MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE DE CARVÕES EM SIMULADOR DE PCI: EVOLUÇÃO DA METODOLOGIA DE OPERAÇÃO

Hector Alejandro Picarte Fragoso Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

> Porto Alegre 2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE DE CARVÕES EM SIMULADOR DE PCI: EVOLUÇÃO DA METODOLOGIA DE OPERAÇÃO

Hector Alejandro Picarte Fragoso Engenheiro Metalúrgico

> Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

> Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório Coorientadora: Dra. Juliana Gonçalves Pohlmann

Porto Alegre 2019 Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de Concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

> Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório Coorientadora: Juliana Gonçalves Pohlmann

Banca Examinadora: 1º Prof. Dr. André da Silveira Machado 2º Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira 3º Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

> Prof. Dr. Afonso Reguly Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho a minha esposa, Camila Aos meus pais, Lindalva e Jean

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo total apoio e motivação.

À minha esposa Camila, pelo incentivo, companheirismo e carinho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Osório pela orientação e apoio transmitido.

À Dra. Juliana Gonçalves Pohlmann pela valiosa assistência de coorientação e apoio técnico na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela pelo apoio e conselhos.

À Prof.^a Dra. Janaína Machado pelo incentivo em iniciar nesta área de pesquisa.

Aos professores André da Silveira Machado, Fernando Marcelo Pereira e Pedro Juarez Melo pelas correções e sugestões de melhoria desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Bruno Flores pela amizade e valiosas discussões técnicas.

À Dra. Cláudia Barbieri pelo auxílio nas atividades experimentais.

Aos colegas de pós-graduação do LaSid, Alessandro Gums, Matheus Fraga, Anderson Agra e Anderson Nicolodi, pela amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica pelo auxílio nas atividades experimentais.

Ao Laboratório de Siderurgia (LaSid-UFRGS) e ao Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura disponibilizada.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), pelo ensino de excelência público e gratuito.

À ArcelorMittal Brasil S. A. pelo incentivo e suporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq).

SUMÁRIO

| L | ISTA DE | E FIGURAS | VIII |
|---|---------|---------------------------------------------------------------------|------|
| L | ISTA DE | E TABELAS | XII |
| L | ISTA DI | E ABREVIATURAS E SIGLAS | XIII |
| R | ESUMC |) | XIV |
| Δ | BSTRA | CT | хv |
| ~ | | | |
| 1 | INI | RODUÇAO | |
| 2 | OB. | JETIVOS | 19 |
| | 2.1 | OBJETIVO GERAL | 19 |
| | 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 19 |
| 3 | RE\ | /ISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| | 3.1 | ALTO-FORNO | 20 |
| | 3.1. | 1 Descrição geral do processo no alto forno | 20 |
| | 3.1. | 2 Dissecação do alto-forno | |
| | 3.1. | 3 Perfil térmico e principais reações do alto-forno | 22 |
| | 3.1. | 4 Papel do coque no alto-forno | 25 |
| | 3.2 | INJEÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO NO ALTO-FORNO | 27 |
| | 3.2. | 1 O sistema de injeção do alto-forno | 27 |
| | 3.2. | 2 Combustão do carvão no alto-forno | 29 |
| | 3.2. | 3 Propriedades dos carvões para injeção nos altos-fornos | 31 |
| | 3.2. | 4 Taxa de substituição | 39 |
| | 3.3 | AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE DE CARVÕES PARA PCI | 42 |
| | 3.3. | 1 Estudos em termobalança e DTF | 42 |
| | 3.3. | 2 Estudos em simuladores de PCI | 44 |
| | 3.3. | 3 Determinação do índice de combustibilidade em diferentes reatores | 70 |
| 4 | MA | TERIAIS E MÉTODOS | 75 |
| | 4.1 | FLUXOGRAMA | 75 |
| | 4.2 | MATÉRIAS-PRIMAS | |
| | 4.3 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS | |
| | 4.3. | 1 Caracterização química | |
| | 4.3. | 2 Caracterização das cinzas | 77 |
| | 4.3. | 3 Análise petrográfica | 77 |
| | 4.3. | 4 Índice de inchamento livre (FSI) | 77 |
| | 4.3. | 5 Índice de moabilidade (HGI) | 78 |
| | 4.4 | ENSAIO DE COMBUSTÃO NO SIMULADOR DE PCI | |

| | 4.4.1 | Descrição do equipamento e operação | 78 |
|----|--------|---------------------------------------------------------------|-----|
| | 4.4.2 | Determinação da combustibilidade | 81 |
| | 4.4.3 | Perfis de pressão | 82 |
| | 4.4.4 | Determinação dos parâmetros de pressão | 85 |
| | 4.4.5 | Estimando o número de mols de oxigênio disponível para reação | 86 |
| | 4.4.6 | Condições dos ensaios de combustão no simulador de PCI | 87 |
| 5 | RESU | LTADOS E DISCUSSÃO | 89 |
| 5 | 5.1 C | CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES | 89 |
| | 5.1.1 | Caracterização química | 89 |
| | 5.1.2 | Caracterização das cinzas | 91 |
| | 5.1.3 | Análise petrográfica | 93 |
| | 5.1.4 | Índice de inchamento livre e índice de moabilidade | 97 |
| 5 | 5.2 F | PARÂMETROS OPERACIONAIS DO SIMULADOR DE PCI | 98 |
| | 5.2.1 | Parâmetros de pressão do Simulador de PCI | 98 |
| | 5.2.2 | Estimativa do tempo de residência | 100 |
| 5 | 5.3 E | ENSAIOS DE COMBUSTÃO NO SIMULADOR DE PCI | 104 |
| | 5.3.1 | Análise do burnout | 104 |
| | 5.3.2 | Influência da massa injetada | 116 |
| | 5.3.3 | Relação atômica O/C para avaliação da combustibilidade | 120 |
| 5 | 5.4 F | ATORES QUE AFETAM A REPETITIVIDADE DO REATOR | 131 |
| | 5.4.1 | Massa de amostra injetada | 132 |
| | 5.4.2 | Controle de umidade do carvão | 136 |
| | 5.4.3 | Variabilidade do sistema de automação do reator | 136 |
| | 5.4.4 | Estanqueidade do reator durante o ensaio | 138 |
| | 5.4.5 | Fluxo de gases no reator | 139 |
| | 5.4.6 | Sistema de coleta de char e o método traçador por cinzas | 142 |
| | 5.4.7 | Retenção de amostras na parede do reator | 144 |
| 5 | 5.5 C | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 145 |
| 6 | CONC | LUSÕES | 148 |
| 7 | SUGE | STÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 150 |
| 8 | REFE | RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 151 |
| AP | ÊNDICE | - RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 165 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura 3.1 – Representação das principais zonas do alto-forno | 22 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.2 - Perfil de temperatura e representação das principais de zonas de reação do alto-forno. | 23 |
| Figura 3.3 – Diagrama simplificado de um sistema de injeção com arranjo paralelo do alto-forno | 27 |
| Figura 3.4 – Esquema básico de uma ventaneira de alto forno | 29 |
| Figura 3.5 – Etapas da combustão no alto-forno | 30 |
| Figura 3.6 - Relação entre a taxa de consumo de coque e a taxa de injeção em diversos altos-forno | os |
| pelo mundo | 40 |
| Figura 3.7 – Variação da taxa de substituição com o teor de carbono do carvão | 41 |
| Figura 3.8 – Esquema simplificado de um DTF. | 43 |
| Figura 3.9 – Esquema da primeira versão do simulador horizontal de PCI do tipo one shot do Institu | to |
| de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen. | 45 |
| Figura 3.10 – Esquema do simulador de PCI do tipo one shot do Instituto de Siderurgia da | |
| Universidade Técnica de Aachen, após a mudança da configuração para a posição vertical | 46 |
| Figura 3.11 – Curvas de conversão e de taxa de injeção do carvão obtidos a partir de testes de | |
| combustão no simulador de PCI do tipo one shot do Instituto de Siderurgia da Universidade | |
| Técnica de Aachen | 48 |
| Figura 3.12 – Planta piloto modular do Instituto de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen | 49 |
| Figura 3.13 – Evolução da composição dos gases na injeção com carvão mineral (PC) e na injeção | |
| com carvão vegetal (CC) | 50 |
| Figura 3.14 – Porcentagem de partículas de carvão mineral (PC) e de carvão vegetal (CC) na | |
| superfície do coque após os testes no COBESI. As posições P1 a P4 representam a extensão |) |
| da zona de combustão | 50 |
| Figura 3.15 – Esquema simplificada do MIRI. | 51 |
| Figura 3.16 – Esquema do simulador de PCI da Kobe Steel Ltd. | 52 |
| Figura 3.17 – Forno cilíndrico vertical da Nippon Steel Corporation que simula as condições de | |
| combustão no interior das ventaneiras do alto-forno | 53 |
| Figura 3.18 – Reator horizontal com pré-combustor da Universidade de Toyohashi | 54 |
| Figura 3.19 – Diagrama esquemático do reator com leito de coque da Sumitomo Metal Industries | 56 |
| Figura 3.20 – Reator para modelagem física da região das ventaneiras de um alto-forno da Nippon | |
| Steel Corporation | 57 |
| Figura 3.21 – Reator com leito de coque da Nippon Kokan Corporation. | 58 |
| Figura 3.22 – Esquema da unidade piloto de PCI do CanmetENERGY | 60 |
| Figura 3.23 – Esquema do simulador de PCI de bancada mais recente do CanmetENERGY | 61 |
| Figura 3.24 – Esquema da 3º geração do simulador de PCI da Universidade de Newcastle | 63 |
| Figura 3.25 – Esquema do simulador da zona de combustão do tipo one shot do Laboratório de | |
| Siderurgia da Escola de Minas da UFOP e da CSN | 65 |
| Figura 3.26 – Esquema do simulador de PCI do tipo <i>one shot</i> da USIMINAS | 65 |

| Figura 3.27 – Simulador de PCI do Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Figura 3.28 – Principais atividades executadas na primeira fase de operação do simulador de PCI do |
| |
| Figura 3.29 – Curvas de <i>burnout</i> em função do teor de cinzas dos chars para carvoes com diferentes |
| teores de cinzas |
| Figura 4.1 – Fluxograma mostrando as amostras, os testes de caracterização e as diferentes etapas |
| |
| Figura 4.2 – Esquema do simulador de PCI do Laboratorio de Siderurgia da UFRGS |
| Figura 4.3 – Perfil de temperatura da coluna de reação do simulador de PCI |
| Figura 4.4 – Fluxo de gases e de amostra no simulador de PCI do LaSid-UFRGS durante o ensaio de combustão |
| Figura 4.5 – Fluxograma do processo de registro e plotagem do perfil de pressão dos ensaios |
| realizados no simulador de PCI82 |
| Figura 4.6 – Registro da variação da pressão durante um ensaio em vazio no simulador de PCI 83 |
| Figura 4.7 – Registro da variação da pressão durante um ensaio de combustão com carvão no |
| simulador de PCI |
| Figura 4.8 – Perfil da variação da pressão de um ensaio de combustão no simulador de PCI |
| Figura 4.9 – Perfil de pressão médio de um conjunto de ensaios de combustão no simulador de PCI. |
| |
| Figura 4.10 – Curvas de pressão absolutas de um ensaio de combustão em vazio no simulador de |
| PCI e os seus respectivos pontos característicos, ΔP _{ZAP} , ΔP _{Total} e P _{Combustão} |
| Figura 4.11 – Volumes e temperaturas médias de cada seção do Simulador de PCI |
| Figura 5.1 – Temperaturas características dos testes de fusibilidade das cinzas dos carvões. DT |
| (deformação); ST (esfera); HT (semi-esfera); FT(fluidez) |
| Figura 5.2 – Composição petrográfica e refletância média da vitrinita dos carvões individuais |
| Figura 5.3 – Histogramas de refletância da vitrinita dos carvões. |
| Figura 5.4 – Variação da pressão em função do tempo dos testes de combustão em oxigênio sob a |
| Condição 1 (operação padrão do reator) e Condição 2 (apenas com o forno de combustão em |
| operação) para os carvões: (a) AV1 – Condição 1: (b) AV1 – Condição 2: (c) BV1 – Condição 1: |
| (d) $BV1 - Condição 2$: (e) $ANT - Condição 1$: (f) $ANT - Condição 2$ 101 |
| Figura 5.5 – Burnouts médios dos carvões dos testes de combustão em oxigênio no simulador de PCL |
| para diferentes massas de amostra |
| Figura 5.6 – Classificação estatística a partir dos <i>burnouts</i> médios dos testes de combustão em |
| oxigênio para as diferentes massas de amostras inietadas no reator: (a) 500 mg; (b) 750 mg; (c) |
| 1000 mg ⁻ (d) 1250 mg |
| Figura 5.7 – Classificação dos carvões em termos da sua combustibilidade em oxigênio no simulador |
| de PCI com base na análise estatística |

| Figura 5.8 – Relação entre o <i>humout</i> médio e o teor de voláteis dos carvões submetidos aos testes |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| de compuetão em exigênio no simulador do BCL com inicaão do: (a) 500 mg. (b) 750 mg. (c) |
| 1000 mg c (d) 1250 mg |
| |
| Figura 5.9 - Burnouts medios e seus respectivos desvios padroes dos carvoes em ar sintetico sob |
| diferentes massas injetadas |
| Figura 5.10 - Classificação estatística a partir dos <i>Burnouts</i> medios dos testes de combustão dos |
| carvões em ar para as diferentes massas de amostras injetadas no reator: (a) 125 mg; (b) 250 |
| mg; (c) 500 mg; (d) 1000 mg; (e) 1500 mg 115 |
| Figura 5.11 – Avaliação estatística da variação dos <i>burnouts</i> médios com o aumento da massa |
| injetada para os carvões: (a) AV1, (b) AV2, (c) BV1, (d) BV2, (e) BV3, (f) BV4, (g) BV5 e (h) ANT |
| |
| Figura 5.12 – Avaliação estatística da variação dos burnouts médios com o aumento da massa |
| injetada para os carvões: (a) AV1, (b) BV1, (c) BV5 e (d) ANT |
| Figura 5.13 – Curvas de <i>burnouts</i> em função da razão atômica O/C 122 |
| Figura 5.14 – Esquema do sistema de injeção do alto-forno com a razões O/C estimadas no alto-forno |
| conforme Hutny, Lee e Price (1991) 123 |
| Figura 5.15 – Curvas de burnout em função da razão atômica O/C considerando os testes com |
| injeção de 2000 mg de amostra 124 |
| Figura 5.16 – Curvas de burnout em relação a razão atômica O/C para os carvões AV1, BV1, BV5 e |
| ANT obtidos a partir de testes de combustão no simulador de PCI em ar sintético 125 |
| Figura 5.17 – Curvas de <i>burnout</i> em função da razão atômica O/C em oxigênio e em ar para os |
| carvões (a) AV1, (b) BV1, (c) BV5 e (d) ANT 126 |
| Figura 5.18 – Mecanismo de combustão de uma única partícula de carvão 128 |
| Figura 5.19 – Perfis médios da variação da pressão dos testes em oxigênio e em ar no simulador de |
| PCI para os carvões (a) AV1, (b) BV1, (c) BV5 e (d) ANT |
| Figura 5.20 – Proporções médias de chars recuperados por ensaio de combustão em oxigênio em |
| relação a massa de carvão injetada133 |
| Figura 5.21 – Proporções médias de chars recuperadas por ensaio de combustão em ar em relação a |
| massa de carvão injetada |
| Figura 5.22 – Registro da proporção de ensaios que apresentaram falhas no registro da pressão nos |
| testes em oxigênio puro para os carvões AV1e AV2 para diferentes massas de amostras |
| injetadas |
| Figura 5.23 – Falha do registro da pressão em função do tempo na zona de baixa pressão |
| Figura 5.24 – Diferenca média de pressão (ΔP_{Total}) entre a zona de alta pressão com a zona de baixa |
| pressão antes do início do ensaio para cada carvão em oxigênio. |
| Figura 5.25 – Diferenca média de pressão (ΔP_{Total}) entre a zona de alta pressão com a zona de baixa |
| pressão antes do início do ensaio para cada carvão em ar |
| Figura 5.26 – Pontos críticos a estangueidade do reator |
| Figura 5.27 – Representação teórica do fluxo de gases idealizado para o simulador de PCI 140 |
| Figura 5.28 – Fluxo de gases no momento da abertura da válvula V_0 141 |
| |

| Figura 5.29 – Registro da variação da pressão e da temperatura durante um teste em oxigênio sem | ۱ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| amostra. P(ZBP) – pressão na zona de baixa pressão; P(ZAP) – pressão na zona de alta | |
| pressão; T(ZBP) – temperatura na zona de baixa pressão | 142 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 3.1 – Variação da taxa de substituição com o tipo de carvão 41 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tabela 3.2 – Simuladores de PCI e seus parâmetros 69 |
| Tabela 4.1 – Descrição dos principais parâmetros de pressão obtidos a partir dos perfis de pressão |
| absolutos |
| Tabela 4.2 – Resumo dos parâmetros experimentais |
| Tabela 4.3 – Resumo das condições experimentais para determinação do tempo de residência 88 |
| Tabela 5.1 – Caracterização química dos carvões utilizados no estudo |
| Tabela 5.2 – Componentes majoritários das cinzas |
| Tabela 5.3 – Caracterização petrográfica das misturas de carvões BV2, BV4 e ANT |
| Tabela 5.4 – Índice de inchamento livre (FSI) e índice de moabilidade (HGI) dos carvões |
| Tabela 5.5 – Parâmetros de pressão médios dos testes em oxigênio puro e em ar |
| Tabela 5.6 – Tempos médios de ignição e da máxima variação da pressão dos ensaios de combustão |
| em oxigênio no simulador de PCI nas condições 1 e 2 102 |
| Tabela 5.7 – Razões atômicas O/C estequiométricas para cada carvão e variação do excesso de |
| oxigênio de acordo com a concentração de O2 e a massa injetada* |
| Tabela 5.8 – Desvios padrões amostrais dos burnouts médios dos ensaios de combustão em oxigênio |
| sob diferentes taxas de injeção 131 |
| Tabela 5.9 – Desvios padrões amostrais dos <i>burnouts</i> médios dos ensaios de combustão em ar sob |
| diferentes taxas de injeção 131 |
| Tabela 8.1 – <i>Burnouts</i> calculados (100% O ₂) 165 |
| Tabela 8.2 – Estatística descritiva (100% O ₂) 166 |
| Tabela 8.3 – Médias marginais estimadas da interação dos fatores carvão e massa dos testes em |
| oxigênio puro |
| Tabela 8.4 – Resultado dos testes de comparações múltiplas de Bonferroni para as médias de massa |
| de um mesmo carvão dos testes em oxigênio (100% O2) 167 |
| Tabela 8.5 – Resultado dos testes de comparações múltiplas de Bonferroni para as médias dos |
| carvões dentro de uma dada massa dos testes em oxigênio puro (100% O2) |
| Tabela 8.6 – Resultados de burnouts para testes ao ar (21% O ₂) 173 |
| Tabela 8.7 – Estatística descritiva dos testes ao ar (21% O ₂) 174 |
| Tabela 8.8 - Médias marginais estimadas da interação dos fatores carvão e massa dos testes em ar |
| (21% O ₂) |
| Tabela 8.9 – Resultado dos testes de comparações múltiplas de Bonferroni para as médias de massa |
| de um mesmo carvão dos testes em ar (21% O2) 175 |
| Tabela 8.10 – Resultado dos testes de comparações múltiplas de Bonferroni para as médias dos |
| carvões dentro de uma dada massa dos testes em ar (21% O2) |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AV Alto volátil
- BV Baixo volátil
- COBESI Coke Bed Simulator
- DT Deformation Temperature (Temperatura de deformação)
- DTF Drop Tube Furnace
- FSI Free Swelling Index
- FT Flow Temperature (Temperatura de fluidez)
- GCI Granular Coal Injection
- HGI Hardgrove Grindability Index
- HT Hemispherical Temperature (Temperatura de semiesfera)
- ICCP International Committe for Coal and Organic Petrology
- MIRI Multifunctional Injection Rig for Ironmaking
- PCI Pulverized Coal Injection
- ST Sphere Temperature (Temperatura de esfera)
- TGA Thermogravimetric Analysis
- ZBP Zona de baixa pressão
- ZAP Zona de alta pressão

RESUMO

A injeção de carvão pulverizado através das ventaneiras dos altos-fornos (processo comumente chamado de PCI) já é uma tecnologia consolidada que permite a redução no consumo de coque, contribui com um aumento da flexibilidade operacional e aumenta a produtividade do alto-forno. Na prática industrial é desejável operar sob elevadas taxas de injeção, entretanto, o aumento da taxa de injeção promove mudanças nas condições de operação do alto-forno. A manutenção da estabilidade operacional do alto-forno com o aumento da taxa de injeção vai depender da performance do carvão na combustão. Porém, em razão do sistema de injeção operar sob condições extremamente severas, a medição direta da combustibilidade no altoforno é onerosa e tecnicamente complexa. Em razão das limitações das técnicas analíticas convencionais em não reproduzirem a complexidade do ambiente da zona de combustão, inúmeros centros de pesquisa investiram na construção de reatores capazes de submeter as partículas de carvões em condições próximas daquelas observadas durante o processo de injeção. O objetivo deste trabalho foi o aprimoramento da metodologia para avaliação da combustibilidade de carvões no Simulador de PCI do Laboratório de Siderurgia da UFRGS com base na análise do comportamento de carvões de diferentes ranks em termos do burnout e variação da pressão, a partir de ensaios de combustão sob diferentes concentrações de oxigênio e taxas de injeção. Nas condições de temperatura e pressão trabalhados, com base no registro da variação da pressão durante a combustão estimou-se que o tempo de residência das partículas de carvão na zona termicamente afetada do reator se estenda por pelo menos 650 ms antes dos resíduos sólidos da combustão serem retidos no filtro de coleta. Foi observado um aumento na combustibilidade com o aumento do teor de voláteis dos carvões. A resolução do reator permitiu a classificação dos carvões em termos da sua combustibilidade, mesmo para carvões de ranks similares. Nos testes com oxigênio puro foram observados burnouts médios mais altos, mesmo sob razões O/C similares às do ar, e a influência da taxa de injeção sobre a performance dos carvões foi relativamente menor. As diferenças nos comportamentos sob diferentes concentrações de oxigênio foram atribuídas ao perfil de temperatura do reator, ao tempo de residência das partículas e ao efeito da pressão parcial de oxigênio sobre os mecanismos de combustão. Nas atuais condições do reator em termos de design, temperatura e pressões de operação, as faixas de massa mais adequadas para a realização de testes em oxigênio puro são entre 750 e 1000 mg e em ar entre 250 e 500 mg.

Palvras-chave: injeção de carvão pulverizado, alto-forno, simulação física, combustibilidade de carvões.

ABSTRACT

Pulverized coal injection (PCI) through blast furnace tuyere is a consolidated technology that reduce coke consumption, contributes to operational flexibility and increases blast furnace productivity. In industrial practice it is desirable to operate under high injection rates, however, the increased injection rate promotes changes in blast furnace operating conditions. Maintaining the operational stability of the blast furnace with increasing injection rate will depend on the combustion performance of coal after its injection into the raceway. However, due to the extremely severe conditions in the injection system, direct measurement of combustibility in blast furnace is costly and technically complex. Due to the limitations of conventional analytical techniques in reproducing the complexity of the raceway environment, numerous research centers have invested in the construction of equipment capable of subjecting coal particles under conditions close to those observed during the injection process. The objective of this work was the improvement of a methodology to evaluate coal combustibility in the PCI rig of the Iron and Steelmaking Laboratory based on the behavior analysis of coal of different ranks In terms of burnout and pressure variation from combustion tests under different oxygen concentrations and injection rates. Based on the pressure variation during combustion the residence time estimated for coal particles in the thermally affected zone of the reactor was at least 650 ms. An increase in coal combustibility was observed with increasing volatile matter content of coals. The reactor resolution allowed the classification of the coals in terms of their combustibility, even for coals of similar ranks. In oxygen environments higher average burnouts were observed, even under similar O/C ratio, and the influence of the injection rate on coal performance was relatively smaller compared to air tests. Differences in behavior under different oxygen concentrations were attributed to the reactor temperature profile, particle residence time and the effect of partial oxygen pressure on the combustion mechanisms. Under current reactor conditions in terms of design, temperature and operating pressures, the most suitable mass ranges for pure oxygen testing are between 750 and 1000 mg and for air between 250 and 500 mg.

Keywords: pulverized coal injection, blast furnace, physical simulation, coal combustion.

1 INTRODUÇÃO

A injeção de carvão pulverizado através das ventaneiras dos altos-fornos já é uma tecnologia consolidada que permite a redução no consumo de coque, pode levar à redução das emissões de CO₂, contribui com um aumento da flexibilidade operacional e aumenta a produtividade dos altos-fornos. Por essas razões, na prática industrial é desejável operar sob elevadas taxas de injeções. Entretanto, o aumento da taxa de injeção provoca mudanças nas condições de operação do alto-forno, como a redução da temperatura adiabática de chama da zona de combustão, alteração da relação de minério/coque na carga, variação no perfil de temperatura, decréscimo na eficiência de combustão do carvão pulverizado e aumento da queda de pressão na região inferior do reator. A consequência direta dessas mudanças, com o aumento progressivo da taxa de injeção após um certo limite, é a redução gradativa o potencial de substituição do carvão injetado e consequentemente o aumento do *fuel rate*¹ no processo (DENO; OKUNO, 2000).

A manutenção da qualidade operacional do alto-forno com o aumento da taxa de injeção vai depender da performance do carvão na combustão após a sua injeção na zona de combustão. O carvão é exposto a um ambiente pressurizado, podendo atingir 5 bar, e a uma temperatura que varia de 1250°C até 2200°C (HUTNY; LEE; PRICE, 1991; CARPENTER, 2006; BÖSENHOFER et al., 2019). Durante o processo, as partículas são arrastadas por um fluxo de gás quente a 200 m/s em um regime turbulento, o que propicia uma taxa de aquecimento da ordem de 10⁴ a 10⁵°C/s. A extensão do ponto de injeção até o leito de coque, na parede da zona de combustão é percorrida em aproximadamente 30 ms. Nesse processo o carvão rapidamente aquece, desvolatliza e gera um material incombusto, denominado char, que é parcialmente consumido pelo oxigênio. O char não consumido na zona de combustão é então arrastado pelos gases através do leito de coque, sendo então gaseificado pelo CO₂ (reação de Bouduard) na região inferior do reator. Se o volume de material incombusto gerado na zona de combustão exceder a capacidade de consumo do altoforno, o reator passa a apresentar problemas relacionados à permeabilidade da carga. Assim, a combustibilidade do carvão empregado no PCI exerce uma grande influência sobre o balanço de energia e a geração de material incombusto que deixa a zona de

¹ O *fuel rate* corresponde ao consumo de combustível injetado através das ventaneiras e de coque alimentado através do topo do reator em kg por tonelada de gusa produzido.

combustão (SUZUKI et al., 1984a; BABICH; SENK; BORN, 2014; BÖSENHOFER et al., 2019).

Em razão do processo de conversão do carvão na zona de combustão ocorrer sob condições severas, a medição direta da combustibilidade é onerosa e tecnicamente complexa. Uma alternativa segura é a realização de testes prévios de combustibilidade para otimização dos critérios de seleção dos carvões para injeção em altos-fornos bem como prever o seu efeito sobre os parâmetros do processo.

Apesar de inúmeros estudos envolvendo a combustibilidade de combustíveis sólidos para aplicação em PCI terem sidos conduzidos em dispositivos analíticos já consolidados como o analisador termogravimétrico (TGA) (OSORIO et al., 2008; SAHU et al., 2014; BARBIERI; OSÓRIO; VILELA, 2016; ZHOU et al., 2020) ou em outros reatores como o forno de queda livre (BORREGO et al., 2008; POHLMANN et al., 2010, 2016; ZOU et al., 2014; DE GIROLAMO et al., 2017; TIWARI; DAS; SINGH, 2018) e o Wire Mesh Reactor (PIPATMANOMAI et al., 2003; WU et al., 2006, 2007), diversos centros de pesquisa, empresas e universidades, como na Austrália TRUELOVE: ROGERS. 2005). Alemanha (VAMVUKA; (MATHIESON; SCHWANEKAMP; GUDENAU, 1996), Canadá (RAY et al., 2015), Espanha (CORES et al., 2007, 2009), Reino Unido (ATKINSON; WILLMERS, 1990), Japão (KHAIRIL et al., 2001) e no Brasil (REIS, 2003; SILVA; ASSIS, 2019) investiram no projeto e construção de reatores capazes de submeter os carvões ou outros combustíveis em condições próximas a da zona de combustão. A principal justificativa da construção desses equipamentos é que a performance dos carvões na combustão é dependente não só das suas propriedades, mas também das condições de combustão (SMOOT; SMITH, 1985; HUTNY; LEE; PRICE, 1991; WALL et al., 2002; KIM et al., 2016). Assim, a avaliação de carvões sob diferentes condições de operação pode levar a diferentes resultados, de maneira que os carvões avaliados como adequados podem acabar provocando problemas quando aplicados ao alto-forno ou os carvões que seriam adequados ao processo podem acabar sendo rejeitados (BÖSENHOFER et al., 2019).

Baseado na experiência do simulador do tipo one shot do Instituto de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen (GUDENAU et al., 2000), e com o objetivo de investigar detalhadamente a injeção de combustíveis sólidos nos altosfornos, em 2013, o Laboratório de Siderurgia da UFRGS iniciou a construção de um reator automatizado capaz de submeter combustíveis sólidos a elevadas taxas de aquecimento em regime dinâmico com a inovação de apresentar um sistema de aquisição de dados capaz de fornecer o registro preciso da variação da pressão durante o processo de combustão, sendo capaz de fornecer informações complementares a eficiência de combustão de carvões, como o seu impacto na variação da pressão da zona de combustão. Os trabalhos conduzidos no período de 2013 a 2017 trataram da elaboração do projeto de construção reator (RECH, 2018; RECH et al., 2018), desenvolvimento do sistema de automação (MACHADO, 2017) e da implementação da sua primeira metodologia de operação (BARBIERI, 2018). A partir de 2017 foram conduzidos uma série de testes exploratórios para avaliação do efeito da granulometria e do tipo de carvão bem como das suas misturas no simulador de PCI em relação a combustibilidade e a pressão (FRAGOSO et al., 2019).

Partindo da experiência adquirida até o momento, o objetivo deste trabalho foi a evolução da metodologia de operação do reator a partir da avaliação do comportamento de diferentes carvões durante a combustão no Simulador de PCI sob diferentes taxas de injeção em oxigênio puro e ar. A evolução da metodologia de operação do Simulador de PCI do LaSid corresponde a uma etapa importante para a sua consolidação como uma alternativa robusta na caracterização de carvões para injeção em altos-fornos. O seu desenvolvimento contínuo torna-o uma ferramenta de formação de capital humano na área de injeção de combustíveis para altos-fornos e em breve será capaz de ampliar a competitividade da indústria siderúrgica nacional por meio da elaboração de critérios mais objetivos na seleção de carvões para uso em PCI.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o aprimoramento da metodologia para avaliação da combustibilidade de carvões no Simulador de PCI do LaSid, com base na análise do comportamento de carvões de diferentes ranks em termos do *burnout* e do registro da variação da pressão em ensaios de combustão sob diferentes concentrações de oxigênio e taxas de injeção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta dissertação foram os seguintes:

- Determinar os principais parâmetros de pressão que caracterizam o ensaio de combustão no Simulador de PCI
- Estimar o número de mols teórico de oxigênio disponível para reação.
- Estimar o tempo de residência das partículas na zona termicamente afetada do reator.
- Avaliar o efeito da concentração de oxigênio e da massa injetada sobre a resposta do Simulador de PCI utilizando o método traçador de cinzas.
- Avaliação da resolução do reator.
- Determinação dos limites operacionais do reator.
- Levantamento dos principais fatores que afetam a repetitividade dos ensaios no simulador de PCI.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALTO-FORNO

3.1.1 Descrição geral do processo no alto forno

O alto-forno é um reator vertical que opera em contracorrente e tem como objetivo reduzir quimicamente e transformar fisicamente os óxidos de ferro presentes no minério de ferro em uma liga de ferro líquida denominada ferro-gusa. O ferro-gusa é posteriormente transformado em aço através de processos de refino que são realizados na aciaria.

Nos altos-fornos a coque, as matérias-primas são constituídas de minério de ferro sob diversas formas (sínter, pelota ou granulado), coque (agente redutor) e os agentes fluxantes (calcário e dolomita). Esses materiais são adicionados pelo topo do reator em camadas alternadas de minério e coque. A partir das ventaneiras, na região inferior do reator, é injetado ar pré-aquecido em uma faixa de temperatura de 900 a 1200°C, podendo ser ou não enriquecido com oxigênio para otimização da eficiência de combustão. Além do ar injetado através das ventaneiras, são também injetados combustíveis auxiliares como o carvão pulverizado através de lanças junto às ventaneiras, processo conhecido como PCI (*Pulverized Coal Injection*). O ar soprado pelo sistema de injeção reage com o carbono do coque e do carvão pulverizado gerando os gases redutores (CO e H₂) e o calor necessário para a ocorrência das reações de redução e fusão da carga (BISWAS, 1981; BABICH et al., 2008).

No alto-forno são produzidos o ferro-gusa e a escória no estado líquido além de gases. O ferro-gusa é o principal produto do alto-forno, contendo aproximadamente 4 a 5% de carbono enquanto a escória é uma mistura complexa contendo as impurezas² provenientes da parte não ferrífera do minério, cinzas do coque, cinzas do carvão pulverizado e dos agentes fluxantes. Seu principal uso é na construção civil. Os gases gerados durante o processo saem através do topo do reator, sendo então filtrados por um sistema de limpeza³ que separa as partículas sólidas. Os gases limpos são destinados a outras partes da usina, para serem utilizados em diversos processos,

² As impurezas provenientes da carga do alto-forno e dos combustíveis sólidos injetados são também chamadas de *ganga*.

³ Sistema de despoeiramento.

como geração de energia, no aquecimento das baterias dos fornos de coqueificação ou no aquecimento dos regeneradores (BABICH et al., 2008).

3.1.2 Dissecação do alto-forno

Com base em estudos realizados a partir da dissecação de altos-fornos japoneses na década de 70, o comportamento das matérias-primas no interior do reator pode ser conhecido. A partir desses estudos as regiões internas dos altos-fornos foram classificadas em cinco zonas (Figura 3.1): zona granular; zona coesiva; zona de gotejamento; zona de combustão e cadinho (NAKAMURA; TOGINO; TATEOKA, 1977; COMMITTEE ON REACTION WITHIN BLAST FURNACE, 1987; YOKOJI et al., 2007).

- a) <u>Zona granular</u>: região em que as matérias-primas se mantém em camadas alternadas de coque e minério, na forma em que foram originalmente distribuídas no topo. Nesta região a carga deve ser distribuída de forma a permitir a passagem dos gases redutores gerados da região inferior do reator através da carga, promovendo a redução do minério ainda no estado sólido;
- b) <u>Zona coesiva</u>: é composta por camadas alternadas de coque e massas semifundidas de minério de ferro (camadas coesivas). As camadas coesivas são impermeáveis ao fluxo gasoso ascendente, de maneira que os gases devem passar horizontalmente através das janelas de coque, ascendendo à zona granular. A posição e a distribuição dessa zona são afetadas pelas condições operacionais do reator e pela qualidade da carga;
- c) <u>Zona de gotejamento:</u> região em que o ferro já reduzido em grande parte e a escória passam para o estado líquido e gotejam através dos interstícios do coque, que se mantém sólido. Essa região se subdivide em duas subzonas, a de coque ativo o homem morto⁴. A zona de coque ativo se situa entre a zona coesiva e o homem morto e é assim chamada pela tendência que o coque tem de ir em direção à zona de combustão e ali ser consumido. O homem morto se situa na região

⁴ Também denominada de zona de coque inativa. Essa região corresponde a zona do alto-forno em que o coque não rola para a zona de combustão, sendo consumido lentamente pelo processo de carburação, gaseificação (reação de Bourduard), reação com os álcalis ou por abrasão. Segundo Geerdes *et al.* (2009), experimentos traçadores em fornos alemães relataram que o coque pode permanecer na região por até 14 dias.

central do reator logo abaixo da zona de coque ativo e se caracteriza pelo formato cônico e por ser composta por coque estagnado que não é consumido na zona de combustão, servindo assim como um leito poroso para a passagem dos gases, líquidos além de sustentar toda a carga do reator;

- d) <u>Zona de combustão:</u> região localizada a frente das ventaneiras em que se caracteriza por ser parcialmente "vazia", em função da injeção contínua de gases e combustíveis auxiliares. É nesta região que ocorre a combustão do carvão e do coque, promovendo a geração de calor e gases redutores para o processo;
- e) <u>Cadinho:</u> região localizada na parte inferior do reator, onde o ferro-gusa e a escória líquida se depositam, podendo ser composta ou não de coque granulado. A escória e o gusa são separados por diferença de densidade. O contato contínuo do ferrogusa com as partículas de coque do homem morto promove a sua carburação.



Figura 3.1 - Representação das principais zonas do alto-forno

Fonte: adaptado de Rizzo (2009)

3.1.3 Perfil térmico e principais reações do alto-forno

O processamento da carga no alto-forno demanda uma grande quantidade de calor, não só para a obtenção do ferro-gusa e da escória no estado líquido como para suprir outras demandas térmicas do processo como a vaporização da umidade e a dissociação dos hidratos, calcinação dos carbonatos, redução dos óxidos de ferro e

outros óxidos metálicos e suprir as perdas térmicas por radiação e resfriamento bem como do calor sensível na saída dos gases pelo topo (BISWAS, 1981).

Em função do conjunto de reações que ocorrem ao longo do alto-forno durante o processo, a energia requerida ao longo da sua extensão não é constante, o que se reflete no seu perfil de temperatura (KITAEV; IAROSHENKO; SUCHKOV, 1967). A Figura 3.2 ilustra o perfil de temperatura do alto-forno e enumera as principais reações que ocorrem no processo.





Fonte: adaptado de Biswas (1981)

A partir do perfil de temperatura é possível distinguir três regiões ao longo do reator, a zona de pré-aquecimento, onde ocorre a vaporização da umidade da carga, a zona de reserva térmica, que corresponde a região onde há um baixo gradiente de temperatura e onde a maior parte da redução indireta da *wustita*⁵ ocorre e a zona de amolecimento. A maior parte do consumo de energia se dá na região inferior (zona de amolecimento ou de redução direta), onde a temperatura é superior a 1000°C⁶ (BISWAS, 1981).

Toda essa energia demandada pelo processo é gerada através da queima de carbono (carvão pulverizado e coque) na região das ventaneiras conforme a reação de combustão descrita pela Equação (3.1) que pode resultar em temperaturas de chama superiores a 2000°C.

$$C + O_2 \leftrightarrow CO_2 \ (\Delta H = -393,97 \ kJ/mol \rightarrow Exotérmico)$$
 (3.1)

Após a combustão do carbono com o sopro de ar quente, o CO₂ é instável na presença do carbono, promovendo a reação de *Bourduard* (Equação (3.2)).

$$CO_2 + C \leftrightarrow 2CO \ (\Delta H = +172,49 \ kJ/mol \rightarrow Endotérmica)$$
 (3.2)

A redução da *wustita* nessa região se dá principalmente de forma direta pelo carbono sólido em um processo altamente endotérmico conforme a Equação (3.3).

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO \ (\Delta H = +156,17 \ kJ/mol \rightarrow Endotérmica)$$
 (3.3)

Na região intermediária do reator, na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C a diferença de temperatura entre o gás e a carga é de aproximadamente 10 a 20 °C, de maneira que quanto mais próxima de zero for a diferença de temperatura da carga e

⁵ A *wustita* é um composto não estequiométrico com fórmula Fe_{0,95}O. Por conveniência, apenas a fórmula FeO é utilizada no texto. Mais informações a respeito do comportamento da *wustita* no altoforno pode ser consultado no livro texto de Biswas (1981) p. 68-69.

⁶ A elevada demanda por energia desta zona está relacionada a ocorrência das reações endotérmicas de redução direta dos óxidos de ferro, cálcio, silício, manganês e fósforo, bem como pelo processo de remoção do enxofre, redução do dióxido de carbono (reação de *Boudouard*) e da umidade proveniente do sopro. A perda de calor por radiação e pelo resfriamento também contribuem para o alto gradiente de temperatura da região.

do gás, maior é a eficiência do alto-forno como trocador de calor. Essa região é também chamada de zona de reserva térmica (Figura 3.2).

A reação de *Bourduard* que ocorre na zona inferior é altamente endotérmica, mas gera o CO que é o principal gás redutor do processo. A faixa de temperatura da zona intermediária favorece a cinética da redução da wustita pelo CO, em um processo ligeiramente exotérmico chamado de redução indireta (Equação (3.4)).

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 \ (\Delta H = -16,32 \ kJ/mol \rightarrow Exotérmica)$$
 (3.4)

A temperatura desta região é mantida em uma estreita faixa em função do cancelamento mútuo das reações endotérmicas e exotérmicas. Ainda dentro da zona de reserva térmica, pode haver uma região quimicamente inativa onde a composição do gás não se altera de forma considerável, de maneira que os teores de CO e CO₂ apresentam um equilíbrio com a wustita, o que reduz o potencial de redução do gás ascendente (BISWAS, 1981). Na região superior do reator, também chamada de zona de preparação ou pré-aquecimento há uma grande troca térmica entre o gás e a carga, promovendo o seu pré-aquecimento e a redução direta da hematita (Fe₂O₃) e da magnetita (Fe₃O₄), já que o potencial redutor do gás (CO/CO₂), necessário para a ocorrência dessas reações, é relativamente baixo.

3.1.4 Papel do coque no alto-forno

O coque corresponde a um material sólido, poroso e infusível proveniente do processo de coqueificação⁷ do carvão mineral. No alto-forno o coque desempenha um papel fundamental, que pode ser subdividido em três funções básicas (GEERDES et al., 2009):

 a) <u>função térmica</u>: para a secagem das matérias-primas, ocorrência das reações endotérmicas no reator bem como a fusão da escória e do metal é necessário o fornecimento de calor para o processo. Em operações sem PCI (*all coke*), o coque é responsável pela maior parte do calor gerado no processo de combustão na

⁷ O processo de coqueificação consiste no aquecimento controlado do carvão mineral em um ambiente com atmosfera deficiente de oxigênio sob temperaturas de aproximadamente 1100°C. Maiores detalhes sobre o processo de coqueificação ver Babich *et al.* (2008).

frente das ventaneiras. O processo de PCI surgiu como uma forma de reduzir o coque necessário para suprir essa necessidade.

- b) <u>função física</u>: durante a passagem da carga através do reator, ela sofre um conjunto de mudanças físicas e químicas. Nesse processo, a carga metálica tende a amolecer e fundir à medida que desce para região inferior do alto-forno, entretanto o coque é o único material que se mantém sólido nessa região. Desta forma, para garantir a permeabilidade do reator, o coque deve ser capaz de permitir a descida da escória e metal, no estado líquido, até o cadinho e garantir a ascensão dos gases através do reator até o seu topo.
- c) <u>função química</u>: o coque fornece carbono, que é a principal fonte geradora de gases redutores, além de carburar o ferro líquido quando este percola o coque na sua descida até o cadinho. O processo de carburação reduz a temperatura de fusão do ferro líquido e como consequência, reduz também a energia necessária para a sua fusão.

A composição química e as propriedades físicas do coque são influenciadas tanto pelas características do carvão utilizado como pelas condições da coqueificação. Considerando que a qualidade do coque está diretamente relacionada à sua capacidade de cumprir suas funções no alto-forno, inúmeros estudos foram conduzidos no Laboratório de Siderurgia da UFRGS, para avaliação da viabilidade do uso do carvão brasileiro na produção de coque metalúrgico (OSÓRIO, 1997; FLORES, 2018), da influência de carvões importados de diferentes ranks na qualidade do coque (FLORES, 2014a), do efeito da distribuição do tamanho de partículas dos carvões sobre as propriedades dos coques produzidos (FLORES, 2014b) e do efeito da adição de carvão vegetal em misturas com carvão mineral sobre a reatividade e a estrutura do coque (FLORES et al., 2017a). Outros estudos foram também conduzidos a partir do desenvolvimento de uma ferramenta capaz de realizar a caracterização microestrutural do coque por microscopia ótica associada a análise de imagem (AGRA, 2019) e na relação da análise de textura ótica do coque com as características dos carvões coqueificáveis e suas misturas bem como com a qualidade dos coques resultantes (FLORES et al., 2017b).

3.2 INJEÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO NO ALTO-FORNO

3.2.1 O sistema de injeção do alto-forno

O sistema de injeção do alto-forno deve garantir um fornecimento constante de carvão pulverizado para assegurar a estabilidade do processo de combustão e preservar o equilíbrio estequiométrico das reações de combustão no interior da zona de combustão. O sistema pode ser subdivido em três elementos básicos: a unidade de moagem para pulverização do carvão sob faixa granulométrica adequada, a unidade de transporte pneumático, que garante uma distribuição constante de carvão pulverizado e as ventaneiras (CARPENTER, 2006; MOTTA, 2015). A Figura 3.3 apresenta um diagrama simplificado do sistema de injeção do alto-forno.





Fonte: adaptado de Motta (2011)

Na unidade de moagem o carvão é secado e pulverizado até uma faixa granulométrica adequada para operação, sendo normalmente 70-80% abaixo de 75 µm na maioria das usinas, entretanto há relatos de usinas capazes de operar com o sistema de injeção granular (GCI – *Granular Coal Injection*) em que 20-30% das partículas apresentam uma granulometria abaixo de 75 µm e com 100% das partículas abaixo de 4,75 mm (HILL et al., 2004). Os gases quentes para a secagem são

fornecidos pelo gerador de gás quente, que queima gás natural e, para redução de custos, pode vir a queimar também gás do topo do alto-forno, gás de coqueria ou gases provenientes dos regeneradores. A escolha da faixa granulométrica deve levar em consideração o custo de moagem e a estabilidade do fornecimento de carvão, já que quanto mais fina for a faixa granulométrica maior será o consumo de energia no processo, maior será o desgaste do moinho e dependendo do carvão empregado, o teor de finos gerados pode provocar problemas na linha de transporte pneumático (CARPENTER, 2006).

Após o processo de moagem, o carvão passa por um filtro de mangas e em seguida é levado até um silo de armazenamento sendo então transferido para os vasos de injeção e, deste, transportado pneumaticamente até o alto-forno. Normalmente, o circuito do sistema de injeção demanda pelo menos dois vasos de injeção. Eles podem estar arranjados em série ou em paralelo. No arranjo em série, o vaso superior repõe periodicamente o vaso inferior, que é mantido sempre sob pressão e injeta continuamente o carvão para o alto-forno. No arranjo paralelo, os vasos de injeção operam em ciclos, enquanto um vaso é mantido sob pressão e injeta carvão pulverizado até um distribuidor, o outro é despressurizado, alimentado com carvão e é novamente pressurizado com nitrogênio. O processo se repete de forma alternada e durante as trocas, o sistema é capaz de manter uma injeção contínua. O distribuidor divide o único fluxo proveniente do vaso de injeção em vários outros fluxos, dependendo do número de lanças de injeção e injeta o carvão no alto-forno (MOTTA, 2015).

A ventaneira é o elo final do sistema de injeção do alto-forno. As lanças de injeção transferem o carvão pulverizado para dentro das ventaneiras. As partículas de carvão que saem da lança entram em contato com o sopro de ar aquecido a aproximadamente 1200 °C e iniciam o processo de combustão (CARPENTER, 2006). A Figura 3.4 apresenta os elementos básicos de uma ventaneira de alto-forno.



Figura 3.4 – Esquema básico de uma ventaneira de alto forno

Fonte: adaptado de Carpenter (2006)

3.2.2 Combustão do carvão no alto-forno

As partículas de carvão pulverizados que saem da lança de injeção são submetidos a elevadas pressões, da ordem de 450 KPa e alta taxa de aquecimento, da ordem de 10⁵ a 10⁶ °C/s em função do ar aquecido que é soprado a elevadas temperaturas (1000 a1200 °C) e a uma velocidade de 180 a 250 m/s. A distância percorrida pela partícula, da lança de injeção final da zona de combustão é de 0,7 a 2 m. Esse curto percurso, somado a elevada velocidade de sopro faz com que o tempo de residência da partícula na região seja de 10 a 40 ms, o que se reflete na eficiência de combustão do processo e como consequência na operação do alto-forno (CARPENTER, 2006). As principais etapas da decomposição do carvão no processo de combustão no sistema ventaneira/zona de combustão são apresentados de forma simplificada na Figura 3.5.



Figura 3.5 – Etapas da combustão no alto-forno

Fonte: adaptado Ishii (2000) e Carpenter(2006)

A combustão pode ser subdividida nas seguintes etapas: aquecimento da partícula; desvolatlização; ignição e queima dos voláteis; oxidação parcial do char e gaseificação do char. Assim que o carvão deixa a ventaneira, inicia-se o aquecimento das partículas e como consequência a vaporização da umidade, em seguida ela sofre a desvolatlização. O processo de desvolatlização é intenso e rápido, da ordem de 2 a 20 ms (HUTNY; LEE; PRICE, 1991) e os produtos do processo são os voláteis condensáveis (alcatrão), os não condensáveis (gases) e um sólido carbonoso denominado char (CARPENTER, 2006). À medida que os voláteis entram em contato com o oxigênio presente no gás reagente eles queimam produzindo principalmente CO₂ e H₂O. Como a reação entre a matéria volátil e o ar quente é uma reação homogênea gás-gás, esse processo tende a ocorrer de maneira muito rápida (WU, 2005). Ainda durante a queima dos voláteis, inicia-se a reação de oxidação do char. Essa etapa é mais lenta do que a anterior, porém, ela é responsável pela maior parte do calor liberado no processo, onde as temperaturas podem atingir mais de 2000°C. Com a redução do oxigênio na região e o aumento da concentração de CO₂, a taxa de formação do CO tende a aumentar em função da gaseificação do char, que é a reação do carbono presente no char com o CO₂, segundo a reação de Bourduard e também com a umidade proveniente do sopro e do carvão injetado, gerando CO e H₂ (gases redutores do processo). Essa etapa se estende para fora da zona de combustão, ocorrendo majoritariamente sob temperaturas superiores a 1000°C (CARPENTER, 2006).

As condições de sopro (temperatura, velocidade, teor de umidade e enriquecimento por O₂), projeto e arranjo das lanças de injeção bem como as propriedades do carvão e do char gerado no processo exercem influência sobre a extensão de cada uma das etapas e como consequência na eficiência de combustão (HUTNY; LEE; PRICE, 1991).

3.2.3 Propriedades dos carvões para injeção nos altos-fornos

3.2.3.1 Matéria volátil

Os voláteis do carvão são basicamente compostos por gases condensáveis (principalmente alcatrão) e gases não condensáveis que por sua vez têm em sua composição uma parcela combustível (H₂, CH₄ e CO) e não combustível (CO₂ e H₂O). O teor e a composição dos voláteis variam em função da composição maceral e do grau de carbonificação (rank) do carvão. De uma maneira geral, a medida que o rank do carvão aumenta, há um aumento da proporção de gases combustíveis nos voláteis (HUTNY et al., 1996). O teor de voláteis do carvão vem sendo utilizado como um dos parâmetros mais importantes na seleção de carvão para injeção em alto-forno, já que essa variável pode ser relacionada com a eficiência de combustão do carvão em processos de injeção (YAMAGATA et al., 1992; RAY et al., 2015) e como consequência na operação do alto-forno (HUTNY; LEE; PRICE, 1991). De uma maneira geral, carvões com elevados teores de voláteis tendem a apresentar uma maior combustibilidade bem como gerar chars mais reativos, porém, o maior volume voláteis tende a aumentar a pressão na região das ventaneiras, aumentando o alcance da zona de combustão, e gerando instabilidade na região e o aumento na produção de finos de coque (ATKINSON; WILLMERS, 1990). Já os carvões com baixos teores de voláteis tendem a se comportar de maneira oposta, apesar de apresentarem uma baixa combustibilidade quando comparados com os carvões alto voláteis, o que pode impor limitações quanto ao aumento da taxa de injeção em função da maior perda de permeabilidade do reator, o volume de gases gerado é menor, logo problemas relacionados a instabilidade da zona de combustão são reduzidos, além

do mais, esses carvões tendem a apresentar uma maior taxa de substituição⁸ (HUTNY; LEE; PRICE, 1991; CARPENTER, 2006).

3.2.3.2 Teor de hidrogênio

O teor de hidrogênio no carvão está relacionado com o seu rank de forma que quanto maior o rank, menor é o seu teor. O hidrogênio presente no carvão exerce uma influência na operação do alto-forno. Essa influência pode ser de natureza física, termoquímica ou cinética. A influência física está relacionada ao aumento da concentração de hidrogênio na região inferior do reator, a partir do aumento da taxa de injeção, o que tende a reduzir a densidade do gás e como consequência reduz a queda de pressão do reator (diferença de pressão entre a região inferior e o topo do reator). Isso garante um melhor fluxo gasoso, quando comparado com um alto-forno que opera sob a mesma pressão, porém com menores concentrações de hidrogênio. As razões termoquímicas e cinéticas dizem respeito a reação de redução da wustita pelo gás hidrogênio que é menos endotérmica e ocorre mais rapidamente do que pela reação de Boudouard além de ter um potencial para ocorrer sob temperaturas mais baixas, o que reduz a demanda energética necessária na zona de reação além de permitir a redução da temperatura adiabática de chama. O hidrogênio, por apresentar uma maior difusividade que o CO através dos poros do minério, também aumenta a sua taxa de redução. Entretanto, apesar das vantagens listadas até aqui, o aumento do teor de hidrogênio no carvão tende aumentar a geração de finos de coque na cuba do alto-forno (CARPENTER, 2006).

3.2.3.3 Umidade

A umidade exerce influência em várias etapas do processo de injeção. No transporte e no manuseio dos carvões, a umidade tende a provocar a aglomeração dos finos e como consequência, pode ocorrer o bloqueio das linhas de transporte pneumático do carvão pulverizado até o alto-forno (CARPENTER, 2006). A presença de argila no carvão também pode intensificar o bloqueio e perda de pressão nas linhas

⁸ Corresponde a razão mássica em kg de coque substituído por carvão injetado através das ventaneiras. Para maiores detalhes consultar o tópico 3.2.4.

de injeção, já que a presença de umidade provoca a sua expansão (MARLIÉRE et al., 2005).

Os carvões com teores de umidade relativamente elevados, tendem a elevar o consumo de energia no processo de moagem bem como apresentar um baixo rendimento, já que se faz necessário o aumento da temperatura e do volume de gás em detrimento do carvão no processo para a secagem adequada. No processo de combustão no alto-forno, a umidade tende a reduzir a temperatura adiabática de chama, em função da energia necessária para a sua vaporização, o que pode reduzir a carga térmica do reator. Em geral é desejável que o teor de umidade do carvão injetado no alto-forno seja inferior a 10% (CARPENTER, 2006).

3.2.3.4 Poder calorífico

O poder calorífico está relacionado com o rank do carvão, de maneira que quanto maior o rank maior é o seu poder calorífico. Em relação a operação no altoforno, o poder calorífico se relacionada com a taxa de substituição⁹ do coque e a temperatura adiabática de chama, de forma que quanto maior o poder calorífico, maior é a taxa de substituição e o calor gerado na zona de combustão (GARCÍA et al., 1998).

3.2.3.5 Cinzas

As cinzas exercem um papel importante no processo do alto-forno, tanto do ponto de vista econômico, como do ponto de vista operacional. Em geral, os teores máximos de cinzas dos carvões utilizados para PCI não ultrapassam 10%, pois o uso de carvões com teores elevados de cinza podem provocar um conjunto de problemas como a redução na performance dos pulverizadores, o bloqueio da linha de transporte pneumático, o aumento do volume de escória, a redução da taxa de substituição, e a redução da eficiência térmica do reator em função da necessidade de um aporte adicional de energia para fundir o excedente de cinzas (HUTNY et al., 1996; CARPENTER, 2006). A eficiência de combustão também pode ser pelo teor de cinzas do carvão, como reporta o estudo conduzido por Kurose, Ikeda e Makino (2001), que a partir de uma investigação experimental e numérica observaram que o aumento do teor de cinzas do carvão injetado tende a reduzir a sua eficiência de combustão. Esse

⁹ Ver tópico 3.2.4

comportamento foi atribuído em parte a maior capacidade térmica das cinzas e a possibilidade de formação de uma camada de cinzas fundidas sobre a superfície do char (MACHADO, 2009).

A composição das cinzas é também uma outra variável levada em consideração, já que os constituintes dessa cinza afetam a eficiência do alto-forno e a qualidade do ferro-gusa produzido. Dentre os principais constituintes avaliados, destacam-se:

- <u>Alumina (Al₂O₃)</u>: seu teor reflete a necessidade de adição de fluxantes (Innes e Davis, 1998).
- b) <u>Sílica (SiO₂)</u>: o teor de sílica afeta a viscosidade da escória que impacta no seu escoamento durante o vazamento e na interação gusa/escória. A injeção de carvões ricos em sílicas através das ventaneiras favorecem a formação do gás SiO e como consequência o aumento do teor de silício do gusa.
- c) <u>Alcalis:</u> são compostos formados a partir do potássio ou do sódio que tendem a se volatilizar nas regiões mais quentes do reator. Na parte superior do reator, nas regiões mais frias, esse material volátil pode reagir com os refratários ou com a carga, formando novos compostos. Nos refratários, os álcalis tendem a formar uma casca que prejudica a descida da carga e a ascensão e distribuição dos gases. Na carga, esses compostos retornam a região mais aquecida do reator sendo novamente reduzidos e volatilizados, ascendendo novamente e recirculando. A deposição de álcalis na carga provoca um aumento da reatividade do coque, reduzindo sua resistência, além de causar problemas na permeabilidade, já que os compostos contendo álcalis podem preencher as janelas de coque (BISWAS, 1981; GUPTA et al., 2006). Esses compostos também contribuem para a desintegração do sínter (LECTARD; HESS; LIN, 2004). A condição de remoção dos álcalis demanda o emprego de uma escória com baixa basicidade e temperatura de chama, que são condições opostas as condições necessárias para a dessulfuração. Os teores máximos recomendados para a combinação de sódio e potássio nas cinzas do carvão para injeção é de 0,1% em peso (CARPENTER, 2006).
- d) <u>Fósforo:</u> o fósforo que entra no alto-forno é quase que integralmente reduzido e incorporado ao gusa (BISWAS, 1981). Sua presença prejudica a qualidade do aço e eleva os custos de produção associado ao processo desfosforação. O teor

máximo recomendado é de usualmente 0,08% em peso (base seca) (CARPENTER, 2006).

A fusibilidade das cinzas, que é afetada pela sua composição, impacta tanto no desgaste do sistema de injeção como na operação do próprio alto-forno. A temperatura de inicial de deformação (*DT* – *Deformation Temperature*) é o parâmetro mais importante na avaliação da fusibilidade das cinzas do carvão. Quando as cinzas apresentam uma DT baixa, a escória produzida tende a ser mais fluída, o que pode facilitar a operação de vazamento do reator (CARPENTER, 2006), porém, aumentase o risco de desgaste na lança de injeção, do tubo de sopro e das ventaneiras pela deposição de cinzas semifundidas, além do risco de formação do ninho de pássaro¹⁰ (HUTNY et al., 1996) e do desgaste acelerado do coque em função da interação química com as cinzas fundidas (NARUSE et al., 2000; KHAIRIL; KAMIHASHIRA; NARUSE, 2002). No geral, a temperatura DT recomendada é superior a 1375 °C (CARPENTER, 2006).

3.2.3.6 Cloro

Elemento associado a degradação dos refratários e a corrosão dos componentes metálicos do sistema de coleta de gases (LECTARD; HESS; LIN, 2004; CARPENTER, 2006). O limite recomendado de cloro no carvão para injeção é de 0,05% em peso (CARPENTER, 2006).

3.2.3.7 Enxofre

O enxofre pode estar presente no carvão sob três formas: como parte da matéria orgânica, como sulfetos inorgânicos (principalmente pirita e marcassita) e sulfatos inorgânicos (RILEY, 2007). Sua entrada no alto-forno ocorre através da carga metálica (sínter e pelota), do coque e do carvão injetado através das ventaneiras (BABICH et al., 2008). Apesar das condições no interior do alto-forno serem favoráveis à dessulfuração, uma pequena parte ainda é incorporada ao gusa (BABICH et al.,

¹⁰ O ninho de pássaro consiste no acúmulo de finos atrás da zona de combustão, o que prejudica a permeabilidade nessa região. O amolecimento prematuro das cinzas, logo após a sua entrada na zona de combustão, facilita a sua aglomeração com os finos de char, reduzindo ainda mais a permeabilidade na região (HUTNY et al., 1996; ICHIDA et al., 2001; GEERDES et al., 2009).

2008). Assim, dependendo do teor de enxofre no carvão e da taxa de injeção, a adequação da composição do gusa em relação ao enxofre pode demandar custos adicionais no processo. O limite de enxofre recomendado para carvões para PCI é de 0,8% em peso (CARPENTER, 2006).

3.2.3.8 Moabilidade

A moabilidade do carvão pode ser determinada por diversos métodos, sendo convencionalmente determinado pelo *Hardgrove Grindability Index* (HGI). Este índice indica a facilidade com que um dado carvão pode ser pulverizado. Carvões com valores elevados de HGI são cominuídos mais facilmente, resultando em partículas mais finas e exigindo menos do pulverizador, porém, o excesso de partículas muito finas pode provocar problemas no sistema de transporte pneumático do carvão. Um HGI menor tende a reduzir o rendimento dos pulverizadores e reduz a geração de finos no processo, entretanto, o consumo de energia necessário para a pulverização é maior. Existe uma correlação do HGI com o rank do carvão, de maneira que há uma tendência de aumento do HGI dos carvões sub betuminosos até o carvão betuminoso baixo volátil seguido por um decréscimo até o antracito. O sistema de injeção dos altos-fornos exige uma faixa de HGI entre de 40 a 70 (CARPENTER, 2006).

3.2.3.9 Composição maceral

A análise microscópica do carvão revela a presença de inúmeros constituintes orgânicos com diferentes cores, morfologias e refletâncias denominados macerais. A formação dos carvões e, como consequência, dos macerais se dá a partir de um processo complexo de degradação bioquímica seguida pela carbonificação geoquímica da matéria orgânica derivada de plantas (SUÁREZ RUIZ, 2012). Assim, de uma maneira geral, os macerais tendem a apresentar vestígios da matéria vegetal que lhe deu origem e por constituir a parte orgânica do carvão, apresentam uma relação com as propriedades tecnológicas dos carvões, como a coqueificação e a combustão (CLOKE; LESTER, 1994).

Os procedimentos para a determinação dos macerais foram padronizados segundo uma série de normas como a ASTM D2798-99, AS 2856.2-1998, BS 6127-3:1995 e a ISO 7404-3:1994 (CARPENTER, 2002). Os detalhes da identificação e da
classificação dos macerais individuais são dados pela *International Handbook of Coal Petrology* (ICCP, 1963) e os seus suplementos (ICCP, 1971, 1998, 2001; SÝKOROVÁ et al., 2005; PICKEL et al., 2017). Apesar do procedimento de análise dos macerais serem padronizados, a análise ainda é subjetiva e depende da experiência do operador. Além do mais o sistema de classificação adotado não reflete as composições químicas dos macerais, o que é um fator importante do ponto de vista tecnológico (CARPENTER, 2002). Os macerais são distinguidos pela refletância relativa, cor, tamanho e morfologia e com base nessas características podem ser divididos em três grandes grupos: vitrinita, liptinita (exinita) e inertinita. Cada grupo compõe um conjunto de macerais que podem ser agrupados com base na sua origem comum (liptinita) ou a partir do modo de conservação (vitrinita e inertinita) (STACH; MURCHISON, 1982). Quando se compara grupos macerais isometamórficos (macerais com ranks similares), os três grupos macerais podem apresentar diferenças em suas composições químicas (KREVELEN, 1981; STACH; MURCHISON, 1982; SUÁREZ RUIZ, 2012):

- a) <u>Liptinita:</u> apresentam os teores mais elevados de hidrogênio e geram o maior volume de voláteis, sendo constituídos principalmente por compostos de natureza alifática. Sua refletância, em relação aos outros grupos macerais, é a menor. O aumento do rank do carvão tende a promover o seu desaparecimento em função das transformações térmicas ou pelo desenvolvimento de propriedades similares às da vitrinita;
- b) <u>Vitrinita:</u> apresenta uma estrutura química de componentes aromáticos e hidroaromáticos nos carvões de baixo rank. Com o aumento do rank, a aromaticidade, condensação e a ordem das unidades poliaromáticas tendem a aumentar. Esse grupo apresenta o maior teor de oxigênio, e a sua refletância é universalmente utilizada como o índice do grau de carbonificação do carvão (rank) e como um indicador da maturação da matéria orgânica dispersa;
- c) <u>Inertinita:</u> é derivado da matéria orgânica proveniente das plantas que sofreram uma grande alteração e oxidação antes da deposição ou um intenso processo de degradação bioquímica e química ainda no estágio de formação da turfa. Apresenta elevado grau de aromatização, sendo o grupo maceral com o maior teor de carbono e o menor teor relativo de hidrogênio e oxigênio. A refletância da inertinita tende a ser mais alta, quando comparada com os outros grupos.

No processo de combustão, a influência do rank, e como consequência, do teor de voláteis do carvão sobre a eficiência de combustão já é bem conhecida (HUTNY; LEE; PRICE, 1991), entretanto, muitos estudos mostram o papel relevante da composição maceral sobre a performance do carvão na combustão (NANDI; BROWN; LEE, 1977; LAHAYE; PRADO, 1987; CRELLING; SKORUPSKA; MARSH, 1988; ROGERS; MATHIESON; MASON, 2011) podendo ser uma ferramenta útil, principalmente nas situações em que a caracterização química não explica o comportamento do carvão no processo de combustão.

O conceito de reatividade dos macerais se originou do uso tecnológico do carvão na coqueificação (STACH; MURCHISON, 1982), que classifica um maceral como fusível (reativo) se o mesmo exibe propriedades plásticas quando aquecido sob uma baixa taxa de aquecimento, similar a observada no processo de coqueificação (SCHAPIRO; GRAY; EUSNER, 1961; GRAY, 1991).Esse conceito se estendeu para o processo de combustão, de maneira que alguns autores, como Cloke e Lester (1994), assumem que para um maceral ser classificado como reativo, ele deve exibir termoplasticidade durante a pirólise e a formação do char. Thomas *et al.* (1993) questiona esse conceito já que ele não leva em consideração a taxa de reação do maceral com o oxigênio, e que a relação da fusibilidade dos macerais com a combustão não está esclarecida.

De forma geral, em carvões de mesmo rank, a liptinita é considerado o grupo maceral mais reativo enquanto a inertinita é o menos reativo. Os grupos macerais da vitrinita e da liptinita tendem a reduzir a temperatura de ignição, e como consequência, promovem o *burnout*¹¹. Assim, é esperado que um carvão rico em liptinita apresente uma temperatura de ignição inferior ao de um carvão rico em inertinita, e como consequência, uma alta performance na combustão (CARPENTER, 1988).

Entretanto, vários estudos já mostraram que o comportamento do grupo maceral da vitrinita e da inertinita pode variar. Biswas *et al.* (2007), Choudhury *et al.* (2008), e Rogers, Mathieson e Mason (2011) relataram que carvões ricos em inertinita apresentaram uma performance na combustão similar ou superior aos carvões ricos em vitrinita. Alonso *et al.* (2001b) e Li *et al.* (2012) observaram que dependendo da temperatura de combustão, os carvões ricos em inertinita passam a ser mais reativos,

¹¹ Eficiência de combustão

atingindo performances equiparáveis aos carvões ricos em vitrinita. Essa variação no comportamento dos macerais foi discutida por Thomas *et al.* (1993) que apontou o sistema de classificação convencional como a razão para esse comportamento contraditório. O grupo maceral da inertinita, por exemplo, compreende vários macerais: semifusinita, micrinita, macrinita, inertodetrinita, sclerotinita e a fusinita. Esses macerais apresentam diferenças químicas, físicas e petrográficas. Dessa forma, quando submetidos a pirólise ou combustão, suas respostas tendem a ser diferentes. Isso implica que o comportamento médio do grupo maceral da inertinita pode variar com o carvão, em razão dos diferentes macerais deste grupo. Também é relatado que a vitrinita oxidada e a pseudovitrinita podem ser responsáveis pela baixa reatividade desse maceral (NANDI; BROWN; LEE, 1977; CARPENTER, 1988). Existe também a questão da variação do comportamento de um único maceral na combustão.

A relação direta entre a composição maceral do carvão e a sua performance na combustão não é uma tarefa simples, pois além da composição maceral, uma série de outros fatores parecem contribuir para o comportamento do carvão na combustão, como a refletância dos grupos macerais e a associação tanto entre os diferentes macerais (microlitotipos) como entre os macerais com a matéria mineral. Desta forma, qualquer sistema de previsão da performance do carvão na combustão deve levar em consideração todos esses fatores (CLOKE; LESTER, 1994).

3.2.4 Taxa de substituição

A taxa de substituição é um parâmetro comumente utilizado para avaliar o benefício econômico de um dado carvão para injeção. Esse parâmetro reflete a relação em quilograma (kg) de massa de coque substituído pela massa de carvão injetado nas ventaneiras. O emprego da tecnologia de injeção de carvão pulverizado através do alto-forno tem como principal objetivo a substituição parcial do coque no processo. Como pode ser observado na Figura 3.6, existe uma tendência de redução do consumo de coque com o aumento da taxa de injeção¹², isto é, há uma substituição parcial do carvão através das ventaneiras aumenta.

¹² Termo comumente utilizado para se referir a relação de quilograma de carvão injetado através das ventaneiras por tonelada de gusa produzido.



Figura 3.6 – Relação entre a taxa de consumo de coque e a taxa de injeção em diversos altos-fornos pelo mundo.

De um modo geral, a taxa de substituição de um carvão depende da complexa relação entre os processos físicos e químicos que ocorrem no alto-forno, devendo ser levado em consideração parâmetros como a qualidade do carvão, a eficiência de combustão nas ventaneiras, a qualidade da carga empregada, o fluxo de gases, o teor de oxigênio no sopro e a temperatura adiabática de chama (HUTNY et al., 1996; BENNETT; FUKUSHIMA, 2003), o que justifica a dispersão da relação proposta pela Figura 3.6.

De uma maneira geral, a taxa de substituição tende a aumentar com o aumento do rank do carvão. Esse comportamento é apresentado na Figura 3.7, em que há uma tendência de aumento na taxa de substituição com a injeção de carvões com até 91% de carbono (base seca isenta de cinzas), ponto em que há uma estabilização desse índice (CARPENTER, 2006). Hutny, Price e Gransden (1990), a partir de modelagem computacional, também relatou uma tendência geral no aumento da taxa de substituição com o aumento da razão C/H do carvão. Os resultados estão resumidos na Tabela 3.1.





Fonte: adaptado de Kruse et al. (2003) e Carpenter (2006)

Tabela 3.1 – Variação da taxa de substituição com o tipo de carvão.

| Tipo de carvão | C/H | Taxa de substituição |
|----------------|------|----------------------|
| Antracito | 43,7 | 0,99 |
| BBV | 18,9 | 0,9 |
| BMV | 13,7 | 0,86 |
| BAV | 15,6 | 0,72 |
| SB | 16 | 0,54 |
| Linhito | 15 | 0,5 |

BBV – betuminoso baixo volátil; BMV – betuminoso médio volátil; BAV – betuminoso alto volátil; SB – subbetuminoso.

Fonte: adaptado de Bennett (1997)

Na tentativa de se construir relações que permitam prever a taxa de substituição de um dado carvão, foram desenvolvidas uma série de equações empíricas a partir de parâmetros de qualidade dos combustíveis, como o teor de voláteis, carbono elementar, hidrogênio elementar, cinzas, umidade bem como o seu poder calorífico (MJ/kg) (BROWER; TOXOPEUS, 1991; BROUWER; SCHOONE; TOXOPEUS, 1992; BENNETT, 1997). Entretanto, como mencionado anteriormente, a taxa de substituição não depende apenas das características do carvão, mas também do balanço de massa e energia envolvido no alto-forno (BENNETT; FUKUSHIMA, 2003).

3.3 AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE DE CARVÕES PARA PCI

3.3.1 Estudos em termobalança e DTF

A análise termogravimétrica ou TGA (Thermogravimetric Analysis) envolve o monitoramento contínuo das mudanças físicas e químicas de uma substância enquanto ela é sujeita a um programa controlado de temperatura. As informações básicas fornecidas durante o ensaio correspondem ao registro da variação da massa da amostra em função da temperatura (modo não isotérmico) ou do tempo (modo isotérmico). No estudo de carvões, a termogravimetria é utilizada na investigação do comportamento do carvão submetidos a atmosferas inertes (pirólise) (SHI et al., 2013; JAYARAMAN; KOK; GOKALP, 2017) ou reativas (combustão e gaseificação) (TOGNOTTI et al., 1985; MA; HILL; HENG, 1989; ALONSO et al., 2001a, 2001c; MÉNDEZ et al., 2003; MOÇO et al., 2017; MUREDDU et al., 2018). Durante o ensaio a amostra permanece sobre um cadinho sendo submetido a uma taxa de aquecimento relativamente baixa, entre 1-50 °C/s, sob um longo tempo de residência. Apesar das condições serem muito diferentes das observadas na zona de combustão do altoforno, a termogravimetria tem sido empregada em estudos comparativos entre carvões e misturas para injeção em altos-fornos (GOMES, 2004; GOMES; OSÓRIO; VILELA, 2006; MACHADO et al., 2010; BARBIERI, 2013; SAHU et al., 2014; BARBIERI; OSÓRIO; VILELA, 2016) ou como método complementar de análise dos resíduos de combustão de outros reatores empregados em estudos para altos-fornos (KALKREUTH et al., 2005; OSÓRIO et al., 2006; POHLMANN et al., 2016, 2017).

Com o objetivo de estudar o comportamento de carvões sob condições de combustão próximas ao observado nos combustores industriais de carvão pulverizado, o forno tubular de queda livre ou DTF (*Drop Tube Furnace*) tem sido uma opção já consolidada no campo de estudo da combustão de carvões ha mais de 50 anos (KIMBER; GRAY, 1967; BADZIOCH; HAWKSLEY, 1970) no estudo de carvões.

A Figura 3.8 mostra um esquema típico de DTF. Neste equipamento, a amostra carbonosa é introduzida no topo do reator a partir de um sistema de alimentação (mecânico ou pneumático) em conjunto com um gás de arraste. Em seguida as partículas passam através de um tubo isotermicamente aquecido, denominado zona de reação, que pode atingir até 1800°C (CARPENTER; SKORUPSKA, 1993), permitindo taxas de aquecimento da ordem de 10⁴°C/s (ZOU et al., 2014). Os resíduos

carbonosos e os gases provenientes da passagem da amostra através do DTF podem ser coletados na região inferior do reator ou a partir de sondas móveis refrigeradas a água, permitindo o controle do tempo de residência das partículas no reator, que dependendo da configuração dos pontos de coleta pode variar entre 35 a 700 ms (STEER et al., 2018).





Em função da possibilidade da alteração de seus parâmetros, como tempo de residência, taxa de aquecimento e controle do fluxo de gases, o DTF tem sido empregado na avaliação do uso de carvões em diversos processos industriais, que podem variar de estudos para uso em caldeiras (CARPENTER, 1995) até a injeção em altos-fornos (BORREGO; ALVAREZ, 2007; DE GIROLAMO et al., 2017; POHLMANN et al., 2017).

Os estudos no uso de carvões para injeção em altos-fornos podem ser conduzidos de inúmeras maneiras no DTF tais como na seleção de carvões a partir da análise comparativa de combustibilidade (DU; CHEN; LUCAS, 2010), na avaliação do impacto térmico do char sobre as regiões além dos limites da zona de combustão (STEER et al., 2018), no desenvolvimento de modelos matemáticos estatísticos para previsão da eficiência de combustão (TIWARI; DAS; SINGH, 2018) e na investigação

do efeito do tamanho das partículas sobre a eficiência de combustão (STEER et al., 2015).

O DTF também é aplicado em pesquisas que investigam a possibilidade do uso de combustíveis alternativos para injeção em altos-fornos, tais como biomassas (CHEN; WU, 2009; POHLMANN, 2014) e carvões minerais com uma ou mais propriedades inadequadas para injeção em PCI, como as realizadas com o carvão sub-betuminoso brasileiro (KALKREUTH et al., 2005; OSÓRIO et al., 2006), o linhito australiano (DE GIROLAMO et al., 2016, 2017) e carvões indianos (BISWAS et al., 2006, 2007; CHOUDHURY et al., 2008; SAHU et al., 2014).

O DTF é considerado um reator com baixo custo operacional e de fácil operação quando comparado aos reatores em escala piloto. No entanto, Bosenhofer e*t al.* (2019) afirmam que as condições de combustão nos simuladores se aproximam mais das condições de combustão do alto-forno e que as diferenças entre o DTF e os simuladores podem apresentar resultados divergentes.

3.3.2 Estudos em simuladores de PCI

Neste item serão descritos em detalhes os principais reatores construídos para simular diversas condições encontradas na região das ventaneiras dos altos-fornos. Alguns são construídos em escala de bancada, voltados para o estudo do comportamento de combustíveis sólidos na combustão, enquanto que outros desenvolvidos em escalas maiores, podem incorporar ao projeto leitos de minério e coque, sendo assim capazes de fornecer dados acerca da fluidodinâmica, bem como da interação da carga com o carvão injetado e o material incombusto no interior do reator. Ao final deste item a Tabela 3.2 sintetiza as principais informações a respeito desses equipamentos.

3.3.2.1 Alemanha

O Instituto de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen (IEHK/RWTH) nos últimos 40 anos vem desenvolvendo uma série de equipamentos que procuram simular as condições de combustão encontradas no sistema de injeção dos altos-fornos. A seguir serão descritos os três principais modelos utilizados: o simulador do

tipo one shot, a planta piloto modular COBESI (Coke Bed Simulator) e o simulador de injeção contínua MIRI (Multifunctional Injection Rig for Ironmaking).

O primeiro reator a entrar em operação foi o reator horizontal do tipo *one shot*, que foi construído no início da década 80 com o objetivo de investigar o efeito das condições da zona de combustão sobre o comportamento dos carvões, bem como o efeito de suas propriedades sobre a sua performance (GUDENAU et al., 2000). A Figura 3.9 apresenta um esquema simplificado da primeira versão do reator do tipo *one shot* de Aachen.

Figura 3.9 – Esquema da primeira versão do simulador horizontal de PCI do tipo *one shot* do Instituto de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen.



Fonte: adaptado de Assis (1991)

Posteriormente, na década de 90, para investigar a injeção combinada de carvão e finos de minério de ferro, o reator foi submetido a uma modificação no projeto, com a unidade de pré-aquecimento sendo posicionada na vertical, como pode ser observado na Figura 3.10. A razão para mudança é que nessa nova configuração se evitaria a permanência de partículas no interior do forno de pré-aquecimento ou no forno de indução bem como a aglomeração de partículas fundidas na região (WIPPERMANN, 1996; GUDENAU et al., 2000).

Figura 3.10 – Esquema do simulador de PCI do tipo *one shot* do Instituto de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen, após a mudança da configuração para a posição vertical.



Fonte: adaptado de Machado (2009)

Esse reator foi projetado para submeter amostras sólidas a elevadas taxas de aquecimento, da ordem de 10⁵ a 10⁶ °C/s e um curto tempo de residência (20-30 ms) a partir da simulação física das diferentes partes que compõem o sistema de injeção do alto-forno (tubo de sopro, lança de injeção, ventaneiras e zona de combustão). O reator é composto por duas unidades de aquecimento, um forno de pré-aquecimento (V), que opera entre 1000-1100°C e tem a função de aquecer o oxigênio que vai se misturar a amostra de carvão durante o teste, simulando o gás de sopro, e um forno de indução (I), que opera entre 1500-1700°C e simula a região localizada a logo à frente das ventaneiras. Do ponto de vista operacional o reator é subdividido em duas regiões, uma região de baixa pressão (P2) e alta pressão (P1). A amostra é carregada na região de baixa pressão. Com a abertura da válvula que separa essas duas zonas, uma onda de choque desloca a amostra em direção ao oxigênio pré-aquecido, daí a origem do termo *one shot* (SENK et al., 2006). Após se misturarem ao gás pré-aquecido, as partículas se deslocam através do reator e passam pelo forno de

indução, sendo então convertidos em gás de reação e em resíduos sólidos, que consistem de material carbonoso não convertido (chars) e cinzas. Os chars são retidos em um filtro metálico sinterizado e submetidos a refrigeração por nitrogênio para evitar uma conversão posterior. Neste reator o grau de conversão do processo é definido a partir da análise dos teores de CO, CO₂, O₂ e H₂ dos gases de reação coletados após o ensaio. Um grau de conversão de 100% indica que todo o carbono presente na amostra foi consumido (GRANDIN et al., 1991).

Os resultados dos ensaios são representados em gráficos que descrevem o grau de conversão do carvão em função da razão atômica O/C, que corresponde ao número de átomos de oxigênio disponível para reação em relação ao número de átomos de carbono no carvão. Experimentalmente, o desenvolvimento das curvas de conversão de um único carvão se dá a partir de uma série de testes com diferentes massas de amostras em intervalos regulares, em que cada massa injetada corresponde a um ponto na curva. Esse reator opera com massas que variam de 50 a 450 mg (VAMVUKA; SCHWANEKAMP; GUDENAU, 1996; MACHADO et al., 2010). A partir da massa de amostra injetada no simulador, representada pela razão O/C, foi desenvolvida a Equação (3.5) que estabelece uma relação teórica entre a razão O/C no simulador com a taxa de injeção por tonelada de gusa no alto-forno (VAMVUKA; SCHWANEKAMP; GUDENAU, 1996).

$$Taxa \ de \ injeção \ \left(\frac{kg}{tgusa}\right) = \frac{FS \times (18,56 + 0,05549 \times US) + 89,07 + FO_2}{\left(0,8326 \times \%C \times \frac{O}{C} - 0,625 \times \%O\right) \times Gusa}$$
(3.5)

| Legenda | Descrição |
|-----------------|------------------------------------------------------------|
| FS | Taxa de sopro (m ³ /h) |
| US | Umidade do sopro (g/m ³) |
| FO ₂ | Fluxo de oxigênio (m ³ /h) |
| %C | Teor de carbono do carvão (%, base seca isenta de cinzas) |
| O/C | Razão O/C |
| %O | Teor de oxigênio no carvão (%, base seca isenta de cinzas) |
| Gusa | Saída de gusa (t/h) |

A Figura 3.11 mostra o diagrama comumente utilizado para interpretação dos resultados do simulador *one shot* de Aachen. Com base nesse tipo de representação, os ensaios de combustão no reator permitem estabelecer a taxa de injeção máxima desejada para obter a performance minimamente adequada no processo.





Fonte: Adaptado de Vamvuka, Schwanekamp e Gudenau (1996)

Ao longo dos anos o reator *one shot* de Aachen foi empregado em inúmeras pesquisas que avaliaram tanto o comportamento de carvões minerais em termos de rank e granulometria na zona de combustão (VAMVUKA; SCHWANEKAMP; GUDENAU, 1996) como também o uso de carvões vegetais (GRANDIN et al., 1991; BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010; MACHADO et al., 2010), coque de petróleo, pó do balão do alto-forno, lama de alto-forno, carepa de laminação, carbono ativado, catalizadores (GUDENAU et al., 2000; SENK et al., 2006), resíduos de sucata (VAMVUKA; SCHWANEKAMP; GUDENAU, 1996) e resíduos plásticos (BABICH et al., 2016). A limitação deste reator é que ele não disponibiliza informações sobre a variação da temperatura e da pressão durante o processo de combustão.

No Instituto de Siderurgia de Aachen também foi construído uma planta piloto modular denominada COBESI (*Coke Bed Simulator*). Esse reator se caracteriza por simular a região na frente das ventaneiras, apresentando um leito de coque variável (modular). Por ser equipado com vários instrumentos de medidas, tais como termopares, analisadores de gases e câmera integrada com pirômetro, o COBESI é capaz de avaliar tanto o fenômeno de transporte das partículas injetadas no reator como a sua interação com o leito (BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010; BABICH et al., 2016). A Figura 3.12 mostra um esquema da planta piloto modular de Aachen com duas câmaras de coque.



Figura 3.12 – Planta piloto modular do Instituto de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen

Fonte: adaptado de Babich et al. (2016)

Na combustão em escala piloto no COBESI, o comportamento dos materiais injetados são avaliados a partir do perfil de temperatura e de composição do gás ao longo do eixo horizontal da câmera de coque, do registro *on-line* do transporte de partículas por meio de uma câmera térmica e da porcentagem de partículas sobre a superfície do coque obtida a partir da análise por microscopia ótica de pedaços de coque coletados em diferentes posições (BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010; BABICH et al., 2016). As Figura 3.13 e Figura 3.14 apresentam os resultados nos testes conduzidos no COBESI com carvão mineral e carvão vegetal em termos do perfil de composição dos gases e da relação de partículas na superfície das amostras de coque.





Fonte: adaptado de Babich, Senk e Fernandez (2010)

Figura 3.14 – Porcentagem de partículas de carvão mineral (PC) e de carvão vegetal (CC) na superfície do coque após os testes no COBESI. As posições P1 a P4 representam a extensão da zona de combustão.



Fonte: adaptado de Babich, Senk e Fernandez (2010)

O simulador físico de PCI mais recente em Aachen, é o *Multifunctional Injection Rig for Ironmaking* (MIRI) que, diferentemente do reator do tipo *one shot*, permite a determinação do grau de conversão a partir da injeção contínua de material pulverizado. Esse reator permite o ajuste da temperatura do gás, o uso de múltiplos gases de reação (CO, O₂, N₂, CO₂ e H₂) sob diversas proporções, bem como avaliar diferentes desenhos de ventaneiras, modificando a posição do ponto de injeção no forno de reação, através do uso de lança co-axial ou por injeção múltipla (BABICH; SENK; BORN, 2014). A Figura 3.15 apresenta o esquema do MIRI.



Figura 3.15 – Esquema simplificada do MIRI.

Fonte: adaptado de Babich, Senk e Born (2014)

Esse reator permite a injeção contínua de gases pré-aquecidos co-injetados com gases frios. Um alimentador do tipo parafuso alimenta continuamente o sistema com material pulverizado que é carreado através do reator pelo gás de alimentação. O tempo de residência na zona de elevada temperatura do forno é de 20 a 30 ms, dependendo do fluxo de gases. Os parâmetros de entrada do sistema, como o fluxo de gases, temperatura, composição gasosa e a taxa de alimentação são controlados durante o teste. O gás de saída é refrigerado por um elemento de cobre resfriado com água, tendo a opção adicional de injeção de nitrogênio e os resíduos sólidos são coletados através de um sistema de coleta com filtro de bronze.

Babich, Senk e Born (2014) utilizaram o MIRI para estudar o comportamento de carvões pulverizados em diferentes cenários de injeção, com a co-injeção de monóxido de carbono e oxigênio. Os resultados do estudo, segundo os autores, podem ajudar a promover o desenvolvimento de novos desenhos de ventaneiras para múltiplas injeções. Outro ponto importante do trabalho, do ponto de vista metodológico, é que o grau de conversão pode ser de três formas distintas: através da análise da composição do gás de saída, pelo método traçador por cinzas (*burnout*) e pelo método traçador por cinzas e carbono elementar, o que será discutido no item 3.3.3.

3.3.2.2 Japão

Com a implementação dos sistemas de injeção de carvão pulverizado nos altos-fornos japoneses no início da década de 1980 foi construído na *Kobe Steel Ltd* um reator capaz de simular as condições de combustão do alto-forno. O reator é composto por um tubo de sopro, que pode operar com ar enriquecido com oxigênio (21-29%) podendo atingir uma velocidade de até 250 m/s e uma temperatura de até 1200°C, uma lança de injeção de alimentação contínua de até 250 kg de carvão/hora, uma ventaneira refrigerada a água e um forno de combustão, que corresponde a região do reator que simula a zona de combustão do alto-forno (SUZUKI et al., 1984b). A Figura 3.16 apresenta o esquema do simulador de PCI desenvolvido pela *Kobe Steel Ltd*.



Figura 3.16 - Esquema do simulador de PCI da Kobe Steel Ltd.

Fonte: adaptado de Suzuki et al. (1984b)

As pesquisas conduzidas no reator da *Kobe Steel Ltd* avaliaram a diferença entre os diferentes métodos de determinação da combustibilidade de carvões, e concluíram que a determinação da combustibilidade a partir da composição dos gases de combustão é a mais simples e possibilita a aplicação em outros combustíveis (SUZUKI et al., 1984b). O reator também foi utilizado em estudos que avaliaram o efeito do tempo de residência, fenômenos de transporte, temperatura de sopro, tipo de carvão, velocidade do gás de sopro, velocidade de alimentação, posição da lança

de injeção e taxa de injeção sobre o comportamento do carvão na zona de combustão do alto-forno (SUZUKI et al., 1984a, 1985; SUZUKI; UEHARA; AKEDO, 1990). Os resultados do reator também foram utilizados para o desenvolvimento de modelos matemáticos para previsão da combustibilidade de carvões para altos-fornos (SUZUKI et al., 1986).

Com o objetivo de atingir taxas de injeção superiores a 200 kg/tgusa o laboratório de pesquisa da *Nippon Steel Corporation* construiu um forno cilíndrico vertical sem leito de coque para estudar as variáveis que afetam o comportamento do carvão pulverizado durante a combustão na frente das ventaneiras, tais como a influência das condições de sopro e o impacto das propriedades dos carvões no processo. O reator apresenta um diâmetro interno de 100 mm e uma altura efetiva de 800 mm. O carvão é injetado através de uma lança de injeção em conjunto com um sopro de ar aquecido, que pode ser enriquecido com oxigênio, sob temperaturas de até 1450°C. As portas de acesso, tanto para medições como para amostragem, são posicionadas ao longo do forno de combustão. A eficiência de combustão ou a extensão de desvolatilização são determinados pelo método traçador por cinzas (UENO; YAMAGUCHI; TAMURA, 1993). A Figura 3.17 apresenta um esquema do forno cilíndrico vertical da *Nippon Steel Corporation*.





Fonte: adaptado de Ueno, Yamaguchi e Tamura (1993)

Na Universidade de Toyohashi foi desenvolvido um reator de carvão pulverizado horizontal com um pré-combustor (Figura 3.18). As dimensões do reator

são de 2,1 m de comprimento e 0,12 m de diâmetro interno. O ar quente enriquecido com oxigênio é aquecido no pré-combustor alimentado com gás natural. O reator principal é composto por duas partes: a primeira seção que corresponde a região refrigerada com água, onde a temperatura da partícula pode exceder 2273 °C. e a segunda seção, que corresponde a região preenchida apenas com material refratário para evitar a perda de calor. Ao longo do reator existem um total de 10 portas de amostragem com espaçamento de 0,15 m entre elas. A velocidade do gás na entrada do reator é de aproximadamente 20 m/s e no forno principal é de 10 m/s, dessa forma o tempo médio de residência da partícula de carvão é de 0,01 s. O grau de conversão das partículas é obtido a partir da análise do teor de voláteis e carbono fixo por termogravimetria (NARUSE et al., 2000; KHAIRIL et al., 2001).



Figura 3.18 – Reator horizontal com pré-combustor da Universidade de Toyohashi.

Fonte: adaptado de Naruse et al. (2000)

O reator da Universidade de Toyohashi permitiu a realização de pesquisas envolvendo os aspectos fundamentais da combustão de carvão na região das ventaneiras. O comportamento do carvão durante a combustão foi avaliado segundo o efeito da temperatura de sopro, da razão estequiométrica de oxigênio (O₂ injetado em relação a taxa de injeção de carvão) e do efeito do enriquecimento de oxigênio. A partir das amostras coletadas nos diferentes pontos de amostragem foram avaliados uma série de parâmetros, tais como a taxa de conversão de matéria volátil e carbono fixo, mudança da área superficial específica, temperatura das partículas e a

composição dos gases gerados ao longo do processo. Os resultados revelaram que o aumento da temperatura de sopro tende a promover um aumento na taxa de desvolatlização, independentemente do tipo de carvão e que o impacto da temperatura de sopro na conversão do carbono fixo depende das características morfológicas do char gerado durante o processo (KHAIRIL et al., 2001).

Apesar desse reator ter sido projetado para estudos relacionados ao fenômeno da combustão, englobando principalmente a região da zona de combustão, a partir de algumas adaptações experimentais, também foi possível o desenvolvimento de estudos que permitiram avaliar do efeito da fusibilidade e da composição das cinzas sobre o comportamento do coque no alto-forno (NARUSE et al., 2000; KHAIRIL; KAMIHASHIRA; NARUSE, 2002).

Considerando que a estabilidade do alto-forno envolve não só o comportamento do carvão na zona de combustão, mas também a capacidade de consumo do char fora da zona de combustão, os japoneses construíram reatores em escala piloto para estudar o consumo de char no interior do alto-forno e estabelecer os limites máximos de injeção possível nos altos-fornos.

O centro de pesquisa e desenvolvimento da *Sumitomo Metal Industries Ltd*, desenvolveu um reator com leito de coque que simula o fenômeno de combustão na região que compreende a zona de combustão e o leito de coque. A resposta do reator, em termos de combustibilidade, é proveniente da coleta de material sólido e gases através de sondas horizontais instaladas no nível das ventaneira e a 700 mm acima delas. A combustibilidade é determinada pelo método traçador por carbono e alumina. O esquema do reator é apresentado na Figura 3.19.



Figura 3.19 – Diagrama esquemático do reator com leito de coque da *Sumitomo Metal Industries*.

Fonte: adaptado de Yamagata et al. (1992)

Utilizando esse reator, Yamagata *et al.* (1992) (YAMAGATA et al., 1992) avaliaram o efeito da taxa de injeção, do tipo de carvão e da granulometria sobre a estabilidade operacional do alto-forno. Os resultados mostraram que apesar do consumo do carvão não se completar na zona de combustão, o material incombusto que sai da zona de combustão é consumido de forma considerável antes de atingir a zona coesiva. Também foi observado que a redução da eficiência de combustão na zona de combustão, seja pelo aumento da taxa de injeção, pela adoção de carvões com menores teores de voláteis ou pelo aumento da granulometria, pode promover um acúmulo de char incombusto no homem morto e abaixo da zona coesiva, nas regiões periféricas do reator. Entretanto, os autores não foram conclusivos a respeito do limite máximo de material incombusto que pode ser acumulado sem que promova mudanças na estabilidade do alto-forno.

A *Nippon Steel Corporation* construiu um modelo físico piloto de uma ventaneira com leito de coque e de minério (Figura 3.20) no qual a escala do perfil do reator acima do nível das ventaneiras é de 1/5 de um alto-forno com um volume interno de 3000 m³, sendo capaz de simular a transferência de calor e as reações na região inferior do alto-forno. A parte superior do alto-forno que seria a cuba não está presente neste reator (YAMAGUCHI et al., 1991). Nos testes o coque e o minério são descarregados pelo topo do reator a partir de uma armadura móvel. O minério carregado é aquecido,

reduzido e fundido pelo sopro de ar aquecido através da ventaneira. O gusa líquido e a escória são vazados pelo cadinho de forma intermitente (3 vezes a cada 9 horas). As sondas de amostragem se situam no lado oposto das ventaneiras e são utilizadas para medir temperatura, composição dos gases, como também para coletar amostras e observar a condição interna do reator (YAMAGUCHI et al., 1991; YAMAGUCHI; UENO; TAMURA, 1992).

Figura 3.20 – Reator para modelagem física da região das ventaneiras de um altoforno da *Nippon Steel Corporation*.



Fonte: adaptado de Yamaguchi et al. (1991)

Considerando a combustão do carvão pulverizado na zona de combustão e o consumo de char fora dela, Yamaguchi, Ueno e Tamura (1992), investigaram com este reator a taxa de injeção limite, em que não há perda de char pelo topo do reator nem deterioração na permeabilidade, isto é, estabeleceram a capacidade de acúmulo de char pelo alto-forno. A investigação foi dividida em três etapas, a primeira definiu um método para calcular a eficiência de combustão do carvão pulverizado na zona de combustão, na segunda foi o cálculo da eficiência de consumo do carvão pulverizado no gás de topo e na terceira etapa foi realizado a determinação do volume de char incombusto acumulado no reator, o que permitiu a determinação do volume de char que não provoca problemas relacionado a permeabilidade. Em cada uma das etapas o efeito das condições de sopro (temperatura de sopro, enriquecimento de O₂, umidade do sopro, razão de excesso de ar, concentração de carvão pulverizado no

sopro) foi avaliado. A distinção entre o char e os finos de coque na poeira e o cálculo da eficiência de combustão foram realizados a partir da análise da amostra por microscopia ótica. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de sopro, da umidade e do enriquecimento de oxigênio até 4% melhoraram a eficiência de combustão na zona de combustão. Sob uma temperatura de sopro de 1300 °C, umidade no sopro de 5 g/Nm³ e enriquecimento de oxigênio de 2%, a taxa de injeção limite de carvão sem que ocorra a saída de char pelo gás de topo foi de 190 g/Nm3 no reator, o que equivaleria uma taxa de injeção de 245 g/Nm3 (240 kg/tgusa) em um alto-forno.

O reator com leito de coque desenvolvido pela *Nippon Kokan Corporation* (Figura 3.21) é composto por uma ventaneira, uma coluna de leito de coque e uma seção do tubo de sopro (ARIYAMA et al., 1994).



Figura 3.21 – Reator com leito de coque da Nippon Kokan Corporation.

Fonte: adaptado de Ariyama et al. (1994)

Nesse reator, gás liquefeito de petróleo é misturado com um teor específico de oxigênio para fornecer o sopro de ar aquecido. O tubo de sopro é composto por orifícios na direção vertical para inserção de uma ou mais lanças de injeção e de sondas de coleta de amostras. Na direção horizontal, existem uma série de pontos de observação arranjados simetricamente onde se permite a medição da temperatura, através de pirômetros de duas cores e a filmagem da combustão com o uso de

câmeras de alta velocidade. A eficiência de combustão é obtida a partir do método traçador por cinzas.

Ariyama *et al.* (1994), avaliaram o fenômeno de transporte das partículas de carvão logo após a injeção, bem como a influência da dispersão espacial das partículas sobre a sua eficiência de combustão. A observação direta da combustão do carvão pulverizado mostrou que as partículas de carvão que saem de uma lança de injeção simples tendem a se deslocar através do reator em grupos de partículas, o que resulta em um estado de combustão não uniforme. As variações do brilho das imagens fotográficas obtidas durante a injeção na lança simples e na lança dupla mostraram que a lança adicional reduziu a não-uniformidade do estado de combustão, o que aumenta a eficiência de combustão. Os autores conseguiram mostrar que uma dispersão espacial das partículas de carvão mais uniformes na injeção permite o uso mais efetivo do oxigênio, melhorando a eficiência de combustão.

3.3.2.3 Canadá

De 1993 a 2002 o Canadian Center for Mineral and Energy Technology Energy Research Laboratories (CanmetENERGY) esteve envolvido em um programa de pesquisa para avaliar a viabilidade do uso de vários carvões para injeção em altosfornos a partir do uso de modelagem computacional e experimentos conduzidos em uma unidade piloto de injeção de carvão pulverizado (Figura 3.22) (HUTNY et al., 1996; RAY et al., 2015). Esses estudos forneceram informações essenciais sobre a combustão do carvão no alto-forno bem como ajudaram a definir critérios para avaliação e seleção de carvões para PCI. No programa, além do comportamento dos carvões na combustão, foram também avaliados o efeito dos parâmetros operacionais tais como a taxa de injeção e a concentração de oxigênio no sopro sobre a combustibilidade (HUTNY et al., 1996).



Figura 3.22 - Esquema da unidade piloto de PCI do CanmetENERGY.

Fonte: adaptado de Hutny et al. (1996)

O reator da Figura 3.22 é composto pela unidade de compressão de ar que fornece gás até a unidade de pré-aquecimento (P) que então supre o reator (R1) com gás quente. O carvão é injetado continuamente através da lança de injeção (CI). O reator possui 100 cm de comprimento e um diâmetro interno de 3 cm e é onde o gás quente reage com o carvão injetado. Para avaliar o progresso da combustão e o *burnout*, os gases e o char são amostrados em seções intermediárias e finais do processo. A extensão da desvolatlização e a eficiência de combustão (*burnout*) são calculados a partir do método traçador por cinzas. Nos pontos de coleta a 30 e 65 cm do pontos de injeção (DS), o resfriamento do char é realizado a seco (nitrogênio) e a 75 cm do ponto de injeção (WS) o resfriamento é realizado a úmido (HUTNY et al., 1996).

Considerando o elevado custo operacional do uso de uma planta piloto para estudo de combustão, o CanmetENERGY com apoio da indústria siderúrgica canadense construíram um novo Simulador horizontal da zona de combustão (Figura 3.23), com um custo operacional bem menor, mas que é capaz de submeter o carvão a uma alta taxa de aquecimento (~10⁴ °C/s) e um curto tempo de residência (100-140 ms) (RAY et al., 2015).



Figura 3.23 – Esquema do simulador de PCI de bancada mais recente do CanmetENERGY.

Fonte: adaptado de Ray et al.(2015)

O reator da Figura 3.23 é composto por uma unidade de pré-aquecimento de gás, capaz de atingir 900 °C; um injetor que liga a unidade de pré-aquecimento o sistema de alimentação, que opera sob uma temperatura aproximada de 1350°C; uma estação de resfriamento composta por jatos de água que permitem a refrigeração e a coleta dos resíduos da combustão em baldes e o sistema de exaustão. Os resíduos sólidos são filtrados e secados para análise. A eficiência de combustão é obtida a partir do método traçador de cinzas. Neste reator Ray et al. (2015) avaliaram a combustibilidade de carvões alto volátil e baixo volátil bem como suas misturas sob diferentes concentrações de oxigênio no sopro (21%-28%). Os resíduos sólidos da combustão foram submetidos a uma técnica de TGA desenvolvida no CANMET para quantificação das diferentes formas do carbono (char, coque e fuligem) (NG et al., 2016). Os resultados mostraram que à medida que o teor de voláteis aumenta, há um aumento do nível de burnout e o teor de carbono amorfo presente no char é maior. Ng, Giroux e Huang (2018) utilizaram o mesmo reator para avaliar o comportamento de carvões tipicamente utilizados em PCI a evolução das diferentes formas do carbono no resíduo da combustão com a variação do teor de oxigênio na injeção. A análise de quantificação das diferentes formas do carbono a partir da técnica de TGA mostrou que, a medida que o teor de oxigênio no sopro aumenta, a forma carbonosa mais amorfa é a que contribui mais para o aumento do burnout. As formas mais cristalinas tendem a aumentar sua concentração no resíduo sólido à medida que a concentração de oxigênio aumenta. A quantidade da forma carbonosa cristalina produzida é determinada pelas propriedades reológicas e petrográficas do carvão.

3.3.2.4 Austrália

O trabalho de Mathieson, Truelove e Rogers (2005) apresenta um resumo histórico da evolução dos projetos de construção dos simuladores físicos da zona de combustão do alto-forno na Universidade de Newcastle. O primeiro simulador operou de 1981 a 1983. O reator era basicamente composto por uma ventaneira acoplada a um leito de coque. O projeto tinha como objetivo investigar a formação da zona de combustão, a dinâmica física do processo e a degradação do coque durante a combustão. O estudo no reator foi limitado a apenas três tipos de carvões e as informações obtidas a partir da combustão se limitavam ao perfil de temperatura do gás e das partículas ao longo do duto de combustão, neste projeto não havia ainda uma sonda de coleta dos resíduos sólidos e do gás e a temperatura máxima atingida no sopro era de apenas 950 °C.

Visando um maior foco na combustão do carvão sob as condições de injeção do alto-forno, foi construído um segundo reator que operou de 1983 a 1985. No novo reator foram incorporados um conjunto de melhorias, como a expansão do duto de reação, aumento da capacidade de aquecimento do sopro até 1300 °C, implementação de uma sonda de amostragem de gás e de chars com resfriamento a úmido e a possibilidade de mudança da posição da lança de injeção ao longo do duto de combustão, permitindo uma variação do tempo de residência do carvão no processo. Esse projeto avaliou a combustibilidade de 20 carvões com diferentes propriedades, fornecendo informações importantes como o perfil de evolução do *burnout* com o tempo de residência, o efeito da taxa de injeção, o impacto da temperatura de sopro e o papel do teor de voláteis do carvão na sua combustibilidade.

De 1993 a 1996, a partir da modelagem numérica dos resultados do reator anterior e da experiência operacional, um novo reator foi construído. Houve um aumento do diâmetro do duto de combustão e a implementação de uma sonda de coleta de amostras com resfriamento a seco por argônio. Em 1996, com base no trabalho de modelagem numérica de Haywood *et al.* (1995) deu-se início a construção de um simulador físico da zona de combustão capaz de replicar a expansão da nuvem de carvão no interior da zona de combustão. A Figura 3.24 ilustra o reator da 3º geração.



Figura 3.24 – Esquema da 3º geração do simulador de PCI da Universidade de Newcastle.

Fonte: adaptado de Mathieson, Truelove e Rogers (2005)

A operação do reator da Figura 3.24 envolve a passagem do sopro de gás quente através de um duto com 110 mm de diâmetro, passando pela restrição da ventaneira cerâmica com diâmetro de 70 mm e subsequentemente pela expansão do sopro e do carvão injetado na seção de combustão tubular com 300 mm de diâmetro interno. Neste reator foram conduzidos estudos que visaram a avaliação da viabilidade do uso carvões para injeção em altos-fornos, pesquisas relacionadas ao efeito da composição maceral dos carvões sobre a sua performance durante a combustão (ROGERS; MATHIESON; MASON, 2011), viabilidade do uso do carvão vegetal na injeção (MATHIESON et al., 2011, 2012) e o impacto das condições de operação sobre o comportamento dos carvões na zona de combustão (LI et al., 2012).

Em função do custo e da complexidade do uso do simulador de PCI em escala piloto, foram conduzidos estudos que avaliaram as diferenças entre esse reator e o DTF. Li *et al.* (2012, 2014) relataram que a relação entre o teor de voláteis do carvão e a sua performance de combustão em ambos os reatores mostraram uma tendência linear e que o aumento do teor de voláteis promove um maior aumento da combustibilidade, porém, no DTF as diferenças entre os carvões baixo e alto voláteis são maiores do que observados no simulador físico de PCI. Esses resultados foram atribuídos as condições mais severas de combustão impostas pelo simulador de PCI, favorecendo a ocorrência de fenômenos como a fragmentação, a geração de fluxo turbulento de gás e aumento da reatividade de grupos macerais, o que otimizaria o processo de queima dos carvões.

3.3.2.5 Brasil

No Brasil, os principais reatores utilizados na simulação física da zona de combustão do alto-forno podem ser encontrados no Laboratório de Siderurgia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) (CAMPOS, 2018; SILVA; ASSIS, 2019), na USIMINAS em Ipatinga, Minas Gerais (REIS, 2003) e na Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) situada em Volta Redonda no Rio de Janeiro (DA SILVA, 2006, 2008). Esses reatores foram baseados no reator do tipo *one shot* do Instituto de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen. O desenho dos simuladores da UFOP e da CSN são similares enquanto o reator da USIMINAS apresenta uma pequena mudança na configuração na região do porta-amostra. Esses reatores apresentam uma estrutura compacta e com capacidade de injeção de até 150 mg de amostra por ensaio. A Figura 3.25 apresenta um esquema do reator da USIMINAS.

O princípio de operação desses reatores é similar ao reator do tipo *one shot* de Aachen, em que a injeção do carvão para a zona de combustão é realizada a partir de um pulso gerado pela abertura da válvula que separa a zona de alta pressão e de baixa pressão desses reatores. Os índices de combustibilidade são determinados a partir da relação entre o volume de oxigênio que participa da reação, da massa de amostra empregada no ensaio, da composição dos gases gerados após a combustão e do teor de carbono elementar do carvão utilizado no teste (REIS, 2003; ASSIS; VIEIRA; SOBRINHO, 2004; DA SILVA, 2008).



Figura 3.25 – Esquema do simulador da zona de combustão do tipo *one shot* do Laboratório de Siderurgia da Escola de Minas da UFOP e da CSN.

Fonte: adaptado de Assis, Vieira e Sobrinho (2004)

Figura 3.26 – Esquema do simulador de PCI do tipo one shot da USIMINAS.



Fonte: Reis (2003)

Por apresentar um baixo custo operação e serem relativamente fáceis de operar esses reatores foram empregadas tanto na análise de rotina, como na realização de pesquisas da influência do rank sobre a combustibilidade de carvões (ASSIS; VIEIRA; SOBRINHO, 2004), no efeito da composição maceral dos carvões

sobre sua performance na combustão (REIS, 2003) e na viabilidade do uso de biomassas, carvão vegetal e coque de petróleo como substitutos parciais de carvões minerais para injeção (DA SILVA, 2006, 2008; DA SILVA; MARINHO; ASSIS, 2012; DE ASSIS et al., 2014; CAMPOS, 2018; SILVA; ASSIS, 2019).

O simulador de PCI construído no Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LaSid-UFRGS) (Figura 3.27), entrou em operação em 2015. Seu projeto também tomou como base conceitual o reator do tipo *one shot* Instituto de Siderurgia da Universidade Técnica de Aachen (IEHK-RWTW) por ser de operação simples e com custo operacional relativamente baixo (RECH, 2018).

Figura 3.27 – Simulador de PCI do Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



O projeto e construção do reator até a execução dos testes iniciais de posta em marcha compreendeu o período de 2012 a 2018 (Figura 3.28) gerando três teses de doutoramento no LaSid-UFRGS, que correspondem a elaboração do projeto

conceitual (RECH, 2018), a elaboração do sistema de automação\rotina e aquisição de dados (MACHADO, 2017) e o desenvolvimento da primeira metodologia de operação do reator (BARBIERI, 2018).

O projeto conceitual teve como premissa a necessidade do desenvolvimento de um equipamento capaz de submeter os carvões a condições aproximadas do sistema de injeção do alto-forno com elevado grau de automação, com possibilidade de variação e controle dos parâmetros operacionais e um sistema de aquisição de dados robusto, capaz de registrar os dados termodinâmicos de pressão e temperatura durante o ensaio, permitindo a avaliação dos fenômenos transientes que ocorrem durante a combustão/pirólise (RECH et al., 2018). O desenvolvimento do projeto conceitual se deu a partir da revisão bibliográfica dos fenômenos envolvidos e os principais parâmetros relevantes na combustão em altos-fornos, avaliação do estado da arte da injeção de combustíveis sólidos em reatores, a realização de visitas técnicas a simuladores em operação e a definição das dimensões, dos equipamentos e da instrumentação necessária para a construção do reator (RECH, 2018).





O sistema de controle e aquisição de dados desenvolvido por Machado (2017) possibilitou a avaliação dos fenômenos transientes durante a desvolatlização e combustão. O sistema é composto por uma CLP (controlador lógico programável), dois *field loggers* (registradores) e um supervisório que monitora e comanda o

simulador. As rotinas de programação controlam o encadeamento de abertura e fechamento de válvulas, os parâmetros de aquecimento e resfriamentos dos fornos, pressão de operação e o período de ativação do sistema de aquisição de dados durante o ensaio (MACHADO, 2017).

Para o desenvolvimento da primeira metodologia de operação, Barbieri (2018) realizou um conjunto de experimentos utilizado três carvões, um baixo volátil e dois carvões alto volátil. Foi avaliado a eficiência de arraste do reator, o efeito da variação da massa injetada, da pressão e da temperatura, a resolução do equipamento quanto ao tipo de carvão injetado em termos da eficiência de combustão (método traçador por cinzas), pressão e temperatura bem como a comparação dos resultados encontrados no simulador de PCI com os testes envolvendo os mesmos carvões em termobalança.

Os resultados mostraram que o reator é uma ferramenta capaz de avaliar o comportamento relativo de carvões em combustão. Entretanto, como a primeira fase do projeto tratou apenas da concepção e construção do equipamento, novos estudos foram sugeridos para determinação de questões fundamentais do reator, como uma estimativa mais precisa do tempo de residência e da massa de oxigênio que participa do processo de combustão além do aprimoramento da metodologia de operação, tanto para o aumento da resolução dos resultados como para aproximar os experimentos das condições de injeção nos altos-fornos. Maiores detalhes sobre o princípio de funcionamento e os dados registrados durante o ensaio são descritos no tópico de materiais e métodos do presente trabalho.

| País | Тіро | Capacidade de alimitentação | Composição do gás | Temperatura de operação | Eficiência de combustão | Parâmetros medidos durante o ensaio | Referência |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Brasil | Batelada (one shot) | 500 mg | 100% O ₂ | Pré-aquecimento a 1000 °C e forno de combustão a 950 °C | Método traçador | Pressão | Fragoso et al. (2019) - LaSid/UFRGS |
| | Batelada (one shot) | 80-150 mg | 100% O ₂ | Pré-aquecimento a 1000 e forno de combustão a 1400 °C | Composição do gás | - | Campos (2018) - UFOP |
| Alemanha | Batelada (one shot) | 150-450 mg | 100% O ₂ | Pré-aquecimento a 1000 °C e forno de combustão a 1500 °C | Composição do gás | - | Vamvuka, Schwanekamp e Gudenau (1996) |
| | Injeção contínua com leito de coque – COBESI | ≈0,17 kg/min | Não informado | Temperatura de sopro não mencionada. O leito de coque pode atingir até 1700 °C | Contagem de resíduo da combustão a partir da microscopia óptica | Composição do gás; temperatura; imagem | Babich et al. (2016) |
| | Injeção contínua – MIRI | 0,1-1 kg/h | Múltiplos gases (CO, O ₂ , N ₂ , CO ₂ e H ₂) | Sopro a 1200 °C | Método traçador; composição dos gases | Composição do gás | Babich, Senk e Born (2014) |
| Japão | Injeção contínua | 100-250 kg/h | Ar ou ar enriquecido com oxigênio | Sopro a 1200 °C | Método traçador (cinzas ou titânio) e composição dos gases | Pressão de sopro; temperatura, temperatura da água de refrigeração da ventaneira | Suzuki et al. (1984b) |
| | Injeção contínua em escala piloto com leito de minério e coque | 84-250 g/Nm ³ | Ar ou ar enriquecido com oxigênio | Sopro a 1100-1355 °C | Contagem por microscopia óptica | Imagem; temperatura; composição do gás | Yamaguchi, Ueno e Tamura (1992) |
| | Injeção contínua | 50 g/Nm ³ | Ar ou ar enriquecido com oxigênio | Sopro a 1150-1450 °C | Método traçador | Temperatura | Ueno, Yamaguchi e Tamura (1993) |
| | Injeção contínua com três ventaneira e com leito de minério e coque | 200-350 kg/h (soma das três ventaneiras) | Ar ou ar enriquecido com oxigênio | Temperatura de sopro não informada (temperatura de chama ≈2100 °C) | Método traçador | Temperatura; composição do gás; composição do gusa; permeabilidade da carga | Yamaoka e Kamei (1992) |
| | Injeção contínua com leito de coque | 48-65 kg/h | 21% O ₂ | 1200 °C | Não mencionado | Imagem; temperatura; Sonda de coleta de resíduos sólidos da combustão | Ariyama et al. (1994) |
| | Injeção contínua | Não mencionado | Ar e ar enriquecido com oxigênio | 1300-1500 °C | Teor de voláteis e carbono fixo | Temperatura; composição do gás | Naruse et al. (2000) |
| Austrália | Injeção contínua | 25-70 kg/h | Ar e ar enriquecido com oxigênio | Sopro de 1200 °C | Método traçador | Temperatura; queda de pressão na frente das ventaneiras | Mathieson, Truelove e Rogers (2005) |
| Canadá | Injeção contínua | 4,5-8,5 kg/h | Ar e ar enriquecido com oxigênio | 900 °C | Método traçador | Temperatura | Hutny et al. (1996) |
| | Injeção contínua | 1,2 kg/h | Ar e ar enriquecido com oxigênio | Sopro a 820 °C; reator de combustão a 1350 °C | Método traçador | Não mencionado | Ray et al. (2015) |

Tabela 3.2 – Simuladores de PCI e seus parâmetros

3.3.3 Determinação do índice de combustibilidade em diferentes reatores

De um modo geral, a eficiência de combustão é definida como a relação entre a massa de carvão consumida pela massa de carvão que foi alimentada. Entretanto, durante a passagem do carvão através do reator, parte da massa que é alimentada pode ser retida nas paredes do equipamento (KOBAYASHI, 1976), o que torna a determinação da eficiência de combustão pelo simples balanço mássico sujeito a erros. Assim, fez-se necessário o desenvolvimento de alternativas, que permitam estabelecer, mesmo que indiretamente, a eficiência de combustão.

Os métodos utilizados dependem de uma gama de fatores, como geometria do reator, condições de operação (temperatura e fluxo de gases) e disponibilidade de equipamentos para análise das amostras coletadas durante os experimentos. As técnicas utilizadas podem envolver o uso de métodos traçadores nos resíduos sólidos (char) da combustão, análise dos gases, a partir do desenvolvimento de relações específicas que leve em conta a composição do gás de combustão, dos resíduos sólidos e das condições operacionais do reator utilizado no teste ou até mesmo através da contagem de partículas com auxílio da microscopia óptica. Conforme apresentado na descrição dos equipamentos no item 3.3.2.

Os métodos traçadores, em razão da sua simplicidade, são muito utilizados na determinação indireta da eficiência de combustão. Estes métodos consistem no cálculo da proporção da perda de massa do combustível sólido a partir de uma característica desse combustível que permaneça constante ao longo do processo de combustão. Comumente utiliza-se as cinzas do carvão e do char como parâmetro para o cálculo. A dedução da fórmula do *burnout* é descrita a seguir:

Considerando que durante a passagem da amostra através do reator, seja na pirólise ou na combustão, a perda de massa durante o processo seria determinada segundo a Equação (3.6):

$$\Delta m = m_{carv\tilde{a}o} - m_{char} \tag{3.6}$$

Onde m_{carvão} é a massa de carvão que entra no reator e m_{char} é a massa de char coletado, o grau ou eficiência de conversão (EC) poderia então ser definido como:

$$EC (\%) = \frac{m_{carvão} - m_{char}}{m_{carvão}} \times 100 = \left[1 - \frac{m_{char}}{m_{carvão}}\right] \times 100$$
(3.7)

Em razão da dificuldade em coletar toda a amostra que passa através do reator, assume-se que durante o processo a massa de cinza permanece constante, temos então que:

$$m_{Cinza(carvão)} = m_{Cinza(char)}$$
(3.8)

Logo,

$$m_{cinza(carvão)} = \% C z_{carvão} \times m_{carvão}$$
(3.9)

$$m_{cinza(char)} = \% C z_{char} \times m_{char} \tag{3.10}$$

Onde %Cz_{carvão} é o teor de cinzas do carvão e %Cz_{char} é o teor de cinzas no char. Substituindo a Equação (3.9) e Equação (3.10) na Equação (3.8), temos:

$$\frac{m_{char}}{m_{carvão}} = \frac{\% C z_{carvão}}{\% C z_{char}}$$
(3.11)

Substituindo a Equação (3.11) na Equação (3.7), temos:

$$EC(\%) = \left[1 - \frac{\% C z_{carvão}}{\% C z_{char}}\right] \times 100$$
(3.12)

A Equação (3.12) expressa a eficiência de combustão em termos do balanço total da massa da amostra que é consumido no processo. Para expressar a eficiência de combustão apenas como uma variação do material combustível (base seca isenta de cinzas), considera-se a eficiência de combustão da Equação (3.7) como função da massa de material combustível do char e do carvão segundo a Equação (3.13):

$$EC(\%) = \left[1 - \frac{m_{combustivel(char)}}{m_{combustivel(carvão)}}\right] \times 100$$
(3.13)

Reescrevendo m_{combustível(char)} e m_{combustível(carvão)} segundo a Equação (3.14) e Equação (3.15):

$$m_{combustivel(char)} = m_{char} \times (100 - \% C z_{char})$$
(3.14)

$$m_{combust(vel(carvão)} = m_{carvão} \times (100 - \%Cz_{carvão})$$
(3.15)

Temos que a eficiência de combustão, também denominada *burnout*¹³, é dada pela Equação (3.16):

Burnout (%) =
$$\left[1 - \left(\frac{\% C z_{carvão}}{100 - C z_{carvão}}\right) \times \left(\frac{100 - \% C z_{char}}{\% C z_{char}}\right)\right] \times 100$$
 (3.16)

O uso da Equação (3.12) e Equação (3.16) pressupõe que durante o processo de combustão não há variações na massa da cinza. Entretanto, em processos de elevadas temperaturas, as cinzas podem sofrer transformações, condensação ou vaporizar, introduzindo erros na medida (KOBAYASHI, 1976). Além do problema da instabilidade da matéria mineral na combustão, outras limitações inerente a este método podem ser listadas, como a capacidade limitada do sistema de coleta das amostras de reter fisicamente partículas muito finas, o que tende a subestimar os resultados (KOBAYASHI, 1976; BABICH; SENK; BORN, 2014), a capacidade do sistema de coleta em cessar a conversão do char imediatamente à sua retenção (SUZUKI et al., 1984b) e o problema de resolução do método para combustíveis com

¹³ Eficiência de queima da matéria orgânica presente no carvão, também denominada de eficiência de combustão.
teores de cinzas muito baixo (GIBBINS; WILLIAMSON, 1998). Nos casos em que os testes envolvem carvões com teores de cinzas muito baixos a dispersão dos resultados tende a aumentar em função de erros analíticos associados ao método de determinação do teor de cinzas do carvão e do char (BADZIOCH; HAWKSLEY, 1970). A Figura 3.29 apresenta a relação entre os *burnouts* obtidos a partir da Equação 3.23 para carvões com diferentes teores de cinzas em função da variação possível dos teores de cinzas dos seus chars. É possível observar que para os carvões A e B, com teores de cinzas dos chars está relacionado a uma grande variação no *burnout*. Gibbins e Williamson (1998) afirmam que a resolução desta técnica é satisfatória em carvões com teores de cinzas superiores a 10%.





Além das cinzas, outros estudos empregaram o uso de diferentes elementos traçadores ou optaram pela adição de mais elementos ao método convencional. Suzuki *et al.* (1984a) em testes em um simulador de PCI, compararam os resultados do uso das cinzas como elemento traçador com o método traçador por titânio. Nesse estudo foi observado que as diferenças entre os métodos variam com o carvão e que o método traçador por titânio apresentou sempre *burnouts* mais elevados devido à maior estabilidade dos óxidos de titânio em relação as cinzas dos carvões,

principalmente sob temperaturas mais elevadas. De Girolamo *et al.* (2017) em testes no DTF empregaram uma relação que leva em consideração o balanço de cinzas e de massas alimentadas e coletadas, assumindo que a massa das cinzas se conserva durante o processo. Outros estudos em simuladores de PCI e DTF envolveram o uso conjugado do teor de cinzas e de carbono como elementos traçadores (YAMAGATA et al., 1992; BABICH; SENK; BORN, 2014; UEKI; YOSHIIE; NARUSE, 2015).

Uma alternativa ao método traçador é a determinação da eficiência de combustão através da análise dos gases. A combustibilidade de um dado combustível pode ser realizada a partir da relação entre a composição dos gases gerados (CO, CO₂, CH₄, H₂ e O₂) com o potencial teórico de geração de CO₂ do carvão (VAMVUKA; SCHWANEKAMP; GUDENAU, 1996; MACHADO et al., 2010), calculado com base apenas na produção de CO₂ (SUZUKI; UEHARA; AKEDO, 1990) ou através do grau de consumo de oxigênio no processo (SUZUKI et al., 1984b). Suzuki *et al.* (1984a) avaliaram que a determinação da eficiência de combustão a partir da análise dos gases é um método mais simples e mais eficiente do que o método traçador por cinzas, além de ter a vantagem de poder ser empregado para qualquer tipo de combustível, o que permite a execução de testes de combustíveis alternativos..

Babich, Senk e Born (2014), em um simulador de injeção contínua, compararam o método de determinação da eficiência de combustão a partir dos gases com dois métodos traçadores, um por cinzas e o outro por cinzas e carbono. Os métodos traçadores indicaram *burnouts* mais baixos do que a eficiência de combustão calculada a partir da análise dos gases. Esse comportamento foi atribuído à limitação do sistema de filtragem não ser capaz de reter as partículas muito finas. Entretanto, apesar da diferença, segundo os autores, esse erro não afeta os resultados em termos do comportamento relativo dos parâmetros testados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FLUXOGRAMA

Neste tópico serão apresentados os materiais e a metodologia utilizadas para o desenvolvimento da dissertação. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma geral da dissertação. A descrição de cada uma das etapas será descrita em detalhes a seguir.

Figura 4.1 – Fluxograma mostrando as amostras, os testes de caracterização e as diferentes etapas deste trabalho.



CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES



4.2 MATÉRIAS-PRIMAS

No presente estudo foram selecionados oito carvões com diferentes ranks sendo dois carvões betuminosos alto volátil (AV1 e AV2), cinco carvões betuminosos baixo volátil (BV1, BV2, BV3, BV4 e BV5) e um meta-antracito (ANT). Por razões comerciais, a origem e o nome desses carvões não puderam ser identificados.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Caracterização química

4.3.1.1 Análise imediata

A análise imediata quantifica os teores de umidade (U), matéria volátil (MV), cinzas (Cz) e o carbono fixo (C_{fix}), calculado a partir da diferença. O teste é conduzido através do aquecimento das amostras de carvões sob condições específicas, segundo a norma ASTM 7582-15. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da LECO TGA 701 no LaSid.

4.3.1.2 Análise elementar

A análise elementar quantifica a composição química do carvão em termos do carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre total (S) e o oxigênio (O), determinado pela diferença. A análise foi conduzida segundo a norma ASTM D 5373-16. O equipamento utilizado foi o Elementar vario MACRO CHNS no Instituto de Geociências da UFRGS.

4.3.1.3 Poder calorífico

O poder calorífico do carvão é a quantificação da enegia liberada dos na combustão do carbono, hidrogênio, nitrogênio e do enxofre na matéria orgânica e do enxofre na pirita. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 5865-13 em uma bomba calorimétrica IKA C200 no LaSid.

4.3.2 Caracterização das cinzas

4.3.2.1 Composição química das cinzas

A composição química das cinzas foi determinada por fluorescência de raios-X em que os componentes majoritários presentes nas cinzas dos carvões foram representados através dos seus óxidos mais estáveis: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O e P₂O₅. As cinzas foram preparadas a partir da norma ASTM D 3682-01 e a análise realizada segundo a norma ASTM D 4326-03. O equipamento utilizado foi o RIGAKU RIX 2000 do Instituto de Geociências da UFRGS.

4.3.2.2 Fusibilidade das cinzas

O ensaio de fusibilidade das cinzas é um teste empírico que determina um conjunto de temperaturas características: temperatura de deformação (DT), temperatura de esfera (ST), temperatura de semiesfera (HT) e temperatura de fluidez (FT). O teste foi realizado segundo as normas DIN 51719 e DIN 51730/98. O equipamento utilizado foi o Microscópio de Aquecimento LEITZ 1600 do LaSid.

4.3.3 Análise petrográfica

A análise petrográfica tem por objetivo a avaliação do grau de carbonificação dos carvões (rank) e as suas composições macerais. O *rank* do carvão é determinado a partir do índice de refletância da vitrinita em 100 medidas para carvões individuais e 200 medidas para misturas, segundo a norma ISO 7404/5. O conteúdo em grupos macerais individuais e minerais foi determinado pela análise de macerais com o uso do sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (1963, 1998, 2000) e a análise foi baseada em 500 pontos segundo a norma ISO 7404/3 (1984). A análise foi realizada pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da UFRGS.

4.3.4 Índice de inchamento livre (FSI)

O índice de inchamento livre ou *Free-Swelling Index* (FSI) é uma medida do aumento do volume do carvão quando aquecido sob condições específicas. Os resultados podem ser utilizados como um indicador das características coqueificantes

do carvão quando ele é queimado como combustível (RILEY, 2007). O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 720/D720M-15 no LaSid.

4.3.5 Índice de moabilidade (HGI)

O índice de moabilidade do carvão ou *Hardgrove Grindability Index* (HGI) é um indicador que reflete a facilidade com que um carvão pode ser cominuído em relação a outros carvões utilizados como padrões. Os testes foram realizados segundo a norma ASTM D 409/D409M-16. As análises foram realizadas pela Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) do Rio Grande do Sul.

4.4 ENSAIO DE COMBUSTÃO NO SIMULADOR DE PCI

4.4.1 Descrição do equipamento e operação

A Figura 4.2 apresenta um esquema do Simulador de PCI do LaSid com as configurações das temperaturas das unidades de aquecimento para a execução deste trabalho..





Conforme a Figura 4.2 o reator é composto por 3 unidades de aquecimento. A unidade de pré-aquecimento (1) consiste em um forno resistivo em formato tubular com 900 mm de comprimento e diâmetro interno de 60 mm seguido por um forno resistivo com 330 mm de comprimento. Nos testes deste trabalho a zona de pré-

aquecimento foi configurada para manter a temperatura a 1000 °C. A unidade de aquecimento (2) é composta por uma fita térmica capaz de manter a temperatura a 600 °C. A unidade de combustão (3) é composta por um forno tubular resistivo com 60 mm de diâmetro interno e 730 mm de comprimento. O forno de combustão é capaz de alcançar temperaturas de até 1700 °C. Nos testes realizados, esse forno foi mantido a 950°C em razão das limitações impostas pelo material metálico do tubo¹⁴, que passa através do forno de combustão. O perfil de temperatura ao longo da coluna de reação do reator é apresentado na Figura 4.3.

O ponto de entrada das amostras de carvão na coluna de reação se situa a 34 cm a partir do topo do reator, na região da unidade de aquecimento (2), que permanece a 600°C. O forno de combustão se inicia a 500 mm do topo do reator e se estende até aproximadamente 1200 mm. Para a execução deste trabalho, um termopar do tipo K com ponta exposta foi posicionado na coluna de reação a aproximadamente 670 mm a partir do topo. No entanto, apesar da capacidade de registro de sinal do sistema de aquisição de dados, a variação da temperatura durante os testes de combustão não foi avaliada devido ao tempo de resposta do termopar ser mais lento do que o fenômeno dentro do reator.

¹⁴ Em função de explosões no pré-testes, optou-se por operar com tubo metálico e a temperaturas relativamente mais baixas até que se tenha calibrado adequado o sistema de automação do equipamento.



Figura 4.3 – Perfil de temperatura da coluna de reação do simulador de PCI.

O sistema de alimentação do simulador segue o mesmo princípio dos reatores alemães *one-shot.* O reator se divide em duas regiões separadas por uma válvula magnética V₀, a zona de alta pressão (ZAP) e a zona de baixa de pressão (ZBP) (Figura 4.2). No início do ensaio, com o reator despressurizado, a amostra de carvão é colocada na porta amostra (S), localizada na zona de baixa pressão. Após a inserção da amostra pelo operador, o restante do ensaio é realizado de forma automatizada. O reator é pressurizado a 4 bar, na ZAP e a 4 bar na ZBP pela abertura das válvulas V4 e V3, respectivamente. Em seguida a ZBP é despressurizada lentamente a partir da abertura da válvula V1. Quando a pressão na ZBP atinge 2 bar, a válvula V₀, que separa as duas zonas, é aberta. A diferença de pressão entre as duas zonas gera um pulso de gás que sopra a amostra em direção ao forno de combustão. Os resíduos de

combustão (chars) são retidos em um filtro de bronze sinterizado (FC) e resfriados com nitrogênio (refrigeração a seco). A Figura 4.4 apresenta um esquema simplificado do fluxo de gases e de amostra do simulador durante o ensaio.





4.4.2 Determinação da combustibilidade

A combustibilidade dos carvões foi calculada a partir do método traçador de cinzas, Equação (4.1), assumindo que não há perda de cinzas no processo.

$$Burnout (\%) = \left[1 - \left(\frac{Cz_{carvão}}{100 - Cz_{carvão}}\right) \left(\frac{100 - Cz_{char}}{Cz_{char}}\right)\right] 100$$
(4.1)

Onde Cz_{carvão} é o teor de cinzas do carvão e Cz_{char} representa o teor de cinzas do char. Os chars coletados em cada um dos ensaios foram misturados para compor pelo menos três grupos de no mínimo quatro ensaios cada. Cada grupo representa uma via do *burnout* calculado a partir da análise do teor de cinzas no analisador termogravimétrico LECO TGA 701, segundo as rampas de aquecimento definidas pela norma ASTM D 7582-15.

4.4.3 Perfis de pressão

Os perfis de pressão são construídos a partir dos registros da variação da pressão durante o ensaio pelos sensores de pressão SP-0, SP-1 e SP-2, que estão representados na Figura 4.2. O sensor SP-0 registra a variação da pressão na ZAP enquanto os sensores SP-1 e SP-2 registram a variação da pressão na ZBP. Após os ensaios, os registros das variações da pressão são processados. As etapas necessárias para a obtenção das curvas de pressão são apresentadas na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Fluxograma do processo de registro e plotagem do perfil de pressão dos ensaios realizados no simulador de PCI



Como pode ser visto na Figura 4.5, após a realização dos ensaios, os dados brutos são submetidos a um tratamento prévio antes de serem utilizados. O processamento dos dados pode ser subdividido em duas etapas: primeiro é realizado uma interpolação das curvas obtidas nas mesmas condições e depois é estabelecido um ponto referencial de tempo comum a todas as curvas.

O ponto de referência, ou o tempo zero, é definido como sendo o ponto em que, logo após a abertura da válvula V₀, a taxa de variação da pressão do sensor SP-0 atinge o menor valor, isto é, atinge a máxima taxa de queda de pressão. A Figura 4.6 representa as variações das pressões absolutas em um ensaio de combustão no simulador de PCI sem carvão. A Figura 4.7 representa a variação das pressões absolutas em um ensaio de combustão com carvão.



Figura 4.6 – Registro da variação da pressão durante um ensaio em vazio no simulador de PCI

Figura 4.7 – Registro da variação da pressão durante um ensaio de combustão com carvão no simulador de PCI.



A queda acentuada da pressão na curva registrada na válvula SP-0 é provocada pela abertura da válvula (V₀) que separa as duas grandes zonas do reator. O início do ensaio, ou seja, t = 0 foi definido como sendo o ponto em que a taxa de variação d_{SP-0}/dt é máxima. A curva SP_{ZBP} corresponde a uma média das curvas SP-1 e SP-2 e dSP_{ZBP}/dt corresponde a sua derivada. A diferença entre as pressões SP_{ZBP} e SP-0 é então considerada como a variação média da pressão resultante das reações que ocorrem dentro do reator, como representada na Figura 4.8. O perfil da variação

média da pressão permite a determinação da variação máxima da pressão na ZBP e o tempo de ignição. A ignição é geralmente definida como o ponto a partir do qual a reação de oxidação ocorre de modo progressivo (SMOOT; SMITH, 1985) ou que o calor perdido na decomposição do carvão passa a ser compensado pelo calor gerado pela reação de oxidação (SU et al., 2001). Com base nessa definição, a ignição foi definida como sendo o ponto em que a variação da pressão atinge 5% da pressão máxima, já que é a partir desse ponto que a taxa de variação da pressão sobe consideravelmente.





A Figura 4.9 apresenta o perfil da variação média da pressão de um carvão após um conjunto de ensaios no simulador de PCI. A construção da Figura 4.9 corresponde à última etapa do processamento das curvas de pressão. Essa etapa consiste na obtenção de uma curva média de todos os ensaios realizados no simulador para um mesmo carvão sob as mesmas condições.

Figura 4.9 – Perfil de pressão médio de um conjunto de ensaios de combustão no simulador de PCI.



4.4.4 Determinação dos parâmetros de pressão

Os parâmetros operacionais que governam o funcionamento do reator estão relacionados com o perfil da pressão durante os ensaios. Com base no registro do perfil de pressão em cada um dos ensaios foi definido um conjunto de parâmetros que se relaciona com as condições de combustão. Esses parâmetros são descritos na Tabela 4.1.

| Parâmetro | Descrição |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ΔΡ _{ΖΑΡ} | Corresponde à queda de pressão na zona de alta pressão. A partir dessa variável é possível calcular a massa de gás frio e o número de mols que se desloca no ensaio. |
| Р _{ZBP} | Corresponde à pressão na zona de baixa pressão no momento que antecede o início do ensaio. A partir dessa variável é possível estimar a massa de gás e o número de mols de oxigênio na ZBP. |
| ΔP _{Total} | Consiste na diferença de pressão entre a zona de alta pressão e a zona de baixa pressão antes do início do ensaio. Essa variável determina o potencial de arraste de amostra através do reator. |
| Pcombustão | Corresponde à pressão na ZBP após o equilíbrio das pressões na ZBP e ZAP com a abertura da válvula V ₀ . Essa variável define a pressão em que a combustão se processa. Este parâmetro pode ser ajustado pelo operador a partir do ajuste da diferença de pressão (ΔP _{TOTAL}) desejada. |

| Tabela 4.1 – Descrição dos principa | is parâmetros | de pressão | obtidos a | partir dos |
|-------------------------------------|---------------|------------|-----------|------------|
| perfis de | pressão absol | utos. | | |

A Figura 4.10 apresenta os perfis de pressão para um teste sem amostra simulador e os principais parâmetros de pressão obtidos a partir dessas curvas que são utilizados para caracterizar as condições do ensaio.





4.4.5 Estimando o número de mols de oxigênio disponível para reação

A partir dos parâmetros de pressão e do perfil de temperatura do reator se estima o número de mols de oxigênio disponível para a reação durante o ensaio. Para determinação do número de mols de oxigênio foi considerada a massa de gás que se desloca da ZAP para a ZBP com a abertura da válvula V₀, representado pelo parâmetro ΔP_{ZAP} , e a massa de gás na ZBP do reator, calculada a partir do perfil de temperatura dessa região e da pressão P_{ZBP} na coluna de reação. A Equação (4.2) apresenta a relação utilizada para estimar o teor de oxigênio que participa da combustão durante o ensaio.

$$nO_{2(Reação)} = \frac{\Delta P_{ZAP} \times V_{ZAP}}{RT_{ZAP}} + \frac{P_{ZBP}}{R} \left(\frac{V_{Reator}}{T_{Média}}\right)_{ZBP}$$
(4.2)

O R é a constante universal dos gases, V_{ZAP} é o volume da ZAP, T_{ZAP} é a temperatura na ZAP. V_{Reator}/T_{Média} representa a relação de todo o volume da ZBP do reator com a temperatura média da região (Equação (4.3)). O cálculo dessa relação envolveu a subdivisão da zona de baixa pressão em sete seções, das quais cada seção corresponde a um bloco com um volume e uma temperatura média (Figura 4.11).

$$\left(\frac{V_{Reator}}{T_{M\acute{e}dia}}\right)_{ZBP} = \frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} + \frac{V_3}{T_3} + \frac{V_4}{T_4} + \frac{V_5}{T_5} + \frac{V_6}{T_6} + \frac{V_7}{T_7}$$
(4.3)



Figura 4.11 – Volumes e temperaturas médias de cada seção do Simulador de PCI

4.4.6 Condições dos ensaios de combustão no simulador de PCI

4.4.6.1 Avaliação da combustibilidade dos carvões

A avaliação da combustibilidade dos carvões no Simulador de PCI foi feita em atmosferas de oxigênio e no ar nas condições de pressão e temperatura descritas na seção 4.4.1. A faixa granulométrica dos carvões utilizada nos experimentos de combustão foi de 25-75 µm com a injeção de 500, 750, 1000, 1250 e 2000 mg de

amostra por ensaio nos testes em oxigênio e 125, 250, 500, 1000 e 1500 mg de amostra por ensaio nos testes ao ar. A Tabela 4.2 resume os parâmetros dos testes.

| Composição do gás | 100% O2 | 21% O2 |
|-------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|
| Massa injetada (mg) | 500, 750, 1000, 1250 e 2000 | 125ª, 250, 500, 1000 e 1500 |
| Carvões | AV1, AV2, BV1, BV2, BV3, BV4, BV5 e ANT | AV1, BV1, BV5 e ANT |
| Faixa granulométrica | 75-25 μm | 75-25 μm |
| Pré-aquecimento (°C) | 1000 | 1000 |
| Fita térmica (°C) | 600 | 600 |
| Forno de combustão (°C) | 950 | 950 |

Tabela 4.2 – Resumo dos parâmetros experimentais.

^a Em razão da baixa massa de chars coletadas nos ensaios com injeção de 125 mg de carvão, o *burnout* médio, nessa condição, foi obtido a partir da determinação do teor de cinzas dos chars na termobalança modelo STA 409 PC Luxx da marca NETZSCH do LaSid da UFRGS.

4.4.6.2 Estimando o tempo de residência

O tempo de residência das partículas no simulador é uma das principais variáveis do processo, já que define o tempo de exposição do carvão na zona termicamente afetada do reator. Sua estimativa foi obtida a partir de ensaios de combustão em oxigênio com o uso dos carvões alto volátil (AV1), baixo volátil (BV1) e do antracito (ANT) sob duas condições distintas. A Condição 1 corresponde à operação do simulador com todas as unidades de aquecimento em operação e a Condição 2, corresponde a testes em que apenas o forno de combustão permanece em operação. A Tabela 4.3 apresenta os detalhes dos parâmetros de testes da condição 1 e 2.

| Tabela 4.3 – Resumo das | condições experimenta | ais para determ | ninação do | tempo de |
|-------------------------|-----------------------|-----------------|------------|----------|
| | residência | | | |

| Parâmetro | Condição 1 | Condição 2 |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| Atmosfera | 100% O ₂ | 100% O ₂ |
| Massa de amostra (mg) | 500 | 500 |
| Carvões | AV1, BV1 e ANT | AV1, BV1 e ANT |
| Faixa granulométrica | 75-25 µm | 75-25 μm |
| Forno de pré-aquecimento (°C) | 1000 | Desligado |
| Unidade de aquecimento (°C) | 600 | Desligado |
| Forno de combustão (°C) | 950 | 950 |
| N° de ensaios | 20 | 6-8 |

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

5.1.1 Caracterização química

A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos a partir da análise imediata, elementar e o poder calorífico. Os teores de cinzas dos carvões variaram de 4,0 a 10,8% (base seca). Os carvões AV2 e BV3 apresentaram teores de 4,0% e 5,5%, respectivamente, seguidos pelos carvões BV1 (9,6%), ANT (9,54%), BV4 (10,38%), BV5 (10,60%), BV2 (10,75%) e AV1 (10,80%).

Tabela 5.1 – Caracterização química dos carvões utilizados no estudo

| Carvãos | Anális | Análise Imediata (%, bs) | | | Análise Elementar (%, bsic) | | | | BCS (kool/kg) |
|---------|--------|--------------------------|-------|-------|-----------------------------|------|------|------------|-------------------|
| Carvoes | MV | Cz | CF | С | Н | Ν | S | O * | PCS (KCal/Kg) |
| AV1 | 38,00 | 10,80 | 51,20 | 82,51 | 5,61 | 1,79 | 0,90 | 9,19 | 7130 (29,8 MJ/kg) |
| AV2 | 37,14 | 4,03 | 58,83 | 85,28 | 5,60 | 1,37 | 2,93 | 4,83 | 8183 (34,2 MJ/kg) |
| BV1 | 14,15 | 9,61 | 76,25 | 93,40 | 4,33 | 1,74 | 0,34 | 0,20 | 7755 (32,4 MJ/kg) |
| BV2 | 14,93 | 10,75 | 74,32 | 89,12 | 4,46 | 2,05 | 0,43 | 3,94 | 7560 (31,6 MJ/kg) |
| BV3 | 17,22 | 5,51 | 77,27 | 93,46 | 4,56 | 1,21 | 0,77 | 0,00 | 8255 (34,5 MJ/kg) |
| BV4 | 20,37 | 10,38 | 69,25 | 90,67 | 4,57 | 2,15 | 0,44 | 2,16 | 7535 (31,5 MJ/kg) |
| BV5 | 15,40 | 10,60 | 74,00 | 91,05 | 4,36 | 1,90 | 0,78 | 1,90 | 7513 (31,4 MJ/kg) |
| ANT | 6,17 | 9,54 | 84,30 | 94,17 | 1,79 | 1,04 | 1,09 | 1,90 | - |

MV - matéria volátil; Cz - cinzas; CF - carbono fixo; bs - base seca; bsic - base seca isenta de cinzas

Os carvões AV2 e BV3, por apresentarem o menor teor de cinzas dentre os carvões testados, possuem uma maior disponibilidade de matéria orgânica para combustão por kg de material injetado, o que pode trazer benefícios ao processo em termos de combustibilidade e produtividade do alto-forno. Os demais carvões apresentaram teores de cinzas de aproximadamente 10%, o que corresponde ao teor de cinzas limite para injeção em altos-fornos.

Os teores de voláteis dos carvões variaram de 6,17 a 38,0% (base seca). De acordo com a classificação da ASTM D388, os carvões foram classificados como betuminoso alto volátil (AV1 e AV2), betuminoso baixo volátil (BV1, BV2, BV3, BV4 e BV5) e antracito (ANT). Os carvões AV1 e AV2, apresentaram os maiores teores de voláteis, com 38,00 e 37,14%, respectivamente, seguidos pelos carvões BV4 (20,37%), BV3 (17,22%), BV5 (15,40%), BV2 (14,93%), BV1 (14,15%) e o ANT, com 6,17% de matéria volátil, quando comparados em base seca. Do ponto de vista da

combustão, é esperado que os carvões com maiores teores de voláteis, como o AV1 e o AV2 apresentem as maiores combustibilidades.

A partir da análise elementar, é possível observar que o aumento do teor de carbono está relacionado com o aumento do rank dos carvões, bem como a redução dos teores de hidrogênio e oxigênio.

Os teores de enxofre variaram de 0,34 até 2,93% (base seca isenta de cinzas). Os carvões BV1, BV2 e BV4 apresentaram os menores teores de enxofre entre os carvões estudados, seguidos pelos carvões BV5, BV3, AV1, ANT. O carvão AV2 (2,81% em base seca) apresentou o maior teor de enxofre, sendo um valor extremamente elevado para aplicação em PCI¹⁵¹⁶.

O poder calorífico, de uma maneira geral, é produto da composição elementar e do teor de cinzas do carvão e sinaliza a sua capacidade de aumento do fluxo de calor na zona de combustão, como consequência, o seu impacto na temperatura adiabática de chama e a taxa de substituição (BENNETT, 1997; CARPENTER, 2006). Dessa forma, o carvão baixo volátil BV3 (34,5 MJ/kg) e o alto volátil AV2 (34,2 MJ/kg), que apresentaram os maiores valores, tendem a reduzir menos a temperatura adiabática de chama da zona de combustão e a apresentar um maior potencial de substituição. O alto poder calorífico do carvão AV2 pode estar relacionado ao seu baixo teor de cinzas. O carvão alto volátil AV1 (29,8 MJ/kg) o que apresentou o menor valor dentre os carvões testados, exerceria um impacto oposto no processo, isto é, provocariam uma maior redução na temperatura de chama e a taxa de substituição seria menor que a dos demais carvões. Entretanto, apesar desse parâmetro ser comumente utilizado como um índice importante na seleção de carvões tanto para PCI como para aplicação em outros processos de combustão, o poder calorífico não reflete a combustibilidade ou a reatividade dos carvões no alto-forno (CARPENTER, 1995).

¹⁵ Detalhes sobre as principais reações que envolvem o enxofre no alto-forno ver BABICH, A. et al. Ironmaking: textbook. Aachen: RWTH Aechen University, 2008.

¹⁶ O enxofre no aço provoca o fenômeno da "fragilização a quente". Detalhes sobre o efeito do enxofre na qualidade do aço ver SILVA, A. L. V. da C. e; MEI, P. R. Aços e ligas especiais. São Paulo: Edgard Blucher, 2010

5.1.2 Caracterização das cinzas

A Tabela 5.2 apresenta a composição das cinzas dos carvões estudados. De uma maneira geral, as cinzas dos carvões são majoritariamente compostas pelos óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio (RILEY, 2007).

| Carvão | AV1 | AV2 | BV1 | BV2 | BV3 | BV4 | BV5 | ANT |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 58,80 | 25,10 | 44,20 | 48,38 | 35,37 | 49,44 | 43,30 | 45,15 |
| Al ₂ O ₃ | 23,00 | 29,21 | 29,07 | 22,54 | 19,36 | 24,43 | 23,70 | 6,31 |
| Fe ₂ O ₃ | 8,00 | 38,67 | 7,99 | 9,45 | 14,65 | 8,82 | 10,30 | 36,43 |
| MgO | 0,50 | 0,76 | 1,82 | 2,13 | 2,55 | 1,64 | 1,40 | 2,20 |
| MnO | 0,10 | 0,07 | 0,09 | 0,15 | 0,07 | 0,22 | 0,10 | 0,19 |
| CaO | 1,60 | 1,53 | 5,39 | 5,14 | 12,86 | 4,29 | 8,30 | 3,68 |
| K ₂ O | 0,90 | 1,22 | 1,00 | 1,14 | 1,71 | 1,89 | 0,90 | 2,32 |
| Na ₂ O | - | - | - | 0,54 | - | 0,14 | 0,20 | - |
| P ₂ O ₅ | 0,10 | 0,27 | 2,38 | 0,85 | 0,08 | 0,92 | 1,30 | 0,29 |
| TiO ₂ | 1,30 | 0,89 | 1,61 | 1,03 | 1,20 | 1,22 | 1,20 | 0,63 |
| SO ₄ | 2,50 | - | 2,57 | 3,33 | 3,95 | 2,74 | 3,20 | - |
| Perda ao fogo | 3,30 | 2,29 | 2,94 | 3,94 | 6,63 | 3,55 | 4,60 | 2,8 |
| Álcalis* | 0,10 | 0,05 | 0,10 | 0,18 | 0,09 | 0,21 | 0,12 | 0,22 |
| Fósforo** | 0,01 | 0,01 | 0,23 | 0,09 | 0,00 | 0,10 | 0,14 | 0,03 |
| Basicidade*** | 0,08 | 0,43 | 0,20 | 0,22 | 0,52 | 0,18 | 0,27 | 0,46 |

Tabela 5.2 – Componentes majoritários das cinzas.

A tabela apresenta os componentes majoritários (SiO2 até Perda ao fogo) das cinzas em (%);*Representa o teor de álcalis (K₂O + Na₂O) no carvão em (%);**Representa o teor de fósforo no carvão em (%);***A basicidade das cinzas foi determinada a partir da razão entre a soma da fração molar dos óxidos básicos (Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O e Na₂O) e a soma da fração molar dos óxidos básicos (Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O e Na₂O) e a soma da fração molar dos óxidos básicos (Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O e Na₂O) e a soma da fração molar dos óxidos ácidos (Al₂O₃ e SiO₂);

As amostras AV2, ANT e BV3 apresentaram os maiores teores de ferro nas cinzas, com 38,67%, 36,43% e 14,65%, respectivamente. As demais amostras apresentaram teores na faixa de 8 a 11%. Naruse *et al.* (2000), em testes sob condições que simularam a zona de combustão, observaram que a injeção de carvões com cinzas ricas em óxido de ferro promove a degradação do coque, através da interação química das cinzas fundidas com a superfície do coque, especialmente para cinzas com baixa temperatura de fusibilidade.

A basicidade das cinzas, obtida a partir da razão entre a soma da fração molar dos óxidos básicos (Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O e Na₂O) com a soma da fração molar dos óxidos ácidos (Al₂O₃ e SiO₂), variou de 0,08 até 0,52. A amostra BV3 (0,52)

apresentou a maior basicidade, seguida pelas amostras ANT (0,46), AV2 (0,43), BV5 (0,27), BV2 (0,22), BV1 (0,20) e AV1 (0,08).

O teor de fósforo¹⁷ nos carvões variou de <0,01 até 0,23%. O carvão BV1 (0,23%) apresentou o maior teor de fósforo, seguido pelo carvão BV5 (0,14%), BV4 (0,10%), BV2 (0,09%), ANT (0,03%), AV1 (0,01%), AV2 (0,01%) e BV3 com teores inferiores a 0,01%.

Os álcalis nos carvões variaram de 0,05 até 0,22%. O carvão ANT (0,22%) apresentou o maior teor de álcalis, seguido pelos carvões BV4 (0,21%), BV2 (0,18%), BV5 (0,12%), BV1 (0,10%), AV1 (0,10%), BV3 (0,09%) e AV2 (0,05%).

A Figura 5.1 apresenta as temperaturas características do ensaio de fusibilidade das cinzas dos carvões. A faixa de temperatura inicial de deformação (DT) variou de 1220 a 1365°C, de maneira que as cinzas dos carvões AV2 (1365 °C) e AV1 (1360 °C) apresentaram as maiores temperaturas (DT), seguidos pelos carvões BV1, BV3, ANT, BV4, BV2 e BV5. As amostras AV1 e BV1 não atingiram a temperatura de fluidez (FT) até a temperatura limite do teste, de 1500 °C. As demais amostras apresentaram uma temperatura (FT) na faixa de 1300-1434 °C, sendo as cinzas dos carvões AV2 (1430 °C, FT) e BV4 (1434 °C, FT) as maiores, seguida pelas amostras ANT, BV2, BV3 e BV5.

¹⁷ O fósforo no aço promove o fenômeno da "fragilização a frio". Maiores detalhes sobre o efeito do fósforo no aço ver DAVIS, J. R. (ed.). Alloying: understanding the basics. Materials Park, OH: ASM International, 2001 e CHIAVERINI, V. Aços E Ferros Fundidos. ABM, 2016.





As amostras BV2, ANT, BV4 e BV5 apresentam temperaturas iniciais de deformação inferiores a 1300 °C. As cinzas desses carvões têm uma maior propensão a deposição no sistema de injeção (tubo de sopro e ventaneiras).

Os óxidos alcalinos atuam como fluxantes, reduzindo a temperatura de amolecimento, porém, a avaliação do comportamento das cinzas com a temperatura não pode ser explicada apenas por esse parâmetro, deve-se levar em consideração também as fases mineralógicas das cinzas (VASSILEV et al., 1995; BAGATINI, 2007; GHIGGI, 2013).

5.1.3 Análise petrográfica

A Figura 5.2 apresenta a composição petrografica dos carvões individuais estudados. A composição da matéria orgânica dos carvões é dominada pelo grupo maceral da vitrinita, variando entre 90,29% no alto volátil (AV2) e 63,61% no baixo volátil (BV1), em volume (base isenta de matéria mineral – imm). Os macerais do grupo da liptinita foram observados nos carvões AV2 (7,23%) e AV1 (2,56%). O grupo da inertinita apresentou uma variação 2,48 até 36,39% em vol., sendo o BV1 com o maior teor de inertinita e o carvão AV2 com o menor teor. Os teores de matéria mineral nas amostras variaram de 19,20 a 3,20% em volume.



Figura 5.2 – Composição petrográfica e refletância média da vitrinita dos carvões individuais.

| | AV1 | AV2 | BV1 | BV3 | BV5 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Vitrinita (%, imm) | 82,73 | 90,29 | 63,61 | 79,95 | 68,85 |
| Liptinita (%, imm) | 2,56 | 7,23 | - | - | - |
| Inertinita (%, imm) | 14,71 | 2,48 | 36,39 | 20,05 | 31,15 |
| MM (%) | 6,20 | 3,20 | 19,20 | 12,20 | 8,20 |
| Rr (%) | 0,61 | 0,81 | 1,69 | 1,54 | 1,54 |

MM - Matéria Mineral; Rr - Refletância média da vitrinita; imm - base isenta de matéria mineral

A Figura 5.3 mostra os histogramas de refletância da vitrinita e as refletâncias médias para todos os carvões estudados. A partir dos histogramas, é possível observar que os carvões AV1, AV2, BV1, BV3 e BV5 apresentam populações de vitrinitas com valores em um intervalo relativamente curto, com refletâncias que variam de 0,50 a 0,85% para o AV1, 0,60 a 1,05% para o AV2, 1,40 a 2,00% para o BV1, 1,40 a 1,75% para o BV3 e 1,30 a 1,80 para o BV5. As refletâncias médias desses carvões foram de: AV1 (0,61⁻⁻%); AV2 (0,81%); BV1 (1,69%); BV3 (1,54%) e BV5 (1,54). Os histogramas dos carvões BV2, BV4 e ANT revelam uma distribuição multimodal, com intervalos de refletância das vitrinitas mais amplos, indicando que esses carvões são compostos de mais de uma população de outros carvões. A distribuição das classes da refletância da vitrinita no carvão BV2 varia de 0,60 até 2,05%; no carvão BV4 esse intervalo variou de 0,50 até 1,90% e 3,55 até 7,70% no carvão ANT.



Figura 5.3 – Histogramas de refletância da vitrinita dos carvões.



3,50 3,90 4,30 4,70 5,10 5,50 5,90 6,30

Refletância (%)

7,10

7,50 7,90

6,70

25

20

15

10

5

0

0,20

Refletância (%)

Frequência (%)

A Tabela 5.3 apresenta a distribuição das populações que compõem os carvões baixo volátil (BV2 e BV4) e o antracito (ANT). Como observado anteriormente, pelos histogramas da Figura 5.3, esses carvões apresentam uma mistura complexa de carvões com diferentes ranks. O carvão BV2 apresenta 4 populações distintas com valor médio de refletância de 1,56%. Os valores médios das populações variaram de 0,73 até 1,74%, sendo a população de maior refletância média a população predominante, com 73% da proporção na mistura. O carvão BV4, com uma refletância média de 1,20%, também apresentou 4 populações de carvões. As refletâncias médias dessas populações variaram de 0,71% até 1,84%, porém, as populações de refletância predominantes baixa foram nesse carvão, representando aproximadamente 54% do carvão seguida pela população com refletância média intermediária (1,39%), compondo 42% da mistura. O carvão ANT apresentou a maior refletância média dos carvões estudos, de 4,89%. Esse carvão é composto por 3 populações com refletâncias médias que variaram de 4,09 até 6,24%.

| | BV2 | | | BV4 | | | ANT | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | P1 | P2 | P3 | P4 | P1 | P2 | P3 | P4 | P1 | P2 | P3 |
| Prop.(%) ^a | 7,69 | 6,48 | 12,96 | 72,87 | 16,84 | 36,96 | 41,68 | 4,52 | 25,46 | 56,62 | 17,92 |
| Rr (%) | 0,734 | 1,044 | 1,420 | 1,739 | 0,712 | 0,989 | 1,392 | 1,844 | 4,090 | 4,890 | 6,240 |
| Rank | HVB-B | HVB-A | MVB | LVB | HVB-B | HVB-A | MVB | LVB | - | - | - |
| V (%, imm) | 4,91 | 3,50 | 7,48 | 38,55 | 7,71 | 17,23 | 26,98 | 2,95 | 23,76 | 54,34 | 17,36 |
| L (%, imm) | 1,17 | - | - | - | 2,04 | 1,36 | - | - | - | - | - |
| l (%, imm) | 1,64 | 2,34 | 3,27 | 36,45 | 6,12 | 17,69 | 14,51 | 1,36 | 1,03 | 2,27 | 0,62 |
| MM(%) | 7,6 | 1,4 | 3,6 | 7,8 | 2,4 | 4,0 | 4,0 | 0,6 | 1,0 | 0,8 | 0,2 |
| MM(%) ^b | 0,60 | | | 0,80 | | | 1,20 | | | | |
| N.A.(%)° | | 0, | 70 | | | 2,04 | | | | 1,86 | |

Tabela 5.3 – Caracterização petrográfica das misturas de carvões BV2, BV4 e ANT.

^aProporção na mistura (desconsiderando maceral não associado); ^bMatéria mineral não associada; ^cMacerais não associados; Rr – Refletância média da vitrinita; HVB-B – Betuminoso alto volátil B; HVB-A – Betuminoso alto volátil A; MVB – Betuminoso médio volátil; LVB – Betuminoso baixo volátil; MM – Matéria mineral; V – Vitrinita; L – Liptinita; I – Inertinita; imm – isenta de matéria mineral.

5.1.4 Índice de inchamento livre e índice de moabilidade

A Tabela 5.4 apresenta o índice de inchamento livre (FSI) e o índice de moabilidade (HGI) dos carvões estudados. O FSI variou de 1 até 6½. O carvão BV3 foi o que apresentou o maior índice, de 6½, seguido pelos carvões AV2 (3, FSI); AV1 (2, FSI); BV1, BV4 e BV5 (1½, FSI); BV2 e ANT (1, FSI). O carvão BV3 é um carvão com propriedades aglutinantes, mas considerado perigoso para a coqueificação por aumentar a pressão nas baterias de coque, sendo por esta razão comercializado para PCI. O FSI é comumente relacionado a possibilidade de bloqueio da lança de injeção. Bennett (1997) sugere algumas contramedidas que permitem utilizar carvões com FSI mais elevados, como o controle da temperatura da lança de injeção, impedindo que ela não exceda 300°C ou reduzindo a extensão da ponta da lança de injeção no tubo de sopro.

| | AV1 | AV2 | BV1 | BV2 | BV3 | BV4 | BV5 | ANT |
|-----|-----|-----|-------|-----|-------|-------|-------|-----|
| FSI | 2 | 3 | 1 1/2 | 1 | 6 1/2 | 1 1/2 | 1 1/2 | 1 |

86

83

89

91

87

HGI

57

Tabela 5.4 – Índice de inchamento livre (FSI) e índice de moabilidade (HGI) dos carvões.

O HGI dos carvões variou de 57 até 91. O carvão BV5 (91, HGI) apresentou o maior índice, seguido pelos carvões BV4 (89, HGI), BV1 (87, HGI), BV2 (86, HGI), BV3 (83, HGI) e AV1 (57, HGI). Não foi possível realizar o ensaio de moabilidade nos

carvões AV2 e ANT. De uma forma geral, o HGI aumenta com o rank do carvão, o que foi observado nos carvões estudados, em que os carvões betuminosos baixo volátil apresentaram um HGI superiores ao carvão betuminoso alto volátil (AV1).

5.2 PARÂMETROS OPERACIONAIS DO SIMULADOR DE PCI

5.2.1 Parâmetros de pressão do Simulador de PCI

A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros característicos médios de pressão $(\Delta P_{ZAP}, P_{ZBP}, \Delta P_{TOTAL} e P_{Combustão})$ do reator para os testes em ar e em oxigênio obtidos a partir dos perfis de pressão.

| | 21% O ₂ | 100% O ₂ |
|---------------------------------------------|--------------------|---------------------|
| N° ensaios | 242 | 580 |
| ΔP _{ZAP} (bar) | 1,53 | 1,71 |
| Desvio padrão | 3,23% | 9,78% |
| nO _{2(ZAP)} (mol) | 0,00836 | 0,04420 |
| %(mol O ₂) Total _{ZAP} | 24,16% | 26,66% |
| P _{ZBP} (bar) | 1,93 | 1,88 |
| Desvio padrão | 3,72% | 5,73% |
| nO _{2(ZBP)} (mol) | 0,02625 | 0,12158 |
| %(mol O ₂) Total _{ZBP} | 75,84% | 73,34% |
| ΔP _{Total} (bar) | 2,00 | 2,20 |
| Desvio padrão | 6,09% | 9,62% |
| nO _{2(Reação)} | 0,03462 | 0,16579 |
| P _{Combustão} (bar) | 2,39 | 2,38 |
| Desvio padrão | 2,46% | 3,58% |

Tabela 5.5 – Parâmetros de pressão médios dos testes em oxigênio puro e em ar.

 ΔP_{ZAP} – Variação da pressão na zona de alta pressão. Permite calcular o número de mols de O₂ que é ejetado junto com a amostra durante o ensaio; nO_{2(ZAP)} – número de mols de O₂ que se desloca da ZAP para ZBP; % Total – compreende a fração percentual da massa de gás na região em relação ao total do reator; P_{ZBP}. – pressão na zona de baixa pressão do reator antes da abertura da válvula que separa a ZAP da ZBP; nO_{2(ZBP)} – número de mols de O₂ na ZBP, considerando todo o volume do reator e o seu perfil de temperatura; ΔP_{Total} – diferença de pressão entre a ZAP e a ZBP; P_{combustão} – pressão de combustão.

É possível observar que a queda de pressão média ΔP_{ZAP} no oxigênio puro, é de 1,71 bar, sendo superior ao observado nos testes ao ar, que foi de 1,54 bar. A partir deste parâmetro foi possível estimar o número de moles de oxigênio que se desloca

da zona de alta pressão para a zona de baixa pressão durante o ensaio (nO_{2(ZAP)}). O desvio dos testes sob oxigênio puro foi de 9,78% e no ar foi de 3,23%.

A partir do parâmetro (P_{ZBP}) estimou-se o número de mols de oxigênio disponível na zona de baixa pressão (nO_{2(ZBP)}), sendo o valor médio nos testes em oxigênio puro de 1,88 bar, ligeiramente inferior ao observado nos testes ao ar, com 1,93 bar, com desvios de 5,73% e 3,72%, respectivamente. Com base na estimativa dos número de moles de oxigênio que se desloca da ZAP para a ZBP no início do ensaio e do número de mols de oxigênio disponível na ZBP antes do teste, foi estabelecido a contribuição da ZAP em % mols de oxigênio durante o ensaio (%Total_{ZAP}), que corresponde a aproximadamente 24 e 27% no oxigênio e no ar e da ZBP (%Total_{ZBP}), que foi de 76 e 73% no oxigênio e no ar.

A diferença de pressão (ΔP_{TOTAL}) nos testes em oxigênio apresentou uma média de 2,20 bar, sendo superior à média dos testes ao ar, que foi de 2 bar. Os desvios nos testes ao ar também foram maiores, representando aproximadamente 10% do valor médio, enquanto nos testes ao ar, o desvio foi de 6%. Como a sua variabilidade é um indicativo da variabilidade do sistema de automação do reator ele será discutido em maiores detalhes na seção 5.4.3.

As pressões de combustão (P_{Combustão}) médias registradas foram de 2,38 bar nos ensaios em oxigênio puro e 2,39 bar nos ensaios em ar, com desvios de 3,58% e de 2,46%, respectivamente. A pressão de combustão é considerada um parâmetro chave da zona de combustão do alto-forno pois afeta o transporte das espécies do fluido até os sítios de reação, a taxa de reação intrínseca, o comportamento de fragmentação, o rendimento dos produtos de desvolatlização e a variação da morfologia dos chars durante a conversão do carvão (WALL et al., 2002; SENNECA et al., 2011; FRIEDEMANN et al., 2016; BÖSENHOFER et al., 2019). No alto-forno esse parâmetro tende a variar na faixa de 2 a 5 bar (CARPENTER, 2006; BÖSENHOFER et al., 2019), dessa forma, o desenho do experimento no Simulador de PCI deve levar em conta esse parâmetro.

A partir do estabelecimento dos principais parâmetros de pressão, foi possível definir as condições de combustão, estimar o número de mols de oxigênio disponível para a reação (nO_{2(Reação)})¹⁸ e avaliar a variabilidade do sistema de automação¹⁹. Esses

¹⁸ A metodologia seguida na determinação do número de mols de oxigênio que participa da reação é descrita no item 4.4.5.

¹⁹ É discutido em maiores detalhes no item 5.4.3.

parâmetros podem ser utilizados como uma ferramenta de controle experimental a partir do estabelecimento de critérios estatísticos que definam os limites adequados de variabilidade de cada ensaio. Assim, a caracterização do carvão no Simulador de PCI pode ser baseada apenas em ensaios que foram sujeitas a condições mais próximas, o que poderá contribuir para um aumento da precisão da resposta do reator.

5.2.2 Estimativa do tempo de residência

A Figura 5.4 apresenta os perfis da variação da pressão nos testes conduzidos no simulador de PCI em oxigênio sob as condições 1 e 2²⁰, para os carvões AV1, BV1 e ANT. Logo após o início da combustão há um rápido aumento da pressão. A intensidade do processo de combustão explosiva está relacionada à alta taxa de aquecimento e decomposição da estrutura com consequente formação e oxidação de compostos gasosos provocando um rápido aumento da pressão e da temperatura (CASHDOLLAR, 2000). Desta forma o comportamento da pressão ao longo do tempo passa a ser um indicativo da extensão da combustão e consequentemente pode ser relacionado à reatividade relativa dos combustíveis. Assim, a variação da pressão em função do tempo tem sido utilizada para caracterizar o processo de combustão explosiva quanto à de ignição do processo, taxa de variação da pressão e a pressão máxima atingida (WOSKOBOENKO, 1988; AMYOTTE et al., 1991; CONTINILLO et al., 1991; CASHDOLLAR, 2000; NORMAN; BERGHMANS; VERPLAETSEN, 2012; MITTAL, 2013).

²⁰ A Condição 1 corresponde a condição padrão de operação do simulador e a Condição 2 corresponde a testes conduzidos com apenas uma unidade de aquecimento do simulador em operação (Tabela 4.3).

Figura 5.4 – Variação da pressão em função do tempo dos testes de combustão em oxigênio sob a Condição 1 (operação padrão do reator) e Condição 2 (apenas com o forno de combustão em operação) para os carvões: (a) AV1 – Condição 1; (b) AV1 – Condição 2; (c) BV1 – Condição 1; (d) BV1 – Condição 2; (e) ANT – Condição 1; (f) ANT – Condição 2.



A Tabela 5.6 apresenta os tempos médios de ignição²¹ e de pressão máxima obtidos a partir dos perfis da variação da pressão da Figura 5.4 nas Condições 1 e 2.

| Carvão | ti _(C1) (ms) | t _{C1(Pmax)} (ms) | ti _(C2) (ms) | t _{C2(Pmax)} (ms) |
|--------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| AV1 | 41 ± 6 | 53 ± 7 | 468 ± 26 | 478 ± 26 |
| BV1 | 77 ± 18 | 114 ± 25 | 590 ±59 | 610 ± 57 |
| ANT | 137 ± 16 | 241 ± 38 | 692 ± 66 | 735 ± 64 |

Tabela 5.6 – Tempos médios de ignição e da máxima variação da pressão dos ensaios de combustão em oxigênio no simulador de PCI nas condições 1 e 2.

ti_(C1): tempo de ignição na Condição 1; ti_(C2): tempo de ignição na Condição 2 ; t_{C1(Pmax)}: tempo em que se dá a máxima variação da pressão na Condição 1; t_{C2(Pmax)}: tempo em que se dá a máxima variação da pressão na Condição 2;

Os tempos de ignição dos carvões, independente das condições testadas, estão relacionados com o seu rank. O carvão alto volátil (AV1) apresentou os menores tempos de ignição, com 41 ms na Condição 1 e 468 ms na Condição 2, seguido pelo carvão baixo volátil (BV1), com 77 ms na Condição 1 e 590 ms na Condição 2, e o antracito (ANT) com os maiores tempos de ignição, 137 ms na Condição 1 e 692 ms na Condição 2. De um modo geral, a ignição do carvão é função tanto das suas propriedades como das condições em que o processo ocorre (ZHANG; WALL, 1994; KHATAMI; LEVENDIS, 2016; BECKER et al., 2017; RIAZA; GIBBINS; CHALMERS, 2017). Os carvões com maiores teores de voláteis, consequentemente de menor rank, tendem a iniciar o processo de combustão mais rapidamente. Esse comportamento é atribuído a sua maior propensão a desvolatlização durante o início do processo de combustão (OKA et al., 1987; CARPENTER, 1995) o que aumenta rapidamente a concentração de combustível gasoso até uma concentração crítica na qual inicia-se a combustão espontaneamente.

A partir da comparação dos perfis de variação de pressão (Figura 5.4) e os tempos de ignição da Tabela 5.6 para as duas condições, estima-se que na Condição 1, os carvões tendem a sofrer ignição e queima dos voláteis antes de atingir o forno de combustão, ou seja, logo que entram na região termicamente afetada pela fita térmica (Figura 4.3). Na Condição 2, em que apenas o forno de combustão permanece em operação, o carvão só pode iniciar o processo de combustão ao atingir o forno de

²¹ O tempo de ignição corresponde o tempo em que a variação da pressão atinge 5% da variação máxima da pressão. Detalhes sobre a determinação do tempo de ignição a partir dos perfis da variação da pressão podem ser consultados no item 4.4.3.

combustão. Tomando o tempo médio de ignição do carvão AV1 como sendo o tempo necessário para que as partículas atinjam o forno de combustão, estima-se que as partículas demorem 440 a 500 ms para atingir o forno de combustão. Então a diferença de tempo entre a ignição do carvão AV1 na Condição 1 a ignição na Condição 2 compreende o tempo aproximado que o carvão demora para atravessar a zona anterior ao forno de combustão. Esse tempo corresponde a aproximadamente 400 ms.

Da mesma forma para o carvão BV2 e o antracito, por serem menos reativos tendem a percorrer uma extensão maior da zona termicamente afetada do reator e, consequentemente, levar mais tempo para entrar em ignição, mas ainda assim entram em ignição tão logo sofrem o aumento de temperatura no reator.

Assim para estabelecer uma estimativa do tempo de residência mínimo das partículas na zona termicamente afetada do reator nas condições padrão de operação, fez-se a diferença entre o tempo médio para ignição do carvão AV1 na Condição 1 com o tempo de ignição do antracito na Condição 2, resultando em um tempo de residência de pelo menos 650 ms.

O tempo de residência dos carvões na zona de combustão do alto-forno é da ordem de 20 a 30 ms. Dessa forma, o tempo de residência estimado no Simulador de PCI ainda é longo comparado ao processo real. Ainda, uma vez que as partículas queimam na região da fita térmica, o processo continua durante a sua passagem pelo forno de combustão, prolongando a conversão, o que pode reduzir a resolução do equipamento, isto é, a capacidade de diferenciar carvões. Entretanto, o reator dispõe de um robusto sistema de automação que permite um ajuste da diferença de pressão entre as zonas do reator para a redução do tempo de residência. Uma outra contramedida seria a redução da zona termicamente afetada do reator na coluna de reação a partir do desligamento da fita térmica.

Os tempos de residência apresentados aqui correspondem apenas projeções mínimas baseadas nos pontos característicos dos perfis de pressão dos testes de combustão. Para a obtenção de resultados mais acurados, é necessário considerar a variação da temperatura e o registro do processo por uma câmera de alta velocidade. A análise das imagens juntamente com os perfis de temperatura e pressão permitiram uma avaliação mais completa do comportamento do carvão durante a combustão no simulador.

5.3 ENSAIOS DE COMBUSTÃO NO SIMULADOR DE PCI

Os ensaios de combustão no Simulador de PCI foram conduzidos em atmosferas de 100% O₂ e ar sob diversas massas. A apresentação dos resultados será feita primeiramente focada na comparação dos diferentes carvões quanto à combustibilidade de forma separada no oxigênio (item 5.3.1.1) e no ar (item 5.3.1.2). Na sequência será feita uma comparação estatística dos resultados para as diferentes massas, também de forma separada no oxigênio (item 5.3.2.1) e no ar (item 5.3.2.2). No item 5.3.3 a combustibilidade será avaliada em termos da relação entre o número de átomos de oxigênio disponível para reação e o número de átomos de carbono dos carvões. Por fim, comparando os resultados em todas as condições, serão indicadas algumas das condições mais adequadas de metodologia para avaliação da combustibilidade no Simulador de PCI.

5.3.1 Análise do burnout

5.3.1.1 100% O₂

A Figura 5.5 apresenta os burnouts médios e os respectivos desvios padrões amostrais dos carvões em 100% O₂ para diferentes massas de amostras (500, 750, 1000, 1250 mg). Os desvios apresentam diferentes magnitudes, e para alguns carvões, a variabilidade se mostrou relativamente alta. Apesar da heterogeneidade dos carvões exercer uma influência sobre a repetitividade dos testes, outros fatores também contribuem para essa variabilidade. Maiores detalhes sobre os principais fatores que contribuíram para a variabilidade dos ensaios serão discutidos no tópico 5.4.

Figura 5.5 – *Burnouts* médios dos carvões dos testes de combustão em oxigênio no simulador de PCI para diferentes massas de amostra.



Segundo a Figura 5.5 os carvões alto voláteis AV1 (38%, MV – base seca) e AV2 (37%, MV – base seca) apresentaram os maiores burnouts médios dentre os carvões testados. Quando comparados entre si nos testes conduzidos com injeção de 500 a 1250 mg, ambos apresentaram burnouts médios muito próximos, na faixa de 90 a 85%. O antracito ANT (6,17%, MV - base seca), por outro lado, apresentou a pior performance dentre os carvões testados. Seu maior burnout médio foi de 47% sob a injeção de 500 mg de amostra e estabilizou em 40% para a injeção de maiores massas de amostra. Os carvões baixo voláteis, de um modo geral, apresentaram uma performance intermediária nos testes conduzidos no reator. O carvão BV1 apresentou os maiores desvios em quase todos os cenários, compreendendo praticamente toda a faixa de burnout atingida pelos carvões baixo voláteis. O burnouts médios do BV1 se situaram entre o BV5 e o BV2, com valores que permaneceram na faixa de 71 a 75%, sob injeção de 500 a 1000 mg de amostra e com uma redução para 58% nos testes conduzidos com 1250 mg de amostra. Dentre os carvões baixo volátil o carvão BV2 foi o que apresentou a pior performance, com burnouts médios que claramente diminuiram com o aumento da massa injetada, variando de 66% nos testes a 500 mg e 55% nos testes com 1250 mg. O BV3, por outro lado, foi o que apresentou a melhor performance, com *burnouts* médios que apresentaram uma baixa variação com o aumento da massa injetada, de 83 a 77%. O Carvão BV4 apresentou uma performance similar ao BV3 nos testes com injeção de massas de amostra de 500 a 750 mg, sofrendo uma redução no *burnout* médio a partir dos testes conduzidos com 1000 mg de amostra injetada. Os *burnouts* médios do BV4 variaram de 80 a 71,5%. O carvão BV5, apresentou uma performance intermediária, com *burnouts* médios sofrendo uma redução à medida que a massa de amostra aumenta, com uma variação de 77 a 61%.

Os resultados de *burnout*, de um modo geral, sinalizam uma diferença entre os carvões alto voláteis, baixo voláteis e o antracito. Para avaliar se as diferenças entre as médias foram significativas, foi realizada uma análise de variância considerando dois fatores, a massa de amostra injetada por ensaio e o tipo de carvão. Os resultados apontaram que as diferenças entre as médias de cada carvão em uma massa injetada foram significantes. Assim, para classificar a combustibilidade dos carvões quanto a massa injetada no reator, foi realizado o teste de comparações múltiplas usando o método de Bonferroni. A Figura 5.6 apresenta os *burnouts* médios dos carvões para cada massa de amostra. As barras de erros nessas figuras representam o intervalo de confiança de 95%. Para uma melhor visualização da diferença entre os *burnouts* médios, os carvões foram ordenados de forma decrescente aqueles cujos *burnouts* não apresentaram uma diferença estatística significativa foram classificados segundo uma mesma letra, podendo ser A, B, C, D e E. Os *burnouts* médios que apresentaram

Figura 5.6 – Classificação estatística a partir dos *burnouts* médios dos testes de combustão em oxigênio para as diferentes massas de amostras injetadas no reator: (a) 500 mg; (b) 750 mg; (c) 1000 mg; (d) 1250 mg.







Os carvões alto voláteis, AV1 e AV2, pertencem ao grupo A, corresponde aos carvões com maior combustibilidade. O segundo grupo (B) é composto pelos carvões baixos voláteis, BV3 e BV4. Ambos apresentaram performances que se encontraram no limite superior de *burnout* dos carvões baixo voláteis testados, bem como um comportamento que sobrepõe a faixa de *burnout* dos altos voláteis, sendo então
considerado os carvões baixos voláteis que apresentaram maior combustibilidade. O terceiro grupo (C), compreende os carvões BV1 e BV5, que apresentaram performances intermediárias no espectro dos carvões baixo voláteis. Dependendo da massa injetada eles apresentaram comportamento similar aos carvões pertencentes ao grupo B (BV3 ou BV4) ou ao grupo D (BV2). O quarto grupo (D) é composto apenas pelo carvão BV2, que em relação aos carvões baixo voláteis foi o que apresentou a pior performance de combustão. O carvão BV2, em termos estatísticos, não sobrepõe nenhum carvão do grupo B (BV3 e BV4), mas eventualmente teve *burnout* similar aos carvões pertencentes ao grupo B (BV3 e BV4), mas eventualmente teve *burnout* similar aos carvões pertencentes ao grupo (C) (BV1 e BV5). O grupo E corresponde ao antracito (ANT), que apresentou a pior performance dentre todos os carvões testados e não apresentou sobreposição dos valores de *burnouts* com os outros grupos. A Figura 5.7 apresenta a classificação geral da performance relativa dos carvões no simulador de PCI em termos da sua combustibilidade no oxigênio puro.





A performance dos carvões no simulador de PCI é resultado das suas propriedades e das condições de combustão do reator. O teor de voláteis do carvão é considerado um dos principais parâmetros relacionados a sua combustibilidade (BORTZ, 1983; HUTNY et al., 1996; SU et al., 2001; MATHIESON; TRUELOVE; ROGERS, 2005; LI et al., 2014). A Figura 5.8 apresenta a relação entre o *burnout* médio e o teor de voláteis dos carvões para a injeção de diferentes massas de amostra (500, 750, 1000 e 1250 mg) em oxigênio.

Figura 5.8 – Relação entre o *burnout* médio e o teor de voláteis dos carvões submetidos aos testes de combustão em oxigênio no simulador de PCI com injeção de: (a) 500 mg, (b) 750 mg, (c) 1000 mg e (d) 1250 mg.



A partir da Figura 5.8 é possível observar que à medida que o teor de voláteis aumenta, há um aumento do *burnout* médio dos carvões. De um modo geral, carvões com maiores teores de voláteis, consequentemente de menor rank, tendem a apresentar uma maior combustibilidade. Suzuki, Uehara e Akedo (1990) em testes de combustão em simulador de PCI com carvões de diferentes ranks relataram que a 0,4 m da ventaneira o carvão alto volátil (39,8%, MV) apresentou um *burnout* de quase 90% enquanto os carvões médio volátil (33,2%, MV) e baixo volátil (20,2%) apresentaram *burnouts* de 60% e 50%, respectivamente. Yamagata *et al.* (1992) em um reator com leito de coque mostraram que a combustibilidade na zona de combustão cai de 90% para o carvão alto volátil (44,9%, MV) para 60% de *burnout* para o carvão baixo volátil (18,9%, MV). Os autores pontuaram que o carvão baixo volátil apresentou um atraso na ignição. Ueno, Yamaguchi e Tamura (1993) utilizando um forno cilíndrico vertical, que simula o sistema de injeção do alto-forno, mostraram

que o carvão com menor teor de voláteis apresentou uma menor taxa de desvolatlização e uma menor eficiência de combustão. Khairil *et al.* (2001) em testes de combustão em um simulador de PCI horizontal de injeção contínua reportaram que o carvão com maior teor de voláteis desvolatilizou mais rapidamente e apresentou uma taxa de conversão do carbono fixo quando comparado com um carvão baixo volátil. A combustibilidade dos carvões com maiores teores de voláteis é geralmente atribuída a sua menor temperatura de ignição (ZHANG et al., 1992; SU et al., 2001; DE GIROLAMO et al., 2016; KHATAMI; LEVENDIS, 2016; BECKER et al., 2017) e a sua propensão em gerar chars mais reativos (TSAI; SCARONI, 1987; CUMMING, 1989; HUTNY et al., 1996; ALONSO et al., 2001b; OSÓRIO et al., 2006; MACHADO et al., 2010; POHLMANN et al., 2010; KHATAMI; LEVENDIS, 2016).

Dessa forma, os elevados *burnouts* médios dos carvões alto voláteis AV1 e AV2 (Grupo A) podem ser atribuídos ao seu rápido consumo nos estágios iniciais da combustão e à geração de um char mais reativo, o que favorece as reações heterogêneas no forno de combustão do reator. Da mesma forma, a baixa performance do antracito ANT é associado ao seu alto rank. Antracitos tendem a ser menos reativos em razão da sua maior aromaticidade e baixa presença de grupos funcionais (DAVIDSON; IEA COAL RESEARCH; CLEAN COAL CENTRE, 2004; FAÚNDEZ et al., 2005). Além do mais, os chars gerados, tendem a ser menos reativos do que os carvões de menor rank (LESTER; CLOKE, 1999; BORREGO; MARTÍN, 2010), o que reduz consideravelmente a sua performance no simulador.

Os carvões BV3 e BV4, do Grupo B, apresentam teores de voláteis de 17,22% e 20,37%, respectivamente, sendo esses valores superiores aos apresentados pelos demais carvões baixo voláteis. Os carvões BV3 e BV4 apresentam diversas propriedades que contribuíram para as suas elevadas combustibilidades. O histograma de refletância da vitrinita do carvão BV4 revelou que ele é uma mistura, composto por diferentes populações de carvões de forma que a população com refletância correspondente a de um carvão alto volátil representa 54,80% do carvão e a população de refletância intermediária, característica de um médio volátil, representa 41,68% (Tabela 5.3). Estudos em DTF com misturas de carvões alto e baixo volátil tem mostrado que a temperatura de ignição da mistura vai depender do carvão com maior teor de voláteis (CARPENTER, 1995; SU et al., 2001). Logo, a população de menor rank do carvão BV4 deve sofrer ignição rapidamente,

favorecendo o processo de combustão da porção de maior rank, que por ser de médio volátil, tende a favorecer a geração de chars reativos.

O carvão BV3, apesar de possuir um rank similar aos carvões BV2 e BV5, teve performance superior a observada por esses carvões. A composição maceral do carvão BV3 revela que se trata de um carvão com o menor teor de inertinita, um maceral geralmente associado a baixa reatividade na combustão (CLOKE; LESTER, 1994). Além disso ele tem um baixo teor de cinzas, de apenas 5,51% (base seca), representando a metade do teor de cinzas registrado pelos demais carvões. O teor de cinzas pode exercer uma influência negativa em razão da sua capacidade em absorver calor, reduzindo a capacidade térmica global por unidade de massa do carvão, assim, o consumo energético na transferência de calor da combustão para a formação das cinzas neste carvão tende a ser menor, favorecendo a sua combustibilidade (KUROSE; IKEDA; MAKINO, 2001; SU et al., 2001). Além disso, as altas taxas de aquecimento como as que as partículas experimentam no Simulador favorecem a extensão da desvolatlização (UENO; YAMAGUCHI; TAMURA, 1993; CHEN; DU; YANG, 2007), efeito mais pronunciado em carvões que apresentam índice de inchamento mais elevados (BADZIOCH; HAWKSLEY, 1970; YU; LUCAS; WALL, 2007), como é o caso do carvão BV3 que apresentou FSI de 6 1/2.

Os carvões BV1 e BV5, dentre os carvões baixo voláteis, foram os que apresentaram uma performance intermediária. Do ponto de vista estatístico, ambos os carvões apresentaram performances similares, porém, a partir da avaliação dos *burnouts* médios, o carvão BV1 apresentou *burnouts* inferiores ao carvão BV5 para as três massas testadas (Figura 5.6), o que pode ser associado ao seu menor teor de voláteis (Tabela 5.1), maior refletância da vitrinita e maior teor de inertinita (Figura 5.2) que o carvão BV5.

O carvão BV2, foi o que apresentou a pior performance dos carvões baixo voláteis. Na comparação com os carvões BV1 e BV5, o carvão BV2 apresentou o maior volume de inertinita. Um outro fator que pode ter contribuído para sua performance, diz respeito ao histograma de refletância, que revela que o carvão BV2 é composto por uma mistura envolvendo 4 populações de carvões, de maneira que a população predominante (73% da mistura) apresenta uma refletância média de 1,74%, correspondendo a um baixo volátil. A população de maior rank desse carvão pode apresentar uma maior dificuldade em iniciar o processo de combustão, o que pode ter influenciado negativamente na sua performance.

Nos testes em 100% de O₂, o Simulador foi capaz de mostrar diferenças significativas em termos de combustibilidade de carvões alto volátil, baixo volátil e antracito. Entretanto, a performance dos carvões BV3 e BV4 foi muito próxima a dos carvões alto voláteis. Por essa razão, na condição de operação com 100% O₂, é possível que carvões com teores de voláteis superiores a 20% não apresentem diferenças significas, o que evidencia uma resolução limitada do equipamento para carvões médio e alto voláteis nessa atmosfera. Esse comportamento pode ser atribuído em parte a longa extensão da zona termicamente afetada do reator, que acaba por reduzir as diferenças entre os *burnouts* e a ação conjugada da pressão parcial de oxigênio com o volume do reator, que será discutido posteriormente.

Ainda assim, apesar da variabilidade, o reator foi capaz de mostrar diferenças entre os carvões baixo voláteis, com rank similares, as quais foram relacionadas com as suas propriedades.

5.3.1.2 Ensaios ao ar (21% O₂)

Nos testes ao ar, os *burnouts* médios apresentaram uma redução significativa com o aumento da massa, como mostra a Figura 5.9 que apresenta os teores de voláteis em base seca isenta de cinzas e os *burnouts* médios do carvão alto volátil AV1, dos baixos voláteis BV1 e BV5 e do antracito ANT sob injeções de massas de amostras de 125, 250, 500, 1000 e 1500 mg.

Figura 5.9 - *Burnouts* médios e seus respectivos desvios padrões dos carvões em ar sintético sob diferentes massas injetadas.



O carvão alto volátil (AV1) apresentou um *burnout* médio de 76% nos testes com injeção de 125 mg de amostra. Com o aumento da massa, os *burnouts* caíram para 57% sob injeções de 250 mg, 48% em 500 mg e estabilizaram em 39% nas injeções de 1000 e 1500 mg de carvão. Os *burnouts* médios dos testes a 1000 e 1500 mg foram muito próximos do resultado do seu teor de voláteis, indicando que na injeção de massas de pelo menos 1000 mg, o carvão alto volátil tende a sofrer apenas desvolatlização.

Os carvões baixo voláteis BV1 e BV5, sob injeções de 125 mg de carvão, apresentaram *burnouts* médios similares, de aproximadamente 63%. Com o aumento da massa, observou-se uma redução dos *burnouts* médios, em que, o carvão BV1 apresentou a pior performance em relação ao carvão BV5 verificado também para os testes em 100% O₂. Nos testes com injeção de 1500 mg, os carvões BV1 e BV5 apresentaram *burnouts* médios próximos aos seus respectivos teores de voláteis. O antracito (ANT), assim como nos testes em oxigênio, apresentou os menores *burnouts*. Sob injeções de 125 mg, seu *burnout* foi de aproximadamente 43%, com o aumento da massa injetada para 250 mg, caiu para 18% e se estabeleceu abaixo dos

10% sob injeções de 500, 1000 e 1500 mg, o que corresponde a um valor muito próximo ao teor de voláteis.

Em resumo, em termos de combustibilidade relativa, nos testes ao ar, a classificação dos carvões testados foi similar ao que foi observado nos testes em oxigênio, como mostra a Figura 5.10, que apresenta a classificação estatística da diferença dos *burnouts* médios entre cada carvão em cada massa injetada. Foi possível verificar uma separação de combustibilidade entre carvões alto e baixo voláteis e o antracito. A resolução entre os baixo voláteis variou dependendo da massa injetada, como será mostrado no item 5.3.2.2. Entretanto, o que mais chama atenção é a baixa variabilidade dos *burnouts*, A baixa variabilidade²² dos testes permite estabelecer diferenças mais precisas entre os carvões com ranks similares, como é o caso do BV1 e do BV5 que no oxigênio puro apresentaram uma sobreposição das médias, e no ar, essa sobreposição se limitou aos testes com injeção de 125 mg e 1500 mg. Nos testes com 250, 500 e 1000, o carvão BV5 apresentou uma performance superior ao BV1, justificada anteriormente pelas suas diferenças na composição maceral.





²² A variabilidade dos testes nas duas condições será discutida na seção 5.4.



5.3.2 Influência da massa injetada

5.3.2.1 100% O₂

A Figura 5.11 apresenta os *burnouts* médios para as diferentes massas injetadas no simulador nos testes em 100% O₂, para um mesmo carvão, classificados segundo o teste de comparações múltiplas de Bonferroni. As massas que não apresentam diferenças significativas entre si foram classificadas em grupos, com as letras A ou B.

Figura 5.11 – Avaliação estatística da variação dos *burnouts* médios com o aumento da massa injetada para os carvões: (a) AV1, (b) AV2, (c) BV1, (d) BV2, (e) BV3, (f) BV4, (g) BV5 e (h) ANT





Do ponto de vista estatístico, os *burnouts* médios dos carvões AV1, AV2, BV3, BV4 e ANT não apresentaram diferenças significativas para as diferentes massas injetadas, de forma que todas as massas foram classificadas no grupo A. Para os carvões BV1, BV2 e BV5, a utilização de 1250 mg diferiu significativamente sendo classificada no grupo B.

O carvão BV1 só apresentou diferença significativa de *burnout* para a massa de 1250 mg, sendo as médias dos testes sob 500, 750 e 1000 mg pertencentes ao grupo (A) e a média dos testes de 1250 mg pertencente ao grupo (B). Para o carvão BV2 a injeção de 1000 mg apresentou um comportamento estatístico que sobrepõe tanto o grupo de menor massa quanto o de maior massa, sendo classificado como grupo (AB). Para o carvão BV5 o comportamento intermediário pode ser observado nas injeções de 750 e 1000 mg de amostra (grupo AB).

Nos testes em oxigênio a variação da massa não parece ter influenciado de forma significativa a eficiência de combustão. Esse comportamento, como será discutido na seção 5.3.3, pode estar relacionado a alta disponibilidade de oxigênio em todas as massas testadas.

5.3.2.2 21% O₂

No ar, a massa injetada exerceu uma forte influência sobre os *burnouts*, como mostra a Figura 5.12, que apresenta a avaliação das diferenças estatísticas dos *burnouts* médios para as diferentes massas injetadas no simulador para cada carvão utilizando o teste de comparações múltiplas de Bonferroni.





De um modo geral, todos os carvões testados apresentaram reduções na eficiência de combustão com o aumento da massa injetada. Dentre os carvões testados, os carvões AV1 e BV1 apresentaram uma estabilização do *burnout* a partir de injeções com 1000 mg, com *burnouts* de aproximadamente 40% e 18,5%, respectivamente. O antracito apresentou uma estabilização a partir de 500 mg, sob *burnout* médio de 9%. O carvão BV5 apresentou uma redução progressiva dos *burnouts*, atingido o valor mínimo com injeção de 1500 mg, de 19%. O ponto de estabilização dos *burnouts* corresponde o *burnout* mínimo que o carvão é capaz de atingir quando submetido a um processo de decomposição térmica, que apresentou um valor próximo ao seu teor de voláteis, determinado a partir da análise imediata. Assim, esse comportamento é um indicativo de que, a partir do ponto de estabilização do *burnout*, o oxigênio disponível parece não atingir a superfície das partículas, podendo ser provocada tanto pela insuficiência de oxigênio quanto pelo efeito do aumento da densidade de partículas sobre a capacidade de difusão de oxigênio entre as partículas.

5.3.3 Relação atômica O/C para avaliação da combustibilidade

Uma outra forma de avaliar e representar o comportamento da combustibilidade dos carvões no Simulador de PCI pode ser em função da razão atômica O/C. Essa razão corresponde a relação entre o número de átomos de oxigênio disponível para reação (calculados a partir do volume útil do reator e do seu perfil de temperatura) com o número de átomos de carbono do carvão, considerando a massa de amostra injetada no reator. Esse parâmetro pode ser utilizado como um indicador da concentração de material carbonoso no reator. Essa relação, comumente empregada na representação dos resultados do reator alemão do tipo *one shot* (VAMVUKA; SCHWANEKAMP; GUDENAU, 1996; MACHADO et al., 2010; BABICH et al., 2016; HIPPE et al., 2019) é utilizada na avaliação do efeito da disponibilidade de oxigênio sobre a performance do carvão além de ser um indicativo da combustibilidade de carvões com base na sua posição relativa no diagrama. Esse tipo de representação abre caminho para se estabelecer a relação entre os ensaios de combustão no Simulador com a taxa de injeção teórica no alto-forno (kg de carvão injetado/tonelada de gusa produzido), como implementado no simulador de Aachen.

Apesar da razão O/C indicar as proporções de oxidante e combustível trabalhadas, uma outra forma clássica de representar esta relação é o excesso de ar. A fim de contribuir na comparação dos resultados em ar e oxigênio a Tabela 5.7 apresenta os valores de razão O/C estequiométrica e de excesso de oxigênio para cada carvão nas diferentes massas e atmosferas.

| | | Excesso de oxigênio – 21% O ₂ (%) | | | | Excesso de oxigênio – 100% O₂ (%) | | | | | |
|-----|------|----------------------------------------------|-----|-----|------|-----------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| | O/C | 125 | 250 | 500 | 1000 | 1500 | 500 | 750 | 1000 | 1250 | 2000 |
| AV1 | 2,33 | 281 | 91 | -5 | -52 | -68 | 365 | 210 | 132 | 86 | 16 |
| AV2 | 2,40 | 233 | 66 | -17 | -58 | -72 | 305 | 170 | 103 | 62 | 1 |
| BV1 | 2,28 | 240 | 70 | -15 | -58 | -72 | 314 | 176 | 107 | 66 | 3 |
| BV2 | 2,27 | 262 | 81 | -10 | -55 | -70 | 341 | 194 | 120 | 76 | 10 |
| BV3 | 2,29 | 222 | 61 | -19 | -60 | -73 | 293 | 162 | 96 | 57 | -2 |
| BV4 | 2,29 | 251 | 76 | -12 | -56 | -71 | 328 | 185 | 114 | 71 | 7 |
| BV5 | 2,27 | 253 | 76 | -12 | -56 | -71 | 330 | 187 | 115 | 72 | 7 |
| ANT | 2,10 | 265 | 82 | -9 | -54 | -70 | 344 | 196 | 122 | 78 | 11 |

Tabela 5.7 – Razões atômicas O/C estequiométricas para cada carvão e variação do excesso de oxigênio de acordo com a concentração de O₂ e a massa injetada*.

*miligramas

A razão O/C estequiométrica foi calculada considerando os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre de cada carvão conforme a reação da Equação (5.1)²³ e variou entre 2,10 para o antracito e 2,40 para o carvão AV2.

$$aC + bH + \frac{c}{2}O + dS + x(O_2 + \beta N_2) \rightarrow aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + dSO_2 + x\beta N_2$$
 (5.1)

As massas necessárias para alcançar estes valores na condição de oxigênio puro seriam entre 2 a 2,4 g e nos testes em ar entre 400 e 500 mg. Isso significa que nesse valor, em um processo de combustão completa e ideal, o oxigênio disponível para reação seria suficiente para reagir com todo o carbono e demais elementos da estrutura orgânica do carvão e que ensaios conduzidos sob razões superiores a estequiométrica apresenta um excesso de oxigênio.

A injeção de 500 mg de carvão nos testes ao ar foi próxima da estequiométrica, com uma pequena falta de oxigênio, enquanto a injeção de menos massa teve excesso de oxigênio da ordem de 70 a 91% em 250 mg e 240 a 281% em 125 mg e as massas de 1000 e 1500 mg foram sob falta de oxigênio para a combustão. Nos testes realizados em 100% O₂ a injeção de qualquer massa foi sob condições de excesso de oxigênio da ordem de 60 a 80 % para 1250 mg até 330 a 370 % para 500 mg de amostra. A injeção de aproximadamente 2000 mg seria a estequiometria nesta atmosfera.

A Figura 5.13 apresenta a relação entre os *burnouts* médios dos carvões com a razão atômica O/C nos testes em 100% O₂. É possível notar que as posições relativas das curvas de combustibilidade estão relacionadas com as propriedades dos carvões, concordando com a classificação da Figura 5.7, em que os carvões alto voláteis AV1 e AV2 apresentaram as melhores performances, os carvões BV3 e BV4, apresentaram as maiores performances entre os carvões baixo voláteis, seguido pelos carvões BV1 e BV5 que apresentaram um comportamento intermediário e com o carvão BV2 apresentando a pior performance dentre os carvões baixo voláteis. O antracito, como esperado, apresentou a pior performance dentre os carvões testados.

²³ Os índices a, b, c, [...], correspondem aos coeficientes estequiométricos (número de mols) de cada elemento do carvão por massa injetada. β - *R*azão de nitrogênio por oxigênio. No ar esse valor é de 3,76.

Outro ponto a ser observado é que as razões atômicas O/C para os diferentes carvões sob as massas injetadas de 500 a 1250 mg variaram de 4 até aproximadamente 11. Segundo Hutny, Lee e Price (1991) esse intervalo compreende as razões O/C atribuídas a região entre a lança de injeção e a ventaneira do alto forno, que podem variar de 14 a 4, dependendo da massa injetada (Figura 5.14). Na zona de combustão, a mistura de char, dos gases de combustão e do coque, provoca uma queda acentuada da razão O/C para valores que variam de 1,1 a 0,7. Assim, o Simulador de PCI avalia o comportamento de carvões na região onde há uma maior tendência de ocorrência de reações de combustão completa, onde não ocorrem reações de gaseificação com CO₂ (reação de Bouduard).



Figura 5.13 – Curvas de *burnouts* em função da razão atômica O/C.



Figura 5.14 – Esquema do sistema de injeção do alto-forno com a razões O/C estimadas no alto-forno conforme Hutny, Lee e Price (1991).

Nas curvas de *burnout* (Figura 5.13) é possível observar que os carvões mais reativos AV1, AV2 e BV3 apresentaram curvas com inclinações relativamente baixas, indicando que a dependência da eficiência de combustão com a sua concentração no reator é relativamente baixa. Os carvões menos reativos BV1, BV2, BV4 e BV5, mostraram uma tendência de redução progressiva da eficiência de combustão com a redução da razão O/C. O antracito apresentou uma redução do *burnout* nas condições mais distantes da estequiométrica, mas estabilizou mesmo com o aumento da massa.

Na tentativa de se avaliar o comportamento dos carvões para concentrações próximas as condições estequiométricas sob oxigênio puro, foram realizados testes com injeção de 2000 mg (O/C \approx 2,3-2,7) para os carvões AV1, BV1 e BV2, como apresentado na Figura 5.15.

Sob injeções de 2000 mg, o carvão AV2 passa a apresentar uma redução considerável do *burnout* médio, caindo de 90% para 73%, o que indica que sob razões atômicas O/C inferiores a 3, a sua concentração no sopro passa a afetar a sua combustibilidade. O *burnout* médio do BV1 a 2000 mg apresenta um valor similar ao resultado sob injeção de 1250 mg, já o BV2 apresentou uma queda de 55% a 1250 mg para 46% com injeção de 2000 mg. A magnitude dessa redução foi similar a diferença observada entre os testes de 500 mg até 1250 mg, que foi de 11%. Nos testes em oxigênio puro, mesmo sob condição estequiométrica com 2000 mg de carvão, os *burnout*s foram mais altos do que o teor de voláteis da análise imediata, o que é esperado devido à alta taxa de aquecimento, mas indica também que pode ter ocorrido queima parcial do char.

Figura 5.15 – Curvas de *burnout* em função da razão atômica O/C considerando os testes com injeção de 2000 mg de amostra.



Na condição de atmosfera de oxigênio puro, levando em consideração os resultados para os carvões mais reativos e menos reativos, as tendências de inclinação indicam que somente com injeções superiores a 1000 mg seria possível observar melhor o efeito da massa injetada na combustibilidade dos carvões. O que significa trabalhar em um limite superior de 100% de excesso de oxigênio. Entretanto, o aumento progressivo da massa, especialmente nos testes de 1000 mg ou mais, levou a problemas operacionais que serão discutidos no item 5.4.

A Figura 5.16 mostra os resultados de conversão em relação a razão atômica O/C para os quatro carvões (AV1, BV1, BV5 e ANT) testados ao ar. A influência da disponibilidade de oxigênio sobre o *burnout* foi similar para os carvões testados, em que há uma redução progressiva do *burnout* à medida que a razão O/C diminui. Há uma estabilização da curva para razões O/C abaixo da condição estequiométrica.

Figura 5.16 – Curvas de *burnout* em relação a razão atômica O/C para os carvões AV1, BV1, BV5 e ANT obtidos a partir de testes de combustão no simulador de PCI em ar sintético.



À medida que a razão O/C se aproxima do ponto estequiométrico, sob taxas de injeção de aproximadamente 500 mg (Tabela 5.7), os *burnouts* apresentam valores muito próximos ao teor de voláteis dos carvões. Esse comportamento revela que a perda de massa nessas condições foi majoritariamente provocada pela desvolatlização e que a "nuvem" de voláteis e sua queima parece dificultar a ocorrência de reações heterogêneas.

A fim de observar a influência da massa injetada em testes com atmosfera de ar, seria necessário trabalhar com massas de amostra mais baixas que 500 mg. No entanto, os testes feitos com 125 mg de amostra tiveram baixo rendimento de char e maior variabilidade, como será discutido no item 5.4.

Para uma melhor visualização e comparação das condições em oxigênio puro e ar, a Figura 5.17 apresenta os *burnouts* médios em função da razão atômica O/C nessas duas condições para os carvões alto volátil (AV1), os baixos voláteis (BV1 e BV5) e o antracito (ANT) sob massas injetadas de 500 mg.



Figura 5.17 – Curvas de *burnout* em função da razão atômica O/C em oxigênio e em ar para os carvões (a) AV1, (b) BV1, (c) BV5 e (d) ANT

A partir da Figura 5.17 é possível observar que mesmo sob razões atômicas O/C similares, a magnitude da eficiência de combustão dos testes em 100% O₂ foi superior aos resultados dos testes em ar. As faixas de *burnout* em oxigênio ficaram na ordem de 80 a 100 % para os carvões alto volátil, 60 a 80% para os carvões baixo volátil e 40 a 50% para o antracito. No ar o carvão alto volátil apresentou *burnouts* na faixa de 40 e 80%, os baixos voláteis de 20 e 60% e o antracito entre 10 e 40%. Nos testes ao ar, os *burnouts* relativamente baixos e a influência da razão O/C sobre o comportamento dos carvões apontam para uma mudança no mecanismo de combustão com a redução da pressão parcial de O₂. As diferenças nos comportamentos dos carvões no ar e em oxigênio puro, como será discutido a seguir, podem então estar relacionadas ao efeito da pressão parcial de oxigênio e do perfil de temperatura da coluna de reação do Simulador de PCI sobre o mecanismo de combustão.

Estudos têm mostrado que a pressão parcial de oxigênio exerce uma forte influência sobre os estágios iniciais da combustão. Faúndez et al. (2005), em um estudo experimental para determinação da temperatura e mecanismo de ignição em carvões de diferentes ranks, relataram que o aumento da concentração de oxigênio promove um decréscimo na temperatura de ignição. Zhang et al. (1992)²⁴ em testes com monopartículas e Ariyama, Yamakawa e Sato (1995) a partir de observações diretas da combustão de monopartículas em um reator de fluxo laminar, relataram que a posição da frente de combustão é função da concentração de oxigênio e do teor de voláteis, de maneira que a medida que esses dois parâmetros aumentam, a distância relativa da frente de combustão em relação a partícula tende a diminuir (Figura 5.18), consequentemente, a transferência de calor para partícula tende a ser maior, o que provoca um aumento na taxa de combustão, principalmente nos estágios iniciais do processo. De um modo geral, o comportamento das partículas individuais de carvões tem sido utilizado para descrever o comportamento coletivo das partículas durante a injeção em altos-fornos (ARIYAMA, 2000). Entretanto, em processos de combustão mais complexos, como o que ocorre no alto-forno e no Simulador de PCI, o efeito da velocidade do gás de arraste sobre a dispersão das partículas, bem como sobre a frente de combustão, é um fator a ser considerado na avaliação do comportamento do carvão no processo (SATO; ARIYAMA; YAMAKAWA, 1995). No Simulador de PCI, a avaliação da interação das partículas no processo demanda a incorporação de ferramentas adicionais, como o uso de uma câmera de alta velocidade.

²⁴ Esse trabalho faz parte de uma série de estudos da Universidade de Newcastle sobre a ignição de partículas carvão e o desenvolvimento de modelos para descrever os mecanismos de combustão (WALL; GURURAJAN, 1986; GURURAJAN; WALL; TRUELOVE, 1988; GUPTA et al., 1990; GURURAJAN et al., 1991; ZHANG; WALL, 1994).



Figura 5.18 – Mecanismo de combustão de uma única partícula de carvão.

Fonte: adaptado de Ariyama (2000)

A temperatura também exerce uma influência sobre o efeito da concentração de oxigênio na combustão. De um modo geral, a medida que a temperatura diminui, as diferenças entre as temperaturas de ignição e do tempo de combustão sob diferentes concentrações de oxigênio tendem a se acentuarem (BEJARANO; LEVENDIS, 2007). No Simulador de PCI o ponto de injeção das amostras na coluna de reação se situa em uma região sob uma temperatura relativamente baixa, de 600 °C (Figura 4.3) e como indicado nos experimentos que foram conduzidos para se estimar o tempo de residência (ver seção 5.2.2) as etapas iniciais da combustão ocorrem antes das partículas atingirem o forno de combustão, isto é, em uma região de baixa temperatura. Assim, em razão do processo de combustão no Simulador de PCI ter início em uma região de temperatura relativamente baixa, as diferenças entre as temperaturas de ignição e as taxas de reação entre os testes ao ar e em oxigênio se acentuam.

Uma forma de avaliar indiretamente a taxa de reação durante os ensaios no Simulador de PCI, é através da variação da pressão no processo. Segundo Cashdollar (2000) a explosão de um combustível, em um espaço confinado, envolve uma rápida oxidação do material combustível, levando a um rápido aumento da temperatura e da pressão, de maneira que a taxa de liberação de energia pode ser descrita em termos da pressão máxima atingida e da taxa de variação da pressão durante o processo. Assim o registro da variação da pressão durante os ensaios no simulador pode ser um indicativo da cinética da combustão no ar e no oxigênio puro, como pode ser observado na Figura 5.19, que apresenta os perfis médios da variação da pressão para os diferentes carvões em testes com injeção de 500 mg de amostra ao oxigênio e ao ar.

Figura 5.19 – Perfis médios da variação da pressão dos testes em oxigênio e em ar no simulador de PCI para os carvões (a) AV1, (b) BV1, (c) BV5 e (d) ANT



A intensidade da variação da pressão para todos os carvões nos testes em 100% O₂ são bem maiores do que na combustão ao ar. Um outro aspecto da diferença

no comportamento dos perfis de pressão é que enquanto nos testes sob 100% O₂ há um rápido aumento da pressão seguido por uma queda de pressão, nos testes ao ar a variação da pressão se estende ao longo de toda a zona termicamente afetada do reator. Esse comportamento é um indicativo de que na combustão em oxigênio puro a frente de combustão tende a ser consideravelmente mais próxima da partícula, a ponto de intensificar o processo de desvolatlização e consequentemente de combustão. Já no ar em razão da taxa de reação ser consideravelmente mais lenta, os voláteis se expandem e provocam o afastamento da frente de combustão, de forma que o oxigênio só tem acesso a superfície das partículas após a desvolatlização do carvão, o que justifica os *burnouts* médios consideravelmente mais baixos, mesmo sob razões atômicas O/C similares.

Outro aspecto a ser notado nos perfis de pressão é o comportamento das curvas de pressão médias dos ensaios ao ar, em especial do carvão alto volátil AV1 (Figura 5.19). A análise da evolução da pressão revela múltiplos picos, sendo bem característico no carvão AV1, em razão do maior volume de voláteis. Considerando que a evolução da pressão é um indicativo da taxa de reação, os múltiplos picos revelam o efeito do perfil de temperatura do reator no processo. O primeiro pico corresponde a desvolatlização e ignição antes do carvão atingir o forno de combustão. Como a taxa de reação é consideravelmente mais lenta, o processo não cessa e durante a sua passagem pela região de maior temperatura do reator, o forno de combustão, há uma intensificação da combustão. Entretanto, como o processo já havia iniciado em uma região de menor temperatura, o impacto do forno de combustão sobre o processo tende a ser menor, já que a partícula atinge o forno de combustão parcialmente consumida.

A alta disponibilidade de oxigênio está relacionada ao maior volume do reator. Outros simuladores da mesma classe, como os de Aachen, Usiminas e UFOP, possuem um menor volume físico, e por essa razão conseguem elaborar o diagrama O/C operando sob injeções da ordem de 50 a 450 mg de amostra.

O aumento da temperatura média do reator, principalmente na região termicamente afeta, que compreende a fita térmica e o forno de combustão, contribuiria para redução do número de mols de oxigênio disponível alterando a razão O/C do sistema, porém, em razão do volume do reator nessa região ser de apenas cerca de 12% do volume total, a redução do volume total poderia ser mais significativa.

5.4 FATORES QUE AFETAM A REPETITIVIDADE DO REATOR

O desenvolvimento de uma metodologia operacional eficaz demanda o levantamento de todos os possíveis fatores que podem contribuir para os erros experimentais. A Tabela 5.8 e a Tabela 5.9 apresentam os desvios padrões amostrais dos resultados de *burnout*²⁵ para as diferentes massas de carvões injetadas no simulador de PCI em oxigênio e ao ar, respectivamente.

| Amostro | Desvio padrão amostral (%) | | | | | | | |
|---------|----------------------------|--------|---------|---------|--|--|--|--|
| Amostra | 500 mg | 750 mg | 1000 mg | 1250 mg | | | | |
| AV1 | 1,78 | 3,86 | 1,58 | 4,99 | | | | |
| AV2 | 3,37 | 1,46 | 2,69 | 6,40 | | | | |
| BV1 | 11,55 | 6,40 | 11,97 | 5,02 | | | | |
| BV2 | 2,66 | 2,28 | 2,41 | 4,04 | | | | |
| BV3 | 2,82 | 2,02 | 4,13 | 3,99 | | | | |
| BV4 | 8,47 | 3,25 | 3,48 | 6,87 | | | | |
| BV5 | 10,56 | 2,09 | 4,44 | 2,38 | | | | |
| ANT | 3,85 | 4,44 | 4,84 | 6,44 | | | | |

Tabela 5.8 – Desvios padrões amostrais dos *burnouts* médios dos ensaios de combustão em oxigênio sob diferentes taxas de injeção.

Tabela 5.9 – Desvios padrões amostrais dos *burnouts* médios dos ensaios de combustão em ar sob diferentes taxas de injeção.

| Amostro | | Desvio padrão amostral (%) | | | | | | | |
|---------|--------|----------------------------|--------|---------|---------|--|--|--|--|
| Amostra | 125 mg | 250 mg | 500 mg | 1000 mg | 1500 mg | | | | |
| AV1 | 4,57 | 1,16 | 0,65 | 0,75 | 1,39 | | | | |
| BV1 | 2,54 | 0,95 | 0,77 | 0,71 | 0,27 | | | | |
| BV5 | 4,05 | 0,40 | 0,82 | 1,08 | 0,22 | | | | |
| ANT | 1,27 | 1,59 | 2,01 | 1,62 | 0,31 | | | | |

Essa variabilidade pode estar associada tanto as condições experimentais como a natureza física e química dos carvões testados envolvendo assim os seguintes fatores:

²⁵ Detalhes completos dos resultados dos testes de eficiência de combustão do simulador podem ser consultados no APÊNDICE – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

- a) Massa de amostra injetada
- b) Controle de umidade do carvão
- c) Variabilidade do sistema de automação do reator
- d) Estanqueidade do reator durante o ensaio
- e) Fluxo de gases no reator
- f) Sistema de coleta de char e o método traçador por cinzas
- g) Retenção de amostras na parede do reator

5.4.1 Massa de amostra injetada

A partir da Tabela 5.8 e da Tabela 5.9 é possível observar que, independente da composição do oxidante, os testes conduzidos sob as menores massas de amostras injetadas (500 mg em oxigênio e 125 mg no ar), apresentaram uma maior variabilidade do que nos testes conduzidos sob maiores taxas de injeção.

A Figura 5.20 e a Figura 5.21 apresentam as proporções médias de chars coletadas para cada ensaio em relação a massa de carvão injetada no reator para os testes em oxigênio e em ar, respectivamente. As proporções de chars coletadas nos testes conduzidos sob taxas de injeção de 500 mg oxigênio puro representaram 5 a 10% da massa injetada e nas injeções de 125 mg de carvão no ar, 1,5 a 5%. À medida que a massa de carvão injetada aumenta, a massa de char coletada também se eleva, o que é interessante tanto para se ter uma massa representativa para determinação do teor de cinzas e do *burnout* como para condução de outros ensaios de caracterização do char. Assim, a alta variabilidade associada as taxas de injeção mais baixas podem estar associadas justamente a baixa disponibilidade de massa de char, que torna a análise mais sujeita a desvios em razão da resolução do equipamento utilizado para análise.

Figura 5.20 – Proporções médias de chars recuperados por ensaio de combustão em oxigênio em relação a massa de carvão injetada.



Figura 5.21 – Proporções médias de chars recuperadas por ensaio de combustão em ar em relação a massa de carvão injetada.



Apesar do aumento progressivo de massa contribuir para a coleta de maior quantidade de char e dedução da variabilidade do *burnout*, foi observado que existe um limite superior de massa que pode ser injetado. O aumento da massa injetada, principalmente nos testes envolvendo os carvões AV1 e AV2, tende a elevar ocorrência de obstrução das válvulas como também aumenta consideravelmente o registro de falhas na aquisição do sinal da variação da pressão²⁶ como mostra a Figura 5.22, que apresenta a porcentagem de ensaios que apresentaram falhas no registro da pressão com o aumento da massa injetada no simulador. A medida que a massa injetada aumenta, a capacidade de registro da pressão nos carvões alto voláteis diminui até o ponto que a 2000 mg, todos os ensaios tendem a apresentar falhas no registro da pressão (Figura 5.22). Essa limitação está relacionada com o limite do sensor de pressão ao aumento da taxa de variação da pressão. O principal aspecto negativo desta limitação é que os resultados do comportamento da pressão nos carvões alto voláteis tendem a ser subestimados, já que os registros dos ensaios com maiores taxas de variação de pressão não são computados. A Figura 5.23 apresenta um exemplo de ensaio que apresentou falha no registro da pressão.

²⁶ Nenhum dos testes envolvendo os carvões baixo voláteis ou o antracito apresentaram falhas no registro da pressão.

Figura 5.22 – Registro da proporção de ensaios que apresentaram falhas no registro da pressão nos testes em oxigênio puro para os carvões AV1e AV2 para diferentes massas de amostras injetadas.



Figura 5.23 – Falha do registro da pressão em função do tempo na zona de baixa pressão.



5.4.2 Controle de umidade do carvão

A metodologia de execução dos testes no simulador de PCI não contemplou uma etapa prévia de secagem dos carvões antes da injeção. A partir de uma análise dos procedimentos experimentais executados em estudos envolvendo diferentes reatores, o procedimento de secagem das amostras antes dos ensaios não parece ser uma prática comum, entretanto, alguns estudos conduzidos tanto em simuladores de PCI (ZHANG et al., 2013; DE ASSIS et al., 2014) como em DTF (SAHU et al., 2014; DE GIROLAMO et al., 2017; TIWARI; DAS; SINGH, 2018) tem considerado essa etapa em seus testes. Grandin *et al.* (1991) avaliaram o efeito da umidade superficial em combustíveis sólidos²⁷ para injeção em altos-fornos e relataram que o aumento do teor de umidade até um certo limite pode promover a eficiência de combustão. Segundo os autores, esse comportamento foi atribuído ao rápido aumento da pressão interna das partículas combustíveis em razão da rápida vaporização da umidade provocada pela rápida taxa de aquecimento, condição comum em processos de injeção em altos-fornos.

Dessa forma, levando em conta os estudos que avaliaram o efeito da umidade sobre a eficiência de combustão e considerando que os experimentos foram conduzidos em diferentes dias, existe a possibilidade da umidade ter influencia na variabilidade dos testes. Por ser uma prática adotada em alguns centros de pesquisa, recomenda-se então a incorporação de uma etapa prévia de secagem antes da realização dos ensaios.

5.4.3 Variabilidade do sistema de automação do reator

O sistema de injeção do simulador consiste no controle de abertura e fechamento das válvulas do equipamento e apesar do sistema de injeção ser automatizado, ele ainda apresenta uma certa variabilidade entre ensaios. Com base no registro da diferença de pressão entre a ZAP e ZBP antes do início do ensaio (ΔP_{Total}) foi possível estabelecer a variabilidade do sistema de automação. As Figuras 5.21 e 5.22 mostram as diferenças médias de pressão entre a ZAP e a ZBP antes do

²⁷ O estudo avaliou o comportamento do carvão vegetal com a variação da taxa de injeção, umidade, teor de cinza e granulometria no simulador de PCI do tipo *one shot* da Universidade Técnica de Aachen. Com relação a umidade, foi observado que um teor de até 4% no combustível, a combustão foi favorecida.

início dos testes bem como as suas variabilidades nos testes em oxigênio e no ar, respectivamente. A diferença de pressão média em oxigênio puro foi de 2,20 bar com desvios de aproximadamente 10%, enquanto ao ar a diferença de pressão média foi de 2 bar com desvios de 6%.

A diferença de pressão entre as duas zonas do reator afeta a velocidade do pulso de gás que arrasta as amostras durante o ensaio. Como consequência, uma variabilidade na diferença de pressão entre os ensaios pode promover variações no tempo de residência das partículas dos carvões na zona termicamente afetada do reator, como também provocar uma variabilidade no tempo de ignição, como pode ser evidenciado na Figura 5.4 e na Tabela 5.6 da seção 5.2.2.

A maior variabilidade na diferença de pressão dos testes em oxigênio pode ter contribuído para os maiores desvios observados nos resultados de combustibilidade dos carvões nos testes com oxigênio puro.





Figura 5.25 – Diferença média de pressão (ΔP_{Total}) entre a zona de alta pressão com a zona de baixa pressão antes do início do ensaio para cada carvão em ar.



5.4.4 Estanqueidade do reator durante o ensaio

O simulador de PCI, nas condições de operação deste trabalho, operou sob pressão. Dessa forma, vazamentos que podem ocorrer durante os ensaios, promovem alterações nas pressões das zonas de alta e de baixa pressão, o que pode alterar sensivelmente a pressão de combustão e a diferença de pressão entre as zonas do reator modificar a fluidodinâmica do reator. Os problemas relacionados a perda pressão durante os testes estivera relacionados ao entupimento progressivo das válvulas, em função do acúmulo de cinzas, char ou mesmo alcatrão, podendo promover assim variações entre os testes; ao ressecamento dos anéis de vedação da parte fria do reator e flambagem do tubo metálico situado no forno de combustão, provocada pela rigidez da estrutura do reator. A Figura 5.26 ilustra os principais pontos críticos à estanqueidade do reator, relatados durante os testes.



Figura 5.26 – Pontos críticos a estanqueidade do reator.

5.4.5 Fluxo de gases no reator

A fluidodinâmica do reator é ditada pelo seu desenho, configuração de abertura e fechamento das válvulas magnéticas e pela diferença de pressão entre a zona de alta pressão e a zona de alta pressão antes do ensaio. A programação do sistema de automação do reator foi desenhada para apresentar os mesmos princípios do simulador do tipo *one shot* de Aachen. É esperado que logo após o início do ensaio, as partículas de carvão sejam misturas ao sopro de gás quente, proveniente da zona de pré-aquecimento, e passe através do forno de combustão, sendo retidas no filtro de coleta. O esquema da previsão teórica da trajetória da partícula é apresentado na Figura 5.27.



Figura 5.27 – Representação teórica do fluxo de gases idealizado para o simulador de PCI

Entretanto existem indícios de que a trajetória das partículas e do gás de préaquecimento não é o representado exatamente na Figura 5.27. A presença de cinzas de carvão na região do pré-aquecimento do reator durante a manutenção do reator e a obstrução periódica da válvula V₄ (Figura 4.2) sugerem que no início do ensaio parte do gás proveniente da zona de alta pressão e das partículas de carvão percorrem o reator em direção à zona de pré-aquecimento, o que dificultaria o fluxo contínuo dos gases de pré-aquecimento em direção ao forno de combustão. Durante o processo é provável que as frações de menor granulometria da amostra sejam arrastadas para a zona de pré-aquecimento. A Figura 5.28 apresenta um esquema do provável fluxo dos



Figura 5.28 – Fluxo de gases no momento da abertura da válvula V_{0.}

O registro da variação da pressão e da temperatura durante os ensaios em vazio, apresentado na Figura 5.29, mostra que nos instantes iniciais da combustão há uma tendência de estabilização da pressão na zona de baixa pressão do reator e que há uma queda contínua da temperatura do processo, não havendo indícios de que há um fluxo de gás pré-aquecido durante o ensaio. O volume da região de pré-aquecimento do reator representa aproximadamente 65% do volume total da zona de baixa pressão. Momentos antes da abertura da válvula V₀ a pressão nessa região é inferior à da zona de alta-pressão (Figura 5.28). O fluxo de gases da zona de pré-aquecimento até a saída do reator é então prejudicado no momento da abertura da válvula V₀ e é interrompido até que as pressões nas duas regiões se equalizem. A zona de pré-aquecimento parece não cumprir o papel ao qual foi projetada, e pode estar contribuindo para a variabilidade dos testes. Entretanto, para validar o papel da zona de pré-aquecimento, deverão ser realizados testes em que apenas a unidade de pré-aquecimento permaneça em operação e a partir daí verificar se há alteração no índice de combustibilidade do carvão injetado.

Figura 5.29 – Registro da variação da pressão e da temperatura durante um teste em oxigênio sem amostra. P(ZBP) – pressão na zona de baixa pressão; P(ZAP) – pressão na zona de alta pressão; T(ZBP) – temperatura na zona de baixa pressão.



5.4.6 Sistema de coleta de char e o método traçador por cinzas

A eficiência de combustão foi estabelecida a partir do método traçador por cinzas, isso implica que a variabilidade dos resultados vai depender tanto da eficiência do sistema de coleta de chars do reator como da natureza e do teor de cinzas do carvão testado. A eficiência operacional do sistema de coleta de chars envolve a sua capacidade física de retenção de finos, a eficiência no resfriamento da amostra retida no filtro logo após a combustão, o procedimento de raspagem do filtro pelo operador, a sensibilidade do equipamento utilizado para análise termogravimétrica e o teor e composição da matéria mineral do carvão.

Do ponto de vista operacional, Kobayashi (1976) e Padia (1976), que realizaram uma análise quantitativa da extensão dos erros provocados pelo método traçador por cinzas, observaram que a técnica adotada na coleta e amostragem de chars tem um efeito significativo nos resultados, em razão da variação da fração de cinzas na amostra de acordo com a faixa granulométrica analisada. Os autores observaram também que para diferentes carvões, a fração de cinzas tende variar com a faixa granulométrica. Assim, métodos físicos para a retenção dos resíduos da

combustão, como, por exemplo, o filtro de bronze sinterizado utilizado no simulador de PCI, por apresentarem um limite físico de retenção, pode permitir a passagem das frações mais finas do material e a proporção dessas frações no char podem variar de acordo com o carvão. Assumindo que as frações mais finas dos chars tendem a ser mais ricas em cinzas, o burnout obtido a partir desse método tende então a ser subestimado. Babich, Senk e Born (2014) na comparação do método traçador por cinza com o método que envolve a análise dos gases apresentaram uma conclusão similar. Consequentemente, nos experimentos deste trabalho é esperado que os resultados sejam subestimados em relação ao valor real de perda de massa, já que os filtros de bronze utilizados no experimento apresentam um limite físico para retenção de amostras com dimensões de no mínimo 25 µm e que parte da variabilidade dos resultados dos carvões também estejam relacionados as diferentes frações de cinzas presentes nos diferentes carvões. Para minimizar os erros provenientes da coleta seletiva de frações granulométricas específicas das amostras de char, optou-se por utilizar toda a amostra de char retida no filtro após os ensaios para análise do teor de cinzas em vez de utilizar apenas uma porção da amostra, como utilizada por Barbieri (2018).

Já em termos da natureza do carvão, Kobayashi (1976) e Padia (1976) também observaram que o erro do método traçador de cinzas é dependente da estabilidade mássica das cinzas no processo de combustão, o que é improvável que aconteça durante os ensaios combustão simulador, principalmente nos testes em oxigênio, em que se estima que temperatura da superfície da partícula possa atingir valores superiores a 1500°C²⁸. Em razão das elevadas temperaturas que envolvem o processo de combustão de carvão pulverizado, o processo tende a promover transformações na matéria mineral e perdas de massas devido a vaporização, decomposição e até mesmo interações das cinzas com o carbono do char. Dessa forma, como as composições mineralógicas dos carvões testado possa ter contribuído para os desvios dos resultados.

²⁸ A hipótese de que nos testes em oxigênio a temperatura das partículas possam atingir temperaturas suficientemente elevadas para promover transformações nas cinzas foi levantada a partir da análise dos chars por microscopia eletrônica, em que se observou a presença de elementos perfeitamente esféricos sobre a superfície dos chars. Entretanto, essa linha ainda está em investigação para confirmação da composição desses elementos.

Em termos da sensibilidade do equipamento utilizado para análise do teor de cinzas no carvão e no char, Gibbis e Williamson (1998) avaliam que carvões com teores superiores a 10% tendem a apresentar resultados satisfatórios com base na resolução pelo método traçador. Entretanto, de um modo geral, recomenda-se que carvões para PCI apresentem teores de cinzas de no máximo 10%. Apesar dos carvões AV1, BV1, BV2, BV4, BV5 e ANT apresentam aproximadamente 10% de cinzas (base seca), a baixa capacidade de injeção de amostra no simulador e a pequena quantidade de char coletada após cada ensaio (da ordem de miligramas), podem prejudicar a resolução do método. O que explicaria os elevados desvios nos testes conduzidos com 500 mg. Os carvões AV2 e BV3, por apresentarem teores de cinzas abaixo dos 6% tendem a ser mais problemáticos em termos de resolução. Na tentativa de mitigar a baixa disponibilidade de chars para análise, neste trabalho os chars provenientes de pelo menos quatro ensaios foram misturados para compor uma via na determinação do teor de cinzas e posterior cálculo do *burnout*.

Suzuki *et al.* (1984a) em um simulador de PCI em escala piloto realizaram um estudo comparativo de diferentes métodos para determinação da combustibilidade de carvões em testes de combustão. O estudo envolveu a comparação entre os métodos traçadores por cinzas e por titânio com métodos baseados na análise dos gases, envolvendo a análise do consumo de O₂ ou a produção de CO₂. Os autores reportaram que o métodos envolvendo a análise dos gases foi mais simples e mais eficiente do que os dois métodos traçadores, além do mais a análise dos gases amplia os tipos de combustíveis que podem ser testados. Assim, uma opção para a redução da variabilidade dos índices de combustibilidade no simulador de PCI do LaSid-UFRGS seria a determinação da combustibilidade a partir dos gases de combustão, como é realizado nos simuladores do tipo *one shot* de Aachen (HIPPE et al., 2019), Universidade Federal de Ouro Preto (SILVA; ASSIS, 2019), USIMINAS (REIS, 2003) e na CSN (DA SILVA, 2008).

5.4.7 Retenção de amostras na parede do reator

Rech (2018) abordou essa questão afirmando que há uma tendência dos carvões pulverizados, principalmente das frações mais finas, de aderirem as paredes do reator em razão da alta relação área superficial/volume que somado a um ambiente de gás seco favorece a geração de carga elétrica estática das partículas, promovendo
a sua adesão temporária nas paredes do reator. A formação de carga eletrostática nas superfícies de contato das partículas de carvão pulverizado também é abordado em outras áreas, como em estudos relacionados ao efeito da carga eletrostática formada na superfície das partículas de carvão durante o seu transporte pneumático (NIEH; NGUYEN, 1987).

5.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conjunto de ensaios realizados no Simulador de PCI permitiu estabelecer os principais parâmetros que caracterizam as condições de combustão no reator, a resolução do equipamento, os limites operacionais e o levantamento dos principais fatores que afetam a repetitividade dos testes.

Os testes com atmosferas de ar e oxigênio puro correspondem ao ponto de partida para a evolução da metodologia de operação do simulador. Além do fato de que são composições de gás comercialmente baratas e de fácil aquisição, outros fatores foram relevantes e comprovados no desenvolvimento deste trabalho.

A realização de testes com 100% de oxigênio em simuladores de PCI é comum na literatura. Essa condição corresponde exatamente a mesma observada nos reatores do tipo *one shot* de Aachen. Nos ensaios foram testadas taxas de injeções que variaram de 0,5 a 2 g, produzindo razões atômicas O/C similares as concentrações na região abundante em oxigênio do sistema de injeção do alto-forno, logo após a injeção do carvão nas ventaneiras. Nos testes ao ar, a menor pressão parcial de oxigênio permitiu desenvolver relações O/C similares às do oxigênio puro, porém com a injeção de menores massas por teste, o que possibilitou uma avaliação comparativa do impacto da pressão parcial sobre os mecanismos de combustão.

Para os testes em oxigênio puro a capacidade do reator em distinguir carvões em termos da sua combustibilidade se limitou aos carvões com teores de voláteis de até 20%. A sobreposição da performance dos carvões BV3 e BV4 em relação aos alto voláteis indicou que carvões com teores de voláteis superiores a 20% tendem a não apresentar diferenças significativas em relação aos altos voláteis, o que limita a capacidade análise do reator para carvões de menor rank. A massa injetada não exerceu influência significativa na performance dos carvões, principalmente naqueles com maior combustibilidade. A resolução do reator e a pequena influência do aumento da massa injetada sobre a performance dos carvões estão relacionados à extensão da zona termicamente afetada do reator, ao efeito da pressão parcial de oxigênio sobre o mecanismo de combustão, ao elevado volume da zona de baixa pressão que aumenta a disponibilidade de oxigênio para reação e ao nível de variabilidade dos resultados que estão relacionadas ao desenho do reator, sistema de automação e da baixa massa de char coletada durante os ensaios.

Nos testes em ar, a performance dos carvões caiu consideravelmente e a massa injetada passou a influenciar de forma significante os *burnouts* médios. Para condições subestequiométricas, a eficiência de combustão atingiu valores próximos ao dos teores de voláteis dos carvões. A variabilidade dos resultados em ar foi menor do que nos testes em 100% O₂, o que permitiu um aumento da resolução da análise. Entretanto, a baixa taxa de reação e a evolução lenta e gradual da pressão durante os ensaios indicam que a taxa de reação nos testes ao ar é consideravelmente menor e que o mecanismo de combustão atuante é diferente da condição em oxigênio puro.

Com base nesses resultados, levando-se em consideração o custo de operação, disponibilidade de amostra, quantidade de char coletado, índice de falhas do sistema de aquisição de dados, nível de variabilidade dos ensaios e mecanismo de combustão, os ensaios com 100% de oxigênio e taxas de injeção entre 750 e 1000 mg correspondem à melhor alternativa para determinação da combustibilidade de carvões no Simulador de PCI na sua atual configuração.

A contribuição deste trabalho em termos do controle experimental corresponde à determinação dos pontos característicos das curvas de pressão que permitem avaliar as condições de combustão em termos de pressão e mensurar a variabilidade do sistema de automação. A caracterização precisa da pressão no reator e a sua variabilidade abrem caminho para o desenvolvimento de uma ferramenta de controle experimental das condições de ensaios com o intuito de reduzir o nível de dispersão dos resultados.

Considerações em relação aos parâmetros da zona de combustão do alto-forno

Considerando que o principal objetivo do simulador de PCI é retratar as condições de combustão do alto-forno para abrir caminho para o desenvolvimento de relações com a prática real do alto-forno, as condições de combustão deste trabalho mostraram que os parâmetros de pressão dos testes foram próximas ao observado na zona de combustão. Entretanto, um conjunto de outras ações devem ser tomadas

para aproximar os experimentos das condições da zona de combustão, como a calibração do tempo de residência das partículas. A introdução de elementos refratários na região do forno de combustão para dar início às operações sob maiores temperaturas e redesenhar a região de pré-aquecimento do reator, para reduzir o seu volume útil, o que também aumentaria o impacto da diferença de pressão entre as zonas sobre a velocidade das partículas. A pressão parcial de oxigênio também deve ser considerada, de forma que com a evolução da metodologia de análise da combustibilidade no Simulador de PCI seja possível relacionar de forma mais precisa parâmetros fundamentais do processo como a performance do carvão em função da taxa de injeção (kg carvão/tgusa) e enriquecimento de oxigênio no sopro.

6 CONCLUSÕES

- O Simulador de PCI, foi capaz de distinguir os carvões alto volátil, baixo volátil e antracito tanto em oxigênio puro como em ar. Apesar da variabilidade dos resultados, o comportamento relativo entre carvões de diferentes rank e até mesmo de rank similares, como os baixos voláteis, apresentaram diferenças significativas, com o comportamento sendo diretamente relacionados as suas propriedades.
- A partir da determinação dos principais parâmetros de pressão, foi possível definir as condições de combustão, como a pressão de combustão e estimar o número de mols estequiométrico de oxigênio disponível para reação bem como avaliar a variabilidade do sistema de automação. Além de permitir o esclarecimento das condições do processo, seu uso pode se estender como ferramenta de controle experimental para definir os limites adequados de variabilidade de cada ensaio.
- Estimou-se que as partículas de carvão demorem pelo menos 40 ms para atingir o início da zona termicamente afetada do reator, localizado na coluna de reação, aproximadamente 450 ms até atingir o forno de combustão e pelo menos 650 ms para percorrer toda extensão da zona termicamente afetada.
- A pressão parcial de oxigênio exerceu uma influência significativa nas performances dos carvões, indicando a atuação de diferentes mecanismos sob diferentes concentrações de oxigênio no reator. Enquanto nos testes em 100% O₂ as curvas de pressão indicam uma combustão rápida e intensa nos primeiros 200 ms, no ar há uma variação lenta e gradual da pressão ao longo de toda extensão da coluna de reação do reator.
- A massa injetada em testes com 100% O₂ não exerceu uma influência significativa na performance dos carvões de maior combustibilidade devido ao excesso de oxigênio e ao efeito da pressão parcial de oxigênio no mecanismo de combustão. Nos testes ao ar, o aumento progressivo da massa injetada provocou uma redução dos *burnouts* até que sob condições subestequiométricas, a eficiência de combustão atingiu valores próximos ao dos teores de voláteis dos carvões.

- A ação conjunta do efeito da extensão da zona termicamente afetada do reator, do volume físico da zona de baixa pressão, da pressão parcial de oxigênio e do perfil de temperatura da coluna de reação contribuíram para as diferentes performances observadas entre os testes em 100% O₂ e ao ar sob relações O/C similares.
- Para os testes em oxigênio puro a capacidade do reator em distinguir carvões em termos da sua combustibilidade se limitou a carvões com teores de voláteis de até 20%. Carvões com teores de voláteis superior tendem a não apresentar diferenças significativas, o que limita a capacidade de análise do reator para carvões de menor rank nesta atmosfera.
- Nos testes em oxigênio puro, com o aumento progressivo da massa, a incidência de problemas no registro da pressão para os carvões alto voláteis aumentou, de maneira que com mais de 1250 mg, há um aumento considerável na obstrução das válvulas solenoides e o de falhas no registro da pressão dos testes dos carvões alto voláteis. Assim, nessa atmosfera a injeção de 750 e 1000 mg corresponde a melhor alternativa para determinação da combustibilidade de carvões no Simulador de PCI levando em consideração o custo de operação, disponibilidade de amostra, a capacidade de registro de informações pelo sistema de aquisição de dados e o nível de variabilidade dos ensaios.
- Nos testes ao ar apesar da menor variabilidade dos resultados e da maior resolução, a injeção de menos de 250 mg de amostra provocou uma redução considerável da proporção de char coletada, o que compromete a resolução do método traçador de cinzas de forma que nesta atmosfera a melhor condição se limita a massas entre 250 e 500 mg.
- Os testes em oxigênio apresentaram maiores desvios em relação aos testes ao ar, o que pode estar associado ao elevado excesso de oxigênio e a maior variabilidade do sistema de injeção observado nessas condições, ou seja, maior variabilidade do (ΔP_{Total}), o qual promove variações no tempo de residência e no tempo de ignição.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de testes em outras concentrações de oxigênio O₂/N₂ de forma que se possa ter uma massa adequada de char coletada sem perda do sinal da pressão ou risco de obstrução de válvulas.
- Aumentar a temperatura de trabalho para que a combustão ocorre em temperatura mais próxima do sopro do alto-forno.
- Realização de um estudo comparativo do método traçador por cinzas e da análise dos gases da combustão na determinação do índice de combustibilidade do reator.
- Avaliar o efeito da diferença de pressão entre as zonas do Simulador sobre a combustibilidade dos carvões, o tempo de residência e a variabilidade dos ensaios.
- Correlacionar o comportamento da variação da pressão com a combustibilidade dos carvões, o que seria uma inovação no estudo de combustibilidade neste tipo de reator.
- Desenvolver uma relação entre a massa injetada no simulador (razão atômica O_{sopro}/C_{carvão}) com a taxa de injeção teórica no alto-forno (kg/tgusa).
- Consolidação da capacidade de registro dos dados de pressão, temperatura, composição dos gases e tempo de residência durante a combustão do carvão no Simulador de PCI.
- Reavaliar o projeto da zona de pré-aquecimento do Simulador de PCI.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRA, A. A. **Microestrutura porosa do coque: dependência das propriedades dos carvões de origem e relação com a sua resistência mecânica**. 2019. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2019.

ALONSO, M. J. G. et al. Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion. **Fuel**, v. 80, n. 13, p. 1857–1870, 2001a.

ALONSO, M. J. G. et al. A Reactivity Study of Chars Obtained at Different Temperatures in Relation to Their Petrographic Characteristics. **Fuel Processing Technology**, v. 69, n. 3, p. 257–272, mar. 2001b.

ALONSO, M. J. G. et al. Influence of Pyrolysis Temperature on Char Optical Texture and Reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58–59, p. 887–909, abr. 2001c.

AMYOTTE, P. R. et al. Laboratory Investigation of the Dust Explosibility Characteristics of Three Nova Scotia Coals. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 4, n. 2, p. 102–109, jan. 1991.

ARIYAMA, T. et al. Combustion Behavior of Pulverized Coal in Tuyere Zone of Blast Furnace and Influence of Injection Lance Arrangement on Combustibility. **Tetsu-to-Hagane**, v. 80, n. 4, p. 288–293, 1994.

ARIYAMA, T. Combustion behavior of pc particle group. In: ISHII, K. (Ed.). Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. Netherlands: Pergamon. 1st. ed. Oxford, UK: Pergamon, 2000. p. 37–62.

ARIYAMA, T.; YAMAKAWA, Y.; SATO, M. Direct Observation of a Single Coal Particle Combustion in a Laminar Flow Furnace. **Tetsu-to-Hagane**, v. 81, n. 7, p. 703–708, 1995.

ASSIS, P. S. Einblasen von Holzkohle in den Holzkohlehochofen. 1991. IEHK, Aechen, 1991.

ASSIS, P. S.; VIEIRA, C. B.; SOBRINHO, P. N. New Developments for Powder Coal Injection into the Blast Furnaces. **steel research international**, v. 75, n. 4, p. 235–239, abr. 2004.

ATKINSON, C. J.; WILLMERS, R. R. Blast Furnace Coal Injection Studies Using a Single Tuyere Raceway Investigation Rig. **Fuel Processing Technology**, v. 24, p. 107–115, jan. 1990.

BABICH, A. et al. Ironmaking: textbook. Aachen: RWTH Aechen University, 2008.

BABICH, A. et al. Conversion of Injected Waste Plastics in Blast Furnace. **Ironmaking** & **Steelmaking**, v. 43, n. 1, p. 11–21, 2 jan. 2016.

BABICH, A.; SENK, D.; BORN, S. Interaction between Co-Injected Substances with Pulverized Coal into the Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 54, n. 12, p. 2704–2712, 2014.

BABICH, A.; SENK, D.; FERNANDEZ, M. Charcoal Behaviour by Its Injection into the Modern Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 50, n. 1, p. 81–88, 2010.

BADZIOCH, S.; HAWKSLEY, P. G. W. Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and **Development**, v. 9, n. 4, p. 521–530, out. 1970.

BAGATINI, M. C. **Comportamento em altas temperaturas das cinzas de carvões para PCI em função da composição química e mineralógica**. 2007. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BARBIERI, C. C. T. **Estudos de misturas de carvões e biomassa visando a combustão em alto-forno**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

BARBIERI, C. C. T. Avaliação da combustibilidade de carvão brasileiro para injeção em altos-fornos em simulador de PCI e em termobalança. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

BARBIERI, C. C. T.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Combustibility and reactivity of coal blends and charcoal fines aiming use in ironmaking. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 594–601, 8 abr. 2016.

BECKER, A. et al. Pulverized Coal Ignition Testing under Air-Fired Conditions Using the Zelkowski Method: Comparison of Coals of Different Rank and Provenience. **Energy Procedia**, v. 120, p. 173–180, ago. 2017.

BEJARANO, P. A.; LEVENDIS, Y. A. Combustion of Coal Chars in Oxygen-Enriched Atmospheres. **Combustion Science and Technology**, v. 179, n. 8, p. 1569–1587, 12 jul. 2007.

BENNETT, P. Using a Blast Furnace Model for the Selection of PCI Coals. In: 2nd International Meeting on Ironmaking, Vitória (ES). **Anais**... Vitória (ES): Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2004.

BENNETT, P. A. Advantages of Low Volatile Coals for PCI. Australia: Coal Tech, 1997. .

BENNETT, P.; FUKUSHIMA, T. Impact of PCI coal quality on blast furnace operations. **Proceedings 12th ICCS**, 2003.

BISWAS, A. K. **Principles of blast furnace ironmaking: theory and practice**. Brisbane, Australia: Cootha, 1981.

BISWAS, S. et al. Studies on the Combustion Behaviour of Blends of Indian Coals by TGA and Drop Tube Furnace. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 3, p. 191–199, fev. 2006.

BISWAS, S. et al. Impact of Petrographic Properties on the Burning Behavior of Pulverized Coal Using a Drop Tube Furnace. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3130–3133, nov. 2007.

BORREGO, A. G. et al. Coal Char Combustion under a CO2-Rich Atmosphere: Implications for Pulverized Coal Injection in a Blast Furnace. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 11, p. 1017–1024, nov. 2008.

BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D. Comparison of Chars Obtained under Oxy-Fuel and Conventional Pulverized Coal Combustion Atmospheres. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3171–3179, nov. 2007.

BORREGO, A. G.; MARTÍN, A. J. Variation in the Structure of Anthracite at a Fast Heating Rate as Determined by Its Optical Properties: An Example of Oxy-Combustion Conditions in a Drop Tube Reactor. **International Journal of Coal Geology**, v. 81, n. 4, p. 301–308, abr. 2010.

BORTZ, S. **Coal injection into the blast furnace**. Brussels, Luxembourg: Commission of the European Communities, 1983. Disponível em: http://aei.pitt.edu/id/eprint/44147>. Acesso em: 18 jan. 2018.

BÖSENHOFER, M. et al. Suitability of Pulverised Coal Testing Facilities for Blast Furnace Applications. **Ironmaking & Steelmaking**, p. 1–12, 20 jan. 2019.

BROUWER, R.; SCHOONE, E.; TOXOPEUS, H. Coal injection driven to the limits. **Iron and Steel Engineer**, v. 69, p. 20–20, 1992.

BROWER, R. C.; TOXOPEUS, H. L. Massive coal injection at Hoogovens IJmuiden blast furnaces. **Revue de Métallurgie**, v. 88, n. 4, p. 323–334, abr. 1991.

CAMPOS, A. M. A. Influência da adição da casca e do rejeito da semente de Moringa oleifera após extração do óleo em carvões minerais utilizados para injeção em altos-fornos a coque. 2018. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/10054/1/DISSERTA%c3%87%c3% 830_Influ%c3%aanciaAdi%c3%a7%c3%a3oCasca.pdf>.

CARPENTER, A. M. Coal classification. London: IEA Coal Research, 1988.

CARPENTER, A. M. **Coal blending for power stations**. London: IEA Coal Research, 1995.

CARPENTER, A. M. **Coal quality assessment: the validity of empirical tests**. London: IEA Clean Coal Centre, 2002.

CARPENTER, A. M. Use of PCI in blast furnaces. London: IEA Coal Research, 2006.

CARPENTER, A. M.; SKORUPSKA, N. M. **Coal combustion: analysis and testing**. London: IEA Coal Research, 1993.

CASHDOLLAR, K. L. Overview of Dust Explosibility Characteristics. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, n. 3–5, p. 183–199, maio 2000.

CHEN, W.-H.; DU, S.-W.; YANG, T.-H. Volatile Release and Particle Formation Characteristics of Injected Pulverized Coal in Blast Furnaces. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 7, p. 2025–2033, jul. 2007.

CHEN, W.-H.; WU, J.-S. An Evaluation on Rice Husks and Pulverized Coal Blends Using a Drop Tube Furnace and a Thermogravimetric Analyzer for Application to a Blast Furnace. **Energy**, v. 34, n. 10, p. 1458–1466, out. 2009.

CHOUDHURY, N. et al. Influence of Rank and Macerals on the Burnout Behaviour of Pulverized Indian Coal. International Journal of Coal Geology, v. 74, n. 2, p. 145–153, abr. 2008.

CLOKE, M.; LESTER, E. Characterization of Coals for Combustion Using Petrographic Analysis: A Review. **Fuel**, v. 73, n. 3, p. 315–320, mar. 1994.

COMMITTEE ON REACTION WITHIN BLAST FURNACE. **Blast Furnace Phenomena and Modelling.** Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.

CONTINILLO, G. et al. Coal Dust Explosions in a Spherical Bomb. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 4, n. 4, p. 223–229, jul. 1991.

CORES, A. et al. Iron Ores, Fluxes and Tuyere Injected Coals Used in the Blast Furnace. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 34, n. 3, p. 231–240, maio 2007.

CORES, A. et al. Combustion of waste oils simulating their injection in blast furnace tuyeres. **Revista de Metalurgia**, v. 45, n. 2, p. 100–113, 30 abr. 2009.

CRELLING, J. C.; SKORUPSKA, N. M.; MARSH, H. Reactivity of Coal Macerals and Lithotypes. **Fuel**, v. 67, n. 6, p. 781–785, jun. 1988.

CUMMING, J. W. A DTG Combustion Study on Anthracitic and Other Coal Chars. **Thermochimica Acta**, v. 155, p. 151–161, dez. 1989.

DA SILVA, A. M. Estudo da combustão dos carvões e misturas com coque verde de petróleo injetadas em altos fornos. 2006. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

DA SILVA, A. M. Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral no processo de fabricação do ferro-gusa em alto-forno. 2008. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

DA SILVA, G. L. R.; MARINHO, G. M.; ASSIS, P. S. Caracterização e simulação de combustão de carvões alternativos de PCI. p. 2383–2393, 2012.

DAVIDSON, R. M.; IEA COAL RESEARCH; CLEAN COAL CENTRE. **Studying the structural chemistry of coal**. London: IEA Coal Research, Clean Coal Centre, 2004.

DE ASSIS, C. F. C. et al. Experimental Simulation and Analysis of Agricultural Waste Injection as an Alternative Fuel for Blast Furnace. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 11, p. 7268–7273, 2014.

DE GIROLAMO, A. et al. Ignitability and Combustibility of Yallourn Pyrolysis Char Blended with Pulverized Coal Injection Coal under Simulated Blast Furnace Conditions. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 3, p. 1858–1868, 17 mar. 2016.

DE GIROLAMO, A. et al. Ignitability and Combustibility of Yallourn Pyrolysis Char under Simulated Blast Furnace Conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 113–123, fev. 2017.

DENO, T.; OKUNO, Y. Hight rate PCI operation in Japan. In: ISHII, K. (Ed.). Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. Netherlands: Pergamon. 1st. ed. Oxford, UK: Pergamon, 2000. p. 37–62.

DU, S.-W.; CHEN, W.-H.; LUCAS, J. A. Pulverized Coal Burnout in Blast Furnace Simulated by a Drop Tube Furnace. **Energy**, v. 35, n. 2, p. 576–581, fev. 2010.

FAÚNDEZ, J. et al. Ignition Behaviour of Different Rank Coals in an Entrained Flow Reactor. **Fuel**, v. 84, n. 17, p. 2172–2177, dez. 2005.

FLORES, B. D. Avaliação experimental em forno piloto da influência de um carvão colombiano de alta heterogeneidade e de carvões de alto e baixo volátil na qualidade do coque. 2014a. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FLORES, B. D. et al. Effect of Charcoal Blending with a Vitrinite Rich Coking Coal on Coke Reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 97–105, jan. 2017a.

FLORES, B. D. et al. How Coke Optical Texture Became a Relevant Tool for Understanding Coal Blending and Coke Quality. **Fuel Processing Technology**, v. 164, p. 13–23, set. 2017b.

FLORES, B. D. Estudo do comportamento termoplástico do carvão da camada barro branco (Santa Catarina - Brasil) e sua influência no processo de coqueificação. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2018.

FLORES, I. V. Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório. 2014b. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FRAGOSO, H. P. et al. Combustion Behavior of Granulated and Pulverized Coal in a PCI Rig: Combustibility and Pressure Variation Analysis. **Journal of Materials Research and Technology**, p. S2238785419305848, out. 2019.

FRIEDEMANN, J. et al. Direct Optical Observation of Coal Particle Fragmentation Behavior in a Drop-Tube Reactor. **Fuel**, v. 166, p. 382–391, fev. 2016.

GARCÍA, L. et al. Tecnología de fabricación de arrabio con la inyección de combustibles y otros materiales por toberas en el horno alto. I Parte. Características de los combustibles auxiliares y su influencia en el proceso del horno alto. **Revista de Metalurgia**, v. 34, n. 1, p. 51–59, 28 fev. 1998.

GEERDES, M. et al. **Modern blast furnace ironmaking: an introduction**. 2nd ed ed. Amsterdam: IOS Press, 2009.

GHIGGI, M. L. Comportamento de cinzas de misturas de carvões para PCI de alto-forno em testes de fusibilidade e de viscosidade - relação com a composição química e mineralógica. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

GIBBINS, J. R.; WILLIAMSON, J. Advances in Laboratory Tests for Predicting Coal-Related Combustion Problems. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy**, v. 212, n. 1, p. 13–26, fev. 1998.

GOMES, M. de L. I. Avaliação da viabilidade técnica da utilização de misturas do carvão faxinal com importados para injeção em altos-fornos. 2004. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

GOMES, M. de L. I.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Thermal analysis evaluation of the reactivity of coal mixtures for injection in the blast furnace. **Materials Research**, v. 9, n. 1, p. 91–95, mar. 2006.

GRANDIN, F.-H. et al. Charcoal - Injection into a charcoal blast furnace: combustion properties in the raceway. In: Glasgow, UK. **Anais...** In: 2ND EUROPEAN IRONMAKING CONGRESS. Glasgow, UK: 1991.

GRAY, R. J. Some petrographic applications to coal, coke and carbons. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 4, p. 535–555, 1991.

GUDENAU, H. W. et al. Environmental Aspects and Recycling of Filter Dusts by Direct Injection or Use of Agglomerates in Shaft Furnaces. **ISIJ International**, v. 40, n. 3, p. 218–223, 2000.

GUPTA, R. P. et al. Ignition Temperature of Pulverized Coal Particles: Experimental Techniques and Coal-Related Influences. **Combustion and Flame**, v. 79, n. 3–4, p. 333–339, mar. 1990.

GUPTA, S. et al. Influence of Carbon Structure and Mineral Association of Coals on Their Combustion Characteristics for Pulverized Coal Injection (PCI) Application. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 37, n. 3, p. 457–473, jun. 2006.

GURURAJAN, V. S. et al. Mechanisms for the Ignition of Pulverized Coal Particles. **Combustion and Flame**, v. 81, n. 2, p. 119–132, ago. 1990.

GURURAJAN, V. S.; WALL, T. F.; TRUELOVE, J. S. The Combustion of Evolved Volatile Matter in the Vicinity of a Coal Particle—An Evaluation of the Diffusion Limited Model. **Combustion and Flame**, v. 72, n. 1, p. 1–12, abr. 1988.

HAYWOOD, R. et al. An experimental and theoretical investigation of pulverised coal combustion in blast furnaces. **Proceedings of the Fourth Australian Flame Days**, p. 9–10, 1995.

HILL, D. G. et al. Blast Furnace Granular Coal Injection at Bethlehem Steel's Burns Harbor Plant. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 25, n. 1, p. 49–65, jan. 2004.

HIPPE, F. et al. Efficiency of Biomass Pyrolysis Product Injection into the Blast Furnace. **BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte**, v. 164, n. 7, p. 261–266, jul. 2019.

HUTNY, W. P. et al. Quality of coal for blast furnace injection. In: Cleveland (OH), EUA. **Anais**... In: BLAST FURNACE INJECTION SYMPOSIUM. Cleveland (OH), EUA: 1996.

HUTNY, W. P.; LEE, G. K.; PRICE, J. T. Fundamentals of Coal Combustion during Injection into a Blast Furnace. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 17, n. 4, p. 373–395, jan. 1991.

HUTNY, W.; PRICE, J.; GRANSDEN, J. Evaluation of coals for blast furnace injection using a computer model. In: **Anais**... In: IRONMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS. 1990.

ICCP. International Handbook of Coal Petrography. 2nd. ed. Paris, France: Centre national de la recherche scientifique, 1963.

ICCP. International Handbook of Coal Petrography: Supplement to the 2nd Edition. Paris, France: Centre national de la recherche scientifique, 1971.

ICCP. The New Vitrinite Classification (ICCP System 1994). **Fuel**, v. 77, n. 5, p. 349–358, abr. 1998.

ICCP. The new inertinite classification (ICCP System 1994). **Fuel**, v. 80, n. 4, p. 459–471, mar. 2001.

ICHIDA, M. et al. Behavior of Pulverized Coal Ash and Physical Properly of Dripping Slag under High Pulverized Coal Injection Operation. **ISIJ International**, v. 41, n. 4, p. 325–332, 2001.

ISHII, K. (ed.). Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. 1st. ed. Oxford, UK: Pergamon, 2000.

JAYARAMAN, K.; KOK, M. V.; GOKALP, I. Pyrolysis, Combustion and Gasification Studies of Different Sized Coal Particles Using TGA-MS. **Applied Thermal Engineering**, v. 125, p. 1446–1455, out. 2017.

KALKREUTH, W. et al. Exploring the Possibilities of Using Brazilian Subbituminous Coals for Blast Furnace Pulverized Fuel Injection. **Fuel**, v. 84, n. 6, p. 763–772, abr. 2005.

KHAIRIL et al. Fundamental Reaction Characteristics of Pulverized Coal at High Temperature. **ISIJ International**, v. 41, n. 2, p. 136–141, 2001.

KHAIRIL, K.; KAMIHASHIRA, D.; NARUSE, I. Interaction between Molten Coal Ash and Coke in Raceway of Blast Furnace. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 29, n. 1, p. 805–810, jan. 2002.

KHATAMI, R.; LEVENDIS, Y. A. An Overview of Coal Rank Influence on Ignition and Combustion Phenomena at the Particle Level. **Combustion and Flame**, v. 164, p. 22–34, fev. 2016.

KIM, J.-H. et al. Effect of Coal Fragmentation on PCI Combustion Zone in Blast Furnace. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 79, p. 266–274, dez. 2016.

KIMBER, G. M.; GRAY, M. D. Rapid Devolatilization of Small Coal Particles. **Combustion and Flame**, v. 11, n. 4, p. 360–362, ago. 1967.

KITAEV, B. I.; IAROSHENKO, I. G.; SUCHKOV, V. D. Heat exchange in shaft furnaces. Oxford; New York: Pergamon Press, 1967.

KOBAYASHI, H. **Devolatilization of Pulverized coal at high temperature**. 1976. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1976.

KREVELEN, D. W. van. **Coal--typology, chemistry, physics, constitution**. Amsterdam; New York: New York, N.Y: Elsevier Scientific Pub. Co.; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North Holland, 1981.

KRUSE, R. et al. Blast furnace PCI coal selection at Ispat Inland. In: **Anais**... In: IRON & STEEL SOCIETY INTERNATIONAL TECHNOLOGY CONFERENCE AND EXPOSITION 2003. 2003.

KUROSE, R.; IKEDA, M.; MAKINO, H. Combustion Characteristics of High Ash Coal in a Pulverized Coal Combustion. **Fuel**, v. 80, n. 10, p. 1447–1455, ago. 2001.

LAHAYE, J.; PRADO, G. (ed.). Fundamentals of the Physical-Chemistry of Pulverized Coal Combustion. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.

LECTARD, E.; HESS, E.; LIN, R. Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction. **Revue de Métallurgie**, v. 101, n. 1, p. 31–38, jan. 2004.

LESTER, E.; CLOKE, M. The characterisation of coals and their respective chars formed at 1300 C in a drop tube furnace. **Fuel**, v. 78, n. 14, p. 1645–1658, 1999.

LI, H. et al. Reactivity Study of Two Coal Chars Produced in a Drop-Tube Furnace and a Pulverized Coal Injection Rig. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 8, p. 4690–4695, 16 ago. 2012.

LI, H. et al. Comparative Study on the Combustion Performance of Coals on a Pilot-Scale Test Rig Simulating Blast Furnace Pulverized Coal Injection and a Lab-Scale Drop-Tube Furnace. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 1, p. 363–368, 16 jan. 2014.

MA, S.; HILL, J. O.; HENG, S. A Thermal Analysis Study of the Combustion Characteristics of Victorian Brown Coals. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, n. 6, p. 1985–1996, jun. 1989.

MACHADO, A. da S. Automação de simulador de combustão para avaliação dos fenômenos transientes durante a desvolatlização e combustão de carvões para injeção em altos-fornos. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

MACHADO, J. G. M. da S. Estudo de reatividade e combustão de carvões minerais, carvão vegetal e misturas. 2009. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MACHADO, J. G. M. S. et al. Reactivity and Conversion Behaviour of Brazilian and Imported Coals, Charcoal and Blends in View of Their Injection into Blast Furnaces. **steel research international**, v. 81, n. 1, p. 9–16, jan. 2010.

MARLIÉRE, E. et al. Productivity and quality of pulverised coal for increasing blast furnace injections. **European Publication, Luxembourg, EUR**, v. 21728, p. 193, 2005.

MATHIESON, J. G. et al. Use of Biomass in the Iron and Steel Industry – An Australian Perspective. p. 11, 2011.

MATHIESON, J. G. et al. Reducing Net CO2 Emissions Using Charcoal as a Blast Furnace Tuyere Injectant. **ISIJ International**, v. 52, n. 8, p. 1489–1496, 2012.

MATHIESON, J. G.; TRUELOVE, J. S.; ROGERS, H. Toward an Understanding of Coal Combustion in Blast Furnace Tuyere Injection. **Fuel**, v. 84, n. 10, p. 1229–1237, jul. 2005.

MÉNDEZ, L. B. et al. Influence of Petrographic and Mineral Matter Composition of Coal Particles on Their Combustion Reactivity ☆. **Fuel**, v. 82, n. 15–17, p. 1875–1882, out. 2003.

MITTAL, M. Limiting Oxygen Concentration for Coal Dusts for Explosion Hazard Analysis and Safety. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 26, n. 6, p. 1106–1112, nov. 2013.

MOÇO, A. et al. Combustion behavior of coals from thermogravimetric and drop tube furnace experiments. In: Napoli, Italy. **Anais...** In: MCS-10: TENTH MEDITERRANEAN COMBUSTION SYMPOSIUM. Napoli, Italy: 2017.

MOTTA, R. S. N. Automação e controle de sistemas de injeção de carvão pulverizado em altos-fornos. 2011. Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, 2011.

MOTTA, R. S. N. Sistemas de Injeção de Materiais Pulverizados em Altos-Fornos e Aciarias. São Paulo: Blucher, 2015.

MUREDDU, M. et al. Air- and Oxygen-Blown Characterization of Coal and Biomass by Thermogravimetric Analysis. **Fuel**, v. 212, p. 626–637, jan. 2018.

NAKAMURA, N.; TOGINO, Y.; TATEOKA, M. Behaviour of coke in large blast furnace. **The Metals Society**, p. 1–18, 1977.

NANDI, B. N.; BROWN, T. D.; LEE, G. K. Inert Coal Macerals in Combustion. **Fuel**, v. 56, n. 2, p. 125–130, abr. 1977.

NARUSE, I. et al. Reaction Behavior of Coke Lump in Raceway of Blast Furnace with Pulverized Coal Injection. **ISIJ International**, v. 40, n. 8, p. 744–748, 2000.

NG, K. W. et al. Carbon Type Differentiation Technique for Diagnosing Pulverised Coal Injection Efficiency. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 43, n. 3, p. 214–219, 15 mar. 2016.

NG, K. W.; GIROUX, L.; HUANG, X. Pulverized Coal Injection Simulation. p. 6, 2018.

NIEH, S.; NGUYEN, T. MEASUREMENT AND CONTROL OF ELECTROSTATIC CHARGES ON PULVERIZED COAL IN A PNEUMATIC PIPELINE*. **Particulate Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 115–130, jan. 1987.

NORMAN, F.; BERGHMANS, J.; VERPLAETSEN, F. The Dust Explosion Characteristics of Coal Dust in an Oxygen Enriched Atmosphere. **Procedia Engineering**, v. 45, p. 399–402, 2012.

OKA, N. et al. The Influence of Rank and Maceral Composition on Ignition and Char Burnout of Pulverized Coal. **Fuel Processing Technology**, v. 15, p. 213–224, jan. 1987.

OSÓRIO, E. **Utilização de carvões da jazida de chico-lomã para a produção de coque**. 1997. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 1997.

OSÓRIO, E. et al. Evaluation of Petrology and Reactivity of Coal Blends for Use in Pulverized Coal Injection (PCI). **International Journal of Coal Geology**, v. 68, n. 1–2, p. 14–29, ago. 2006.

OSORIO, E. et al. Non-Isothermal Combustion Behaviour of Coal Blends in a Thermobalance as Seen by Optical Microscopy. **Thermochimica Acta**, v. 475, n. 1–2, p. 1–7, set. 2008.

PADIA, A. K. **The behavior of ash in pulverized coal under simulated combustion conditions**. 1976. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1976.

PICKEL, W. et al. Classification of Liptinite – ICCP System 1994. International Journal of Coal Geology, v. 169, p. 40–61, jan. 2017.

PIPATMANOMAI, S. et al. Investigation of Coal Conversion under Conditions Simulating the Raceway of a Blast Furnace Using a Pulsed Air Injection, Wire-Mesh Reactor. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 2, p. 489–497, mar. 2003.

POHLMANN, J. G. et al. Reactivity to CO2 of Chars Prepared in O2/N2 and O2/CO2 Mixtures for Pulverized Coal Injection (PCI) in Blast Furnace in Relation to Char Petrographic Characteristics. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, n. 3–4, p. 293–300, dez. 2010.

POHLMANN, J. G. Avaliação da combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e carvões com vistas à injeção em altos-fornos. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

POHLMANN, J. G. et al. Combustion of Eucalyptus Charcoals and Coals of Similar Volatile Yields Aiming at Blast Furnace Injection in a CO2 Mitigation Environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 1–11, ago. 2016.

POHLMANN, J. G. et al. Pulverized Combustion under Conventional (O 2 /N 2) and Oxy-Fuel (O 2 /CO 2) Conditions of Biomasses Treated at Different Temperatures. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 174–182, jan. 2017.

RAY, S. et al. Study of PCI Coals in New Injection Rig at CanmetEnergy (Ottawa). In: Metec InSteelCon Proceedings, Dusseldorf, Alemanha. **Anais**... Dusseldorf, Alemanha: 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/282303694_Evaluation_of_PCI_coals_in_ new_injection_facility_at_CanmetENERGY-Ottawa>. Acesso em: 18 jan. 2018.

RECH, R. L. **Desenvolvimento de equipamento para estudos de injeção de carvão pulverizado em altos-fornos siderúrgicos**. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

RECH, R. L. et al. Design and Construction of a PCI Rig Evaluation of Pulverized Fuels Combustion: Equipment Features. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 15, n. 4, p. 496–503, 2018.

REIS, H. M. B. Estudo da combustão de misturas de carvões de baixo e alto ranks. 2003. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2003.

RIAZA, J.; GIBBINS, J.; CHALMERS, H. Ignition and Combustion of Single Particles of Coal and Biomass. **Fuel**, v. 202, p. 650–655, ago. 2017.

RILEY, J. T. Routine coal and coke analysis: collection, interpretation, and use of analytical data. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2007.

RIZZO, E. M. da S. **Processo de fabricação de ferro-gusa em alto-forno**. São Paulo: ABM, 2009.

ROGERS, H.; MATHIESON, J. G.; MASON, M. B. The impact of coal petrographic composition on the combustion of pulverised coals under simulated blast furnace tuyere injection conditions. In: Chemeca 2011: Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21 September 2011, **Anais**...2011.

SAHU, S. G. et al. Evaluation of Combustion Behaviour of Coal Blends for Use in Pulverized Coal Injection (PCI). **Applied Thermal Engineering**, v. 73, n. 1, p. 1014–1021, dez. 2014.

SATO, M.; ARIYAMA, T.; YAMAKAWA, Y. Combustion mechanism of pulverized coal injected into blast furnace and its simulation. **Revue de Métallurgie**, v. 92, n. 3, p. 343–350, mar. 1995.

SCHAPIRO, N.; GRAY, R. J.; EUSNER, G. Recent developments in coal petrography. **Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Committee, Proc. 20**, v. 89, 1961.

SENK, D. et al. Dust Injection in Iron and Steel Metallurgy. **ISIJ International**, v. 46, n. 12, p. 1745–1751, 2006.

SENNECA, O. et al. An Experimental Study of Fragmentation of Coals during Fast Pyrolysis at High Temperature and Pressure. **Fuel**, v. 90, n. 9, p. 2931–2938, set. 2011.

SHI, L. et al. Pyrolysis Behavior and Bonding Information of Coal — A TGA Study. **Fuel Processing Technology**, v. 108, p. 125–132, abr. 2013.

SILVA, K. G.; ASSIS, P. S. Combustibility behavior of PCI coals, green petroleum coke and charcoal fines used as fuel for injection into blast furnace tuyeres. **REM** -**International Engineering Journal**, v. 72, n. 1, p. 125–131, mar. 2019.

SMOOT, L. D.; SMITH, P. J. Coal Combustion and Gasification. Boston, MA: Springer US, 1985.

STACH, E.; MURCHISON, G. (ed.). **Stach's textbook of coal petrology**. 3., rev.enlarged ed ed. Berlin, Stuttgart: Borntraeger, 1982.

STEER, J. M. et al. The Effects of Particle Grinding on the Burnout and Surface Chemistry of Coals in a Drop Tube Furnace. **Fuel**, v. 160, p. 413–423, nov. 2015.

STEER, J. M. et al. A Comparison of Partially Burnt Coal Chars and the Implications of Their Properties on the Blast Furnace Process. **Fuel Processing Technology**, v. 176, p. 230–239, jul. 2018.

SU, S. et al. Techniques to Determine Ignition, Flame Stability and Burnout of Blended Coals in p.f. Power Station Boilers. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 27, n. 1, p. 75–98, jan. 2001.

SUÁREZ RUIZ, I. Organic Petrology: An Overview. In: **Petrology - New Perspectives** and **Applications**. [s.l: s.n.]p. 199–224.

SUZUKI, T. et al. Pulverized Coal Combustion in High Temperature Furnaces for the Steel Making: Second Report: Combustion Efficiency of Coal-Oil Mixture and Pulverized Coal. **Bulletin of JSME**, v. 27, n. 234, p. 2811–2817, 1984a.

SUZUKI, T. et al. Pulverized Coal Combustion in High Temperature Furnaces for the Steel Making : First Report: Evaluation Method of Combustibility for Pulverized Coal. **Bulletin of JSME**, v. 27, n. 234, p. 2803–2810, 1984b.

SUZUKI, T. et al. High Intensity Combustion of Coal for Application to a Blast Furnace. **Symposium (International) on Combustion**, v. 20, n. 1, p. 1419–1425, jan. 1985.

SUZUKI, T. et al. Prediction of High-Intensity Pulverized Coal Combustion. **Combustion Science and Technology**, v. 45, n. 3–4, p. 167–183, 20 fev. 1986.

SUZUKI, T.; UEHARA, T.; AKEDO, H. Combustion Characteristics of Pulverized Coal for Blast Furnace Coal Injection. In: 49th Ironmaking Conference Proceedings, Iron and Steel Siciety, Warrendale, PA, USA. **Anais**... USA: 1990.

SÝKOROVÁ, I. et al. Classification of Huminite—ICCP System 1994. International Journal of Coal Geology, v. 62, n. 1–2, p. 85–106, abr. 2005.

THOMAS, C. G. et al. The Behaviour of Inertinite Macerals under Pulverised Fuel (Pf) Combustion Conditions. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 6, p. 779–788, ago. 1993.

TIWARI, H. P.; DAS, A.; SINGH, U. Novel Technique for Assessing the Burnout Potential of Pulverized Coals/Coal Blends for Blast Furnace Injection. **Applied Thermal Engineering**, v. 130, p. 1279–1289, fev. 2018.

TOGNOTTI, L. et al. Measurement of Ignition Temperature of Coal Particles Using a Thermogravimetric Technique. **Combustion Science and Technology**, v. 44, n. 1–2, p. 15–28, nov. 1985.

TSAI, C.-Y.; SCARONI, A. W. Reactivity of Bituminous Coal Chars during the Initial Stage of Pulverized-Coal Combustion. **Fuel**, v. 66, n. 10, p. 1400–1406, out. 1987.

UEKI, Y.; YOSHIIE, R.; NARUSE, I. Combustion Behavior of Pulverized Coal and Ash Particle Properties during Combustion. **ISIJ International**, v. 55, n. 6, p. 1305–1312, 2015.

UENO, H.; YAMAGUCHI, K.; TAMURA, K. Coal Combustion in the Raceway and Tuyere of a Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 33, n. 6, p. 640–645, 1993.

VAMVUKA, D.; SCHWANEKAMP, G.; GUDENAU, H. W. Combustion of Pulverized Coal with Additives under Conditions Simulating Blast Furnace Injection. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1145–1150, jul. 1996.

VASSILEV, S. V. et al. Influence of Mineral and Chemical Composition of Coal Ashes on Their Fusibility. **Fuel Processing Technology**, v. 45, n. 1, p. 27–51, out. 1995.

WALL, T. F. et al. The Ignition of Coal Particles. **Fuel**, v. 70, n. 9, p. 1011–1016, set. 1991.

WALL, T. F. et al. The Effects of Pressure on Coal Reactions during Pulverised Coal Combustion and Gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 28, n. 5, p. 405–433, jan. 2002.

WALL, T. F.; GURURAJAN, V. S. Combustion Kinetics and the Heterogeneous Ignition of Pulverized Coal. **Combustion and Flame**, v. 66, n. 2, p. 151–157, nov. 1986.

WIPPERMANN, S. Kombiniertes Einblasen von Kohle und Feinerz oder eisenhaltigen Hu⁻ttenreststoffen in den Hochofen. 1996. IEHK, Aechen, 1996.

WOSKOBOENKO, F. Explosibility of Victorian Brown Coal Dust☆. **Fuel**, v. 67, n. 8, p. 1062–1068, ago. 1988.

WU, L. et al. Simulation of Blast-Furnace Raceway Conditions in a Wire-Mesh Reactor: Interference by the Reactions of Molybdenum Mesh and Initial Results. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2572–2579, nov. 2006.

WU, L. et al. Simulation of Blast-Furnace Tuyere and Raceway Conditions in a Wire Mesh Reactor: Extents of Combustion and Gasification. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2325–2334, jul. 2007.

WU, Z. Fundamentals of pulverised coal combustion. London: IEA Clean Coal Centre, 2005.

YAMAGATA, C. et al. Fundamental Study on Combustion of Pulverized Coal Injected into Coke Bed at High Rate. **ISIJ International**, v. 32, n. 6, p. 725–732, 1992.

YAMAGUCHI, K. et al. Maximum Injection Rate of Fine Ore into Blast Furnace through Tuyeres. **ISIJ International**, v. 31, n. 7, p. 677–684, 1991.

YAMAGUCHI, K.; UENO, H.; TAMURA, K. Maximum Injection Rate of Pulverized Coal into Blast Furnace through Tuyeres with Consideration of Unburnt Char. **ISIJ International**, v. 32, n. 6, p. 716–724, 1992.

YAMAOKA, H.; KAMEI, Y. Experimental Study on an Oxygen Blast Furnace Process Using a Small Test Plant. **ISIJ International**, v. 32, n. 6, p. 709–715, 1992.

YOKOJI, A. et al. Introdução à siderurgia. São Paulo: ABM, 2007.

YU, J.; LUCAS, J. A.; WALL, T. F. Formation of the Structure of Chars during Devolatilization of Pulverized Coal and Its Thermoproperties: A Review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 2, p. 135–170, abr. 2007.

ZHANG, D. et al. Experimental Studies of Ignition Behaviour and Combustion Reactivity of Pulverized Fuel Particles. **Fuel**, v. 71, n. 11, p. 1239–1246, nov. 1992.

ZHANG, D.; WALL, T. Ignition of Coal Particles: The Influence of Experimental Technique. **Fuel**, v. 73, n. 7, p. 1114–1119, jul. 1994.

ZHANG, J. et al. Pulverized Coal Combustion of Nitrogen Free Blast Furnace. **Journal** of Iron and Steel Research, International, v. 20, n. 3, p. 1–5, mar. 2013.

ZHOU, D. et al. Combustion Characteristics and Kinetics of Different Food Solid Wastes Treatment by Blast Furnace. **Renewable Energy**, v. 145, p. 530–541, jan. 2020.

ZOU, C. et al. Evaluation of Catalytic Combustion of Pulverized Coal for Use in Pulverized Coal Injection (PCI) and Its Influence on Properties of Unburnt Chars. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 136–145, mar. 2014.

APÊNDICE – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

| | 500 mg (100% O2) | | | | | | | | | |
|-------------------|------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| Medidas | AV1 | AV2 | BV1 | BV2 | BV3 | BV4 | BV5 | ANT | | |
| 1 | 91,23 | 89,77 | 65,44 | 69,16 | 87,44 | 81,43 | 85,97 | 43,46 | | |
| 2 | 87,84 | 86,56 | 82,37 | 61,87 | 85,22 | 76,42 | 72,01 | 44,93 | | |
| 3 | 90,74 | 94,65 | 78,59 | 67,13 | 81,92 | 83,21 | 83,57 | 45,52 | | |
| 4 | 92,74 | 89,21 | 88,00 | 65,38 | 81,12 | | 88,61 | 49,47 | | |
| 5 | 90,30 | | 78,76 | 65,81 | 79,82 | | 63,05 | 54,09 | | |
| 6 | | | 59,92 | 70,63 | 83,64 | | 68,05 | 47,67 | | |
| 7 | | | 59,02 | 65,53 | 86,26 | | | | | |
| 8 | | | | 67,43 | | | | | | |
| 750 mg (100% O2) | | | | | | | | | | |
| Medidas | AV1 | AV2 | BV1 | BV2 | BV3 | BV4 | BV5 | ANT | | |
| 1 | 94,62 | 87,24 | 71,81 | 62,82 | 79,31 | 79,87 | 71,47 | 34,63 | | |
| 2 | 86,87 | 85,84 | 66,85 | 65,97 | 77,33 | 76,67 | 73,82 | 41,44 | | |
| 3 | 89,14 | 89,13 | 80,27 | 67,42 | 78,59 | 82,06 | 69,66 | 45,16 | | |
| 4 | 84,20 | 88,52 | 63,21 | 67,69 | 74,97 | 75,68 | | 36,35 | | |
| 5 | 87,73 | | 70,75 | 63,29 | 74,95 | 82,35 | | 42,86 | | |
| 6 | | | | | | 83,66 | | | | |
| 1000 mg (100% O2) | | | | | | | | | | |
| Medidas | AV1 | AV2 | BV1 | BV2 | BV3 | BV4 | BV5 | ANT | | |
| 1 | 88,19 | 89,55 | 80,26 | 57,50 | 81,80 | 79,94 | 72,49 | 34,12 | | |
| 2 | 87,43 | 90,90 | 70,12 | 61,14 | 75,60 | 73,89 | 65,06 | 41,28 | | |
| 3 | 87,27 | 86,65 | 91,81 | 63,93 | 85,68 | 79,03 | 64,57 | 41,91 | | |
| 4 | 84,20 | 84,98 | 79,81 | 62,04 | 85,32 | 71,65 | | 36,28 | | |
| 5 | 87,73 | | 60,11 | 62,46 | 83,99 | 75,33 | | 46,34 | | |
| 6 | | | 63,09 | | | | | | | |
| | | | 12 | 50 mg (100% (| O2) | | | | | |
| Medidas | AV1 | AV2 | BV1 | BV2 | BV3 | BV4 | BV5 | ANT | | |
| 1 | 91,35 | 94,82 | 61,82 | 56,73 | 76,84 | 82,63 | 63,47 | 38,65 | | |
| 2 | 89,29 | 82,91 | 50,60 | 59,26 | 80,87 | 64,01 | 60,07 | 32,34 | | |
| 3 | 79,20 | 92,94 | 56,87 | 58,38 | 87,70 | 71,67 | 58,88 | 44,23 | | |
| 4 | 83,82 | | 63,48 | 53,90 | 81,43 | 68,66 | | 37,30 | | |
| 5 | 82,53 | | 58,90 | 49,28 | 79,66 | 70,62 | | 48,98 | | |
| | | | 20 | 00 mg (100% (| O2) | | | | | |
| Medidas | AV1 | AV2 | BV1 | BV2 | BV3 | BV4 | BV5 | ANT | | |
| 1 | | 71,21 | 61,17 | 44,31 | | | | | | |
| 2 | | 74,88 | 65,75 | 45,43 | | | | | | |
| 3 | | | 54,38 | 48,93 | | | | | | |

Tabela 8.1 - Burnouts calculados (100% O₂)

| | | | | - |
|-------|---------|---------|---------------|-----|
| Ca | arvão | Média | Desvio padrão | Ν |
| | 500 mg | 73,1571 | 11,55227 | 7 |
| | 750 mg | 70,5780 | 6,39663 | 5 |
| BV1 | 1000 mg | 74,2000 | 11,97426 | 6 |
| | 1250 mg | 58,3340 | 5,02275 | 5 |
| | Total | 69,6461 | 10,94844 | 23 |
| | 500 mg | 66,6175 | 2,65632 | 8 |
| | 750 mg | 65,4380 | 2,27765 | 5 |
| BV2 | 1000 mg | 61,4140 | 2,40888 | 5 |
| | 1250 mg | 55,5100 | 4,03710 | 5 |
| | Total | 62,8152 | 5,15773 | 23 |
| | 500 mg | 83,6314 | 2,81962 | 7 |
| | 750 mg | 77,0300 | 2,01817 | 5 |
| BV3 | 1000 mg | 82,4780 | 4,13468 | 5 |
| | 1250 mg | 81,3000 | 3,99196 | 5 |
| | Total | 81,3391 | 3,97754 | 22 |
| | 500 mg | 80,3533 | 3,52071 | 3 |
| | 750 mg | 80,0483 | 3,25318 | 6 |
| BV4 | 1000 mg | 75,9680 | 3,48292 | 5 |
| | 1250 mg | 71,5180 | 6,87103 | 5 |
| | Total | 76,7779 | 5,57381 | 19 |
| | 500 mg | 76,8767 | 10,56344 | 6 |
| | 750 mg | 71,6500 | 2,08583 | 3 |
| BV5 | 1000 mg | 67,3733 | 4,43793 | 3 |
| | 1250 mg | 61,1400 | 2,02007 | 3 |
| | Total | 70,7833 | 9,07538 | 15 |
| | 500 mg | 47,5233 | 3,85179 | 6 |
| | 750 mg | 40,0880 | 4,44408 | 5 |
| ANT | 1000 mg | 39,9860 | 4,84494 | 5 |
| | 1250 mg | 40,3000 | 6,43955 | 5 |
| | Total | 42,2386 | 5,69124 | 21 |
| | 500 mg | 90,5700 | 1,78180 | 5 |
| | 750 mg | 88,5120 | 3,86015 | 5 |
| AV1 | 1000 mg | 86,9640 | 1,58432 | 5 |
| | 1250 mg | 85,2380 | 4,98941 | 5 |
| | Total | 87,8210 | 3,69298 | 20 |
| | 500 mg | 90,0475 | 3,37264 | 4 |
| | 750 mg | 87,6825 | 1,45914 | 4 |
| AV2 | 1000 mg | 88,0200 | 2,69282 | 4 |
| | 1250 mg | 90,2233 | 6,40291 | 3 |
| | Total | 88,9113 | 3,42058 | 15 |
| | 500 mg | 74,5861 | 14,49584 | 46 |
| | 750 mg | 72,4789 | 15,22658 | 38 |
| Total | 1000 mg | 71,9329 | 16,08577 | 38 |
| | 1250 mg | 67,0858 | 16,80366 | 36 |
| | Total | 71,7323 | 15,69318 | 158 |

Tabela 8.2 – Estatística descritiva (100% O₂).

| 0 | Masaa | N 4 4 -11 - | Faux Da dañ a | 95% Intervalo | o de confiânça | |
|--------|---------|-------------|---------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| Carvao | Massa | wedia | Erro Padrao | Limite inferior | Limite superior | Erro da estimativa |
| | 500 mg | 73,157 | 2,077 | 69,047 | 77,268 | 4,111 |
| D)// | 750 mg | 70,578 | 2,458 | 65,714 | 75,442 | 4,864 |
| BVI | 1000 mg | 74,200 | 2,244 | 69,760 | 78,640 | 4,440 |
| | 1250 mg | 58,334 | 2,458 | 53,470 | 63,198 | 4,864 |
| | 500 mg | 66,618 | 1,943 | 62,772 | 70,463 | 3,845 |
| DV/2 | 750 mg | 65,438 | 2,458 | 60,574 | 70,302 | 4,864 |
| BV2 | 1000 mg | 61,414 | 2,458 | 56,550 | 66,278 | 4,864 |
| | 1250 mg | 55,510 | 2,458 | 50,646 | 60,374 | 4,864 |
| | 500 mg | 83,631 | 2,077 | 79,521 | 87,742 | 4,111 |
| DV/2 | 750 mg | 77,030 | 2,458 | 72,166 | 81,894 | 4,864 |
| BV3 | 1000 mg | 82,478 | 2,458 | 77,614 | 87,342 | 4,864 |
| | 1250 mg | 81,300 | 2,458 | 76,436 | 86,164 | 4,864 |
| BV4 | 500 mg | 80,353 | 3,173 | 74,074 | 86,632 | 6,279 |
| | 750 mg | 80,048 | 2,244 | 75,608 | 84,488 | 4,440 |
| | 1000 mg | 75,968 | 2,458 | 71,104 | 80,832 | 4,864 |
| | 1250 mg | 71,518 | 2,458 | 66,654 | 76,382 | 4,864 |
| | 500 mg | 76,877 | 2,244 | 72,437 | 81,317 | 4,440 |
| D)/F | 750 mg | 71,650 | 3,173 | 65,371 | 77,929 | 6,279 |
| BV3 | 1000 mg | 67,373 | 3,173 | 61,094 | 73,652 | 6,279 |
| | 1250 mg | 61,140 | 3,173 | 54,861 | 67,419 | 6,279 |
| | 500 mg | 47,523 | 2,244 | 43,083 | 51,963 | 4,440 |
| | 750 mg | 40,088 | 2,458 | 35,224 | 44,952 | 4,864 |
| ANT | 1000 mg | 39,986 | 2,458 | 35,122 | 44,850 | 4,864 |
| | 1250 mg | 40,300 | 2,458 | 35,436 | 45,164 | 4,864 |
| | 500 mg | 90,570 | 2,458 | 85,706 | 95,434 | 4,864 |
| 01/4 | 750 mg | 88,512 | 2,458 | 83,648 | 93,376 | 4,864 |
| AV1 | 1000 mg | 86,964 | 2,458 | 82,100 | 91,828 | 4,864 |
| | 1250 mg | 85,238 | 2,458 | 80,374 | 90,102 | 4,864 |
| | 500 mg | 90,048 | 2,748 | 84,610 | 95,485 | 5,438 |
| A) (O | 750 mg | 87,683 | 2,748 | 82,245 | 93,120 | 5,438 |
| AVZ | 1000 mg | 88,020 | 2,748 | 82,582 | 93,458 | 5,438 |
| | 1250 mg | 90,223 | 3,173 | 83,944 | 96,502 | 6,279 |

Tabela 8.3 – Médias marginais estimadas da interação dos fatores carvão e massa dos testes em oxigênio puro.

Tabela 8.4 – Resultado dos testes de comparações múltiplas de Bonferroni para as médias de massa de um mesmo carvão dos testes em oxigênio (100% O₂).

| | | Massa a sor | Diferença entre | | | 95% IC para | a diferença ^b |
|--------|----------------|---------------|----------------------|-------------|-------------------|-------------|--------------------------|
| Carvão | Massa base (I) | comparada (I) | as médias (I - | Erro Padrão | Sig. ^b | Intervalo | Intervalo |
| | | comparada (0) | J) | | | inferior | superior |
| | 500 mg | 750 mg | 2,579 | 3,218 | 1,000 | -6,046 | 11,205 |
| | | 1000 mg | -1,043 | 3,057 | 1,000 | -9,238 | 7,153 |
| | | 1250 mg | 14,823 [*] | 3,218 | ,000 | 6,198 | 23,449 |
| | 750 mg | 500 mg | -2,579 | 3,218 | 1,000 | -11,205 | 6,046 |
| | | 1000 mg | -3,622 | 3,328 | 1,000 | -12,542 | 5,298 |
| DV/4 | | 1250 mg | 12,244 [*] | 3,476 | ,004 | 2,927 | 21,561 |
| DVI | 1000 mg | 500 mg | 1,043 | 3,057 | 1,000 | -7,153 | 9,238 |
| | | 750 mg | 3,622 | 3,328 | 1,000 | -5,298 | 12,542 |
| | | 1250 mg | 15,866 [*] | 3,328 | ,000 | 6,946 | 24,786 |
| | 1250 mg | 500 mg | -14,823 [*] | 3,218 | ,000 | -23,449 | -6,198 |
| | - | 750 mg | -12,244* | 3,476 | ,004 | -21,561 | -2,927 |
| | | 1000 mg | -15,866 [*] | 3,328 | ,000 | -24,786 | -6,946 |
| | 500 mg | 750 mg | 1,180 | 3,133 | 1,000 | -7,218 | 9,577 |
| D) (O | | 1000 mg | 5,204 | 3,133 | ,595 | -3,194 | 13,601 |
| BVZ | | 1250 mg | 11,107* | 3,133 | ,003 | 2,710 | 19,505 |
| | 750 mg | 500 mg | -1,180 | 3,133 | 1,000 | -9,577 | 7,218 |

| | | 1000 mg | 4,024 | 3,476 | 1,000 | -5,293 | 13,341 |
|--------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|---------------------------|
| | | 1250 mg | 9,928* | 3,476 | ,030 | ,611 | 19,245 |
| | 1000 mg | 500 mg | -5,204 | 3,133 | ,595 | -13,601 | 3,194 |
| | | 750 mg | -4,024 | 3,476 | 1,000 | -13,341 | 5,293 |
| | 4050 | 1250 mg | 5,904 | 3,476 | ,551 | -3,413 | 15,221 |
| | 1250 mg | 500 mg | -11,107 | 3,133 | ,003 | -19,505 | -2,710 |
| | | 1000 mg | -5,904 | 3 476 | ,030 | -15,245 | 3 413 |
| | 500 mg | 750 mg | 6 601 | 3 218 | 254 | -2 024 | 15 227 |
| | ooo mg | 1000 mg | 1,153 | 3.218 | 1.000 | -7.472 | 9,779 |
| | | 1250 mg | 2,331 | 3,218 | 1,000 | -6,294 | 10,957 |
| | 750 mg | 500 mg | -6,601 | 3,218 | ,254 | -15,227 | 2,024 |
| | | 1000 mg | -5,448 | 3,476 | ,717 | -14,765 | 3,869 |
| B\/3 | | 1250 mg | -4,270 | 3,476 | 1,000 | -13,587 | 5,047 |
| 010 | 1000 mg | 500 mg | -1,153 | 3,218 | 1,000 | -9,779 | 7,472 |
| | | 750 mg | 5,448 | 3,476 | ,717 | -3,869 | 14,765 |
| | 1050 mg | 1250 mg | 1,178 | 3,476 | 1,000 | -8,139 | 10,495 |
| | 1250 mg | 500 mg | -2,331 | 3,218 | 1,000 | -10,957 | 12 597 |
| | | 1000 mg | -1 178 | 3,476 | 1,000 | -10.495 | 8 130 |
| | 500 mg | 750 mg | 305 | 3,470 | 1,000 | -10,495 | 10 721 |
| | ooo mg | 1000 mg | 4 385 | 4 013 | 1,000 | -6.373 | 15 143 |
| | | 1250 mg | 8.835 | 4.013 | .177 | -1.923 | 19,593 |
| | 750 mg | 500 mg | -,305 | 3,886 | 1,000 | -10,721 | 10,111 |
| | 0 | 1000 mg | 4,080 | 3,328 | 1,000 | -4,840 | 13,000 |
| | | 1250 mg | 8,530 | 3,328 | ,069 | -,390 | 17,450 |
| DV4 | 1000 mg | 500 mg | -4,385 | 4,013 | 1,000 | -15,143 | 6,373 |
| | | 750 mg | -4,080 | 3,328 | 1,000 | -13,000 | 4,840 |
| | | 1250 mg | 4,450 | 3,476 | 1,000 | -4,867 | 13,767 |
| | 1250 mg | 500 mg | -8,835 | 4,013 | ,177 | -19,593 | 1,923 |
| | | 750 mg | -8,530 | 3,328 | ,069 | -17,450 | ,390 |
| | 500 mm | 1000 mg | -4,450 | 3,476 | 1,000 | -13,767 | 4,867 |
| | 500 mg | 1000 mg | 0,227 | 3,886 | 1,000 | -0,190 | 10,043 |
| | | 1250 mg | 15 737* | 3,886 | ,095 | 5,320 | 26 153 |
| | 750 mg | 500 mg | -5.227 | 3.886 | 1.000 | -15.643 | 5,190 |
| | | 1000 mg | 4,277 | 4,487 | 1,000 | -7,751 | 16,304 |
| | | 1250 mg | 10,510 | 4,487 | ,124 | -1,518 | 22,538 |
| BV2 | 1000 mg | 500 mg | -9,503 | 3,886 | ,095 | -19,920 | ,913 |
| | | 750 mg | -4,277 | 4,487 | 1,000 | -16,304 | 7,751 |
| | | 1250 mg | 6,233 | 4,487 | 1,000 | -5,794 | 18,261 |
| | 1250 mg | 500 mg | -15,737 | 3,886 | ,001 | -26,153 | -5,320 |
| | | 750 mg | -10,510 | 4,487 | ,124 | -22,538 | 1,518 |
| | 500 mm | 1000 mg | -6,233 | 4,487 | 1,000 | -18,261 | 5,794 |
| | 500 mg | 750 mg | 7,430 | 3,328 | ,103 | -1,460 | 16,300 |
| | | 1250 mg | 7,007 | 3,320 | ,131 | -1,303 | 16,437 |
| | 750 mg | 500 mg | -7 435 | 3 328 | 163 | -16 355 | 1 485 |
| | . co mg | 1000 mg | ,102 | 3,476 | 1,000 | -9,215 | 9,419 |
| A N IT | | 1250 mg | -,212 | 3,476 | 1,000 | -9,529 | 9,105 |
| ANT | 1000 mg | 500 mg | -7,537 | 3,328 | ,151 | -16,457 | 1,383 |
| | | 750 mg | -,102 | 3,476 | 1,000 | -9,419 | 9,215 |
| | | 1250 mg | -,314 | 3,476 | 1,000 | -9,631 | 9,003 |
| | 1250 mg | 500 mg | -7,223 | 3,328 | ,191 | -16,143 | 1,697 |
| | | /50 mg | ,212 | 3,476 | 1,000 | -9,105 | 9,529 |
| | 500 ~~~ | 750 mm | ,314 | 3,476 | 1,000 | -9,003 | 9,631 |
| | 500 mg | 750 mg | 2,008 | 3,470 | 1,000 | -7,209 | 12 022 |
| | | 1250 mg | 5 332 | 3,476 | 765 | -3.985 | 14 649 |
| | 750 mg | 500 mg | -2 058 | 3 476 | 1 000 | -11 375 | 7 259 |
| | . co mg | 1000 mg | 1,548 | 3.476 | 1.000 | -7.769 | 10.865 |
| | | 1250 mg | 3,274 | 3,476 | 1,000 | -6,043 | 12,591 |
| AV1 | 1000 mg | 500 mg | -3,606 | 3,476 | 1,000 | -12,923 | 5,711 |
| | 0 | 750 mg | -1,548 | 3,476 | 1,000 | -10,865 | 7,769 |
| | | 1250 mg | 1,726 | 3,476 | 1,000 | -7,591 | 11,043 |
| | 1250 mg | 500 mg | -5,332 | 3,476 | ,765 | -14,649 | 3,985 |
| | | 750 mg | -3,274 | 3,476 | 1,000 | -12,591 | 6,043 |
| | | 1000 mg | -1,726 | 3,476 | 1,000 | -11,043 | 7,591 |
| | 500 mg | 750 mg | 2,365 | 3,886 | 1,000 | -8,051 | 12,781 |
| | | 1000 mg | 2,028 | 3,886 | 1,000 | -8,389 | 12,444 |
| | 750 mg | 1250 mg | -,170 | 4,197 | 1,000 | -11,427 | 9.051 |
| | 750 mg | 1000 mg | -2,303 | 3,886 | 1,000 | -10 754 | 10.079 |
| | | 1250 mg | -2 541 | 4 197 | 1,000 | -13 792 | 8 710 |
| | 1000 | 500 mg | -2.028 | 3.886 | 1.000 | -12.444 | 8 389 |
| AV2 | 1000 ma | | _, | 2,000 | ., | 40.070 | 10 754 |
| AV2 | 1000 mg | 750 mg | .337 | 3,886 | 1,000 | -10,079 [| 10,734 |
| AV2 | 1000 mg | 750 mg 1250 mg | ,337 -2,203 | 3,886 4,197 | 1,000 | -10,079 -13,454 | 9,048 |
| AV2 | 1000 mg | 750 mg 1250 mg 500 mg | ,337 -2,203 ,176 | 3,886 4,197 4,197 | 1,000 1,000 1,000 | -10,079 -13,454 -11,075 | 9,048 |
| AV2 | 1000 mg 1250 mg | 750 mg 1250 mg 500 mg 750 mg | ,337 -2,203 ,176 2,541 | 3,886 4,197 4,197 4,197 4,197 | 1,000 1,000 1,000 1,000 | -10,079 -13,454 -11,075 8,710 | 9,048 11,427 13,792 |

*. A diferença entre as médias é significante para valores inferiores a 0,05.
b. Ajuste para comparações mútiplas: Bonferroni.

Tabela 8.5 – Resultado dos testes de comparações múltiplas de Bonferroni para as médias dos carvões dentro de uma dada massa dos testes em oxigênio puro (100% O₂).

| | | Carvão a ser | Diferença entre | | | 95% IC para | a diferença ^b |
|--------|-----------------|---------------|----------------------|-------------|-------|-----------------|--------------------------|
| Massa | Carvão base (I) | comparado (J) | as médias (I - J) | Erro Padrão | Sig.⁵ | Limite inferior | Limite superior |
| 500 mg | BV1 | BV2 | 6,540 | 2,844 | ,648 | -2,538 | 15,618 |
| | | BV3 | -10,474* | 2,937 | ,014 | -19,850 | -1,099 |
| | | BV4 | -7,196 | 3,792 | 1,000 | -19,300 | 4,908 |
| | | BV5 | -3,720 | 3,057 | 1,000 | -13,478 | 6,039 |
| | | ANT | 25,634* | 3,057 | ,000 | 15,875 | 35,392 |
| | | AV1 | -17,413 [*] | 3,218 | ,000 | -27,683 | -7,142 |
| | | AV2 | -16,890* | 3,444 | ,000 | -27,884 | -5,896 |
| | BV2 | BV1 | -6,540 | 2,844 | ,648 | -15,618 | 2,538 |
| | | BV3 | -17,014* | 2,844 | ,000 | -26,092 | -7,936 |
| | | BV4 | -13,736 [*] | 3,720 | ,009 | -25,611 | -1,861 |
| | | BV5 | -10,259 [*] | 2,968 | ,021 | -19,732 | -,786 |
| | | ANT | 19,094* | 2,968 | ,000 | 9,621 | 28,567 |
| | | AV1 | -23,952 [*] | 3,133 | ,000 | -33,952 | -13,953 |
| | | AV2 | -23,430 [*] | 3,365 | ,000 | -34,171 | -12,689 |
| | BV3 | BV1 | 10,474* | 2,937 | ,014 | 1,099 | 19,850 |
| | | BV2 | 17,014* | 2,844 | ,000 | 7,936 | 26,092 |
| | | BV4 | 3,278 | 3,792 | 1,000 | -8,826 | 15,382 |
| | | BV5 | 6,755 | 3,057 | ,811 | -3,004 | 16,513 |
| | | ANT | 36,108* | 3,057 | ,000 | 26,350 | 45,867 |
| | | AV1 | -6,939 | 3,218 | ,923 | -17,209 | 3,332 |
| | | AV2 | -6,416 | 3,444 | 1,000 | -17,410 | 4,578 |
| | BV4 | BV1 | 7,196 | 3,792 | 1,000 | -4,908 | 19,300 |
| | | BV2 | 13,736* | 3,720 | ,009 | 1,861 | 25,611 |
| | | BV3 | -3,278 | 3,792 | 1,000 | -15,382 | 8,826 |
| | | BV5 | 3,477 | 3,886 | 1,000 | -8,926 | 15,879 |
| | | ANT | 32,830* | 3,886 | ,000 | 20,427 | 45,233 |
| | | AV1 | -10,217 | 4,013 | ,339 | -23,026 | 2,593 |
| | | AV2 | -9,694 | 4,197 | ,631 | -23,091 | 3,702 |
| | BV5 | BV1 | 3,720 | 3,057 | 1,000 | -6,039 | 13,478 |
| | | BV2 | 10,259* | 2,968 | ,021 | ,786 | 19,732 |
| | | BV3 | -6,755 | 3,057 | ,811 | -16,513 | 3,004 |
| | | BV4 | -3,477 | 3,886 | 1,000 | -15,879 | 8,926 |
| | | ANT | 29,353* | 3,173 | ,000 | 19,227 | 39,480 |
| | | AV1 | -13,693* | 3,328 | ,002 | -24,314 | -3,072 |
| | | AV2 | -13,171 [*] | 3,547 | ,009 | -24,493 | -1,849 |
| | ANT | BV1 | -25,634* | 3,057 | ,000 | -35,392 | -15,875 |
| | | BV2 | -19,094 [*] | 2,968 | ,000 | -28,567 | -9,621 |
| | | BV3 | -36,108* | 3,057 | ,000 | -45,867 | -26,350 |
| | | BV4 | -32,830 [*] | 3,886 | ,000 | -45,233 | -20,427 |
| | | BV5 | -29,353 [*] | 3,173 | ,000 | -39,480 | -19,227 |
| | | AV1 | -43,047* | 3,328 | ,000 | -53,668 | -32,426 |
| | | AV2 | -42,524 [*] | 3,547 | ,000 | -53,846 | -31,202 |
| | AV1 | BV1 | 17,413 [*] | 3,218 | ,000 | 7,142 | 27,683 |
| | | BV2 | 23,952* | 3,133 | ,000 | 13,953 | 33,952 |
| | | BV3 | 6,939 | 3,218 | ,923 | -3,332 | 17,209 |
| | | BV4 | 10,217 | 4,013 | ,339 | -2,593 | 23,026 |

| | 1 | B\/5 | 13 693* | 3 328 | 002 | 3.072 | 24 314 |
|--------|--------------|-------------|----------------------|-------|-------|---------|---------|
| | | ANT | 43.047* | 3 328 | ,002 | 32 426 | 53 668 |
| | | A\/2 | 522 | 3,626 | ,000 | 11 244 | 12 280 |
| | A\/2 | RV2 | ,522 | 3,000 | 1,000 | 5 806 | 27 994 |
| | AV2 | BV1 | 10,000 23,430* | 3,444 | ,000 | 12,690 | 24,004 |
| | | BV2 | 6.416 | 3,303 | ,000 | -4 578 | 17 /10 |
| | | BV3 | 0,410 | 4 107 | 621 | -4,578 | 22.001 |
| | | BV4 | 9,094 | 4,197 | ,031 | -3,702 | 23,091 |
| | | | 13,171 | 3,547 | ,009 | 21,049 | 52 946 |
| | | AN1 | 42,324 | 3,347 | ,000 | 12 280 | 11 244 |
| 750 mm | D)//1 | AVI BV/2 | -,322 | 3,000 | 1,000 | -12,209 | 11,244 |
| 750 mg | DVI | BV2 | 5,140 | 3,476 | 1,000 | -5,953 | 16,233 |
| | | BV3 | -0,432 | 3,470 | 1,000 | -17,545 | 4,041 |
| | | BV4 | -9,470 | 3,328 | ,145 | -20,091 | 1,151 |
| | | BVS | -1,072 | 4,013 | 1,000 | -13,882 | 11,738 |
| | | ANT | 30,490 | 3,476 | ,000 | 19,397 | 41,583 |
| | | AV1 | -17,934 | 3,476 | ,000 | -29,027 | -6,841 |
| | D \(0 | AV2 | -17,105 | 3,686 | ,000 | -28,871 | -5,338 |
| | BV2 | BV1 | -5,140 | 3,476 | 1,000 | -16,233 | 5,953 |
| | | BV3 | -11,592 | 3,476 | ,031 | -22,685 | -,499 |
| | | BV4 | -14,610 | 3,328 | ,001 | -25,231 | -3,989 |
| | | BV5 | -6,212 | 4,013 | 1,000 | -19,022 | 6,598 |
| | | ANT | 25,350 | 3,476 | ,000 | 14,257 | 36,443 |
| | | AV1 | -23,074 | 3,476 | ,000 | -34,167 | -11,981 |
| | | AV2 | -22,245 | 3,686 | ,000 | -34,011 | -10,478 |
| | BV3 | BV1 | 6,452 | 3,476 | 1,000 | -4,641 | 17,545 |
| | | BV2 | 11,592* | 3,476 | ,031 | ,499 | 22,685 |
| | | BV4 | -3,018 | 3,328 | 1,000 | -13,639 | 7,603 |
| | | BV5 | 5,380 | 4,013 | 1,000 | -7,430 | 18,190 |
| | | ANT | 36,942* | 3,476 | ,000 | 25,849 | 48,035 |
| | | AV1 | -11,482 [*] | 3,476 | ,035 | -22,575 | -,389 |
| | | AV2 | -10,653 | 3,686 | ,127 | -22,419 | 1,114 |
| | BV4 | BV1 | 9,470 | 3,328 | ,145 | -1,151 | 20,091 |
| | | BV2 | 14,610* | 3,328 | ,001 | 3,989 | 25,231 |
| | | BV3 | 3,018 | 3,328 | 1,000 | -7,603 | 13,639 |
| | | BV5 | 8,398 | 3,886 | ,912 | -4,004 | 20,801 |
| | | ANT | 39,960* | 3,328 | ,000 | 29,339 | 50,581 |
| | | AV1 | -8,464 | 3,328 | ,341 | -19,085 | 2,157 |
| | | AV2 | -7,634 | 3,547 | ,932 | -18,956 | 3,688 |
| | BV5 | BV1 | 1,072 | 4,013 | 1,000 | -11,738 | 13,882 |
| | | BV2 | 6,212 | 4,013 | 1,000 | -6,598 | 19,022 |
| | | BV3 | -5,380 | 4,013 | 1,000 | -18,190 | 7,430 |
| | | BV4 | -8,398 | 3,886 | ,912 | -20,801 | 4,004 |
| | | ANT | 31,562* | 4,013 | ,000 | 18,752 | 44,372 |
| | | AV1 | -16,862* | 4,013 | ,001 | -29,672 | -4,052 |
| | | AV2 | -16,033* | 4,197 | ,006 | -29,429 | -2,636 |
| | ANT | BV1 | -30,490 [*] | 3,476 | ,000 | -41,583 | -19,397 |
| | | BV2 | -25,350 [*] | 3,476 | ,000 | -36,443 | -14,257 |
| | | BV3 | -36,942 [*] | 3,476 | ,000 | -48,035 | -25,849 |
| | | BV4 | -39,960 [*] | 3,328 | ,000 | -50,581 | -29,339 |
| | | BV5 | -31,562* | 4,013 | ,000 | -44,372 | -18,752 |
| | | AV1 | -48,424* | 3,476 | ,000 | -59,517 | -37,331 |
| | | AV2 | -47,595* | 3,686 | ,000 | -59,361 | -35,828 |
| | AV1 | BV1 | 17,934* | 3,476 | ,000 | 6,841 | 29,027 |
| | | BV2 | 23,074* | 3,476 | ,000 | 11,981 | 34,167 |
| | | BV3 | 11,482* | 3,476 | ,035 | ,389 | 22,575 |

| | 1 | BV4 | 8,464 | 3,328 | ,341 | -2,157 | 19,085 |
|---------|-----|-----|----------------------|-------|-------|---------|---------|
| | | BV5 | 16,862* | 4,013 | ,001 | 4,052 | 29,672 |
| | | ANT | 48,424* | 3,476 | ,000 | 37,331 | 59,517 |
| | | AV2 | ,829 | 3,686 | 1,000 | -10,937 | 12,596 |
| | AV2 | BV1 | 17,105* | 3,686 | ,000 | 5,338 | 28,871 |
| | | BV2 | 22,245* | 3,686 | ,000 | 10,478 | 34,011 |
| | | BV3 | 10,653 | 3,686 | ,127 | -1,114 | 22,419 |
| | | BV4 | 7,634 | 3,547 | ,932 | -3,688 | 18,956 |
| | | BV5 | 16,033* | 4,197 | ,006 | 2,636 | 29,429 |
| | | ANT | 47,595* | 3,686 | ,000 | 35,828 | 59,361 |
| | | AV1 | -,829 | 3,686 | 1,000 | -12,596 | 10,937 |
| 1000 mg | BV1 | BV2 | 12,786* | 3,328 | ,005 | 2,165 | 23,407 |
| C C | | BV3 | -8,278 | 3,328 | ,397 | -18,899 | 2,343 |
| | | BV4 | -1,768 | 3,328 | 1,000 | -12,389 | 8,853 |
| | | BV5 | 6,827 | 3,886 | 1,000 | -5,576 | 19,229 |
| | | ANT | 34,214* | 3,328 | ,000 | 23,593 | 44,835 |
| | | AV1 | -12,764 [*] | 3,328 | ,006 | -23,385 | -2,143 |
| | | AV2 | -13,820 [*] | 3,547 | ,004 | -25,142 | -2,498 |
| | BV2 | BV1 | -12,786 [*] | 3,328 | ,005 | -23,407 | -2,165 |
| | | BV3 | -21,064 [*] | 3,476 | ,000 | -32,157 | -9,971 |
| | | BV4 | -14,554 [*] | 3,476 | ,001 | -25,647 | -3,461 |
| | | BV5 | -5,959 | 4,013 | 1,000 | -18,769 | 6,850 |
| | | ANT | 21,428* | 3,476 | ,000 | 10,335 | 32,521 |
| | | AV1 | -25,550 [*] | 3,476 | ,000 | -36,643 | -14,457 |
| | | AV2 | -26,606 [*] | 3,686 | ,000 | -38,372 | -14,840 |
| | BV3 | BV1 | 8,278 | 3,328 | ,397 | -2,343 | 18,899 |
| | | BV2 | 21,064* | 3,476 | ,000 | 9,971 | 32,157 |
| | | BV4 | 6,510 | 3,476 | 1,000 | -4,583 | 17,603 |
| | | BV5 | 15,105* | 4,013 | ,007 | 2,295 | 27,914 |
| | | ANT | 42,492* | 3,476 | ,000 | 31,399 | 53,585 |
| | | AV1 | -4,486 | 3,476 | 1,000 | -15,579 | 6,607 |
| | | AV2 | -5,542 | 3,686 | 1,000 | -17,308 | 6,224 |
| | BV4 | BV1 | 1,768 | 3,328 | 1,000 | -8,853 | 12,389 |
| | | BV2 | 14,554 [*] | 3,476 | ,001 | 3,461 | 25,647 |
| | | BV3 | -6,510 | 3,476 | 1,000 | -17,603 | 4,583 |
| | | BV5 | 8,595 | 4,013 | ,956 | -4,215 | 21,404 |
| | | ANT | 35,982* | 3,476 | ,000 | 24,889 | 47,075 |
| | | AV1 | -10,996 | 3,476 | ,055 | -22,089 | ,097 |
| | | AV2 | -12,052* | 3,686 | ,039 | -23,818 | -,286 |
| | BV5 | BV1 | -6,827 | 3,886 | 1,000 | -19,229 | 5,576 |
| | | BV2 | 5,959 | 4,013 | 1,000 | -6,850 | 18,769 |
| | | BV3 | -15,105 [*] | 4,013 | ,007 | -27,914 | -2,295 |
| | | BV4 | -8,595 | 4,013 | ,956 | -21,404 | 4,215 |
| | | ANT | 27,387* | 4,013 | ,000 | 14,578 | 40,197 |
| | | AV1 | -19,591* | 4,013 | ,000 | -32,400 | -6,781 |
| | | AV2 | -20,647* | 4,197 | ,000 | -34,043 | -7,250 |
| | ANT | BV1 | -34,214* | 3,328 | ,000 | -44,835 | -23,593 |
| | | BV2 | -21,428* | 3,476 | ,000 | -32,521 | -10,335 |
| | | BV3 | -42,492* | 3,476 | ,000 | -53,585 | -31,399 |
| | | BV4 | -35,982* | 3,476 | ,000 | -47,075 | -24,889 |
| | | BV5 | -27,387 [*] | 4,013 | ,000 | -40,197 | -14,578 |
| | | AV1 | -46,978* | 3,476 | ,000 | -58,071 | -35,885 |
| | | AV2 | -48,034* | 3,686 | ,000 | -59,800 | -36,268 |
| | AV1 | BV1 | 12,764* | 3,328 | ,006 | 2,143 | 23,385 |
| | | BV2 | 25,550 [*] | 3,476 | ,000 | 14,457 | 36,643 |

| | | BV3 | 4,486 | 3.476 | 1.000 | -6.607 | 15.579 |
|---------|-----|-----|----------------------|-------|-------|---------|---------|
| | | BV4 | 10,996 | 3,476 | ,055 | -,097 | 22,089 |
| | | BV5 | 19.591* | 4.013 | .000 | 6.781 | 32.400 |
| | | ANT | 46.978* | 3.476 | .000 | 35.885 | 58.071 |
| | | AV2 | -1.056 | 3.686 | 1.000 | -12.822 | 10.710 |
| | AV2 | BV1 | 13.820* | 3.547 | .004 | 2.498 | 25.142 |
| | | BV2 | 26.606* | 3 686 | 000 | 14 840 | 38 372 |
| | | BV3 | 5 542 | 3 686 | 1 000 | -6 224 | 17 308 |
| | | BV4 | 12.052* | 3.686 | .039 | .286 | 23.818 |
| | | BV5 | 20.647* | 4,197 | .000 | 7.250 | 34.043 |
| | | ANT | 48.034* | 3.686 | .000 | 36.268 | 59.800 |
| | | AV1 | 1,056 | 3,686 | 1,000 | -10,710 | 12,822 |
| 1250 mg | BV1 | BV2 | 2,824 | 3,476 | 1,000 | -8,269 | 13,917 |
| 5 | | BV3 | -22,966* | 3,476 | ,000 | -34,059 | -11,873 |
| | | BV4 | -13,184* | 3,476 | ,006 | -24,277 | -2,091 |
| | | BV5 | -2,806 | 4,013 | 1,000 | -15,616 | 10,004 |
| | | ANT | 18,034* | 3,476 | ,000 | 6,941 | 29,127 |
| | | AV1 | -26,904* | 3,476 | ,000 | -37,997 | -15,811 |
| | | AV2 | -31,889* | 4,013 | ,000 | -44,699 | -19,080 |
| | BV2 | BV1 | -2,824 | 3,476 | 1,000 | -13,917 | 8,269 |
| | | BV3 | -25,790 [*] | 3,476 | ,000 | -36,883 | -14,697 |
| | | BV4 | -16,008* | 3,476 | ,000 | -27,101 | -4,915 |
| | | BV5 | -5,630 | 4,013 | 1,000 | -18,440 | 7,180 |
| | | ANT | 15,210 [*] | 3,476 | ,001 | 4,117 | 26,303 |
| | | AV1 | -29,728 [*] | 3,476 | ,000 | -40,821 | -18,635 |
| | | AV2 | -34,713 [*] | 4,013 | ,000 | -47,523 | -21,904 |
| | BV3 | BV1 | 22,966* | 3,476 | ,000 | 11,873 | 34,059 |
| | | BV2 | 25,790 [*] | 3,476 | ,000 | 14,697 | 36,883 |
| | | BV4 | 9,782 | 3,476 | ,159 | -1,311 | 20,875 |
| | | BV5 | 20,160* | 4,013 | ,000 | 7,350 | 32,970 |
| | | ANT | 41,000* | 3,476 | ,000 | 29,907 | 52,093 |
| | | AV1 | -3,938 | 3,476 | 1,000 | -15,031 | 7,155 |
| | | AV2 | -8,923 | 4,013 | ,783 | -21,733 | 3,886 |
| | BV4 | BV1 | 13,184 [*] | 3,476 | ,006 | 2,091 | 24,277 |
| | | BV2 | 16,008 [*] | 3,476 | ,000 | 4,915 | 27,101 |
| | | BV3 | -9,782 | 3,476 | ,159 | -20,875 | 1,311 |
| | | BV5 | 10,378 | 4,013 | ,304 | -2,432 | 23,188 |
| | | ANT | 31,218* | 3,476 | ,000 | 20,125 | 42,311 |
| | | AV1 | -13,720 [*] | 3,476 | ,004 | -24,813 | -2,627 |
| | | AV2 | -18,705* | 4,013 | ,000 | -31,515 | -5,896 |
| | BV5 | BV1 | 2,806 | 4,013 | 1,000 | -10,004 | 15,616 |
| | | BV2 | 5,630 | 4,013 | 1,000 | -7,180 | 18,440 |
| | | BV3 | -20,160 [*] | 4,013 | ,000 | -32,970 | -7,350 |
| | | BV4 | -10,378 | 4,013 | ,304 | -23,188 | 2,432 |
| | | ANT | 20,840* | 4,013 | ,000 | 8,030 | 33,650 |
| | | AV1 | -24,098 [*] | 4,013 | ,000 | -36,908 | -11,288 |
| | | AV2 | -29,083 [*] | 4,487 | ,000 | -43,405 | -14,762 |
| | ANT | BV1 | -18,034* | 3,476 | ,000 | -29,127 | -6,941 |
| | | BV2 | -15,210 [*] | 3,476 | ,001 | -26,303 | -4,117 |
| | | BV3 | -41,000* | 3,476 | ,000 | -52,093 | -29,907 |
| | | BV4 | -31,218 [*] | 3,476 | ,000 | -42,311 | -20,125 |
| | | BV5 | -20,840 [*] | 4,013 | ,000 | -33,650 | -8,030 |
| | | AV1 | -44,938* | 3,476 | ,000 | -56,031 | -33,845 |
| | | AV2 | -49,923 [*] | 4,013 | ,000 | -62,733 | -37,114 |
| | AV1 | BV1 | 26,904* | 3,476 | ,000 | 15,811 | 37,997 |

| | | BV2 | 29,728 [*] | 3,476 | ,000 | 18,635 | 40,821 | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|---------------------|-------|-------|---------|--------|--|--|
| | | BV3 | 3,938 | 3,476 | 1,000 | -7,155 | 15,031 | | |
| | | BV4 | 13,720 [*] | 3,476 | ,004 | 2,627 | 24,813 | | |
| | | BV5 | 24,098* | 4,013 | ,000 | 11,288 | 36,908 | | |
| | | ANT | 44,938* | 3,476 | ,000 | 33,845 | 56,031 | | |
| | | AV2 | -4,985 | 4,013 | 1,000 | -17,795 | 7,824 | | |
| | AV2 | BV1 | 31,889* | 4,013 | ,000 | 19,080 | 44,699 | | |
| | | BV2 | 34,713* | 4,013 | ,000 | 21,904 | 47,523 | | |
| | | BV3 | 8,923 | 4,013 | ,783 | -3,886 | 21,733 | | |
| | | BV4 | 18,705 [*] | 4,013 | ,000 | 5,896 | 31,515 | | |
| | | BV5 | 29,083* | 4,487 | ,000 | 14,762 | 43,405 | | |
| | | ANT | 49,923* | 4,013 | ,000 | 37,114 | 62,733 | | |
| | | AV1 | 4,985 | 4,013 | 1,000 | -7,824 | 17,795 | | |
| Baseado nas mé | Baseado nas médias marginais estimadas | | | | | | | | |
| *. A diferença entre as médias é significante para valores inferiores a 0,05. | | | | | | | | | |
| b. Ajuste para co | mparações mútipla | as: Bonferroni. | | | | | | | |

Tabela 8.6 – Resultados de *burnouts* para testes ao ar (21% O₂).

| | | 125 mg (21% O2) | | | | | | |
|-----------------|-------|------------------|-------|-------|--|--|--|--|
| Medidas | AV1 | BV1 | BV5 | ANT | | | | |
| 1 | 77,49 | 61,98 | 65,43 | 41,62 | | | | |
| 2 | 79,55 | 61,53 | 57,57 | 43,88 | | | | |
| 3 | 70,80 | 66,13 | 63,18 | 43,75 | | | | |
| | | 250 mg (21% O2) | | | | | | |
| Medidas | AV1 | BV1 | BV5 | ANT | | | | |
| 1 | 58,66 | 29,87 | 36,91 | 19,50 | | | | |
| 2 | 56,34 | 29,72 | 37,18 | 17,02 | | | | |
| 3 | 57,59 | 30,61 | 36,40 | 19,99 | | | | |
| 4 | | 32,12 | | | | | | |
| 5 | | 30,50 | | | | | | |
| 500 mg (21% O2) | | | | | | | | |
| Medidas | AV1 | BV1 | BV5 | ANT | | | | |
| 1 | 48,47 | 23,90 | 28,65 | 11,28 | | | | |
| 2 | 47,56 | 22,03 | 27,38 | 11,26 | | | | |
| 3 | 47,89 | 22,89 | 26,87 | 8,50 | | | | |
| 4 | 48,59 | 23,63 | 28,79 | 6,56 | | | | |
| 5 | 47,02 | 22,51 | 27,79 | 8,86 | | | | |
| | | 1000 mg (21% O2) | | | | | | |
| Medidas | AV1 | BV1 | BV5 | ANT | | | | |
| 1 | 41,16 | 17,77 | 22,31 | 11,52 | | | | |
| 2 | 40,09 | 19,62 | 23,17 | 10,69 | | | | |
| 3 | 39,71 | 18,24 | 23,57 | 10,04 | | | | |
| 4 | 39,65 | 18,18 | 25,08 | 8,99 | | | | |
| 5 | 39,16 | 18,79 | 24,44 | 9,45 | | | | |
| | | 1500 mg (21% O2) | | | | | | |
| Medidas | AV1 | BV1 | BV5 | ANT | | | | |
| 1 | 38,45 | 15,39 | 19,16 | 7,15 | | | | |
| 2 | 38,23 | 15,75 | 18,78 | 7,53 | | | | |
| 3 | 40,74 | 15,91 | 19,15 | 6,92 | | | | |

| Carvão - | · 21% O2 | Média | Desvio padrão | N |
|----------|----------|---------|---------------|----|
| | 125 mg | 63,2133 | 2,53591 | 3 |
| | 250 mg | 30,5640 | ,95149 | 5 |
| | 500 mg | 22,9920 | ,77455 | 5 |
| DVI | 1000 mg | 18,5200 | ,71404 | 5 |
| | 1500 mg | 15,6833 | ,26633 | 3 |
| | Total | 28,4319 | 15,49162 | 21 |
| | 125 mg | 62,0600 | 4,04793 | 3 |
| | 250 mg | 36,8300 | ,39611 | 3 |
| D\/F | 500 mg | 27,8960 | ,82127 | 5 |
| DVD | 1000 mg | 23,7140 | 1,08177 | 5 |
| | 1500 mg | 19,0300 | ,21656 | 3 |
| | Total | 32,2005 | 14,43906 | 19 |
| | 125 mg | 43,0833 | 1,26895 | 3 |
| | 250 mg | 18,8367 | 1,59224 | 3 |
| | 500 mg | 9,3120 | 1,99703 | 5 |
| ANT | 1000 mg | 9,5883 | 1,61737 | 6 |
| | 1500 mg | 7,2000 | ,30806 | 3 |
| | Total | 15,5725 | 12,48397 | 20 |
| | 125 mg | 75,9467 | 4,57461 | 3 |
| | 250 mg | 57,5300 | 1,16116 | 3 |
| ۸\/1 | 500 mg | 47,9060 | ,65018 | 5 |
| AVI | 1000 mg | 39,9540 | 0,75089 | 5 |
| | 1500 mg | 39,1400 | 1,39000 | 3 |
| | Total | 50,3763 | 13,16522 | 19 |
| | 125 mg | 61,0758 | 12,58403 | 12 |
| | 250 mg | 35,1721 | 13,66153 | 14 |
| Total | 500 mg | 27,0265 | 14,24724 | 20 |
| IUlai | 1000 mg | 22,3081 | 11,47024 | 21 |
| | 1500 mg | 20,2633 | 12,25754 | 12 |
| | Total | 31,3605 | 18,49556 | 79 |

Tabela 8.7 – Estatística descritiva dos testes ao ar (21% O₂).

Tabela 8.8 - Médias marginais estimadas da interação dos fatores carvão e massa dos testes em ar (21% O₂).

| Carvão - 21% O2 | | Mádia | Euro e o duão | Intervalo de confiança de 95% | | |
|-----------------|---------|--------|---------------|-------------------------------|-----------------|--|
| | | wedia | Erro padrao | Limite inferior | Limite superior | |
| | 125 mg | 63,213 | 0,925 | 61,362 | 65,065 | |
| | 250 mg | 30,564 | ,717 | 29,130 | 31,998 | |
| BV1 | 500 mg | 22,992 | ,717 | 21,558 | 24,426 | |
| | 1000 mg | 18,520 | ,717 | 17,086 | 19,954 | |
| | 1500 mg | 15,683 | 0,925 | 13,832 | 17,535 | |
| | 125 mg | 62,060 | 0,925 | 60,209 | 63,911 | |
| | 250 mg | 36,830 | 0,925 | 34,979 | 38,681 | |
| BV5 | 500 mg | 27,896 | ,717 | 26,462 | 29,330 | |
| | 1000 mg | 23,714 | ,717 | 22,280 | 25,148 | |
| | 1500 mg | 19,030 | 0,925 | 17,179 | 20,881 | |

| ANT | 125 mg | 43,083 | 0,925 | 41,232 | 44,935 |
|-----|---------|--------|-------|--------|--------|
| | 250 mg | 18,837 | 0,925 | 16,985 | 20,688 |
| | 500 mg | 9,312 | ,717 | 7,878 | 10,746 |
| | 1000 mg | 9,588 | ,654 | 8,279 | 10,897 |
| | 1500 mg | 7,200 | 0,925 | 5,349 | 9,051 |
| AV1 | 125 mg | 75,947 | 0,925 | 74,095 | 77,798 |
| | 250 mg | 57,530 | 0,925 | 55,679 | 59,381 |
| | 500 mg | 47,906 | ,717 | 46,472 | 49,340 |
| | 1000 mg | 39,954 | ,717 | 38,520 | 41,388 |
| | 1500 mg | 39,140 | 0,925 | 37,289 | 40,991 |

Tabela 8.9 – Resultado dos testes de comparações múltiplas de Bonferroni para as médias de massa de um mesmo carvão dos testes em ar (21% O₂).

| | | Massa a ser | Diferença entre | | | 95% IC para a diferença ^b | |
|--------|----------------|---------------|----------------------|-------------|-------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Carvão | Massa base (I) | comparada (J) | as médias (I - J) | Erro Padrão | Sig. ^ь | Intervalo inferior | Intervalo superior |
| BV1 | 125 mg | 250 mg | 32,649* | 1,170 | ,000 | 29,236 | 36,062 |
| | | 500 mg | 40,221* | 1,170 | ,000 | 36,808 | 43,634 |
| | | 1000 mg | 44,693* | 1,170 | ,000 | 41,280 | 48,106 |
| | | 1500 mg | 47,530 [*] | 1,308 | ,000 | 43,714 | 51,346 |
| | 250 mg | 125 mg | -32,649* | 1,170 | ,000 | -36,062 | -29,236 |
| | | 500 mg | 7,572 [*] | 1,013 | ,000 | 4,616 | 10,528 |
| | | 1000 mg | 12,044* | 1,013 | ,000 | 9,088 | 15,000 |
| | | 1500 mg | 14,881* | 1,170 | ,000 | 11,468 | 18,294 |
| | 500 mg | 125 mg | -40,221 [*] | 1,170 | ,000 | -43,634 | -36,808 |
| | | 250 mg | -7,572 [*] | 1,013 | ,000 | -10,528 | -4,616 |
| | | 1000 mg | 4,472* | 1,013 | ,000 | 1,516 | 7,428 |
| | | 1500 mg | 7,309* | 1,170 | ,000 | 3,896 | 10,722 |
| | 1000 mg | 125 mg | -44,693* | 1,170 | ,000 | -48,106 | -41,280 |
| | | 250 mg | -12,044* | 1,013 | ,000 | -15,000 | -9,088 |
| | | 500 mg | -4,472 [*] | 1,013 | ,000 | -7,428 | -1,516 |
| | | 1500 mg | 2,837 | 1,170 | ,184 | -,576 | 6,250 |
| | 1500 mg | 125 mg | -47,530 [*] | 1,308 | ,000 | -51,346 | -43,714 |
| | | 250 mg | -14,881* | 1,170 | ,000 | -18,294 | -11,468 |
| | | 500 mg | -7,309* | 1,170 | ,000 | -10,722 | -3,896 |
| | | 1000 mg | -2,837 | 1,170 | ,184 | -6,250 | ,576 |
| BV5 | 125 mg | 250 mg | 25,230 [*] | 1,308 | ,000 | 21,414 | 29,046 |
| | | 500 mg | 34,164* | 1,170 | ,000 | 30,751 | 37,577 |
| | | 1000 mg | 38,346* | 1,170 | ,000 | 34,933 | 41,759 |
| | | 1500 mg | 43,030* | 1,308 | ,000 | 39,214 | 46,846 |
| | 250 mg | 125 mg | -25,230* | 1,308 | ,000 | -29,046 | -21,414 |
| | | 500 mg | 8,934 [*] | 1,170 | ,000 | 5,521 | 12,347 |
| | | 1000 mg | 13,116* | 1,170 | ,000 | 9,703 | 16,529 |
| | | 1500 mg | 17,800* | 1,308 | ,000 | 13,984 | 21,616 |
| | 500 mg | 125 mg | -34,164* | 1,170 | ,000 | -37,577 | -30,751 |
| | | 250 mg | -8,934 [*] | 1,170 | ,000 | -12,347 | -5,521 |
| | | 1000 mg | 4,182* | 1,013 | ,001 | 1,226 | 7,138 |
| | | 1500 mg | 8,866* | 1,170 | ,000 | 5,453 | 12,279 |
| | 1000 mg | 125 mg | -38,346* | 1,170 | ,000 | -41,759 | -34,933 |
| | | 250 mg | -13,116* | 1,170 | ,000 | -16,529 | -9,703 |
| | | 500 mg | -4,182 [*] | 1,013 | ,001 | -7,138 | -1,226 |
| | | 1500 mg | 4,684* | 1,170 | ,002 | 1,271 | 8,097 |

| | 1500 mg | 125 mg | -43,030* | 1,308 | ,000 | -46,846 | -39,214 |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|---------|---------|
| | | 250 mg | -17,800 [*] | 1,308 | ,000 | -21,616 | -13,984 |
| | | 500 mg | -8,866* | 1,170 | ,000 | -12,279 | -5,453 |
| | | 1000 mg | -4,684* | 1,170 | ,002 | -8,097 | -1,271 |
| ANT | 125 mg | 250 mg | 24,247* | 1,308 | ,000 | 20,431 | 28,062 |
| | | 500 mg | 33,771* | 1,170 | ,000 | 30,358 | 37,184 |
| | | 1000 mg | 33,495* | 1,133 | ,000 | 30,190 | 36,800 |
| | | 1500 mg | 35,883* | 1,308 | ,000 | 32,068 | 39,699 |
| | 250 mg | 125 mg | -24,247* | 1,308 | ,000 | -28,062 | -20,431 |
| | | 500 mg | 9,525 [*] | 1,170 | ,000 | 6,112 | 12,938 |
| | | 1000 mg | 9,248 [*] | 1,133 | ,000 | 5,944 | 12,553 |
| | | 1500 mg | 11,637* | 1,308 | ,000 | 7,821 | 15,452 |
| | 500 mg | 125 mg | -33,771 [*] | 1,170 | ,000 | -37,184 | -30,358 |
| | | 250 mg | -9,525 [*] | 1,170 | ,000 | -12,938 | -6,112 |
| | | 1000 mg | -,276 | ,970 | 1,000 | -3,106 | 2,554 |
| | | 1500 mg | 2,112 | 1,170 | ,762 | -1,301 | 5,525 |
| | 1000 mg | 125 mg | -33,495* | 1,133 | ,000 | -36,800 | -30,190 |
| | | 250 mg | -9,248* | 1,133 | ,000 | -12,553 | -5,944 |
| | | 500 mg | ,276 | ,970 | 1,000 | -2,554 | 3,106 |
| | | 1500 mg | 2,388 | 1,133 | ,393 | -,916 | 5,693 |
| | 1500 mg | 125 mg | -35,883* | 1,308 | ,000 | -39,699 | -32,068 |
| | | 250 mg | -11,637* | 1,308 | ,000 | -15,452 | -7,821 |
| | | 500 mg | -2,112 | 1,170 | ,762 | -5,525 | 1,301 |
| | | 1000 mg | -2,388 | 1,133 | ,393 | -5,693 | ,916 |
| AV1 | 125 mg | 250 mg | 18,417 [*] | 1,308 | ,000 | 14,601 | 22,232 |
| | | 500 mg | 28,041* | 1,170 | ,000 | 24,628 | 31,454 |
| | | 1000 mg | 35,993* | 1,170 | ,000 | 32,580 | 39,406 |
| | | 1500 mg | 36,807* | 1,308 | ,000 | 32,991 | 40,622 |
| | 250 mg | 125 mg | -18,417* | 1,308 | ,000 | -22,232 | -14,601 |
| | | 500 mg | 9,624 [*] | 1,170 | ,000 | 6,211 | 13,037 |
| | | 1000 mg | 17,576* | 1,170 | ,000 | 14,163 | 20,989 |
| | | 1500 mg | 18,390* | 1,308 | ,000 | 14,574 | 22,206 |
| | 500 mg | 125 mg | -28,041* | 1,170 | ,000 | -31,454 | -24,628 |
| | | 250 mg | -9,624* | 1,170 | ,000 | -13,037 | -6,211 |
| | | 1000 mg | 7,952* | 1,013 | ,000 | 4,996 | 10,908 |
| | | 1500 mg | 8,766 [*] | 1,170 | ,000 | 5,353 | 12,179 |
| | 1000 mg | 125 mg | -35,993* | 1,170 | ,000 | -39,406 | -32,580 |
| | | 250 mg | -17,576 [*] | 1,170 | ,000 | -20,989 | -14,163 |
| | | 500 mg | -7,952* | 1,013 | ,000 | -10,908 | -4,996 |
| | | 1500 mg | ,814 | 1,170 | 1,000 | -2,599 | 4,227 |
| | 1500 mg | 125 mg | -36,807* | 1,308 | ,000 | -40,622 | -32,991 |
| | | 250 mg | -18,390* | 1,308 | ,000 | -22,206 | -14,574 |
| | | 500 mg | -8,766* | 1,170 | ,000 | -12,179 | -5,353 |
| | | 1000 mg | -,814 | 1,170 | 1,000 | -4,227 | 2,599 |
| Baseado nas m | édias marginais es | timadas | | | | | |
| *. A diferença e | ntre as médias é sig | gnificante para valo | ores inferiores a 0, | 05. | | | |
| b. Ajuste para c | omparações mútipl | as: Bonferroni. | | | | | |

Tabela 8.10 – Resultado dos testes de comparações múltiplas de Bonferroni para as médias dos carvões dentro de uma dada massa dos testes em ar (21% O₂).

| Massa | Carvão base (I) | Carvão a ser comparado (J) r | Diferença entre as médias (I - J) | | Sig. ^b | 95% IC para a diferença ^b | |
|--------|--------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------|
| | | | | Erro Padrão | | Limite inferior | Limite superior |
| 125 mg | BV1 | BV5 | 1,153 | 1,308 | 1,000 | -2,419 | 4,725 |

| | | ANT | 20,130 [*] | 1,308 | ,000 | 16,558 | 23,702 |
|---------|-----|-----|----------------------|-------|-------|---------|---------|
| | | AV1 | -12,733 [*] | 1,308 | ,000 | -16,305 | -9,161 |
| | BV5 | BV1 | -1,153 | 1,308 | 1,000 | -4,725 | 2,419 |
| | | ANT | 18,977 [*] | 1,308 | ,000 | 15,405 | 22,549 |
| | | AV1 | -13,887* | 1,308 | ,000 | -17,459 | -10,315 |
| | ANT | BV1 | -20,130 [*] | 1,308 | ,000 | -23,702 | -16,558 |
| | | BV5 | -18,977* | 1,308 | ,000 | -22,549 | -15,405 |
| | | AV1 | -32,863* | 1,308 | ,000 | -36,435 | -29,291 |
| | AV1 | BV1 | 12,733 [*] | 1,308 | ,000 | 9,161 | 16,305 |
| | | BV5 | 13,887* | 1,308 | ,000 | 10,315 | 17,459 |
| | | ANT | 32,863* | 1,308 | ,000 | 29,291 | 36,435 |
| 250 mg | BV1 | BV5 | -6,266 [*] | 1,170 | ,000 | -9,461 | -3,071 |
| | | ANT | 11,727 [*] | 1,170 | ,000 | 8,532 | 14,922 |
| | | AV1 | -26,966* | 1,170 | ,000 | -30,161 | -23,771 |
| | BV5 | BV1 | 6,266* | 1,170 | ,000 | 3,071 | 9,461 |
| | | ANT | 17,993* | 1,308 | ,000 | 14,421 | 21,565 |
| | | AV1 | -20,700 [*] | 1,308 | ,000 | -24,272 | -17,128 |
| | ANT | BV1 | -11,727* | 1,170 | ,000 | -14,922 | -8,532 |
| | | BV5 | -17,993 [*] | 1,308 | ,000 | -21,565 | -14,421 |
| | | AV1 | -38,693* | 1,308 | ,000 | -42,265 | -35,121 |
| | AV1 | BV1 | 26,966* | 1,170 | ,000 | 23,771 | 30,161 |
| | | BV5 | 20,700* | 1,308 | ,000 | 17,128 | 24,272 |
| | | ANT | 38,693* | 1,308 | ,000 | 35,121 | 42,265 |
| 500 mg | BV1 | BV5 | -4,904* | 1,013 | ,000 | -7,671 | -2,137 |
| | | ANT | 13,680* | 1,013 | ,000 | 10,913 | 16,447 |
| | | AV1 | -24,914* | 1,013 | ,000 | -27,681 | -22,147 |
| | BV5 | BV1 | 4,904* | 1,013 | ,000 | 2,137 | 7,671 |
| | | ANT | 18,584 [*] | 1,013 | ,000 | 15,817 | 21,351 |
| | | AV1 | -20,010* | 1,013 | ,000 | -22,777 | -17,243 |
| | ANT | BV1 | -13,680* | 1,013 | ,000 | -16,447 | -10,913 |
| | | BV5 | -18,584* | 1,013 | ,000 | -21,351 | -15,817 |
| | | AV1 | -38,594* | 1,013 | ,000 | -41,361 | -35,827 |
| | AV1 | BV1 | 24,914* | 1,013 | ,000 | 22,147 | 27,681 |
| | | BV5 | 20,010* | 1,013 | ,000 | 17,243 | 22,777 |
| | | ANT | 38,594 [*] | 1,013 | ,000 | 35,827 | 41,361 |
| 1000 mg | BV1 | BV5 | -5,194 [*] | 1,013 | ,000 | -7,961 | -2,427 |
| | | ANT | 8,932 [*] | ,970 | ,000 | 6,283 | 11,581 |
| | | AV1 | -21,434* | 1,013 | ,000 | -24,201 | -18,667 |
| | BV5 | BV1 | 5,194 [*] | 1,013 | ,000 | 2,427 | 7,961 |
| | | ANT | 14,126 [*] | ,970 | ,000 | 11,477 | 16,775 |
| | | AV1 | -16,240* | 1,013 | ,000 | -19,007 | -13,473 |
| | ANT | BV1 | -8,932* | ,970 | ,000 | -11,581 | -6,283 |
| | | BV5 | -14,126* | ,970 | ,000 | -16,775 | -11,477 |
| | | AV1 | -30,366* | ,970 | ,000 | -33,015 | -27,717 |
| | AV1 | BV1 | 21,434* | 1,013 | ,000 | 18,667 | 24,201 |
| | | BV5 | 16,240* | 1,013 | ,000 | 13,473 | 19,007 |

| | | ANT | 30,366* | ,970 | ,000 | 27,717 | 33,015 | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|----------------------|-------|------|---------|---------|--|--|
| 1500 mg | BV1 | BV5 | -3,347 | 1,308 | ,079 | -6,919 | ,225 | | |
| | | ANT | 8,483 [*] | 1,308 | ,000 | 4,911 | 12,055 | | |
| | | AV1 | -23,457* | 1,308 | ,000 | -27,029 | -19,885 | | |
| | BV5 | BV1 | 3,347 | 1,308 | ,079 | -,225 | 6,919 | | |
| | | ANT | 11,830* | 1,308 | ,000 | 8,258 | 15,402 | | |
| | | AV1 | -20,110* | 1,308 | ,000 | -23,682 | -16,538 | | |
| | ANT | BV1 | -8,483 [*] | 1,308 | ,000 | -12,055 | -4,911 | | |
| | | BV5 | -11,830 [*] | 1,308 | ,000 | -15,402 | -8,258 | | |
| | | AV1 | -31,940* | 1,308 | ,000 | -35,512 | -28,368 | | |
| | AV1 | BV1 | 23,457* | 1,308 | ,000 | 19,885 | 27,029 | | |
| | | BV5 | 20,110 [*] | 1,308 | ,000 | 16,538 | 23,682 | | |
| | | ANT | 31,940* | 1,308 | ,000 | 28,368 | 35,512 | | |
| Baseado nas médias marginais estimadas | | | | | | | | | |
| *. A diferença entre as médias é significante para valores inferiores a 0,05. | | | | | | | | | |
| b. Ajuste para comparações mútiplas: Bonferroni. | | | | | | | | | |