

IDENTIFICAÇÃO DOS FINOS DE COQUE E CHAR NO PÓ DE BALÃO DO ALTO FORNO POR DRX¹

André da Silveira Machado²
André Sampaio Mexias³
Antonio C.F. Vilela⁴
Eduardo Osório⁵

Resumo

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Este trabalho tem por objetivo identificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no pó de balão do alto forno (AF) através da DRX. O efeito da temperatura sobre a grafitização do coque também será avaliado, a fim de identificar a possível origem dos finos de coque, gerados no AF. As partículas coletadas no pó de balão do AF, char, finos de coque, e outros, foram fracionadas e analisadas quimicamente. Posteriormente as frações foram moídas, desmineralizadas e analisadas por DRX. Investigou-se as estruturas cristalinas do coque presentes no pó de balão e nas amostras tratadas termicamente. Esta técnica revelou as diferenças na dimensão dos cristalitos dos materiais carbonosos, possibilitando identificar que a estrutura do coque é mais ordenada que a estrutura do char, e que aquela pode ser relacionada com sua origem no AF.

Palavras-chave: Char; Coque; Difração de raios X; Injeção de carvão pulverizado.

IDENTIFICATION OF COAL CHAR AND COKE FINES IN THE OFF-GAS BLAST FURNACE SAMPLES BY X-RAY DIFFRACTION

Abstract

X-ray diffraction (XRD) is a standard means of characterizing structure of materials. The aim of this work is to identify carbonaceous components (coal char and coke) in the off-gas blast furnace through the use of the XRD technique. Besides, the effect of temperature on coke graphitization will be studied aiming to identify the possible origin of coke fines in the BF dust. The dust collected in the off-gas BF, which contains char, coke fines, metallic oxides, etc., was fractionated, demineralised and analyzed by ultimate analysis and XRD. Both, atomic structure of coke present in BF dust samples and laboratory heat-treated coke samples were investigated. This study may reveal the origin of coke fines in an operating BF. This technique revealed the differences in crystallite size of the carbonaceous materials. The coke structure is more ordered (bigger Lc) than the char structure, and that the structure of coke is a strong indicator of high-temperature behavior of coke in a BF.

Key words: Char, Coke, X ray diffraction; Pulverized coal injection.

¹ Contribuição técnica ao 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto, MG.

² Fis., LASID, UFRGS

³ Prof. Dr., Instituto de Geociências, UFRGS

⁴ Prof. Dr. Ing., LASID, UFRGS

⁵ Prof. Dr., LASID, UFRGS

1 INTRODUÇÃO

O alto-forno (AF) é a principal rota para a produção de aço. Este processo tem sofrido modificações através de melhorias que foram implantadas ao longo dos anos. A injeção de carvão pulverizado nos AFs (PCI) é uma tecnologia importante adotada pelas usinas siderúrgicas para diminuir o consumo de coque. Nas últimas décadas as taxas de injeção de carvão pulverizado tem aumentado na maior parte dos AFs, alcançado valores entre 150 e 220 kg/Thm.⁽¹⁾

O principal problema associado à utilização de altas taxas de PCI é a geração de char (carvão incombusto) na zona de combustão. Este material percorre um caminho ascendente junto ao fluxo gasoso, podendo prejudicar a permeabilidade do AF. A presença, nas amostras sólidas recolhidas do gás de saída do AF, de altos teores de char é resultado da injeção de um carvão pulverizado com uma combustibilidade inadequada e de uma operação instável do AF. Portanto, conhecer a proporção de char que sai do alto-forno contribuirá na seleção do tipo de carvão utilizado e na otimização da prática de PCI.⁽²⁾

Os particulados contidos nos gases de saída do AF são coletados no sistema de limpeza denominado balão (pó de balão) e são constituídos basicamente de óxidos metálicos e materiais carbonosos. Tipicamente, a fração inorgânica é constituída de 70-85% de Fe_2O_3 , 9-10% de SiO_2 , 4-6% de CaO , 2-5% de Al_2O_3 e outros óxidos minoritários. A fração carbonosa é oriunda de finos de coque, char e em alguns casos, carvão não reagido, sendo que o teor de carbono elementar pode atingir valores de até 70%.^(3,4) A identificação das partículas carbonosas encontradas no pó do AF não é trivial. Primeiro, porque a quantidade de char encontrado no pó pode ser relativamente pequena. Segundo, porque pequenas quantidades de char podem estar misturadas a grandes quantidades de finos de coque. Portanto, é essencial estabelecer um procedimento analítico padrão, eficiente e preciso que possa distinguir claramente o char do coque, uma vez que ambos são materiais carbonosos⁽²⁾. Com essa técnica aprimorada será possível também identificar diferentes tipos de char e com isso estudar a eficiência de combustão de diferentes carvões em misturas de PCI.⁽⁵⁾

A microscopia ótica é uma técnica já utilizada para o estudo das partículas carbonosas do pó de alto-forno.⁽⁶⁾ No trabalho de Ribas et al.,⁽⁴⁾ utilizou-se esta técnica para a identificação dos componentes carbonosos do pó de balão e da lama do AF. Entretanto, o uso exclusivo do microscópio ótico para identificar as partículas carbonosas de char e de coque pode levar a resultados ambíguos. A principal dificuldade para uma análise quantitativa destas amostras está relacionada ao pequeno tamanho destas partículas e a possibilidade de algumas delas estarem recobertas com cinza e/ou álcalis e cloretos precipitados. Esta limitação imposta à microscopia ótica pode ser superada com o uso da técnica de DRX, pois seu feixe é altamente energético, podendo penetrar nas partículas e identificá-las mesmo se elas estiverem mascaradas por cinza.⁽²⁾ Além disso, a DRX possibilita a identificação de partículas da ordem de nanômetros, enquanto que a microscopia ótica identifica somente as maiores que um micron.^(2,7)

Enquanto a maior parte do coque carregado é consumido no AF, uma fração de finos de coque é levado com o gás de topo. Espera-se que a fração de coque no gás de topo seja inversamente relacionada à quantidade de coque consumida no forno. Portanto, a caracterização do coque contido no pó de balão bem como sua origem térmica, relacionada à grafitização que o mesmo sofre no AF, são

informações úteis para compreensão dos mecanismos de geração e consumo dos finos de coque no AF.⁽³⁾

A identificação dos componentes carbonosos presentes no pó de balão é etapa fundamental para a posterior quantificação dos mesmos. Em trabalhos futuros uma curva de calibração deverá ser montada com compostos carbonosos semelhantes àqueles existentes no pó (char e coque), sendo, para isso, de suma importância a geração de um char em condições próximas as do AF.

Este trabalho tem por objetivos:

- 1) identificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no pó de balão do alto forno (AF) através da DRX;
- 2) identificar a origem dos finos de coque gerados no AF através do efeito da temperatura sobre a grafitização do coque.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia seguida para atingir o objetivo da identificação dos materiais carbonosos presentes no pó de balão abrange: a caracterização química e granulométrica das amostras de pó de balão, o tratamento químico para desmineralização das amostras, DRX e a análise matemática dos difratogramas.

Para avaliar o efeito da temperatura sobre a grafitização do coque foi realizado um tratamento térmico nas amostras de coque. Posteriormente as amostras foram tratadas quimicamente para serem analisadas por DRX e interpretadas matematicamente para o cálculo do Lc.

2.1 Matérias Primas e Caracterização da Matéria Carbonosa

Neste trabalho utilizou-se uma amostra de coque de uma usina siderúrgica (coque padrão) e uma amostra de pó de balão (PB) recolhido de um alto-forno com operação de PCI. Foram realizadas análises imediata (NBR 8112) e elementar (analisador de CHNS norma ASTM 5373) do coque padrão e do PB.

As amostras de pó de balão foram fracionadas em seis faixas granulométricas: < 63 µm, 63-88 µm, 88-180 µm, 180-250 µm, 250-425 µm e > 425 µm. Esta separação serviu para verificar como as partículas carbonosas se distribuem no pó e identificar, de acordo com a literatura⁽³⁾, as frações compostas unicamente por char e coque. O teor de carbono das frações do pó foi analisado por analisador de carbono (ASTM 5373)

A amostra de coque foi quarteada (ASTM 2013), para a retirada de cinco frações. Uma das frações serviu como coque padrão e as demais foram utilizadas no tratamento térmico.

2.2 Tratamento Químico - Desmineralização

As frações do PB, bem como as amostras de coque tratadas termicamente, foram desmineralizadas para evitar o efeito da matéria mineral na análise quantitativa via DRX. Para cada amostra, foram realizados os seguintes procedimentos:⁽⁸⁾

- as amostras foram cominuídas até 200 mesh, a fim de prepará-las para a DRX, bem como maximizar o tratamento químico de desmineralização;
- as amostras foram pesadas e dispersas em soluções concentradas de HCL (36.5 wt.%); 30 mL de solução para cada 5g de amostra;

- as misturas foram agitadas manualmente por 3 h à temperatura de 50-60°C. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada quente (para que o HCl presente nos poros do carvão também fosse eliminado) e secas a temperatura ambiente por 24 horas;
- as amostras tratadas com HCl foram passadas numa peneira de 200 mesh (para desmanchar as partículas aglomeradas durante o processo) e então pesadas e dispersas em soluções concentradas de HF (48 wt.%); 30 mL de solução para cada 5g de amostra;
- as misturas foram agitadas manualmente por 3 h à temperatura de 50-60°C. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada quente e secas a temperatura ambiente por 24 horas;
- as amostras tratadas quimicamente foram novamente passadas numa peneira de 200 mesh e enviadas para DRX. A eficiência deste tratamento foi de aproximadamente 99%.

2.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios-X fornece uma quantificação do ordenamento do material carbonoso analisado e pode ser utilizada como um indicativo do tamanho dos cristalitos, que caracterizam o ordenamento da estrutura.⁽⁹⁾ As dimensões dos cristalitos – a altura (L_c) e a largura (L_a) do empilhamento – podem ser usadas para diferenciar os materiais carbonosos, por exemplo, o char do coque.⁽²⁾ Quanto maior ordenada for a estrutura carbonosa maior será a dimensão do cristalito (L_c).⁽¹⁰⁾ A cristalinidade da estrutura do carbono pode ser identificada com a largura do pico 002 do carbono. Picos estreitos representam grande grau de ordenamento na estrutura carbonosa. O perfil do pico 002 do coque apresenta-se mais agudo que o do char, correspondendo a um maior valor de L_c , isso implica que a estrutura cristalina do coque é mais ordenada que a do char.

A DRX foi utilizada para determinar a dimensão dos cristalitos (L_c) dos materiais carbonosos presentes nas amostras de pó de balão e de coque possibilitando a identificação das partículas carbonosas. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro SIEMENS modelo D 500 utilizando um tubo de radiação Cu - $K\alpha$, (40kV, 25 mA). As amostras foram escaneadas de 10° – 40° (2 θ) usando um passo de 0,05°, com intensidades registradas por 5s em cada passo. As curvas obtidas nas difrações foram ajustadas, segundo um perfil do tipo Gaussiano, utilizando o programa OriginPro7.5. Foi utilizada a curva Pearson VII para o ajuste assimétrico do pico 002 do carbono e calculados a partir destes dados os valores de L_c .

O valor de L_c foi obtido a partir da Equação 1 de Scherrer⁽¹¹⁾

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

L_c = altura do cristalito (dimensão do empilhamento das camadas do retículo), em angstroms;

λ = comprimento de onda dos raios-X incidente, neste caso o do Cu (1,5418 Å);

β = largura a meia-altura na intensidade máxima do pico (002), em radianos;

θ = ângulo de Bragg do pico (002), em graus.

2.4 Tratamento Térmico do Coque

Quatro amostras do coque padrão foram tratadas termicamente para avaliar o efeito da temperatura sobre a grafitização do coque e identificar a possível origem dos finos de coque gerados no AF. Foi construída uma curva de calibração, a partir dos dados de Lc e temperatura das amostras de coque tratadas termicamente.⁽¹²⁾ Com a curva de calibração estimou-se a temperatura de geração dos finos de coque no AF relacionando a temperatura equivalente ao Lc da fração do pó de balão constituída apenas por coque.⁽³⁾

O tratamento térmico foi realizado em um forno elétrico resistivo, sob atmosfera inerte de argônio. As amostras foram aquecidas até as temperaturas finais: 1.200°C, 1.350°C, 1.450°C e 1.600°C, permanecendo nas mesmas por uma hora. Após o tratamento as amostras foram resfriadas, sob atmosfera inerte até a temperatura ambiente, quando foram retiradas do forno.

A fim de estabelecer uma correlação entre a origem térmica dos finos de coque presentes no pó de balão com as amostras de coque tratadas termicamente, considerou-se as seguintes zonas térmicas do AF:⁽³⁾

T < 1200°C	referente à Zona da Cuba;
1200°C – 1300°C	referente à Zona coesiva superior ;
1300°C – 1400°C	referente à Zona coesiva inferior;
T > 1400°C	referente à Zona de combustão, ventaneiras e cadinho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das Frações Granulométricas

O resultado das análises imediata e elementar para o pó de balão e coque é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Análises químicas do PB e coque

Análise imediata (%bs)	PB	Coque
Matéria volátil	14,70	1,37
Carbono fixo	31,91	88,88
Cinzas	53,39	9,75
Análise elementar (%bs)		
Carbono	37,10	90,07
Hidrogênio	0,52	0,11
Nitrogênio	0,83	1,39
Enxofre	0,38	0,61
Oxigênio	7,78	<1,00

O teor de carbono total do pó de balão foi em torno de 37% e no coque de 90%. O teor de cinzas no pó de balão foi cerca de 53% e no coque de 10%.

O teor de carbono das frações granulométricas do PB é apresentado na Figura 1.

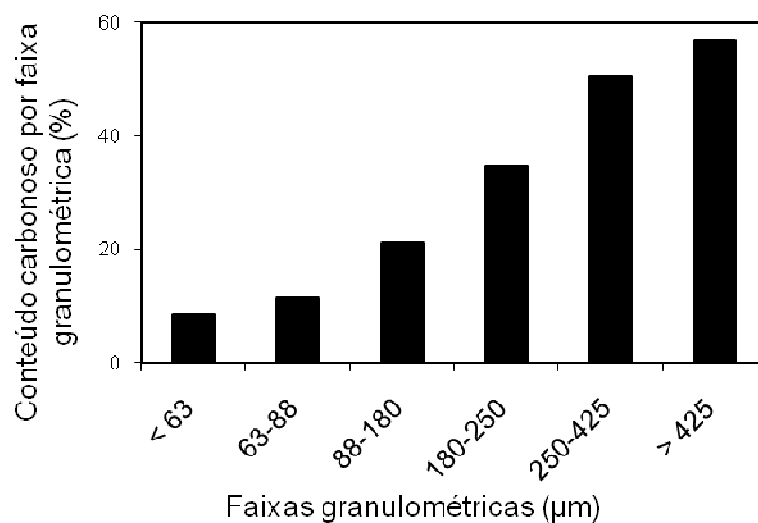


Figura 1. Teor de carbono por faixa granulométrica.

O carbono presente nestas frações é considerado oriundo de finos de coque e char incombusto. O teor máximo de carbono nas frações foi inferior a 60%. No trabalho de Gupta et al.,⁽³⁾ foi encontrado teores inferiores a 50% e em alguns casos, segundo a autora, estes valores podem chegar a ordem de 70%. Observa-se na Figura 1 que as frações de maior granulometria apresentaram teores maiores de carbono.

A Tabela 2 fornece a distribuição granulométrica do PB e o carbono total para cada fração. O carbono total foi obtido pela multiplicação entre o teor de carbono e a quantidade de matéria em cada fração.

Tabela 2. Distribuição granulométrica e carbono total

PB	Quantidade de amostra (% em massa)	Carbono total (% em massa)
< 63 µm	0,93	0,08
63-88 µm	4,44	0,51
88-180 µm	13,34	2,82
180-250 µm	56,64	19,77
250-425 µm	19,55	9,89
> 425 µm	5,09	2,89
Total		37,10

Observa-se uma concentração maior de amostra nas granulometrias intermediárias. Consequentemente nestas faixas tem-se uma maior quantidade de carbono. A fração 180 µm -250 µm apresentou a maior quantidade de amostra (cerca de 57%) e portanto a maior concentração de carbono (em torno de 20%). A fração superior a 425 µm embora tenha apresentado maior teor de carbono, como visto na Figura 1, apresentou baixo carbono total em função de pouca quantidade de amostra. A matéria carbonosa contida na fração menor que 63µm é muito pequena comparada as frações maiores do pó, o que está em concordância com a literatura.⁽³⁾

A caracterização das frações granulométricas será utilizada na continuação do trabalho, na etapa de quantificação. Nesta etapa uma curva de calibração deverá ser montada com compostos carbonosos semelhantes àqueles existentes no pó, no

caso, o coque da fração 250-425 μm e o char gerado em condições próximas as do AF. Com a curva de calibração char x coque e os dados para o carbono total (Tabela 2) será então possível quantificar os valores de coque e char para cada fração e, portanto, para a totalidade do pó.

3.2 Desmineralização

A Figura 2 apresenta qualitativamente os resultados do tratamento químico das frações do PB e das amostras de coque (padrão e tratadas termicamente).

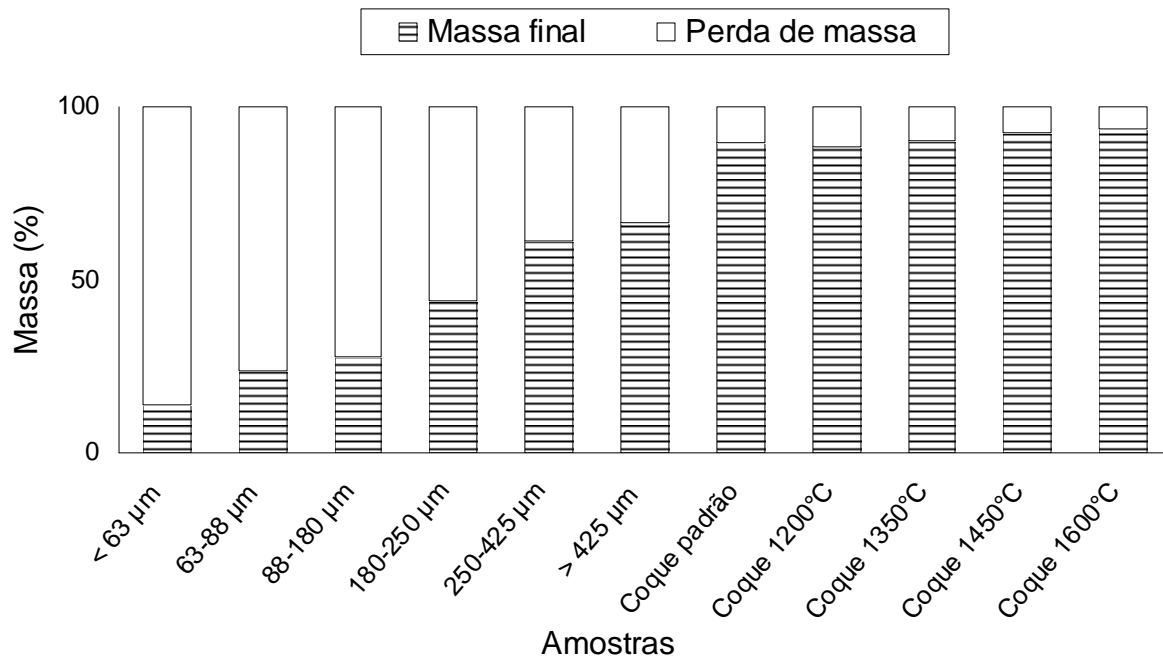


Figura 2. Desmineralização do PB e amostras de coque.

Verifica-se uma maior perda de matéria mineral para as frações menores do pó, o que está de acordo com os teores de carbono para estas faixas (Figura 1). A perda de matéria mineral nas amostras de coque foi pequena, menor que 10%. Esta perda de massa diminuiu progressivamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

A desmineralização possibilitou a retirada da matéria mineral, principalmente a sílica cujo pico principal no difratograma se sobrepõe ao pico 002 do carbono. Esse tratamento permitiu estabelecer uma análise quantitativa via DRX das amostras (Lc), sobretudo nas frações inferiores do pó que apresentam pouco conteúdo carbonoso.

3.3 Difração de Raios X

3.3.1 Identificação dos materiais carbonosos no pó de balão

As duas principais formas carbonosas presentes nas amostras de pó de balão são o char e o coque. O difratograma das estruturas cristalina do coque padrão e de um char obtido por DTF (*drop tube furnace*) são apresentados na Figura 3. O equipamento DTF pode produzir char em condições semelhantes às aquelas em que este material carbonoso é gerado no AF.

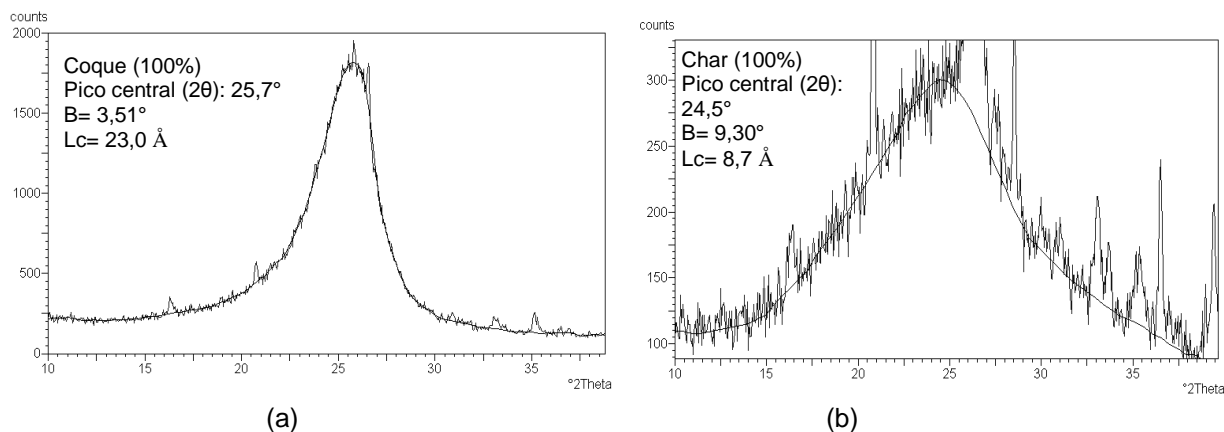
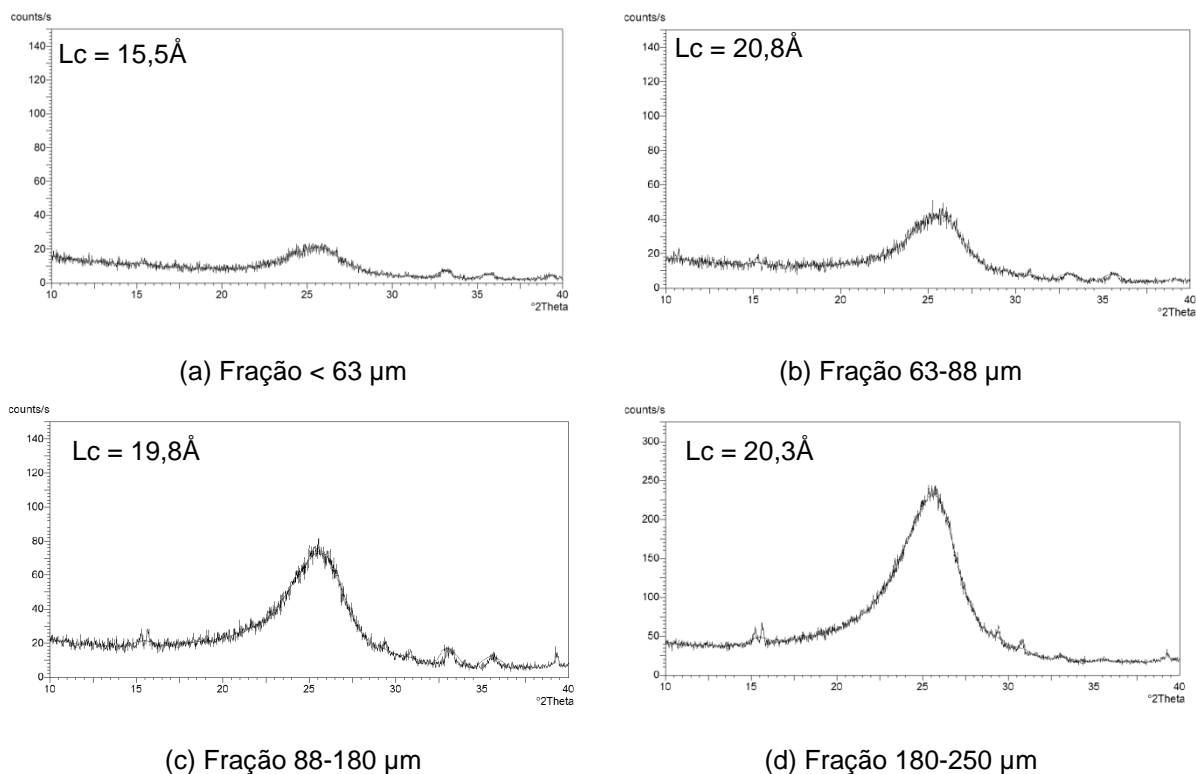


Figura 3. Espectro de raios-X e perfil do pico 002 do carbono para (a) o coque, (b) o char, e valores de LC. Amostras não desmineralizadas.

Pode-se notar na Figura 3 que as amostras apresentaram distintos perfis para o pico 002 do carbono e que o pico do coque é relativamente mais agudo do que o do char. Usando a equação de Scherrer (Equação 1) determinou-se os valores de Lc para o coque e o char, sendo 23,0Å e 8,7Å respectivamente. Verifica-se que o Lc do coque é maior que o do char e, portanto, apresenta uma estrutura cristalina mais organizada, o que está de acordo com a literatura.^(3,10)

A Figura 4 apresenta os difratogramas para as frações granulométricas do PB e respectivos Lcs.



(a) Fração < 63 μm

(b) Fração 63-88 μm

(c) Fração 88-180 μm

(d) Fração 180-250 μm

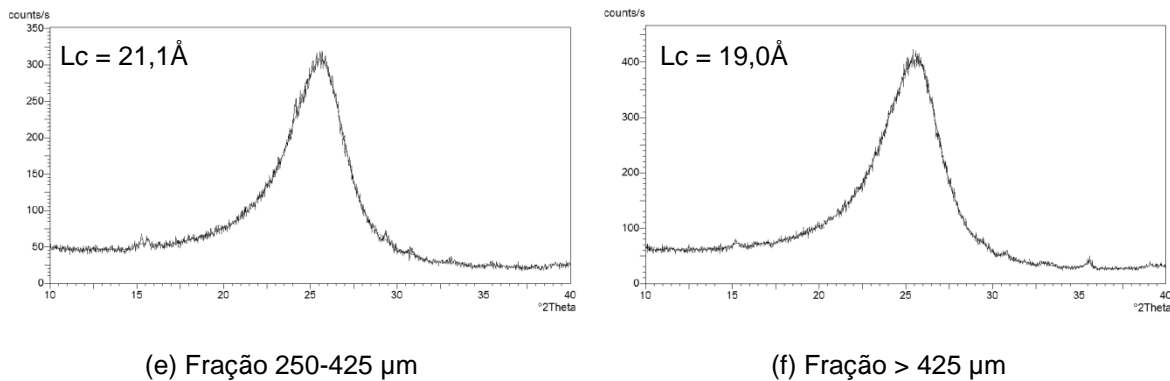


Figura 4. Espectro de raios-X e perfil do pico 002 do carbono para as frações granulométricas do PB.

As frações granulométricas do PB apresentaram diferentes Lcs, indicando distintas composições de char e coque. A fração 250-425μm apresentou o maior valor de Lc (21,1Å) sugerindo uma composição predominante de coque para esta faixa e a fração <63μm apresentou o menor valor de Lc (15,5Å) indicando uma composição predominante de char. Segundo a literatura⁽⁵⁾ estas frações podem ser identificadas como amostras contendo apenas coque e char respectivamente. A fração >425μm, também considerada como composta apenas por coque,⁽³⁾ apresentou Lc inferior a da faixa 250-425μm. Portanto, por razões ainda desconhecidas, sua estrutura se apresenta mais desorganizada.^(3,10)

A DRX apresentou-se como técnica adequada para distinguir os materiais carbonosos presentes no pó de balão. Com a utilização desta técnica identificou-se que o coque apresenta uma estrutura cristalina mais organizada que a do char, verificado pelo seu maior valor de Lc.

3.3.2 Tratamento térmico

A Figura 5a apresenta o perfil do pico 002 do carbono para as amostras de coque (padrão e tratadas termicamente) e a Figura 5b mostra o gráfico da relação entre o valor de Lc e a temperatura para amostras tratadas termicamente.

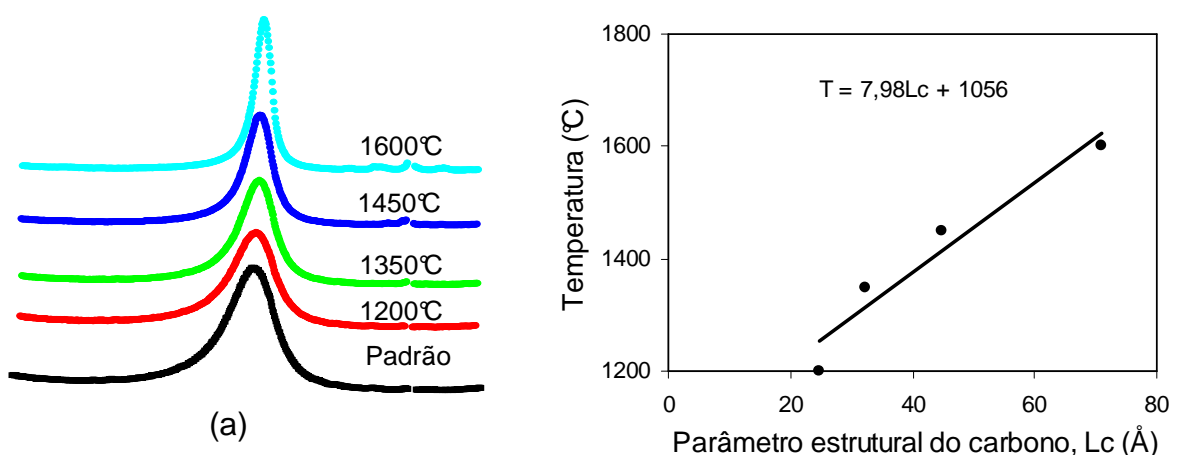


Figura 5. (a) Perfil do pico 002 das amostras de coque (padrão e tratadas termicamente); (b) relação entre a estrutura carbonosa (Lc, Å) e a temperatura (°C).

Observa-se na Figura 5a o estreitamento do perfil do pico 002, com aumento da temperatura de tratamento térmico. Este perfil mais agudo indica um maior

ordenamento da estrutura cristalina destas amostras. O valor do Lc aumentou cerca de três vezes para a amostra tratada a 1600°C. Na Figura 5b apresenta-se a correlação linear entre a temperatura e o valor de Lc. Desta relação obtemos a Equação 2.

$$T = aL + b \quad \text{Equação 2.}$$

Onde:

T – temperatura de tratamento térmico (°C);

L – O valor do Lc do coque a respectiva temperatura (Å);

a e b – constantes determinadas experimentalmente.

Utilizando-se a Equação 2 e o Lc da fração 250-425µm (fração composta exclusivamente por coque) verificou-se que a temperatura do coque do PB é de 1225°C. Isso indica que a origem dos finos de coque, para pó em estudo, foi predominantemente a zona coesiva superior.

3.4 Continuação do Trabalho

Na etapa posterior do trabalho será realizada a quantificação dos materiais carbonosos presentes no pó de balão. Para isto será montada uma curva de calibração (%Char x Lc) com amostras de char, gerado em condições próximas as do AF, e finos de coque oriundo da faixa granulométrica (250 µm - 425 µm) identificada neste trabalho como composta apenas por este material.

4 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser descritas a respeito deste estudo:

- Observou-se para o pó em estudo que as frações de maior granulometria apresentaram maiores teores de carbono. Houve uma concentração maior de amostra nas granulometrias intermediárias e conseqüentemente estas faixas apresentaram uma maior quantidade de carbono.
- Verificou-se, durante a desmineralização, uma maior perda de matéria mineral para as frações menores do pó, e uma perda de matéria mineral nas amostras de coque pequena e praticamente constante em todas as temperaturas do tratamento térmico. A desmineralização das amostras possibilitou a retirada da matéria mineral e permitiu estabelecer uma análise quantitativa via DRX (Lc).
- A DRX apresentou-se como técnica adequada para distinguir os materiais carbonosos presentes no pó de balão. Com a utilização desta técnica identificou-se que o coque apresenta uma estrutura cristalina mais organizada que a do char, verificado pelo seu maior valor de Lc. As frações granulométricas do pó de balão apresentaram diferentes Lcs, indicando distintas composições de char e coque. A fração 250-425µm apresentou o maior valor de Lc sugerindo uma possível composição exclusiva de coque para esta faixa e a fração <63µm apresentou o menor valor de Lc indicando uma possível composição exclusiva de char.
- Observou-se o estreitamento do perfil do pico 002, com o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras de coque. Este perfil mais agudo caracteriza um maior ordenamento da estrutura cristalina (Lc) destas

amostras. Houve um crescimento linear do valor de Lc em função do aumento da temperatura de tratamento térmico.

- O estudo do tratamento térmico do coque associado à análise das frações granulométricas indicou que a origem dos finos de coque, para pó em estudo, foi predominantemente a zona coesiva superior.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro e a Usiminas pelas amostras de pó de balão, coque e análises.

REFERÊNCIAS

- 1 BABICH, A., SENK, D., GUDENAU, H.W., MAVROMMATIS, K.: Ironmaking, Mainz GmbH, Aachen, 2008.
- 2 SAHAJWALLA, V., KONG, C.H., CHAUBAL, P.C., VALIA, H.S.: Determination of proportions of coal char and coke fines in the off-gas blast furnace samples. In: IRONMAKING CONFERENCE, 59, 2000. Proceedings. Warrendale: ISS, 2000, p. 305-311.
- 3 GUPTA, S.K., SAHAJWALLA, V., AL-OMARI, Y., SAHA-CHAUDHURY, N., RORICK F., HEGEDUS G., CHAUBAL P., BURGO J., BEST M., HYLE F.: Atomic Structure of Coke Fines in Blast-Furnace Dust and Their Origin in Operating Blast Furnaces. In: IRONMAKING CONFERENCE, 62, 2003. Proceedings. Warrendale: ISS, 2003, p. 841 - 853.
- 4 RIBAS, M. A., OSÓRIO, E., KALKREUTH, W., VILELA, A.C.F.: Identificação do char no pó de coletor do alto-forno através de técnicas de microscopia. In: XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro. Belo Horizonte, 1999, p. 543-552.
- 5 SAHAJWALLA, V. et al. Combustion Characteristics of Pulverized Coals and Char Released in Blast Furnace Off-Gas. In: IRONMAKING CONFERENCE, 62, 2003. Proceedings. Warrendale: ISS, 2003, p. 775-785.
- 6 YAMAGUCHI, K. et al. Test on High-rate pulverized coal injection operation at Kimitsu n.3 blast furnace. ISIJ International, V.35, p.148-155, 1995.
- 7 JENKINS, R., X-ray Techniques: Overview. In Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A: Meyers (Ed.). John Wiley & Sons Ltd, Chichester, p. 13269-13288, 2000.
- 8 LU, L.; SAHAJWALLA, V.; KONG, C.; HARRIS, D. Quantitative x-ray diffraction: Analysis and its application to various coals. In: Carbon, vol 39, p. 1821-1833, 2001.
- 9 EDWARDS, I. A. S. Structure in carbons and carbon forms. In: HARRY, M. (Ed.). Introduction to Carbon Science. London, Butterworths, p. 1-30, 1989.
- 10 MARSH, H.; MENÉNDEZ, R. Mechanisms of formation of isotropic and anisotropic carbons. In: MARSH, H. (Ed.). Introduction to carbon Science. London: Butterworths, p. 37-73, 1989.
- 11 WARREN, B. E. X-ray Diffraction Random Layer Lattices. Physical Review, Vol. 59, N°9, 1941, p 693-698.
- 12 MONAGHAN, B. J., NIGHTINGALE, R., DALY, V., FITZPATRICK, E. Determination of thermal histories of coke in blast furnace through X-ray analysis. Ironmaking and Steelmaking 2008 VOL 35 NO 1, p. 38-42.