	2,4**	0,6**		-
	Inertinita (% v)	9,4	30,0**	32,1**		-
	Minerais (% v)	4,8	3,2**	5,2**		
	Outros	0,8	-	-		
FSI		2,5	1,5	2,0		-

* refletância média dos grupos de vitrinitas; ** teor total

Conforme se observa na Tabela 2, os finos de carvão vegetal são praticamente isentos de enxofre, um ponto positivo para PCI, visto que este elemento sempre é indesejável no alto-forno. Conseqüentemente, a emissão de SO_x para a atmosfera deverá ser menor. Além disso, o carvão vegetal contém pouco nitrogênio, emitindo menos NO_x em sua queima. Os valores de poder calorífico variam de 6931 a 7730 kcal/kg, encontrando-se na faixa adequada para injeção.⁽¹⁹⁾

A análise petrográfica mostrou que os carvões C e B são misturas, o que foi detectado por diferentes grupos de vitrinitas. Para esses carvões, na Tabela 2 o Rr dado é a média de refletância de todos os grupos de vitrinitas presentes e os teores de macerais apresentados são os totais. De acordo com a classificação ASTM, o carvão A é sub-betuminoso A (Rr = 0,62), o C é uma mistura de betuminosos alto (R₁ = 0,83), médio (R₂ = 1,27) e baixo volátil (R₃ = 1,83) e o carvão B é composto de sub-betuminoso A (R₁ = 0,64), betuminoso médio volátil (R₂ = 1,19), semi-antracita (R₃ = 2,51) e meta-antracita (R₄ = 4,06). Nos carvões C e B, há um alto teor de inertinita. Para a combustão, normalmente inertinitas são menos reativas que vitrinitas em um mesmo carvão devido à sua natureza química mais aromática.⁽²⁰⁾ O carvão A contém o maior teor de liptinita, o que está de acordo com seu alto teor de matéria volátil.

Os carvões apresentaram fracas propriedades aglutinantes nos ensaios de FSI. É desejável que carvões para injeção não possuam propriedades aglutinantes, pois isto pode ocasionar problemas operacionais no alto-forno, como por exemplo, entupimento da lança de injeção.

3.2 Ensaios de Combustibilidade

A primeira derivada da curva de perda de massa (DTG) obtida em ar é chamada de perfil de combustão e fornece a taxa reação com o tempo (ou reatividade). A reatividade em cada ponto foi determinada pela Equação $R=1/m_0(dm/dt)$, já mencionada na seção 2.3. A reatividade máxima depende, além da quantidade e características particulares da amostra submetida a determinadas condições, da sobreposição de fenômenos que ocorrem a altas temperaturas envolvendo os macerais. Contudo, as temperaturas características extraídas dos perfis combustão são menos sensíveis a esse efeito de sobreposição.⁽²¹⁾ As referidas temperaturas são as seguintes: T_i (temperatura inicial, correspondente a 1/5 da reatividade máxima), T_p (temperatura de pico, onde a reatividade é máxima) e T_f (temperatura final de queima).⁽²²⁾ A combustibilidade dos carvões é dada pela temperatura de pico, T_p , na qual ocorre a taxa máxima de reação ($R_{máx}$). Quanto menor for esta temperatura, maior será a combustibilidade do carvão.^(21,23) Este foi o parâmetro de comparação utilizado no presente trabalho.

A Figura 1 mostra os perfis de combustão dos finos de carvão vegetal nas cinco faixas granulométricas adotadas no estudo e a Tabela 3 apresenta as temperaturas características retiradas desses perfis.

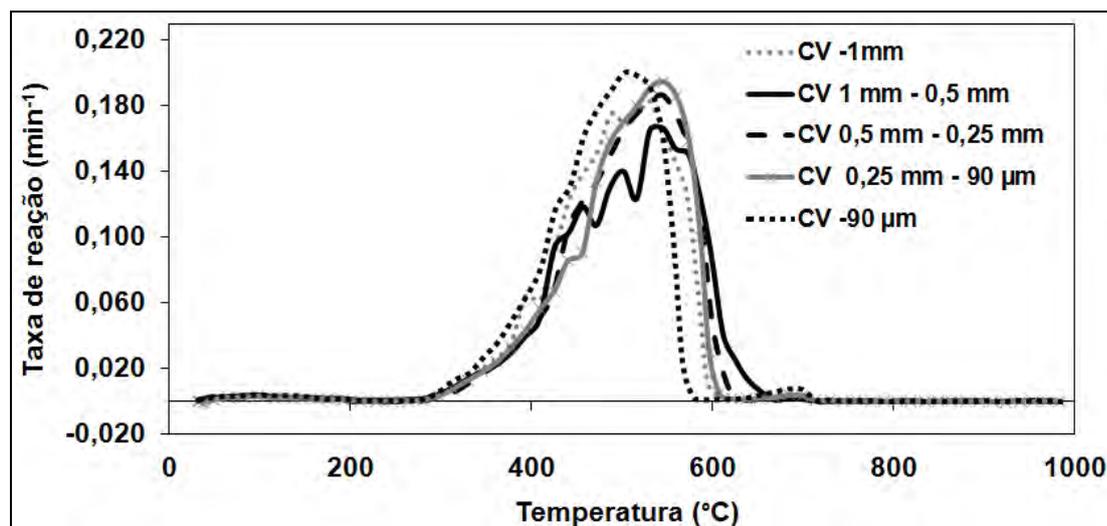


Figura 1. Perfis de combustão das frações de finos de carvão vegetal.

Tabela 3. Temperaturas características das frações de finos de carvão vegetal

Amostra	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Intervalo de combustão ($T_f - T_i$) (°C)
CV -1 mm	381	510	598	217
CV 1 mm - 0,5 mm	384	538	642	258
CV 0,5 mm - 0,25 mm	390	539	614	224
CV 0,25 mm - 90 µm	388	539	604	216
CV -90 µm	368	503	575	207

É possível verificar que as maiores combustibilidades dos finos de carvão vegetal são obtidas com a fração mais fina (menor T_p), seguida pela fração mais grossa, abaixo de 1 mm. As demais frações praticamente não apresentam variação da combustibilidade. As faixas começam a queimar em temperaturas muito próximas, porém as temperaturas finais de queima mostram maior variação.

Os intervalos de combustão são semelhantes, com exceção da faixa CV 1 mm - 0,5 mm, que apresenta o maior intervalo, o que é atribuído à uma possível heterogeneidade nesta faixa granulométrica.

Devido à semelhança entre os perfis de combustão (Figura 1) e as temperaturas características (Tabela 3), optou-se por utilizar faixa de maior granulometria (abaixo de 1 mm) como representativa do carvão vegetal para comparação com os carvões fósseis.

Considerando que o processo de moagem numa planta industrial de PCI depende muita energia, a alta reatividade verificada para o carvão vegetal em granulometria maior que a tradicional de injeção seria uma vantagem econômica, pois permitiria o uso de granulometrias maiores, acarretando economia de custos com moagem.

Na Figura 2 estão representados os perfis de combustão dos quatro carvões e a Tabela 4 reúne as temperaturas características extraídas desses perfis.

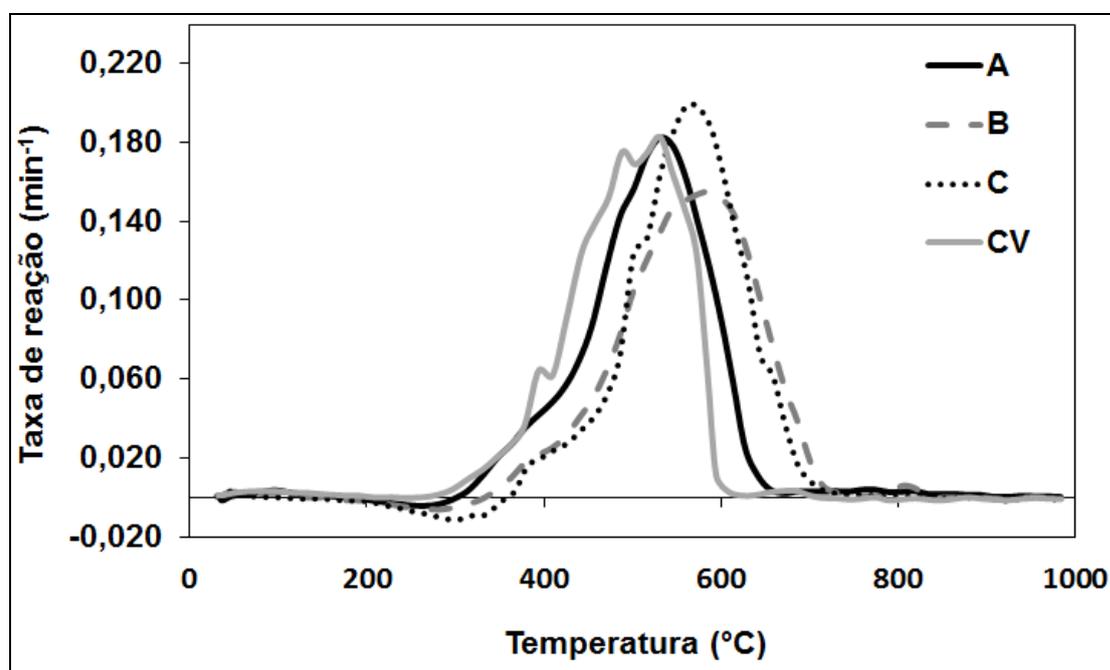


Figura 2. Perfis de combustão das amostras.

Tabela 4. Temperaturas características das amostras e reatividades máximas

Amostra	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	Intervalo de combustão (T _f -T _i) (°C)
A	382	539	642	260
B	424	589	710	286
C	455	561	698	243
CV	381	510	598	217

É possível notar na Figura 2 valores negativos de taxa de reação na fase inicial do ensaio. Estas reatividades negativas são atribuídas a um aumento de massa provocado pela quimissorção de oxigênio na estrutura do carvão⁽²¹⁾.

Os resultados dos carvões fósseis mostram que o carvão de baixo *rank* (A) é o mais reativo, com menores temperaturas T_i, T_p e T_f, apresentando curva DTG deslocada para a zona de menor temperatura, enquanto que para o de alto *rank* (C)

ocorre o oposto, o que está de acordo com a literatura.⁽²⁴⁾ Dentre os carvões fósseis, a temperatura inicial é inversamente proporcional ao teor de voláteis. A ordem de combustibilidade observada segundo o critério da T_p é $CV > A > C > B$. A menor combustibilidade apresentada pelo carvão B é justificada pelos antracitos presentes em sua composição. Em relação aos carvões que são misturas (B e C), o carvão B contém vitrinitas de menor poder refletor (0,64), logo sua queima inicia antes do C, que contém vitrinitas de maior poder refletor (0,83). Observa-se também que a T_f é a mais alta para o carvão B, sendo condizente com a presença dos antracitos. O maior intervalo de combustão deste carvão ocorre porque sua queima inicia antes do C e termina depois, demonstrando a maior diferença de reatividade entre seus componentes.⁽²²⁾

3.3 Ensaios de reatividade dos chars ao CO₂

A Figura 3 apresenta as curvas de reatividade dos chars dos finos de carvão vegetal ao CO₂ em função do tempo, enquanto na Tabela 5 estão os valores encontrados para a reatividade a 50% de conversão e o tempo para esta conversão ser alcançada.

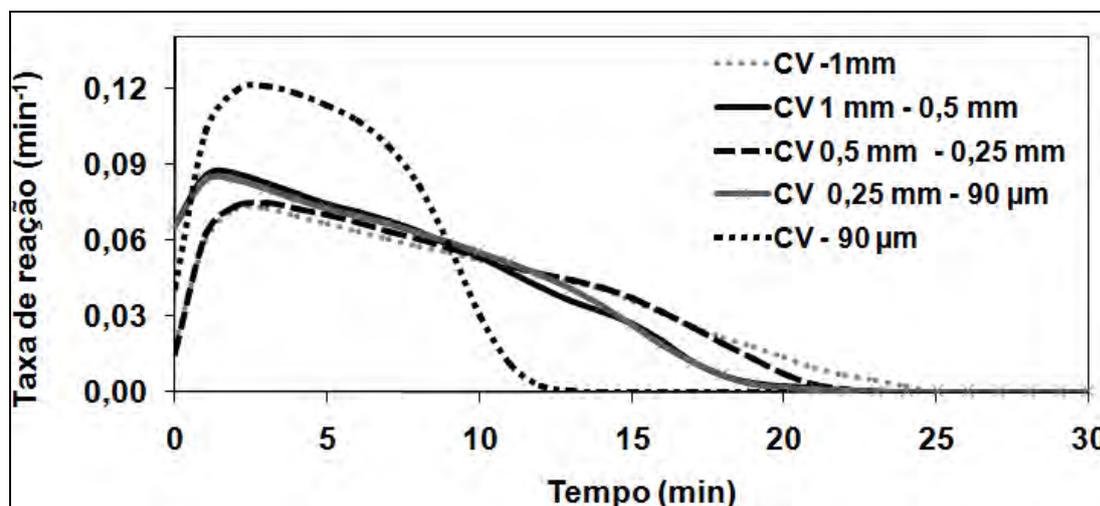


Figura 3. Reatividade ao CO₂ dos chars dos finos de carvão vegetal.

Tabela 5. Reatividade ao CO₂ dos chars de carvão vegetal para 50% de conversão e tempo para atingir esta conversão

Amostra	R _{50%} (min ⁻¹)	t _{50%} (min)
CV -1 mm	0,0592	7,8
CV 1 mm – 0,5 mm	0,0712	6,1
CV 0,5 mm – 0,25 mm	0,0624	7,4
CV 0,25 mm – 90 µm	0,0684	6,3
CV – 90 µm	0,1156	4,5

Observa-se na Figura 3 que em pouco mais de 10 minutos a fração mais fina tem o seu término de gaseificação, enquanto as demais faixas continuam a reação até aproximadamente 20 minutos sem grandes variações. Conforme já mencionado, nestes ensaios o parâmetro de avaliação adotado para a reatividade dos chars foi a

$R_{50\%}$. Portanto, o *char* da faixa mais fina, abaixo de 90 μm , é o mais reativo, enquanto o menos reativo é o da faixa de maior granulometria, abaixo de 1 mm, conforme a Tabela 5. Nas demais faixas a variação de reatividade é pequena.

A Figura 4 mostra as curvas de reatividade ao CO_2 dos *chars* dos carvões individuais e os valores da reatividade a 50% de conversão e do tempo para alcançá-la constam na Tabela 6.

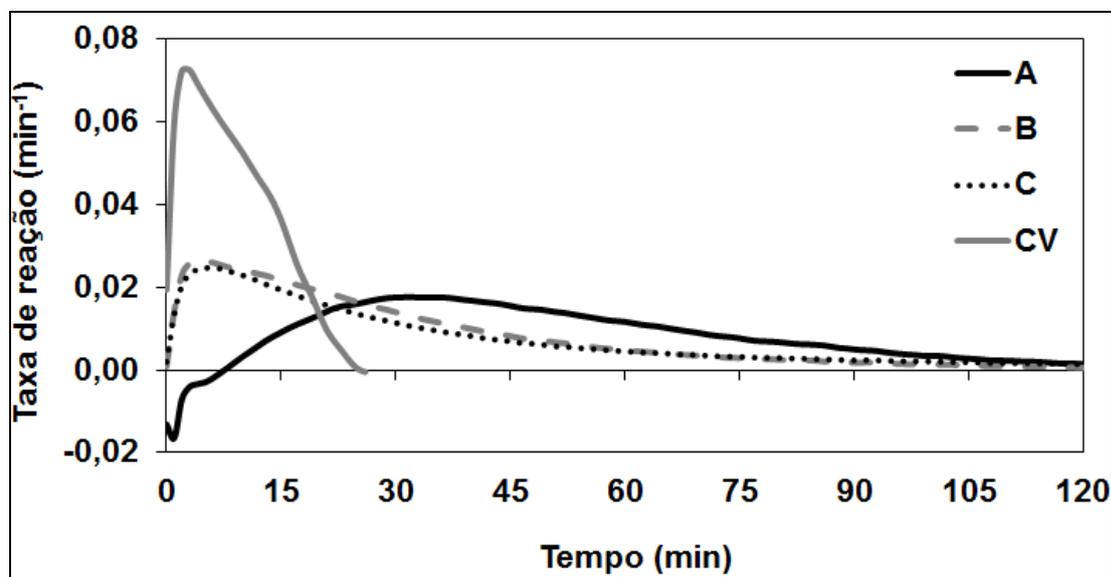


Figura 4. Reatividade ao CO_2 dos *chars* dos carvões.

Tabela 6. Reatividade dos *chars* ao CO_2 para 50% de conversão e tempo para atingir esta conversão

Amostra	$R_{50\%}$ (min^{-1})	$t_{50\%}$ (min)
A	0,0165	48,7
B	0,0175	23,1
C	0,0130	26,2
CV	0,0592	7,8

Observa-se na Figura 4 que a taxa máxima de reação foi atingida para todos os carvões antes de 10 minutos de reação, exceto para o A. O *char* de carvão vegetal, conforme esperado por sua estrutura porosa e desordenada, tem reatividade superior às dos *chars* dos carvões fósseis.⁽²⁵⁾ Em pouco mais de 20 minutos se dá o final da gaseificação do *char* dos finos, ao passo que para os *chars* dos demais carvões a reação se completa somente após 120 minutos.

O *char* do carvão A apresentou a menor reatividade dentre os carvões fósseis, ao contrário do que seria esperado devido a seu baixo *rank*. O tempo muito grande que este carvão levou para atingir $R_{50\%}$ pode estar relacionado ao seu índice de inchamento (FSI), que foi o maior dentre os carvões em questão. Em análise preliminar, verificou-se que o *char* deste carvão apresentou uma aparência aglomerada, bastante distinta da dos demais *chars*. Uma investigação mais aprofundada a respeito da estrutura dos *chars* será realizada e os resultados serão apresentados em trabalho posterior. O alto *rank* do carvão C é coerente com sua baixa reatividade, assim como o grande tempo para atingir a conversão de 50% está de acordo com seu alto teor de inertinita.

Conforme a Tabela 6, a ordem decrescente de reatividade ao CO₂ para os carvões é CV > B > A > C. O *char* dos finos de carvão vegetal é 4,6 vezes mais reativo que o do carvão C, 3,6 vezes mais reativo que o do A e 3,4 vezes mais reativo que o do B.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente estudo podem ser assim resumidas:

- O baixíssimo teor de enxofre, baixo teor de cinzas e médio teor de matéria volátil dos finos de carvão vegetal são aspectos positivos para PCI;
- O carvão B é uma mistura de carvão sub-betuminoso A, betuminoso médio volátil, semi antracita e meta antracita;
- O carvão C é uma mistura de carvões betuminosos alto, médio e baixo volátil;
- As maiores combustibilidades dos finos de carvão vegetal são obtidas com a fração mais fina (abaixo de 90 µm) seguida pela fração mais grossa (abaixo de 1 mm). As demais frações praticamente não apresentam variação da combustibilidade;
- A ordem combustibilidade das amostras individuais é CV > A > C > B. A menor combustibilidade do carvão B é justificada pelos antracitos presentes em sua composição;
- O *char* da faixa mais fina de carvão vegetal é o mais reativo ao CO₂, enquanto o menos reativo é o da faixa mais grossa. Nas demais faixas a variação de reatividade é pequena;
- A ordem de reatividade ao CO₂ dos *chars* dos carvões individuais é CV > B > A > C. A baixa reatividade inesperada do carvão A pode estar relacionada ao tipo de estrutura do *char*.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio ao projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 NG, K. W. *et al.* Combustibility of charcoal for direct injection in blast furnace ironmaking. In: AISTech, Indianapolis. Proceedings. v.1. 2011.
- 2 POHLMANN, J. G. *et al.* Reativity 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, 2010, v 84, p. 293-300.
- 3 HARTIG, W. *et al.* Increase of pulverized coal injection capacity at ROGESA. In: AISTech, Indianapolis. Proceedings. v.1, p. 475-486, 2011.
- 4 NEIVA, R. M. *et al.* Aumento da taxa de injeção de finos de carvão vegetal nos altos-fornos da V&M do Brasil. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral, 2011, Vila Velha – ES, Anais..., Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.479-487, 2011.
- 5 NOMURA, S., CALLCOTT, G. Maximum rates of pulverized coal injection in ironmaking blast furnaces. ISIJ International, 2011, n. 7, p. 1033-1043.
- 6 HUTNY, W. P. *et al.* Quality of coal for blast furnace injection. In: Blast Furnace Injection Symposium, Cleveland. Proceedings. Ohio, p. 1-31, 1996.
- 7 ROUSSET, P. *et al.* Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. Fuel Processing Technology, 2011, v. 92, p. 1890-1897.

- 8 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis. ASTM D 2013 – 03. West Conshohocken, PA, USA. 2003.
- 9 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8289: carvão mineral – Determinação do teor de cinzas. Rio de Janeiro, 12/83.
- 10 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8290: carvão mineral – Determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 12/83.
- 11 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8293: carvão mineral – Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 12/83.
- 12 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. ASTM D 5373 - 08. West Conshohocken, PA, USA. 2008.
- 13 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. ASTM D 5865-04. West Conshohocken, PA, USA. 2004.
- 14 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal. ASTM D 720-91. West Conshohocken, PA, USA. 1971.
- 15 ISO 7404/3-1984. International Standard. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition.
- 16 ISO 7404/5-1984. International Standard. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.
- 17 BORREGO, A. G. *et al.* Characteristics of high heating biomass chars prepared under N₂ and CO₂ atmospheres. *International Journal of Coal Geology*, 2009, v. 77, p. 409-415.
- 18 OLLERO, P. *et al.* Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination, n. 81, p. 1989-2000.
- 19 CARPENTER. A. M. Use of PCI in blast furnaces. CCC/116, London, UK, IEA Clean Coal Centre. Sep 2006, 66 pp.
- 20 MILLIGAN, J. B. *et al.* Temperature-programmed combustion studies of coal and maceral group concentrates. *Fuel*, 1997 v.76, p.1249-1255.
- 21 ALONSO, M. J. G. *et al.* "Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion". *Fuel*, 2001, v.80, p. 1857-1870.
- 22 OSÓRIO, E. *et al.* Tracing the combustion of coal blends in a thermobalance by optical microscopy. In: *International Conference on Coal Science & Technology*, 2007, Nottingham, Inglaterra.
- 23 ULLOA, C. *et al.* Char characterization and DTF assays as tools to predict burnout of coal blends in power plants. *Fuel*, 2005 v.84, p. 247-257.
- 24 RUBIERA, F. *et al.* Modification of combustion behavior and NO emissions by coal blending. *Fuel Processing Technology*, 2002. v.77-78, p. 111-117.
- 25 SAMI, M., ANNAMALAI, K., WOOLDRIDGE, M. Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2001, v. 27, p. 171-214.