

QUANTIFICAÇÃO 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. Ela também pode ser utilizada para quantificar o tamanho dos cristalitos (Lc) dos materiais carbonosos. Este trabalho tem por objetivos identificar e quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no pó de balão do Alto-forno (AF), por DRX e análise elementar de carbono. As partículas coletadas no pó de balão do AF compostas por char, finos de coque, e outros, foram fracionadas e analisadas quimicamente. Posteriormente as frações foram moídas, desmineralizadas e analisadas por DRX. Amostras de char produzidas em laboratório e coque foram utilizadas como padrões para a quantificação. Esta técnica revelou as diferenças na dimensão dos cristalitos destes materiais carbonosos, que a estrutura do coque é mais ordenada que a estrutura do char, e que baseado nestas diferenças de estruturas pode-se quantificar as proporções de char e finos de coque no pó de balão do AF. A DRX permitiu quantificar, para o pó de balão em estudo, 94% da matéria carbonosa na forma de coque e 6% na forma de char.

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

QUANTIFICATION 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 and quantify carbonaceous components (coal char and coke) in the off-gas blast furnace through the use of the XRD technique and ultimate analysis. The dust collected in the off-gas BF, which contains char, coke fines, metallic oxides, etc., was fractioned and chemically analysed. After the fractions were grounded, demineralized and analyzed by ultimate analysis and XRD. This technique revealed the differences in crystallite size of the carbonaceous materials. The coke structure is more ordered (bigger Lc) than the char structure. Based on these differences, it was possible to quantify the fines proportions of char and coke in the blast furnace flue dust. The estimated char proportion in carbon content of the flue dust was 6%.

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

¹ Contribuição técnica ao 40º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 11º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 19 a 22 de setembro de 2010, Belo Horizonte, 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 tecnologia de redução no mundo empregada 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 (Pulverized coal injection – PCI) nos AFs é uma tecnologia importante adotada pelas usinas siderúrgicas para diminuir o consumo de coque e aumentar a produtividade dos AFs.⁽¹⁾ Nas últimas décadas as taxas de injeção de carvão pulverizado tem aumentado na maior parte dos AFs, alcançado valores entre 150 kg/thm e 220 kg/thm.⁽²⁾

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 AF contribuirá na seleção do tipo de carvão utilizado e na otimização da prática de PCI.⁽³⁾

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. 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%.^(4,5)

A identificação das partículas carbonosas encontradas no pó do AF não é trivial. As partículas de char podem representar uma pequena fração do pó e ainda estarem misturadas a grandes quantidades de finos de coque. A microscopia ótica é uma técnica já utilizada para o estudo das partículas carbonosas do pó de AF.⁽⁶⁾ No trabalho de Ribas et al.,⁽⁵⁾ utilizou-se esta técnica para a identificação dos componentes carbonosos do pó de balão e da lama do AF. Recentemente Wu et al.^(7,8) determinaram a porcentagem de finos de coque e carvão pulverizado não consumidos no AF, por meio de análise química elementar e microscopia ótica. Neste trabalho os autores identificaram 13 estruturas distintas. 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 não se aplica à técnica de DRX. Seu feixe altamente energético pode penetrar nas partículas e identificá-las mesmo se estiverem mascaradas por cinzas⁽³⁾. Através desta técnica pode-se distinguir claramente o char do coque, uma vez que estes materiais apresentam diferentes graus de ordenamento em suas estruturas carbonosas.⁽⁹⁾ A DRX associada a medida do conteúdo carbonoso pode ser utilizada como procedimento padrão para determinar o teor de char no pó de balão, servindo como um possível indicativo para monitorar a performance da PCI no processo AF. Essa técnica também poderá ser empregada para identificar diferentes tipos de char e com isso estudar a eficiência de combustão de diferentes carvões, em misturas para PCI.⁽¹⁰⁾

Este trabalho tem por objetivo quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no pó de balão do alto-forno (AF) através da DRX e análise elementar de carbono.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada para obter a quantificação dos materiais carbonosos presentes no pó de balão abrange: (1) caracterização química e granulométrica das amostras de pó de balão, carvões e coque utilizadas no processo; (2) obtenção de amostras de char produzidas em simulador da zona de combustão a partir dos carvões estudados; (3) tratamento químico para desmineralização das amostras; (4) DRX de todas as amostras e frações do pó de balão; (5) análise matemática dos difratogramas para o cálculo do Lc.

2.1 Matérias Primas e Caracterização da Matéria Carbonosa

Neste trabalho utilizou-se amostras de carvões (CA e CB) e o char ChAB, uma amostra de coque padrão e uma amostra de pó de balão (PB) recolhido de um AF com operação a PCI. Os chars foram produzidos em um simulador da zona de combustão. Este equipamento possui dois fornos, um para o pré-aquecimento do oxigênio até a temperatura de sopro no AF (1.100°C) e outro para simular as condições térmicas na zona de combustão (1.600°C).⁽¹¹⁾ As amostras de char utilizadas foram produzidas em atmosfera inerte de N₂ a fim de prover material suficiente para as análises. O Carvão CAB é uma mistura dos carvões CA e CB utilizada na PCI.

As amostras de carvão, coque e pó de balão foram quarteadas (ASTM 2013), para a retirada de frações para as respectivas análises. Foram realizadas análises imediata (NBR 8112) e elementar (analisador de CHNS norma ASTM 5373).

As amostras de pó de balão foram fracionadas em seis faixas granulométricas.⁽⁴⁾ Esta separação foi empregada para verificar como as partículas carbonosas se distribuem no pó e identificar as frações compostas unicamente por char e coque. O teor de carbono das frações do pó foi analisado por analisador de carbono (ASTM 5373).

2.2 Tratamento Químico – Desmineralização

As frações do PB e coque foram desmineralizadas para evitar o efeito da matéria mineral na análise quantitativa via DRX. As amostras de char não foram desmineralizadas em função da pequena quantidade de amostra.⁽¹²⁾ A desmineralização procedeu como descrita em Machado et al.⁽⁹⁾

2.3 Difração de Raios-X – Caracterização das Estruturas Carbonosas

As análises químicas convencionais, imediata e elementar, não conseguem distinguir os diferentes tipos de estruturas carbonosas e suas configurações presentes nas amostras de carvão. Pode-se considerar que os carvões possuem dois tipos de estruturas carbonosas, ou seja, carbonos na forma cristalina (grafítico) ou amorfa. A Figura 1 ilustra um típico cristalito grafítico. Os parâmetros estruturais do carbono nesta estrutura são: L_c ou L₀₀₂ – altura do cristalito, L_a ou L₁₀ – largura do cristalito e d₀₀₂ – distância interplanar (entre dois planos de carbonos cristalinos). Com o aumento do *rank* do carvão, mais camadas carbonosas são empilhadas. Diferentes carvões possuem diferentes proporção de carbonos cristalinos e amorfos, o que pode estar associado a sua reatividade.⁽¹³⁾ Lu et al., apresenta um detalhado estudo quantitativo via DRX das estruturas carbonosas dos carvões.⁽¹⁴⁾

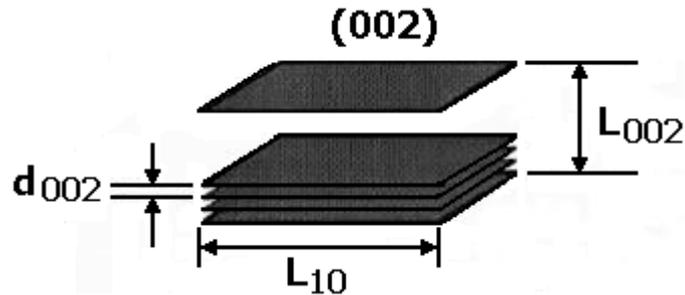


Figura 1. Esquema das dimensões de um cristalito carbonoso.

A DRX é uma técnica não destrutiva e amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais carbonosos. O valor de L_c representa uma dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra, em nível nanométrico.⁽¹⁰⁾ Materiais carbonosos como carvões, char e coque podem ser diferenciados a partir das dimensões de seus cristalitos⁽³⁾. Quanto mais ordenada for a estrutura carbonosa maior será a dimensão dos cristalitos (L_c)⁽¹⁰⁾. A cristalinidade da estrutura do carbono pode ser identificada pela forma 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 , portanto, a estrutura cristalina do coque é mais ordenada que a do char.⁽¹⁰⁾

A DRX foi utilizada para determinar a dimensão dos cristalitos (L_c) da matéria carbonosa presente no coque, nos carvões e respectivos chars e nas frações do pó de balão. Esta análise possibilitou a identificação das partículas carbonosas e a quantificação do teor de char no PB através da relação entre os valores de L_c para o char ChAB e os finos de coque da fração 250-425 μm do pó de balão.⁽¹⁰⁾

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro SIEMENS modelo D 500 utilizando um tubo de radiação Cu - $K\alpha$, (40 kV, 25 mA). As amostras foram escaneadas de $10^\circ - 40^\circ$ (2θ) usando um passo de $0,05^\circ$, com intensidades registradas por 5s em cada passo. As curvas obtidas nas difrações foram ajustadas, segundo um perfil do tipo Gaussiano, utilizando o programa OriginPro 7.5. 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 alargamento de pico devido ao instrumental foi calibrado com um padrão de hexaborreto de lantânio (LaB6) de acordo com a Equação 1 dada por Warren⁽¹⁵⁾

$$\beta = \sqrt{B^2 - B_0^2} \quad \text{Equação 1}$$

onde B_0 é a largura total a meia-altura da intensidade máxima (full width at half maximum – FWHM) do pico do LaB6, sendo esse mais próximo ao pico (002) do carbono e B é a FWHM do pico (002) do carbono. O valor de L_c foi obtido utilizando a Equação de Scherrer dada por Warren⁽¹⁵⁾

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 2}$$

onde: L_c é altura do cristalito (dimensão do empilhamento das camadas do retículo), em angstroms; λ é comprimento de onda dos raios-X incidentes, neste caso o do Cu (1,5418 Å); β é a FWHM corrigida do pico (002), em radianos; θ é o ângulo de Bragg do pico (002), em graus.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das Amostras

O resultado das análises imediata e elementar para os carvões e o coque é mostrado na Tabela 1. Esta tabela também apresenta o teor de cinzas e a análise elementar CHNS para o pó de balão PB.

Tabela 1. Análises químicas dos carvões, coque e PB

Análise imediata (%bs)	CA	CB	Coque	PB
Matéria volátil	25,07	16,59	1,37	
Carbono fixo	65,43	73,11	88,88	
Cinzas	9,50	10,3	9,75	53,39
Análise elementar (%bs)				
Carbono	78,19	81,27	90,07	37,10
Hidrogênio	4,43	3,89	0,11	0,52
Nitrogênio	1,90	1,81	1,39	0,83
Enxofre	0,54	0,45	0,61	0,38
Oxigênio	5,43	3,17	-	

Os carvões CA e CB têm médio e baixo teor de matéria volátil respectivamente, teores de cinza próximos aos 10% e alto teor de carbono elementar, em torno de 80%. O coque apresentou teor de cinza semelhante ao dos carvões (9,75%) e alto teor de carbono elementar (90,07%). O teor de carbono do pó de balão foi em torno de 37% e o seu teor de cinzas foi maior, cerca de 53%.

O teor de carbono das frações granulométricas do PB é apresentado na Figura 2.

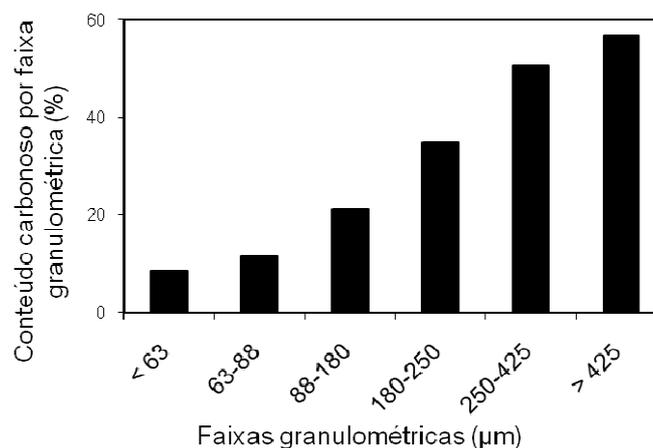


Figura 2. Teor de carbono por faixa granulométrica do PB.

O carbono presente nas frações do PB é considerado oriundo de finos de coque, char incombusto e em alguns casos carvão não reagido.^(5,8) Observa-se na Figura 2 que as frações de maior granulometria apresentaram os maiores teores de carbono. O teor máximo de carbono nas frações foi inferior a 60%. No trabalho de Gupta et al.,⁽⁴⁾ foi encontrado teores inferiores a 50%. Segundo o autor, estes valores podem chegar a ordem de 70%.

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

Tabela 2. Distribuição granulométrica, cinzas, e carbono total para as frações do PB

PB	Quantidade de amostra (% em massa)	Cinzas (%bs)	Carbono total no pó (% em massa)
< 63 μm	0,93	87,14	0,08
63-88 μm	4,44	82,77	0,51
88-180 μm	13,34	71,67	2,82
180-250 μm	56,64	52,94	19,77
250-425 μm	19,55	34,81	9,89
> 425 μm	5,09	27,28	2,89
PB _{Total}		53,39	37,10

Observa-se uma concentração maior de amostra nas granulometrias intermediárias. Estas faixas também apresentaram uma maior quantidade de carbono. As frações menores apresentaram maior teor de cinzas. A fração 180 μm - 250 μm apresentou a maior quantidade de amostra (cerca de 57%) e a maior concentração de carbono (em torno de 20%). A fração superior a 425 μm , embora tenha apresentado maior teor de carbono (Figura 2), apresentou baixo carbono total em função de pequena quantidade de amostra (cerca de 5%). A matéria carbonosa contida na fração menor que 63 μm é muito pequena comparada as frações maiores do pó, o que está em concordância com a literatura.⁽⁴⁾

3.2 Desmineralização

A Figura 3 apresenta qualitativamente os resultados do tratamento químico das frações do PB e amostra 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 na amostra de coque foi pequena, menor que 10%. A desmineralização possibilitou a retirada da matéria mineral, principalmente a sílica cujo pico principal (101) 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, e a influência da matéria mineral se torna mais expressiva na análise do pico amorfo do carbono (002).

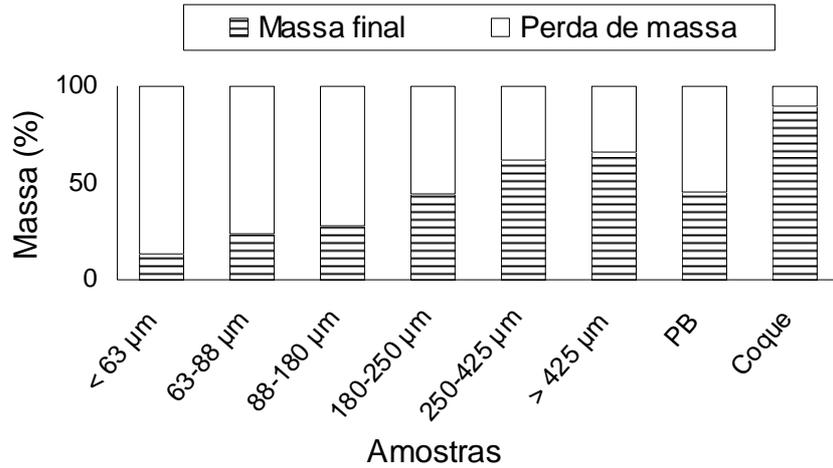


Figura 3. Desmineralização das frações do PB e da amostra de coque.

3.3 Difração de Raios-X

3.3.1 Quantificação dos Materiais Carbonosos no Pó de Balão

O char e o coque são as duas principais formas carbonosas presentes nas amostras de pó de balão do AF. A Figura 4 apresenta os espectros de raios-X e perfis do pico (002) do carbono e valores de Lc para as amostras de char, coque e pó de balão.

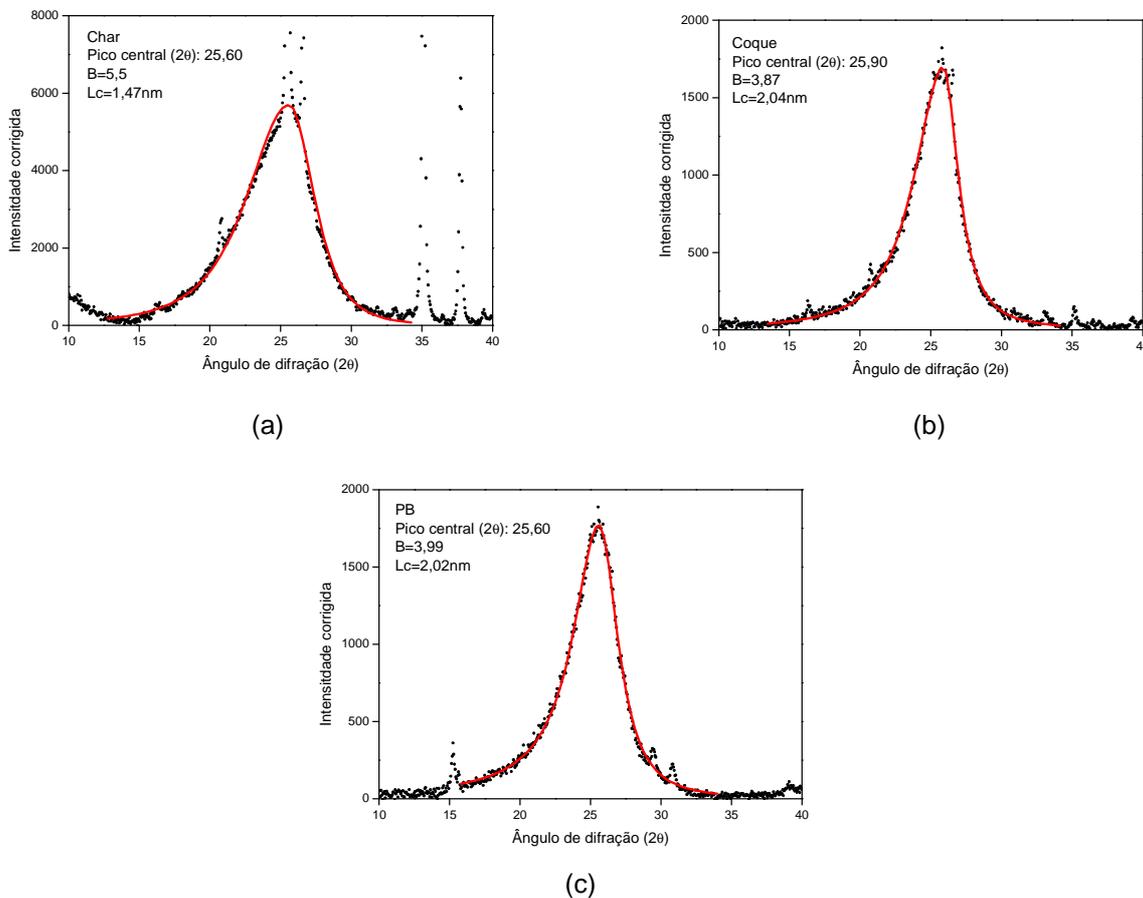


Figura 4. Espectro de raios-X e perfil do pico (002) do carbono para (a) o char, (b) o coque, (c) PB e valores de LC.

Pode-se notar na Figura 4 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 char, o coque e o PB, 1,47 nm e 2,04 nm e 2,02 nm 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) O pó de balão PB apresentou Lc próximo ao coque, indicando a predominância de finos deste material no PB em estudo. Os difratogramas das frações granulométricas do pó de balão PB são apresentados na Figura 5.

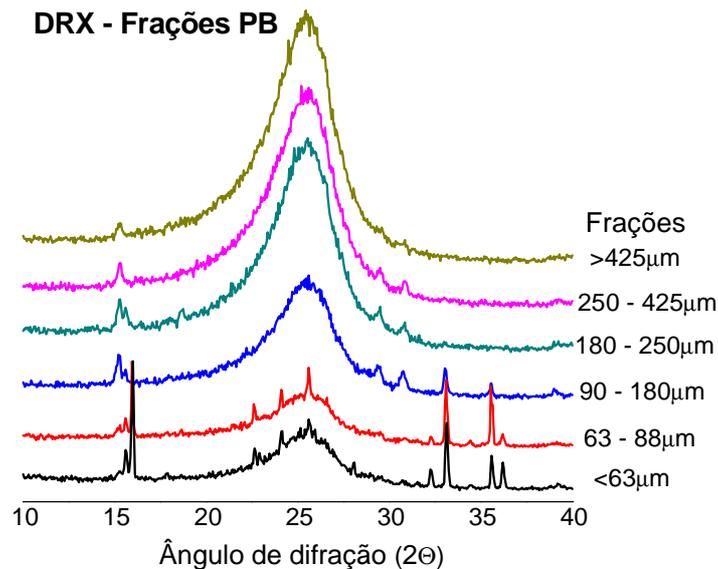


Figura 5. Espectro de raios-X para as frações granulométricas do PB.

As diferenças nos perfis do pico 002 do carbono nas frações do PB representam diferentes tamanhos de cristalitos (Lc) e portanto indicam diferentes composições de char e coque.

A Tabela 3 fornece os valores de Lc, teor de cinzas, carbono total e a composição char e coque para cada fração do PB. Os valores de Lc foram calculados segundo a Equação de Scherrer (Equação 2). O teor de char e coque foi calculado a partir dos valores padrões 100% Char (Lc=1,47nm) e 100% de coque (Lc=2,05nm). A fração 250-425µm é considerada, segundo a literatura,⁽¹⁰⁾ como exclusivamente formada por finos de coque do AF, e que junto ao padrão de char fornecem as bases para a quantificação dos teores de char e coque no pó de balão do AF.

Tabela 3. Carbono total, Lc e teor de char e coque para o PB e frações

PB	Carbono total no pó (% em massa)	Lc, estrutura carbonosa (nm)	Teor de Char no pó (% em massa)	Teor de coque no pó (% em massa)
< 63 µm	0,08	1,83	0,03	0,05
63-88 µm	0,51	1,87	0,16	0,35
88-180 µm	2,82	1,96	0,44	2,38
180-250 µm	19,77	2,01	1,37	18,41
250-425 µm	9,89	2,05	-	9,89
> 425 µm	2,89	1,99	-	2,89
PB _{total}	37,10	2,02	2,00	33,97

O teor total de finos de coque e char no PB foi de respectivamente 34% e 2%. Portanto, considerando somente a matéria carbonosa do PB, cerca de 94% está na forma de coque e 6% na forma de char. Levando em consideração os resultados deste trabalho e os seguintes parâmetros operacionais de um AF:^(8,10) fuel rate de 500kg/tgusa, PCI de 150kg/tgusa, geração de particulados de 25kg/tgusa e teor de char na lama em média 3x superior ao do pó, o teor de char incombusto equivaleria a aproximadamente 2kg/tgusa. Valores mais precisos poderão ser estabelecidos numa avaliação levando em conta os parâmetros operacionais do AF quando da geração do pó em estudo.

A fração 250-425 μ m apresentou o maior valor de Lc (2,05nm) sugerindo uma composição predominante de coque para esta faixa. A fração <63 μ m apresentou o menor valor de Lc (1,83nm), o que indica uma maior proporção de char. Apesar da literatura⁽¹⁰⁾ identificar essa fração como composta apenas por char, para o pó em estudo isso não pode ser confirmado, uma vez que esta apresentou um maior valor de Lc em comparação ao do char original (Lc 1,47nm, Figura 4a). A fração >425 μ m, também considerada como composta apenas por coque, apresentou Lc inferior ao da faixa 250-425 μ m, indicando que sua estrutura se apresenta mais desorganizada. Segundo a literatura⁽⁴⁾ estas frações podem ter entrado em contato com a escória ou ter sofrido alguma gaseificação.

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 e quantidade de carbono nas granulométricas intermediárias.
- A desmineralização das amostras de pó de balão e coque possibilitou a retirada da matéria mineral e permitiu estabelecer uma análise quantitativa via DRX (Lc), principalmente nas frações de menor granulometria do pó, que possuem pouca matéria carbonosa.
- 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 250-425 μ m apresentou o maior valor de Lc sugerindo uma possível composição exclusiva de coque para esta faixa e a fração <63 μ m apresentou o menor valor de Lc indicando-a como faixa de maior composição de char.
- A DRX permitiu a quantificação dos teores de char e coque presentes no pó de balão. Para o PB em estudo determinou-se que cerca de 94% da matéria carbonosa está na forma de coque e 6% na forma de char.
- Com o uso combinado da DRX e análise elementar de carbono foi possível estabelecer um procedimento padrão para o monitoramento da composição de char e finos de coque no pó de balão do AF.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro, a Rede de Carvão e a Usiminas pelas amostras de pó de balão, carvões, coque e char.

REFERÊNCIAS

- 1 CARPENTER, A. M.: Use of PCI in blast furnaces. CCC/116, London, UK, IEA Clean Coal Centre. Sep 2006, 66 pp.
- 2 BABICH, A., SENK, D., GUDENAU, H.W., MAVROMMATIS, K.: Ironmaking, Mainz GmbH, Aachen, 2008.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 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 WU, K.; SUN, G.; XIA, Z.; ZHANG, F.; LI, X.; XU, W. An investigation on the utilization rate under high PCI ratio at BF. Journal of University of Technology Beijing. 2005.
- 8 WU, K.; DING, R.; HAN, Q.; YANG, S.; WEI, S.; NI, B. 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), No. 3, pp. 390-395.
- 9 MACHADO, A. S., MEXIAS, A. S., OSÓRIO, E., VILELA, A.C.F.: Identificação dos finos de coque e char no pó de balão do alto forno por drx. In: 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto, MG, 2009.
- 10 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.
- 11 REIS, H. M. B.; SESHADRI, V.; CASTRO, J. B. de; ULHÔA, M. B. Influência do rank e da composição maceral de carvão pulverizado na eficiência de combustão no raceway do alto-forno: XXXIII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e IV Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro da ABM, Ouro Preto, MG, 2003, pp. 467-476.
- 12 SCHOENING, F.R.L. X-ray structure of some South African coals before and after heat treatment at 500 and 1000°C. Fuel 1983; 62:1315-20.
- 13 GUPTA, S.; GILL, T.; SAHAJWALLA, V.; OSBORNE, D. In: XXXVI Ironmaking and raw materials seminar. Ouro Preto, MG. 2006, pp. 190-203.
- 14 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.
- 15 WARREN. B. E. X-ray diffraction random layer lattices. Physical Review, Vol. 59. Nº 9, 1941, pp 693-698.