



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

MATEO DE CARVALHO JUANES

QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES CARBONOSOS PRESENTES NO
SISTEMA DE DESEMPOEIRAMENTO DO GÁS DO ALTO-FORNO

FORTALEZA

2019

MATEO DE CARVALHO JUANES

QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES CARBONOSOS PRESENTES NO SISTEMA
DE DESEMPOEIRAMENTO DO GÁS DO ALTO-FORNO

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof (a). Dr (a). Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado.

Coorientador: Prof. Dr. André da Silveira Machado.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

J82 Juanes, Mateo de Carvalho.
Quantificação dos componentes carbonosos presentes no sistema de desempoeiramento do gás do alto-forno / Mateo de Carvalho Juanes. – 2019.
64 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2019.
Orientação: Profa. Dra. Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado.
Coorientação: Prof. Dr. André da Silveira Machado.

1. Difração de raios-X. 2. Char. 3. Finos de coque. 4. Injeção de carvão pulverizado. 5. Alto-forno. I. Título.
CDD 669

MATEO DE CARVALHO JUANES

QUANTIFICAÇÃO POR DRX DOS COMPONENTES CARBONOSOS PRESENTES NO
SISTEMA DE DESEMPOEIRAMENTO DO GÁS DO ALTO-FORNO

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof (a). Dr (a). Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado.

Coorientador: Prof. Dr. André da Silveira Machado.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Engenheiro Dimas Henrique Barros Andrade
Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP)

A Deus.

Aos meus pais.

RESUMO

A primeira etapa na produção de aço é a elaboração de ferro gusa, a qual ocorre no alto-forno (AF). O AF é um reator metalúrgico que através da fusão redutora do minério de ferro reduz quimicamente os óxidos de ferro, contidos no minério, produzindo uma liga de ferro-carbono no estado líquido denominada ferro gusa. A fabricação de ferro gusa é a etapa que mais consome combustível. O coque é o combustível mais utilizado, então, o custo do ferro gusa está diretamente ligado ao consumo de coque. Uma forma de diminuir o consumo de coque na produção do ferro gusa é por meio do uso de altas taxas de injeção de carvão pulverizado (PCI) nas ventaneiras junto com o sopro de ar quente. O principal problema associado à utilização de altas taxas de PCI é a geração de char (carvão incombusto) e finos de coque na zona de combustão. Os finos prejudicam principalmente a permeabilidade do forno. Este trabalho tem por objetivos identificar e quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no pó de balão (PB) e lama do AF utilizando difração de raios-X (DRX), análises físicas e químicas. A presença, nas amostras sólidas recolhidas do pó de balão e lama provenientes do gás de saída do AF, de altos teores de char pode ser o resultado da injeção de um carvão pulverizado com uma combustibilidade inadequada e de uma operação instável do AF. Portanto, conhecer a proporção de char que sai do AF contribuirá na seleção do tipo de carvão utilizado e na otimização da prática de PCI. Através da diferença de ordenamento entre a estrutura química do coque e do char, seria possível quantificar a proporção destes materiais nas amostras de finos do AF através da técnica DRX combinada com as análises elementar e granulométrica. As partículas coletadas no pó de balão e lama do AF, compostas por char, finos de coque e outros, foram fracionadas e analisadas química e fisicamente. Posteriormente, as frações foram moídas, desmineralizadas e analisadas por DRX. Amostras de char produzidas em laboratório e finos de coque (fração do PB entre 250–450 μm) foram utilizadas como padrões para a quantificação. A técnica utilizada revela, pelas diferenças na dimensão dos cristalitos destes materiais carbonosos, que a estrutura do coque é mais ordenada que a estrutura do char e que existe uma correlação linear entre a porcentagem de char e o tamanho do cristalito. Com base nessa correlação pode-se quantificar as proporções de char e finos de coque no pó de balão do AF.

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

RESUMEN

El primer paso en la producción del acero es la elaboración de arrabio de hierro, que ocurre en el horno alto FA. El FA es un reactor metalúrgico que a través de la fusión reductora del mineral de hierro reduce químicamente los óxidos de hierro contenidos en el mineral, produciendo una aleación líquida de hierro y carbono llamada arrabio de hierro. La fabricación de arrabio es el paso más intensivo en combustible. El coque es el combustible más utilizado, por lo que el costo del arrabio está directamente relacionado con el consumo de coque. Una forma de reducir el consumo de coque en la producción de arrabio es inyectando altas tasas de carbón pulverizado (PCI) en las toberas junto con el aire caliente. El principal problema asociado con el uso de altas tasas de PCI es la generación de char (carbón incombusto) y finos de coque en la zona de combustión. Los finos afectan principalmente la permeabilidad del horno. Este trabajo tiene como objetivo identificar y cuantificar los componentes carbonosos (finos de coque y char) presentes en el polvo (PB) y barro de el depurador de gases de el FA mediante técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y análisis físicas y químicas. La presencia, en las muestras sólidas recolectadas de polvo y barro del gas de salida del FA, de grandes contenidos de carbón puede ser el resultado de la inyección de un carbón pulverizado con combustibilidad inadecuada y una operación inestable del FA. Por lo tanto, conocer la proporción de finos de coque e char que sale del FA contribuirá a la selección del tipo de carbón utilizado y la optimización de la práctica de PCI. A través de la diferencia de ordenamiento entre la estructura química del coque y de char, sería posible cuantificar la proporción de estos materiales en las muestras de finos del FA utilizando la técnica DRX combinada con análisis elemental y análisis de tamaño de partículas. Las partículas recogidas del depurador de gases del FA, polvo PB e barro, son compuestas por char, finos de coque y otros, fueron fraccionadas y analizadas químicamente. Posteriormente, las fracciones fueron molidas, desmineralizadas y analizadas por DRX. Muestras de char producidas en laboratorio y finos de coque (fracción del PB entre 250-450 μm) se utilizaron como estándares para la cuantificación. La técnica utilizada revela, por las diferencias en el tamaño del cristalito de estos materiales carbonosos, que la estructura del coque es más ordenada que la estructura del char e que existe una correlación lineal entre el porcentaje de char y el tamaño del cristalito. En base a esta correlación, se pueden cuantificar las proporciones de char y finos de coque en el polvo e lodo del FA.

Palabras clave: Char; Coque; Difracción de rayos-X; Inyección de carbón pulverizado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivo Geral	16
1.2	Objetivo Específico	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Alto-Forno	17
2.1.1	<i>Química do alto-forno</i>	18
2.1.2	<i>As zonas internas do AF</i>	21
2.1.3	<i>Descrição do funcionamento do alto-forno</i>	22
2.1.4	<i>Processamento da carga do alto-forno</i>	25
2.2	Pó e Lama de AF	27
2.3	Injeção de Carvão Pulverizado em Alto-Fornos	28
2.3.1	<i>Combustão do carvão pulverizado injetado em AFs</i>	31
2.4	Métodos de Caracterização do Carbono nos Finos Gerados no Alto-Forno	34
2.5	Radiação-X	34
2.5.1	<i>Produção de raios-X</i>	35
2.5.2	<i>Difração de raios-X</i>	36
2.5.3	<i>Difração de raios-X e lei de Braag</i>	38
2.5.4	<i>A técnica de DRX aplicada a materiais cristalinos</i>	39
2.5.5	<i>Análise quantitativa via DRX</i>	40
2.6	A Estrutura Cristalina dos Materiais Carbonosos	42
2.7	Análise Quantitativa de Materiais Carbonosos	44
2.7.2	<i>Parâmetros estruturais do carbono obtidos usando DRX</i>	47
2.7.3	<i>Quantificação dos finos de coque e char no pó de balão e lama do alto-forno</i>	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	Preparação de Amostras	52

3.1.2	Análise granulométrica	53
3.2	Análise Imediata	54
3.3	Análise Elementar	54
3.4	Uso dos Padrões de Char e Coque	54
3.5	Desmineralização	55
3.6	Análise por DRX	56
4	RESULTADOS E DICUSÃO	59
4.1	Caracterização das Matérias Primas	59
4.2	Análise por Difração de Raios-X	61
4.3	Proporção de Char e Finos de Coque nas Amostras de Pó de Balão	64
5	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia do alto-forno (AF) comanda a produção do ferro gusa para a elaboração de aço. Este predomínio tem se mantido ao longo do tempo devido aos contínuos desenvolvimentos no projeto e na tecnologia operacional e de manutenção. Esses desenvolvimentos levaram a aumentos relevantes na produção, na operação contínua por longo período, na redução da taxa de combustível para a redução dos óxidos de ferro, e no uso de outros redutores auxiliares além do coque, como o carvão pulverizado (MOURÃO, et al., 2007).

O processo de fabricação de ferro e aço consome muita energia. De um modo geral, a energia constitui uma fração relevante do custo de produção, de 20% a 40%, de acordo com a estimativa da Associação Mundial do Aço. Aproximadamente 95% da energia de uma planta siderúrgica integrada é proveniente de combustível sólido (principalmente carvão), 3% a 4% de combustível gasoso e 1% a 2% de combustível líquido (YANG et al., 2014).

A principal etapa na produção de aço é a fabricação de ferro gusa. Essa é a etapa do processo siderúrgico que mais consome de combustível (mais de 50%). O coque é a principal fonte de combustível e o agente redutor na fusão redutora de minério de ferro. Estima-se que 30-35% do custo do ferro gusa está determinado pelo consumo desse combustível, portanto, a ideia de injetar distintos combustíveis auxiliares no interior do alto-forno para conseguir diminuir o consumo de coque é um tema atual entre os siderúrgicos (GARCIA et al., 2000).

Segundo a Associação Mundial de Aço normalmente, são necessárias 1,6 toneladas de minério de ferro e cerca de 450 kg de coque para produzir uma tonelada de ferro-gusa. Parte do coque pode ser substituída injetando carvão pulverizado no alto-forno (RAW MATERIALS, 2019).

A injeção de combustíveis por ventaneiras é utilizada na maioria dos fornos com o objetivo de reduzir o consumo de coque por tonelada de ferro gusa produzido. Uma das aplicações industriais mais importantes com esse objetivo é a injeção de carvão pulverizado (PCI) (GARCIA et al., 2000). Nas últimas décadas, as taxas de injeção de carvão pulverizado têm aumentado na maioria dos AFs, alcançando valores entre 150 e 220 kg/tgusa (BABICH, 2008).

Atualmente, uma taxa de PCI de 130-160 kg/tgusa é uma prática comum, e com uma taxa de PCI de acima 250 kg/tgusa é possível reduzir o consumo de coque para abaixo de

250 kg/tgusa. Na execução moderna do alto-forno pode ser utilizada uma taxa total de combustível combinado de cerca de 500 kg/tgusa, o que é muito próximo do valor teórico mínimo na operação clássica de alto-forno, somente com coque, geralmente aceito como sendo de 465 kg/tgusa. No entanto, uma taxa total de combustível ainda mais baixa foi alcançada em algumas plantas de aço. No Japão, conseguiu-se operar o AF com cerca de 400 kg/tgusa na década de 1980, mas com sucata na carga. O valor teórico depende das matérias-primas, da prática e dos produtos finais. Nos melhores casos, a taxa de combustível total está acima de 10% do mínimo (YANG et al., 2014).

Segundo Babich et al. (1996) os fatores principais que dificultam a injeção de quantidades elevadas de carvão pulverizado são:

- a) O problema de garantir um alto grau de gasificação das partículas de carvão na zona das ventaneiras.
- b) A distribuição uniforme do carvão ao longo da periferia do forno.
- c) A compensação das perturbações que surgem na operação do forno.
- d) Uma marcha estável do forno quando opera com quantidades pequenas de coque na carga.

Para uma operação PCI estável, é sempre desejável um alto grau de combustão do carvão em conjunto com uma baixa perda de pressão (alta permeabilidade) nas regiões do algaraviz, da ventaneira e zona de combustão. No entanto, é difícil implementar simultaneamente as duas situações, porque o aumento na taxa de combustão do pulverizado de carvão pode aumentar a perda de pressão do sopro de ar quente dentro da zona de combustão (DU et al., 2015).

Um dos problemas principais associados à utilização de altas taxas de PCI é a geração de finos de coque e char de PCI (MACHADO, 2011). O char é o resíduo do carvão que se origina depois que o carvão libera suas substâncias voláteis na zona de combustão (GUDENAU et al. 2003).

Para altas taxas de PCI, verifica-se menor eficiência de combustão do carvão e, como consequência, maior geração de char e sua circulação ao longo do forno. Além disso, ocorre: o aumento do tempo de residência do coque, pela diminuição da taxa de consumo de coque, e um decréscimo na espessura das camadas de coque na cuba e zona coesiva, resultando em sua maior degradação e na geração de finos de coque. O que prejudica a permeabilidade do forno, devido a menor fração de vazios, o que causa também um incremento no pó de balão e lama, pelo transporte dos finos pelo gás do forno (SATHLER et al., 2017).

A baixa permeabilidade ao gás do alto-forno leva a uma menor quantidade de gás redutor no leito de minério, o que fará com que a redução do minério de ferro dependa mais da redução direta, causando maior consumo de combustível. Além disso, devido à baixa permeabilidade ao gás, a diferença de pressão do alto-forno aumenta, dificultando o bom funcionamento do forno (PAN, 2019).

Os particulados contidos nos gases do alto-forno são constituídos basicamente de óxidos metálicos e materiais carbonosos e são coletados pelo sistema de limpeza. O char corresponde a uma fração desse material carbonoso coletado, a outra fração corresponde a finos de coque (MACHADO et al., 2011).

Identificar as partículas de char torna-se complicado, porque a quantidade de char encontrado no pó de balão pode ser relativamente pequena e porque pequenas quantidades de char podem estar misturadas com grandes quantidades de finos de coque. Então, é necessário estabelecer um procedimento de análise padrão, eficiente e preciso que possa distinguir claramente o char do coque (SAHAJWALLA et al., 2000 apud MACHADO 2011).

Por meio da técnica de difração de raios X (DRX) pode-se distinguir o char do coque, uma vez que estes materiais apresentam diferentes graus de ordenamento em suas estruturas cristalinas carbonosas. Então, a DRX associada com a medição do teor carbonoso, pode ser utilizada como procedimento padrão para determinar o teor de char e finos de coque no pó de balão e lama do alto-forno (MACHADO et al., 2011).

Altos teores de finos de coque são resultado de uma operação inadequada do alto-forno e da injeção de carvão pulverizado com combustibilidade imprópria. Então, quantificar o char que sai do alto-forno pode auxiliar na seleção dos carvões utilizados para gerar PCI (SAHAJWALLA et al., 2000 apud MACHADO, 2011).

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é distinguir os finos de coque e o char, gerado pelo carvão incombusto injetado no alto-forno, contidos no pó e lama coletados pelo sistema de limpeza do gás de saída do AF.

1.2 Objetivo Específico

O objetivo específico é quantificar a matéria carbonosa calcetada no sistema de desempoeiramento do alto-forno simplificando a técnica utilizada na literatura a qual envolve

análise por DRX, análises químicas e análise granulométrica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alto-Forno

O processo AF é uma tecnologia já convencionada e munida de vasta bibliografia. Com base nos textos de Mourão et al. (2007), Babich et al. (2008), Geerdes et al. (2007) e Rizzo (2009) serão apresentados os conhecimentos mais relevantes deste equipamento.

O alto-forno é um reator metalúrgico empregado na produção de ferro gusa, através da fusão redutora do minério de ferro. A finalidade de um alto-forno é reduzir quimicamente e converter fisicamente óxidos de ferro produzindo uma liga de ferro-carbono líquida chamada de ferro gusa.

No topo do forno, o coque e a carga (sinter, pelotas, minério granulado e fluxante) são carregados em camadas alternadas. Os diferentes materiais descem influenciados pela gravidade num processo contracorrente de materiais da carga descendentes e gases ascendentes. As matérias-primas precisam de 5 a 7 horas para descer até o fundo do forno, onde elas se tornam o produto final, o ferro gusa. Na parte inferior do forno o sopro de ar quente (1000-1300°C), que é produzido em regeneradores é injetado através de ventaneiras e pode ser enriquecido com oxigênio e algum combustível auxiliar, como carvão pulverizado, por exemplo. Na frente de cada ventaneira o sopro de ar quente reage com o coque e combustíveis auxiliares. O monóxido de carbono é formado, ascende no forno e reduz os minérios de ferro. O gás redutor que foi gerado na frente das ventaneiras do forno sobe para o topo em 5 a 10 segundos depois de passar por inúmeras reações químicas. No fundo do forno, o metal derretido é coletado. Além do ferro gusa, forma-se uma escória que flutua devido à sua menor densidade no banho de metal quente.

Ferro gusa líquido (1500°C) e escória (1550°C) são trocados regularmente. O gusa é coletado em carros torpedo e destinado para a aciaria. O teor de carbono típico do ferro gusa é de cerca de 4,5%. Além do carbono, a liga contém pequenas quantidades de silício, manganês, enxofre, fósforo e outros elementos.

A escória é vazada em potes ou transformada em material granulado por meio de jatos de alta pressão, é então comercializada. Os produtos do processo de alto-forno são ferro gusa, escória, gás de topo e pó de combustão.

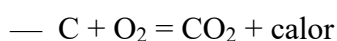
O processo do alto-forno pode ser dividido em diferentes zonas de temperatura. Correspondendo a cada intervalo de temperatura reações típicas acontecem. Na zona inferior, na frente das ventaneiras, a temperatura mais alta sobe para 2400°C e forma-se dióxido de carbono. Em seguida na reação de Boudouard, o dióxido de carbono reage ao monóxido de carbono. Em temperaturas superiores a aproximadamente 1000°C, a chamada redução direta ocorre.

2.1.1 Química do alto-forno

O minério de ferro bruto é escavado das minas e separado normalmente em duas partículas de tamanho diferentes, isto é, minério granulado e minério fino. Óxidos de ferro consumidos na planta do alto-forno podem ser usados na carga de forma direta, ou em pelotas ou sinter. Basicamente existem três formas químicas de óxido de ferro: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO). A concentração de óxidos de ferro em minérios brutos varia ao longo das diferentes minas. Minérios com alta concentração de óxidos de ferro podem ser utilizados diretamente no alto-forno sem mais processamento, enquanto minérios com baixa concentração de ferro precisam ser processados para aumentar seu teor de ferro. Em seguida, as pelotas e sinter são formados a partir deste minério de ferro de grau inferior (AL-OMARI, 2004).

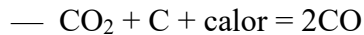
O ferro gusa é produzido depois que os óxidos de ferro passam por uma série de reações complexas. A química do ferro-gusa e da escória é testada periodicamente. Isto serve para controlar o funcionamento do alto-forno e para manter as propriedades do gusa dentro das especificações da produção de aço. Devido à diversidade e complexidade das reações que ocorrem dentro do alto-forno, apenas as reações principais serão discutidas aqui. Estas reações são dadas abaixo (BISWAS, 1981, apud AL-OMARI, 2004):

- a) Reação de Boudouard:** o ar aquecido pelos regeneradores é injetado nas ventaneiras a em alta velocidade (180m/s a 280 m/s). Por causa desta alta velocidade, o coque em frente das ventaneiras é empurrado formando uma cavidade que é a "zona de combustão". Nas ventaneiras, o oxigênio do ar reage com o coque e com qualquer outro combustível injetado, gerando temperaturas de chama da ardem de 2.000 a 2.400°C, da seguinte forma:



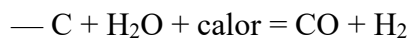
Como o CO_2 é instável na presença de carbono acima de 1.000°C, o dióxido

de carbono é reduzido a monóxido de carbono:



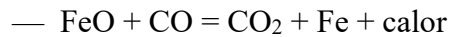
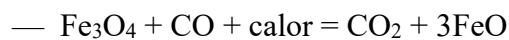
Esta é uma reação altamente endotérmica e é conhecida como reação de Boudouard, às vezes chamada de reação de “*solution loss*” ou de “gaseificação de carbono”.

- b)** O ar soprado contém ainda umidade cuja decomposição se dará segundo a reação:



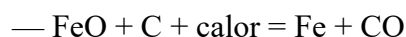
A equação explica o efeito refrigerante sobre a temperatura de chama proporcionado pela umidade do ar soprado. Na operação do alto-forno, costuma-se injetar certa quantidade de vapor junto com o ar, de modo a manter constante a umidade do ar e exercer melhor controle sobre a temperatura de chama.

- c) Redução indireta:** Os óxidos de ferro são reduzidos a ferro metálico através de uma série de reações com o monóxido de carbono (Figura 1). As reações ocorrem da seguinte forma:



Na última reação da wustita com monóxido de carbono, o ferro é produzido em uma fase metálica líquida quente. A região de redução indireta, exotérmica, deve ser grande comparada com a região de redução direta, para transferir o máximo possível de oxigênio da carga ferrífera aos gases, antes que o carbono passe a ser gaseificado, para alcançar baixo consumo de coque.

- d) Redução Direta:** A reação do minério de ferro com o monóxido de carbono é conhecida como redução indireta, no entanto, quando os minérios de ferro são reduzidos diretamente pelo carbono, isso é chamado de redução direta:



A reação de redução direta requer menos carbono para cada mol de óxido de ferro reduzido. Isso ocorre porque o óxido de ferro está sendo reduzido diretamente pelo carbono e o monóxido de carbono resultante pode participar de reações indiretas de redução. Porém, a reação de redução direta é altamente endotérmica em contraste com a redução indireta e, além disso, consome e

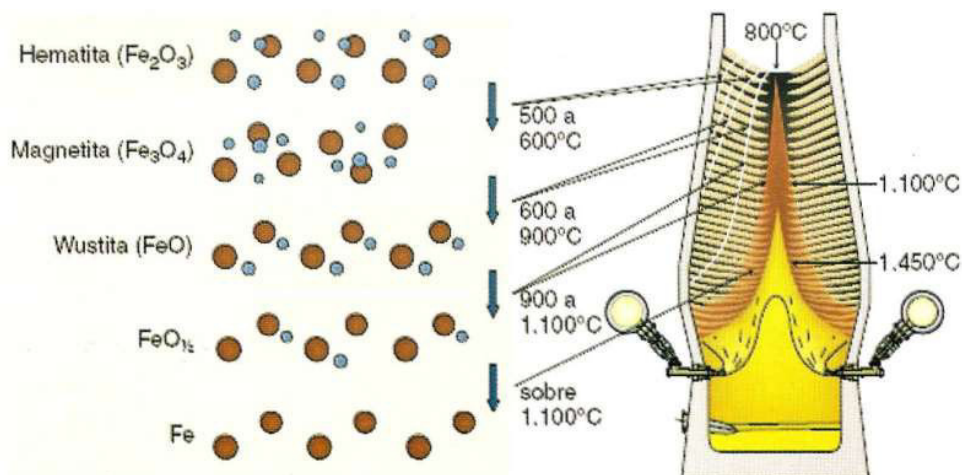
degrada o coque. Para minimizar as necessidades térmicas do alto-forno é vantajoso que a redução indireta ocorra preferencialmente à redução direta, já que a primeira gera calor e a segunda consome calor. A introdução do hidrogênio, como um componente do combustível injetado, move as condições de equilíbrio entre as reações na direção da redução indireta.

Os materiais de carga contêm, além dos óxidos de ferro, várias impurezas e a maioria delas é reduzida no alto-forno. Elas se dissolvem no ferro gusa se solúveis ou escapam do forno junto com o gás, ou vão para a escória, ou são absorvidos parcialmente pelos refratários.

Os óxidos que estão presentes nos materiais de carga do alto-forno podem ser divididos em três grupos:

- a) Óxidos que têm um alto potencial de oxigênio, exemplo: Mn_2O_3 , Cu_2O , NiO são reduzidos a temperaturas relativamente baixas por monóxido de carbono e hidrogênio (redução indireta);
- b) Óxidos que têm um potencial de oxigênio menor que o dos óxidos de ferro correspondentes, exemplo: Cr_2O_3 , MnO , SiO_2 , TiO_2 , são reduzidos por carbono sólido (redução direta). A distribuição desses elementos entre o metal e a escória depende do valor do potencial de oxigênio: quanto menor o potencial de oxigênio, menor é a taxa no metal. Por exemplo, o cromo entra principalmente no metal quente, o titânio é retido principalmente na escória;
- c) Óxidos com menor potencial de oxigênio que o do carbono nas temperaturas que governam o alto-forno. Esses óxidos (CaO , MgO , Al_2O_3) não são reduzidos nas condições do alto-forno e transferem-se totalmente para a escória.

Figura 1– Progresso das reações de redução e temperatura da carga.



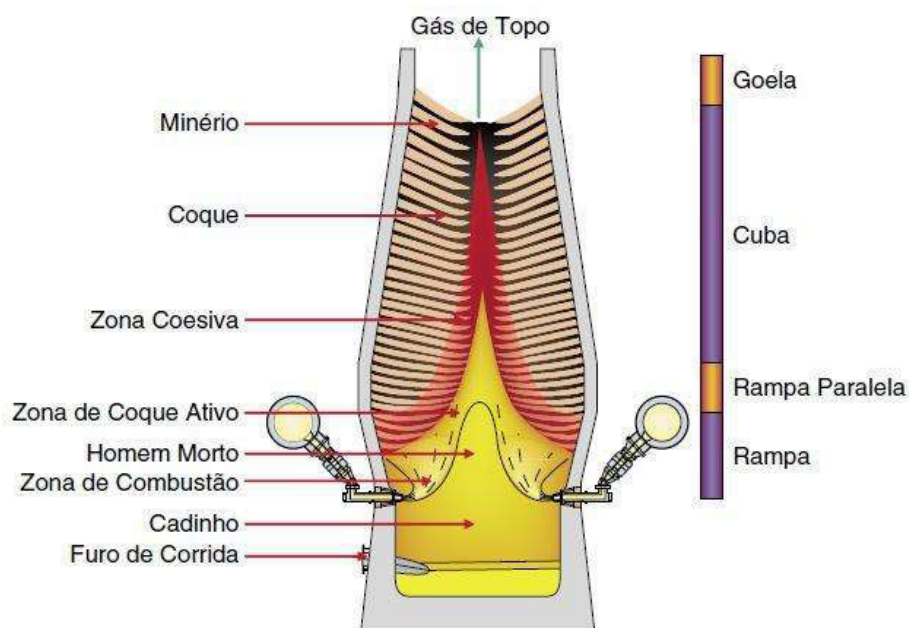
Fonte: Geerdes et al. 2007.

2.1.2 As zonas internas do AF

Com base em estudos de fornos resfriados e dissecados e por uma análise adicional, podem ser obtidas informações sobre o aquecimento e fusão dos materiais de minério, também é possível observar o progresso das reações químicas. Assim, cinco zonas internas principais nos alto-fornos foram definidas como sendo (Figura 2):

- a) Zona granular: nesta zona, o minério e o coque se mantêm sólidos na sua configuração em camadas alternadas como formam carregados, a redução ocorre apenas no estado sólido;

Figura 2 – Zonas internas do AF.



Fonte: Geerdes et al. (2007).

- b) Zona coesiva ou de amolecimento e fusão: É constituída de camadas de coque e camadas formadas por massas semifundidas de partículas de minério de ferro coesas, praticamente impermeáveis ao fluxo gasoso que passa preferencialmente através das camadas de coque.

A zona coesiva do alto-forno situa-se na faixa de temperatura compreendida entre o início de amolecimento e a fusão da carga metálica. A Camada de minério passa sucessivamente do estado sólido, para pastoso, semifundido e finalmente goteja através do das partículas de coque. As gotas de metal e

escória formadas passam através do coque, que não se funde, para se acumularem no cadinho. O gás ascendente tende a passar somente pelos vazios de coque. A disposição da carga em camadas alternadas de coque e minérios ocorre até a zona coesiva.

- c) Zona de gotejamento: esta região contém coque na forma sólida, em cujos interstícios gotejam o gusa e a escória. Esta zona é dividida em região de coque ativo e “homem morto”. Na região de coque ativo o coque rola em direção às ventaneiras para ser queimado, e na região denominada “homem morto” o coque é consumido basicamente pela incorporação de carbono ao gusa, durante a descida das gotas de gusa para o cadinho.
- d) Zona de combustão: em frente das ventaneiras forma-se uma região parcialmente vazia por causa da elevada energia cinética do sopro de ar quente. O coque e os combustíveis auxiliares são queimados, nessa zona, gerando gás redutor e energia.
- e) Cadinho: é preenchido com coque granulado por cujos interstícios se depositam o gusa e a escória, que se separam por diferença de densidade. Nessa zona ocorrem importantes reações entre as fases metálicas e escorificada, tal como a dessulfuração do gusa. A porção de coque desta região tem sobre si grande parte do peso de toda a coluna de carga do alto-forno e, dependendo da relação de forças entre o peso da carga e o empuxo exercido pelo gusa, escória e ar soprado, pode ser ou não apoiada no fundo do cadinho.

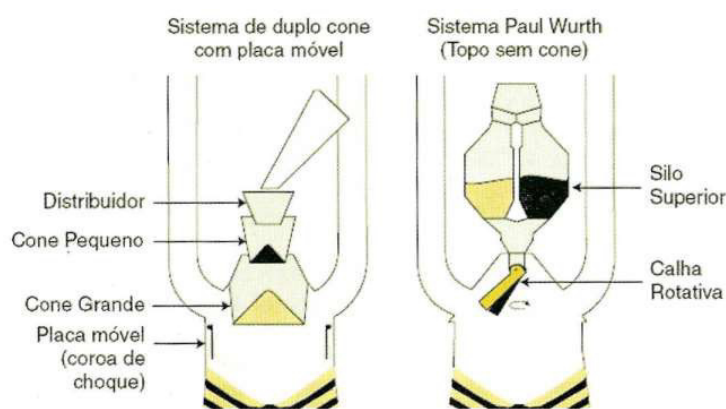
2.1.3 Descrição do funcionamento do alto-forno

Partindo dos pátios de estocagem ou da coqueria e sinterização, as matérias-primas são transferidas para a “casa de silos” através de correias transportadoras. Cada tipo de material (sinter, coque, minério granulado, pelotas, fundentes e outros), é carregado em silos separados equipados com balanças. As várias matérias-primas são pesadas de acordo com regras predeterminadas de modo a obter a composição química desejada do ferro-gusa e da escória a partir das análises químicas de cada material. Os materiais de carga, após pesagem, são então descarregados sobre um *skip* ou correia transportadora, que fazem o transporte dos materiais até uma tremonha de recebimento no topo do forno.

No topo do forno as matérias-primas ferríferas (sinter, minério granulado, pelotas) são carregadas de modo a formar, no interior do forno, camadas alternadas de carga metálica e

coque. Os materiais podem ser carregados para o interior do forno por meio de um sistema de dois estágios de cones, os quais são responsáveis pela selagem dos gases e pela distribuição circunferencial dos materiais na “goela” do forno. Estes fornos podem ter, também, um dispositivo denominado “armadura móvel”, que consiste de placas móveis cuja função é reduzir a seção da goela, permitindo o direcionamento dos materiais carregados para a região central. Outros fornos mais modernos podem ter um outro sistema de carregamento baseado em duas tremonhas que descarregam as matérias-primas em uma “calha rotativa”, que pode ter o ângulo de inclinação alterado, permitindo grande versatilidade no direcionamento da carga no interior do forno (Figura 3).

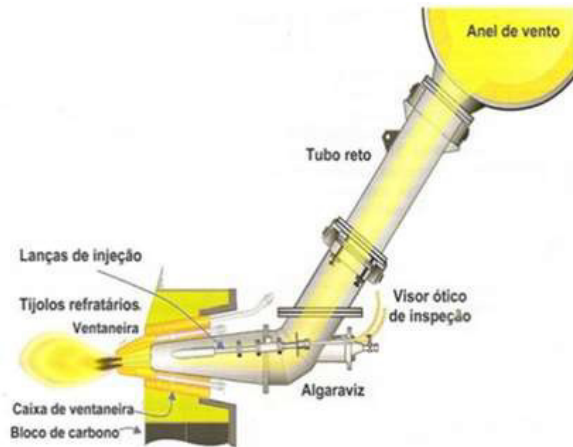
Figura 3 – Topos de alto-forno.



Fonte: Geerdes et al. 2007.

O jato de ar quente (temperatura de 1.000 - 1.200°C) é produzido nos regeneradores, normalmente os fornos são equipados com 3 ou 4 regeneradores, e é entregue ao forno pelo anel de vento por meio de uma linha principal, tubo de ligação denominado de Algaraviz e através das ventaneiras, uma peça de cobre refrigerada a água. O ar soprado queima o combustível, coque, assim como os combustíveis auxiliares, injetados por lanças de injeção (Figura 4).

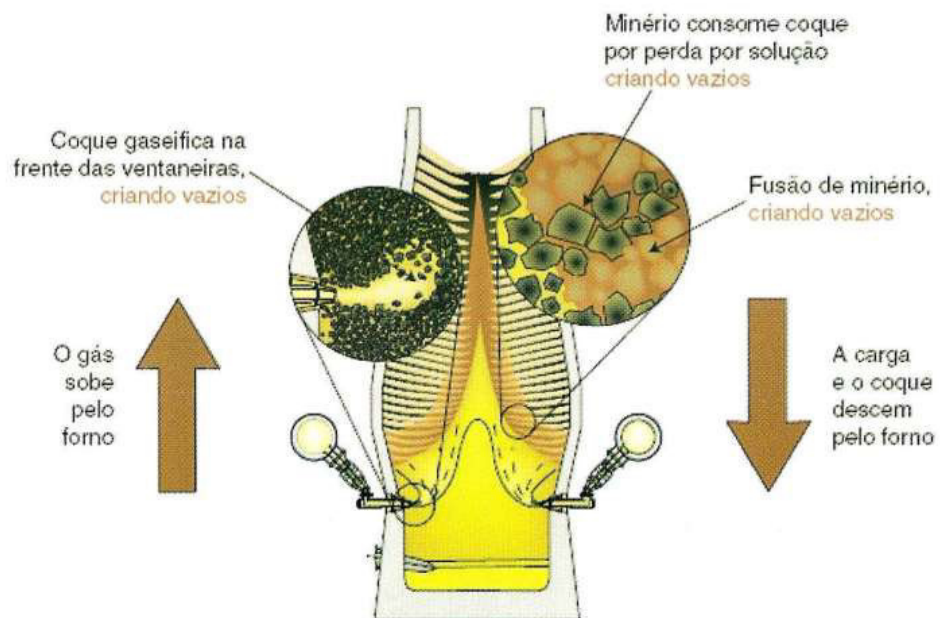
Figura 4 – Representação esquemática do conjunto de sopro de ar de combustão.



Fonte: Rizzo, 2009.

O gás resultante possui uma alta temperatura de chama (2100°C - 2300°C). A combustão consome o coque na frente das ventaneiras, criando vazios, os quais contribuem para a decida da carga. O gás quente sobe pelo forno e, durante sua ascensão, ele aquece o coque na região da rampa/ventre, causa a fusão do minério de ferro na carga, aquece o material na região da cuba do forno, remove parte do oxigênio da carga por reações químicas (Figura 5).

Figura 5 – O processo de contra-corrente cria vazios nas áreas indicadas fazendo com que a carga desça



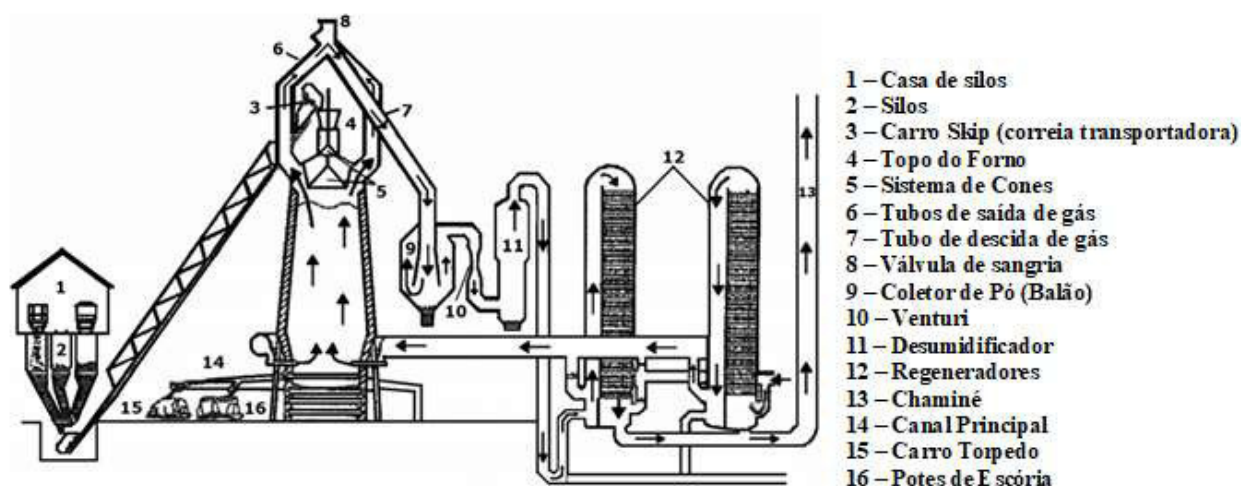
Fonte: Geerdes et al. 2007

No topo do forno o gás quente e sujo com poeira deixa o forno e flui para cima até chegar no coletor de pó, denominado balão, onde as partículas de pó mais grosseiras se depositam, se acumulam e são descarregadas sobre um vagão ferroviário. O gás então flui para a lavagem em um equipamento tipo *venturi*, com jatos d'água, onde são removidas as

partículas mais finas na forma de lama. O estágio final de tratamento do gás consiste da passagem pelo desumidificador cuja função é reduzir o teor de umidade do gás. Após limpo e desumidificado, parte do gás gerado é direcionado para os regeneradores e o restante vai para um gasômetro, de onde é distribuído para a usina.

Na parte inferior do forno o gusa e a escória produzidos são separados por diferença de densidade no canal principal. O ferro fundido é coletado em carros torpedos e destinado a Aciaria. A escória é drenada em potes ou transformada em um material granulado. Como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema mostrando o funcionamento de um AF e equipamentos auxiliares.



Fonte: Mourão et al., 2006.

2.1.4 Processamento da carga do alto-forno

A operação do alto-forno consiste do carregamento periódico de sólidos pelo topo, drenagem contínua ou periódica de líquidos pela parte inferior, contínua injeção de ar quente e hidrocarbonetos através das ventaneiras e remoção de gás e poeira pelo topo.

A maioria dos procedimentos operacionais básicos (carregamento, sopro de ar quente, operação dos regeneradores, entre outros) são executados sob controle automático, principalmente em altos-fornos mais modernos, equipados com diversos dispositivos de monitoramento interno do processo.

Como fonte do metal (Fe) a ser extraído, o alto-forno utiliza o minério de ferro, geralmente hematita Fe_2O_3 com teor de Fe em torno de 65%, podendo estar estes minérios

granulados (10mm a 30mm) ou em aglomerados de finos de minério, na forma de sinter ou pelotas.

Estes produtos trazem consigo impurezas, sendo as principais a sílica (SiO_2), o óxido de cálcio (CaO), o óxido de magnésio (MgO) e a alumina (Al_2O_3) que, fundidos, formarão um produto composto de silicatos complexos, denominados escória, que será separada do gusa durante a operação de vazamento do alto-forno. No topo do forno as matérias-primas sólidas são carregadas alternadas de modo a garantir a permeabilidade da carga permitindo que os gases redutores ascendentes reduzam e aqueçam a carga de forma homogênea e eficaz, o processo de redução ocorre dentro das camadas de minério.

O coque metalúrgico (90% C, < 10% cinza, 0,5-1 % S) é o combustível base utilizado no processo. O coque é o produto obtido da pirolise do carvão metalúrgico a aproximadamente 1000°C . No AF o coque realiza três funções:

- a) Térmica: fonte de calor, através, da sua reação com o sopro de ar quente na região das ventaneiras;
- b) Química: fornecimento de carbono e monóxido de carbono para a redução dos óxidos a ferro metálico;
- c) Física: sustentação da carga por um leito poroso, através do qual os gases ascendentes e o fluxo descendente de metal e escória fundidos podem fluir.

Nas zonas inferiores do forno o coque é o único material sólido presente.

Queimando na zona de combustão e gerando a principal parcela de calor necessária para o processo. Além disso, em decorrência de sua combustão na região das ventaneiras, produz gás, composto principalmente de nitrogênio e monóxido de carbono, em altas temperaturas, que funcionara como o principal redutor dos óxidos de ferro. O sopro de ar pode ser enriquecido com oxigênio e algum combustível carbonoso.

Os fundentes são matérias-primas utilizadas para conferir às escórias uma proporção adequada de seus quatro óxidos principais (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3) e, por isso, variam em quantidade e tipo, em função da composição química do restante da carga.

Da proporção dos quatro óxidos citados depende a fluidez da escória, suas propriedades dessulfurantes (remoção de enxofre) e de eliminação de outras impurezas, tais como, álcalis (K_2O e Na_2O) e óxido de zinco (ZnO), carregados no alto-forno.

As tendências mais modernas em termos de cargas para altos-fornos exigem a presença destes óxidos nos aglomerados (sinter e pelotas), minimizando ou eliminando o carregamento dos fundentes diretamente no alto-forno.

Os materiais sólidos carregados pelo topo do forno descem até a região inferior, aonde chegam transformados em produtos líquidos na forma de ferro-gusa e escória. Estes produtos líquidos são drenados do forno em intervalos regulares. Os gases formados na região inferior do forno, onde o ar quente é soprado, ascendem muito mais rapidamente até o topo, após participar de inúmeras reações químicas.

Na operação do alto-forno, o carregamento e a descida da carga são continuamente monitorados por uma sonda mecânica ou radar. Na operação normal, após o carregamento de uma batelada de carga, a sonda mecânica desce, toca a carga e acompanha a sua descida suave. Quando o nível de carga predefinido é alcançado, a sonda é recolhida para que nova batelada seja carregada e assim sucessivamente. Eventualmente, podem ocorrer, devido a complicações operacionais mais comumente advindas de problemas com as matérias-primas, um “arriamento” ou “engailolamento” da carga. O “arriamento” consiste em uma descida repentina da carga devido à formação de um vazio em uma região inferior. O engailolamento consiste na interrupção da descida da carga e sempre é seguido de um grande arriamento. Estes eventos são extremamente prejudiciais à operação do alto-forno e sempre resultam em perda de produção e qualidade do ferro-gusa, portanto, devem ser analisados e sanados o mais rapidamente possível.

2.2 Pó e Lama de AF

O pó de balão e lama são resíduos da limpeza dos gases gerados no alto-forno. No topo do forno o gás quente e sujo com poeira deixa o forno, arrastando consigo partículas finas da carga normalmente menores que 1 mm na taxa de 5-28 g/Nm³. Estes finos são arrastados durante o processo de passagem dos gases pela carga do alto-forno. Ao sair do AF os gases passam por um sistema de limpeza. O pó de balão (6 – 17 Kg/tgusa) é drenado por um sistema de válvulas na parte inferior e é normalmente enviado para a sinterização. O gás que deixa o coletor, contem aproximadamente 0,15 g/Nm³ de pó, passa por um sistema de lavagem com jatos d’água, para remoção da lama (3-5 Kg/tgusa) em espessadores (Mourão et al., 2007).

O pó e a lama do alto-forno são constituídos basicamente de óxidos metálicos e materiais carbonosos (MOURÃO et al., 2007). No geral a fração inorgânica do PB é formada principalmente por: 70 – 85% de Fe₂O₃, 9 – 10% de SiO₂, 4 – 6% de CaO, 2–5% de Al₂O₃. Os materiais carbonosos são provenientes de finos de coque e char. Sendo que o teor de carbono elementar pode atingir valores de até 70% (GUPTA et al., 2003).

A utilização de PCI como combustível auxiliar aumenta o conteúdo carbonoso presente no pó e lama do alto-forno (CARPENTER, 2006). Identificar e quantificar estes materiais carbonosos pode ser útil para o monitoramento da execução do alto-forno com PCI (SAHAJWALLA et al., 2003, apud MACHADO 2011).

Atualmente, o tratamento predominante desses resíduos foi na produção de cimento e em aterros, e o restante foi reciclado na unidade de sinterização. No entanto, esses resíduos sólidos contêm muitos componentes valiosos, como um conteúdo consideravelmente alto de carbono. Os materiais carbonáceos na poeira do alto-forno têm o potencial de reduzir a emissão de CO₂ e aumentar benefícios econômicos significativos se reciclados economicamente como combustíveis ou agentes redutores para conversão termoquímica ou metalurgia (ZHONG et al., 2017).

2.3 Injeção de Carvão Pulverizado em Alto-Fornos

Para diminuir o consumo de coque dispendioso, alguns combustíveis auxiliares mais baratos, como petróleo, gás natural e carvão pulverizado, foram usados como substitutos parciais do coque e injetados através de lanças na região de combustão. Devido ao preço relativamente baixo e à abundante reserva de carvão em comparação com outros combustíveis fósseis, quase metade dos altos-fornos do mundo (47,7%) usa injeção de carvão pulverizado (PCI), enquanto apenas 4,1% usam óleo, 11,9% usam gás, e 0,2% usam injeção de plásticos (NOMURA; CALLCOTT, 2011).

A tendência atual é empregar injeção de carvão pulverizado (PCI). Por causa que o uso de carvão se tornou mais econômico e rentável em comparação com outros combustíveis, como petróleo e gás natural, especialmente após a crise do petróleo durante a década de 1970. Também foi provado que com o aumento da taxa de injeção do combustível no alto-forno; o carvão se torna mais viável na redução do custo de produção de metal a quente do que o gás natural e o petróleo. Além disso, a existência de minas de carvão em diferentes continentes em todo o mundo, com enormes reservas, dá a ele o potencial de uma futura oferta confiável, bem como um preço mais estável do que o petróleo ou o gás natural. (AL-OMARI, 2004).

Segundo Mourão et al. (2007) o carvão pulverizado pode desempenhar duas das três funções básicas do coque: prover uma fonte de calor e servir como fonte de gás redutor. O PCI não pode promover uma base permeável no alto-forno, como o coque.

Uma operação estável do AF depende da distribuição regular do fluxo gasoso ascendente e do livre fluxo do gusa e escória até o cadinho. Portanto, manter a permeabilidade do forno é vital para se obter uma operação estável e de alta produtividade no AF (CARPENTER, 2006).

O carvão pulverizado é injetado por meio de lanças para dentro dos algaravizes e vai diretamente para a zona de combustão através das ventaneiras, juntamente com o ar quente, que pode ser enriquecido com oxigênio. O uso do PCI pode propiciar os seguintes benefícios (Mourão et al., 2007):

- a) Redução de custos pela substituição do coque por carvões não coqueificáveis de baixo custo, além de redução do consumo energético.
- b) Grande elevação de produtividade, devido à possibilidade de elevação do enriquecimento do ar soprado com oxigênio.
- c) Extensão da vida útil das baterias de coqueificação, devido à redução da demanda de coque.
- d) Maior estabilidade de qualidade do gusa e redução do teor de silício.

Por outro lado, o carvão injetado tem um tempo muito curto, cinco milissegundos, na região da zona de combustão, por isso, suas características de combustibilidade são muito importantes para o desempenho do processo. Carvões com uma combustibilidade inadequada podem ocasionar problemas na prática do alto-forno tais como a diminuição da permeabilidade e a distribuição não desejável dos gases e temperatura no forno (Carpenter, 2006). Na prática, é desejada uma alta eficiência de combustão do carvão na zona de combustão e, portanto, essa eficiência é considerada uma das mais importantes preocupações na operação com PCI. Portanto, é importante caracterizar com precisão a queima de carvão na zona de combustão do alto-forno (SHEN e YU, 2015).

O principal objetivo no desenvolvimento desta tecnologia é o incremento da taxa de carvão injeção de carvão, para diminuir ao máximo o consumo de coque (geralmente aceito como sendo de 465 kg/tgusa segundo Yang 2014). sem prejudicar o processo do alto-forno. Porém, à medida que a taxa de injeção aumenta, ocorre uma tendência de elevação da quantidade de carvão que não é queimado (char) e da energia cinética do sopro, causando Segundo Mourão et al. (2007):

- a) variações no formato e instabilidade da zona de combustão;
- b) redução da permeabilidade do coque nas vizinhanças da zona de combustão;
- c) variações na distribuição de temperaturas da zona de combustão.

para ter sucesso na operação dos sistemas PCI, deve-se prestar atenção a vários fenômenos ocorridos no alto-forno, alguns dos quais são os seguintes (NOMURA; CALLCOTT, 2011):

- a) Grau de combustão de carvão injetado ou comportamento de finos de carvão não queimado no leito de coque que afetam a distribuição do fluxo de gás na região de carga.
- b) Comportamento da cinza de carvão fundida ou possibilidade de deposição na zona algaraviz-ventaneira.
- c) Permeabilidade ou distribuição do fluxo de gás na zona de carga afetada pela razão minério / coque, aumentada com o aumento da taxa de injeção de carvão.
- d) As propriedades térmicas representadas pela temperatura do gás de na rampa ou pela razão do fluxo de calor que afetam as reações que ocorrem na parte inferior do alto-forno.

Segundo Fernandes (2007), o principal material a se degradar na zona de combustão é o coque. De fato, a maior reatividade do carvão desvolatilizado (*char*) faz com que ele seja consumido pelo CO₂, preferencialmente em relação ao coque, que terá seu tempo de residência na região aumentado e, através das ações mecânicas de colisão entre as partículas, poderá degradar-se e gerar mais finos. O que aumenta a inatividade do homem morto, diminui a penetração da zona de combustão e favorece o fluxo periférico dos gases (aumentando as perdas térmicas).

Segundo o mesmo autor a combustão completa do PCI na zona de combustão é bastante improvável, por questões ligadas à cinética do processo, principalmente quando se injeta taxas elevadas de carvão no alto-forno.

O combustível sólido está formado por um conjunto complexo de compostos orgânicos e substâncias minerais. A combustão do carvão contido no combustível pulverizado é um processo heterogêneo, que se origina na superfície do sólido e na fase gasosa. O processo é regido principalmente pela difusão do oxigênio e dos produtos da combustão. O grau de combustão do PCI se reduz consideravelmente com o incremento da taxa de injeção. Assim, AFs operando a altas taxas de PCI requerem certas contramedidas operacionais. Ao ser a difusão a etapa controladora do processo de combustão na região das ventaneiras do AF, para intensificar a combustão do combustível pulverizado (BABICH et al., 1996):

- a) Enriquecimento do ar com oxigênio.
- b) Melhorar a mistura do PCI com o oxidante.

- c) Ativação dos processos de adsorção na superfície das partículas de carbono.
- d) Utilização de substâncias químicas ativadoras ou catalizadoras da combustão.
- e) Otimização da moagem do carvão considerando sua composição e sua influência sobre os parâmetros do sopro de ar quente.
- f) Melhorias nas propriedades do carvão, coque e minério;
- g) Mudanças no desenho e arranjo das lanças de injeção;
- h) Mudanças na distribuição de carga buscando melhorar a permeabilidade do leito.

Segundo Al-Omari (2004) uma ampla gama de carvões é injetada no BF com diferentes tipos e *ranks*. O carvão favorável para injeção é o com a maior combustibilidade. As propriedades do carvão influenciam a na queima final do carvão durante a injeção, os teores de hidrogênio, oxigênio e material volátil são os principais fatores que influenciam as propriedades do carvão. A preocupação econômica é o principal determinante na seleção de carvão para PCI. A seleção do carvão correto é baseada no preço do carvão e na taxa de substituição de coque. Segundo Geerdes et al. A gaseificação do carvão será mais rápida:

- a) Quanto mais alto for o índice de voláteis dos carvões,
- b) Quanto menores forem as partículas de carvão,
- c) Quanto melhor for a mistura entre carvão e sopro.

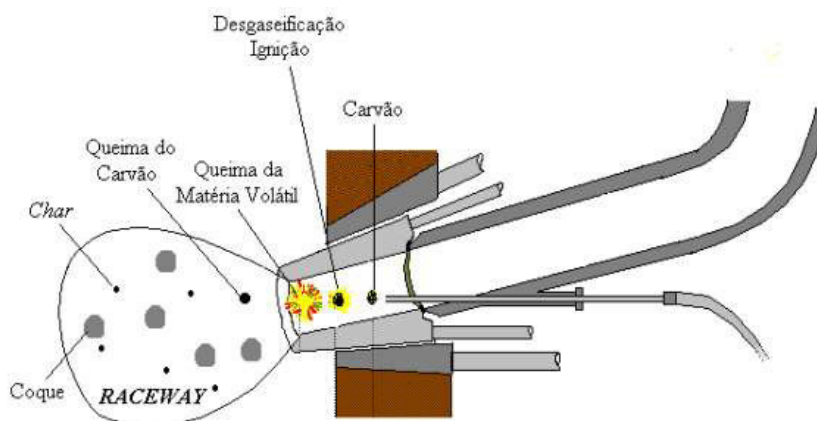
Assim, existe uma vantagem de fazer uma homogeneização de vários tipos de carvão, especialmente os altos voláteis e baixo voláteis (GEERDES et al, 2007).

2.3.1 Combustão do carvão pulverizado injetado em AFs

O carvão é injetado por meio de lanças para dentro dos algaravizes. entra em ignição e é gaseificado. Segundo Carperder (2006,) a combustão do carvão no AF ocorre a altas temperaturas (1400° a 2200°C), a elevada pressão (cerca de 450KPa) e tempos de residência muito curtos, 5 milissegundos na região da zona de combustão. O processo de combustão do CP pode ser dividido nas seguintes etapas básicas, algumas das quais são sobrepostas (Figura 7):

- a) aquecimento da partícula;
- b) desvolatilização (pirólise);
- c) ignição e queima dos voláteis;
- d) combustão parcial do char residual por CO₂ e H₂O.

Figura 7 – Ilustração esquemática da combustão de uma partícula de carvão



Fonte: Fernandes, 2007.

Na primeira etapa as partículas de carvão são rapidamente aquecidas quando entram em contato com o sopro de ar quente enriquecido com oxigênio. A taxa de aquecimento é determinada pelas condições operacionais, em torno de $10^5 - 10^6$ °C/s (CARPENTER, 2006,).

A desvolatilização é o processo de liberação dos voláteis ao submeter o carvão a alta temperatura. É um processo complexo, governado pelas condições do processo e pelas propriedades do carvão. Neste processo são produzidos voláteis não-condensáveis (gases), voláteis condensáveis (alcatrão), e char carbonoso. A desvolatilização do carvão inicia dentro das ventaneiras e leva cerca de 2 – 20 ms (HUTNY et al., 1991; YEH et al., 2002 apud MACHADO, 2011). As partículas de carvão sofrem alterações físicas e químicas durante a etapa de desvolatilização; a liberação de voláteis altera a estrutura química orgânica, bem como a morfologia e a porosidade do char. Um dos principais fatores que determinam a evolução da matéria volátil é o tipo de carvão. (AL-OMARY, 2004).

A terceira etapa a ignição segundo Al-Omary (2004) é uma propriedade importante do carvão pulverizado, pois inicia a combustão e mantém a estabilidade da chama. Além disso, esses dois fenômenos estão diretamente relacionados à reatividade do carvão. A transferência de calor e massa, bem como a taxa de reação, controlam a ignição e a combustão do carvão.

A ignição homogênea dos voláteis evoluídos provavelmente ocorre antes da ignição heterogênea do char. As partículas de char são aquecidas devido à combustão da fase gasosa ao redor da partícula por condução e, em seguida, a combustão começa. Smoot e Smith (1985 apud AL-OMARY, 2004) sugeriram um modelo para a combustão de voláteis de carvão, cujos principais estágios são a evolução dos voláteis pelos poros do char, que formarão uma nuvem em torno da partícula; depois a mistura dos voláteis com os gases circundantes, que iniciarão a combustão, e depois disso o calor será transferido dos gases em

combustão para a partícula de char. Durante esse processo de alta temperatura, as moléculas orgânicas começam a quebrar para diminuir o peso molecular.

A ignição e combustão dos voláteis dura poucos milissegundos e produz principalmente CO_2 e H_2O (WU, 2005 apud MACHADO 2011).

A combustão do char ocorre em duas etapas. Primeiro dá-se a combustão parcial do char residual pelo oxigênio. Este é um processo mais lento que o da combustão dos voláteis. Na segunda etapa acontece a gaseificação do char residual por CO_2 e H_2O , produzindo CO e H_2 . Esta é a etapa mais lenta de todo o processo e ocorrerá principalmente fora da zona de combustão (CARPENTER, 2006).

Na combustão do char. O oxigênio na atmosfera em torno da partícula de carvão é transferido para a superfície externa do carvão e para os poros internos, sendo adsorvido nos locais onde reagirá principalmente com o carbono. A combustão começa quando a reação entre o oxigênio adsorvido e o carbono é iniciada, após que os produtos gasosos da combustão são transportados para longe das partículas de carvão. Como os poros do carvão contribuem para a maior parte da área total da superfície do carvão e auxiliam no processo de difusão de oxigênio e gases para dentro e fora da partícula, a porosidade do carvão pode ser um passo determinante na combustão total do char (LAURENDEAU 1978 apud AL-OMARY, 2004).

Com base nas etapas gerais de combustão heterogênea do char discutidas acima, a taxa de combustão do char é controlada por uma reação química entre carvão e oxigênio e / ou difusão de gases pelos poros dentro e fora da partícula de carvão. Como o tempo de combustão do char sólido é muito maior que a desvolatilização do carvão e a subsequente combustão da fase gasosa, é um fator de controle na determinação das condições de projeto apropriadas para a combustão do carvão, como o tempo total para atingir a queima completa do carvão (AL-OMARY, 2004).

A maioria das siderúrgicas atualmente injeta misturas de carvões com o objetivo de melhorar a combustibilidade. Contudo, o desempenho de combustão das misturas é mais complexo do que para um carvão individual. Além disso, podem ocorrer interações entre os carvões, complicando a previsibilidade do comportamento de combustão da mistura. As propriedades comumente usadas para avaliar carvões para PCI são: matéria volátil, teor de carbono e hidrogênio, poder calorífico, umidade, cinzas, composição das cinzas, fusibilidade das cinzas, enxofre e moagem. Uma vez que os carvões possuem diferentes propriedades de combustão uma considerável melhora pode ser atingida na queima através de uma seleção apropriada dos mesmos (CARPENTER, 2006).

2.4 Métodos de Caracterização do Carbono nos Finos Gerados no Alto-Forno

A combustão e gaseificação são as abordagens mais importantes no processo de queima dos combustíveis no AF. A reatividade dos materiais carbonáceos é, portanto, um aspecto crítico na compreensão do comportamento em condições de combustão e gaseificação. Uma propriedade fundamental que afetava a reatividade, combustão e gaseificação é a estrutura física e química dos materiais carbonáceos. Uma boa compreensão da estrutura e seus efeitos no comportamento da reatividade pede ser benéfica para melhorar a reatividade do carvão nos combustíveis usados no AF (ZHONG et al., 2017).

Gupta et al. (2005) usou um método de análise química para estudar as características do pó de combustão de BF. Os materiais carbonáceos consistiam em carvão não consumido, finos de coque e char da injeção de carvão pulverizado.

Wu et al. (2010) estudou os finos não consumidos de coque e o carvão pulverizado nos resíduos de pó do BF por microanálise petrográfica, usando microscopia ótica. Nesse estudo, os finos de coque foram encontrados com diferentes estruturas e os finos de PCI não consumidos foram encontrados em variedades de carvão que podem ser divididas em: carvão não deformado, carvão deformado e carvão residual.

Para análise quantitativa, Machado et al. (2013) utilizou a técnica de difração de raios-X em combinação com a análise química como procedimento padrão para identificar e diferenciar as estruturas de carvão e coque.

Yu et al. (2014) e Wang et al. (2014) descobriram que os parâmetros derivados da espectrometria Raman podem ser usados para calcular a porcentagem de carvão e coque e determinar o grau de grafitação de materiais carbonáceos.

No entanto, esses métodos para analisar a poeira de combustão do AF foram principalmente baseados na microanálise petrográfica. Somente a diferenciação entre fases mineralógicas, como carvão, char e coque, foi determinada. A microestrutura do carbono não pôde ser resolvida em detalhes, o que é altamente relevante para a reatividade da combustão ou gaseificação poeira de combustão.

2.5 Raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Roentgen e foram assim chamados porque sua natureza era desconhecida na época. Ao contrário da luz comum, esses raios eram invisíveis, mas viajavam em linhas retas e afetavam um filme fotográfico da

mesma maneira que a luz. Por outro lado, eram muito mais penetrantes que a luz e podiam facilmente atravessar o corpo humano, a madeira, pedaços de metal bastante grossos e outros objetos "opacos". Sabemos hoje que os raios-X são radiação eletromagnética de exatamente a mesma natureza que a luz, mas de comprimento de onda muito menor. Os raios-X usados na difração têm comprimentos de onda aproximadamente na faixa de 0,5-2,5Å ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), enquanto o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 6000 Å (CULLITY, 1956).

Inicialmente, a difração de raios-X foi utilizada apenas para a determinação da estrutura cristalina. Mais tarde, no entanto, outros usos foram desenvolvidos, e hoje o método é aplicado, não apenas à determinação da estrutura, mas a diversos problemas como análise química e medição de tensão, ao estudo do equilíbrio de fases e à medição do tamanho das partículas. determinação da orientação de um cristal ou o conjunto de orientações em um agregado policristalino (CULLITY, 1956).

2.5.1 Produção de raios-X

Raios-X são produzidos quando qualquer partícula eletricamente carregada de energia cinética suficiente é desacelerada. Os elétrons são normalmente usados para esse fim (CULLITY, 1956).

Segundo Perchasky e Zavalij (2003), os raios-X são geralmente gerados usando dois métodos. O primeiro é em um dispositivo, que é chamado de tubo de raios-X, onde ondas eletromagnéticas são geradas a partir de impactos de elétrons de alta energia com um alvo de metal. O tubo de raios-X contém basicamente uma fonte de elétrons e dois eletrodos. A alta voltagem mantida através desses eletrodos, algumas dezenas de milhares de volts, atrai rapidamente os elétrons para o ânodo, ou alvo, que eles atingem com uma velocidade muito alta. Raios-X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções. Este é o dispositivo mais simples e mais comumente utilizado. Porém têm baixa eficiência e seu brilho é fundamentalmente limitado pelas propriedades térmicas do material alvo. Este último deve ser continuamente resfriado porque quase toda a energia cinética dos elétrons acelerados é convertida em calor quando eles desaceleram rapidamente (e às vezes instantaneamente) durante os impactos com um alvo de metal.

O segundo é em uma fonte muito mais avançada de radiação de raios-X o síncrotron, onde os elétrons de alta energia estão confinados em um anel de armazenamento. Quando eles se movem em uma órbita circular, os elétrons aceleram em direção ao centro do anel, emitindo radiação eletromagnética. As fontes síncrotron são extremamente brilhantes,

pois as perdas térmicas são minimizadas e não há alvo para resfriar. Seu brilho é limitado apenas pelo fluxo de elétrons no feixe de alta energia. Hoje, a chamada terceira geração de síncrotrons está em operação e seu brilho excede o do tubo de raios-X convencional em quase dez ordens de grandeza (PERCHARSKY; ZAVALIJ, 2003).

A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético: raios-X, luz ultravioleta, Visível e Infravermelha. A interação da radiação com a matéria é usada para determinar tanto o estudo estrutural quanto químico de materiais (VIEIRA, 2015).

2.5.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma ferramenta para a investigação da estrutura cristalina da matéria. Esta técnica teve seu início na descoberta de Von Laue em 1912 de que os cristais difratam os raios-X, de maneira que a difração revela a estrutura do cristal (CULLITY, 1956).

Segundo Cullity (1956) um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos dispostos em um padrão periódico em três dimensões. Como tal, os cristais diferem de maneira fundamental dos gases e líquidos porque os arranjos atômicos nestes últimos não possuem o requisito essencial de periodicidade. Nem todos os sólidos são cristalinos, alguns são amorfos, como o vidro, e não possuem nenhum arranjo interno regular de átomos.

Quando os raios-X se propagam através de uma substância, a ocorrência dos seguintes processos deve ser considerada no fenômeno da difração (Percharsky e Zavalij, 2003):

- a) Espalhamento coerente, que produz feixes com o mesmo comprimento de onda que o feixe incidente (primário). Em outras palavras, a energia dos fótons em um feixe coerentemente espalhado permanece inalterada quando comparada àquela no feixe principal.
- b) Espalhamento incoerente (ou Compton), no qual o comprimento de onda do feixe espalhado aumenta devido à perda parcial da energia do fóton em colisões com os elétrons do núcleo (o efeito Compton).
- c) Absorção dos raios-X, na qual alguns fótons são dissipados em direções aleatórias devido ao espalhamento, e alguns fótons perdem sua energia pela ejeção de elétrons de um átomo (ou seja, ionização) e / ou devido ao efeito fotoelétrico, ou seja, fluorescência de raios X.

Esses três fenômenos estão associados a três importantes métodos de análise por RX: a absorção está associada a técnica de absorção (análise radiográfica), a fluorescência e o

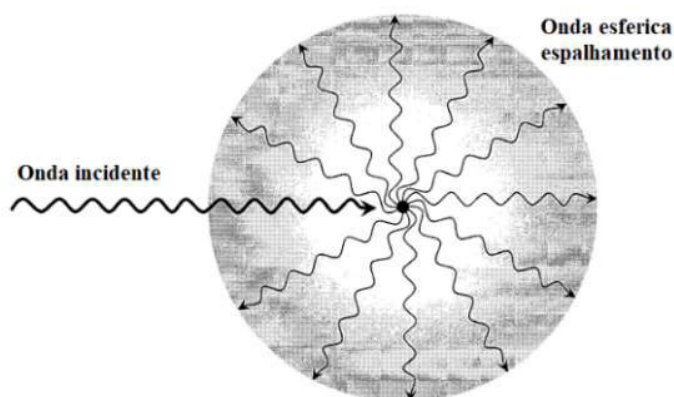
espalhamento estão associados a espectrometria fluorescência de raios-X (FRX) e a DRX respectivamente. A análise de DRX requer uma fonte coerente e monocromática de RX com comprimento de onda conhecido (MACHADO, 2006).

A técnica DRX é um caso especial de espalhamento coerente, onde os fótons de raios-X incidentes colidem com os elétrons fracamente atraídos nos orbitais atômicos exteriores, e os fótons espalhados interferem entre si (JENKINS e SNYDER, 1996).

Quando uma onda interage com um objeto pontual ela é espalhada, o resultado dessa interação é uma nova onda, que se espalha em todas as direções. Se não ocorrer perda de energia, a onda resultante terá a mesma frequência que a onda incidente (primária) e esse processo é conhecido como espalhamento elástico. Em três dimensões, a onda elasticamente dispersa é esférica, com sua origem no ponto que coincide com o objeto (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2003).

Segundo Percharsky e Zavalij (2003), quando dois ou mais objetos pontuais estão envolvidos no espalhamento de uma onda, todos eles produzem “ondas esféricas” (Figura 8) com o mesmo comprimento de onda, que interferem entre si simplesmente adicionando suas amplitudes. Se as duas ondas dispersas com vetores de propagação paralela estiverem completamente em fase, a onda resultante terá sua amplitude duplicada, temos uma interferência construtiva, enquanto as ondas, que estão completamente fora de fase, se extinguem, interferência destrutiva. A interferência construtiva, que ocorre em conjuntos periódicos de pontos, aumenta a amplitude da onda resultante em muitas ordens de grandeza e esse fenômeno é um dos pilares da teoria da difração.

Figura 8 – A ilustração de uma onda esférica produzida como resultado da dispersão elástica da onda incidente pelo objeto pontual (ponto preenchido no centro do círculo cinza).



Fonte: (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2003).

Difração é essencialmente um fenômeno de dispersão no qual um grande número de átomos coopera. Como os átomos estão dispostos periodicamente em uma rede, os feixes

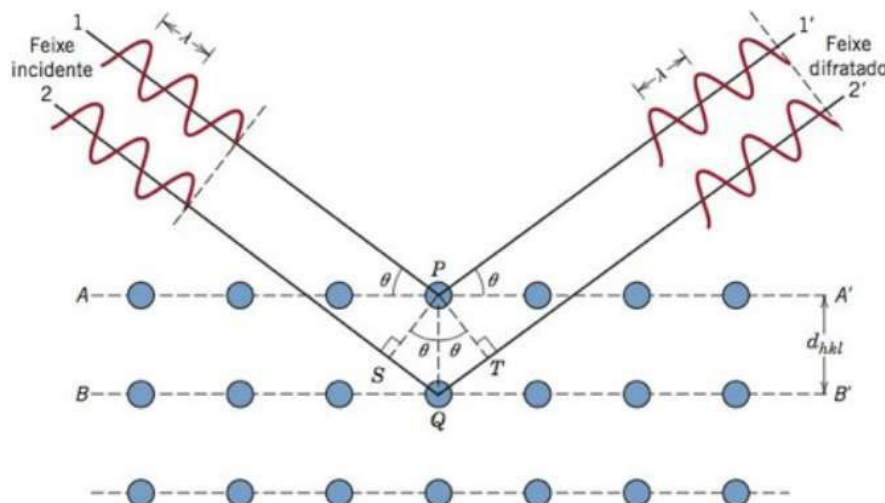
espalhados por eles têm relações de fase definidas entre eles; essas relações de fase são tais que a interferência destrutiva ocorre na maioria das direções de espalhamento, mas em poucas direções a ocorre interferência construtiva e os feixes difratados são formados. Os dois elementos essenciais são um movimento de onda capaz de interferência, o dos raios-x, e um conjunto de centros de dispersão dispostos periodicamente, os átomos de um cristal (CULLITY, 1956).

2.5.3 Difração de raios-X e lei de Braag

Quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons de cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Por simplicidade considere um feixe de dois raios-X paralelos, monocromáticos e em fase com comprimento de onda λ , que incidem sobre planos atômicos paralelos

segundo um ângulo θ . Esses raios, são dispersos pelos átomos, como mostrados na Figura 9, se a diferença dos comprimentos das trajetórias, dos dois raios-X, for igual a um número inteiro, n , de comprimentos de onda, ocorrerá uma interferência construtiva dos raios dispersos, também em ângulo θ com relação aos planos, ou seja, essa é a condição para a difração. (CALLISTER, 2010).

Figura 9 – Difração de raios-X por planos de átomos.



Fonte: Callister, 2010.

Uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios-X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado é a lei de Bragg, descrita pela equação abaixo:

$$— n\lambda = 2d \sin \theta$$

Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não-constructiva, de modo que irá produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa (CALLISTER, 2010). Onde λ é o comprimento de onda dos raios-X, n representa a ordem da reflexão, θ o ângulo de difração e d é a magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos, ou seja, o espaçamento interplanar.

A segundo, Callister (2010) a lei de Bragg é uma condição necessária, porém não suficiente, para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula. Entretanto, átomos situados em outros locais, como nas faces ou no interior das células unitárias atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg. O resultado líquido é a ausência de alguns feixes difratados que de acordo com a lei de Bragg deveriam estar presentes.

2.5.4 A técnica de DRX aplicada a materiais cristalinos

Uma técnica usual de difração emprega uma amostra pulverizada ou policristalina que consiste em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas, expostas a uma radiação de X monocromática (CALLISTER, 2010). Essa técnica é conhecida como método do pó, desenvolvida por Debye e Scherrer em 1916 (Cullity, 1967).

No método do pó cada partícula de pó (ou grão com diâmetro de 1 a 50 μm) é um cristal, que está orientado aleatoriamente (DINEBIER; BILLINGE, 2008), como a amostra possui muitas partículas isso garante que pelo menos alguns grãos estejam orientados de forma apropriada, de tal modo que todos os possíveis conjuntos de planos cristalino-gráficos estarão disponíveis para a difração (CALLISTER, 2010). A massa de pó é equivalente, na verdade, a um único cristal girado, não sobre um eixo, mas sobre todos os eixos possíveis (Cullity, 1967). A incidência de um feixe de radiação monocromática no espécime produzirá um padrão de círculos concêntricos (DINEBIER; BILLINGE, 2008).

O método do pó é amplamente utilizado, especialmente na metalurgia. O método do pó é, evidentemente, o único método que pode ser empregado quando um único espécime de cristal não está disponível, e este é o caso mais frequentemente no trabalho metalúrgico. O método é especialmente adequado para determinar parâmetros de rede com alta precisão e para a identificação de fases, quando ocorrem isoladamente ou em misturas tais como ligas polifásicas, produtos de corrosão, refratários e rochas (Cullity, 1967).

No início do método, os dados de difração eram gravados em um filme de raios-X em uma variedade de câmeras. Usando o filme, o padrão de difração resultante é geralmente observado como uma série de segmentos de anéis estreitos concêntricos distorcidos elipticamente, onde cada anel corresponde a um ou mais picos de Bragg (Percharsky e Zavalij, 2003).

Os picos múltiplos de Bragg podem ser complicados num anel simples mal resolvido ou completamente não resolvido devido às limitações impostas pela unidimensionalidade da técnica e pela resolução do filme do instrumento (Percharsky e Zavalij, 2003).

Atualmente, os dados da difratometria do pó são quase exclusivamente coletados usando instrumentos analíticos muito mais sofisticados, difratômetros de pó. Um difratômetro de pó fornece dados experimentais totalmente digitalizados na forma de intensidade difratada como uma função numérica do ângulo de Bragg. Por sua natureza, os dados do difratômetro do pó são excepcionalmente adequados para o processamento computadorizado. Eles geralmente fornecem informações precisas sobre a estrutura dos materiais, especialmente quando combinadas com a análise de Rietveld: na qual anomalias sutis nas formas dos picos de Bragg são usadas além das intensidades integradas de reflexão de Bragg para extrair informações importantes sobre detalhes estruturais (Percharsky e Zavalij, 2003). Um difratômetro de pó é basicamente um equipamento que permite varrer uma faixa de valores θ , rotacionando o detector de fótons a duas vezes (2θ) a velocidade angular do espécime para manter a condição de geometria necessária. Na DRX cada ângulo de pico corresponde a um certo espaçamento interplanar (JAKINS e SNYDER, 1996).

2.5.5 Análise quantitativa via DRX

Na análise por DRX geralmente lida-se com materiais cristalinos, porém, além disso, os espectros de difração podem ser utilizados para determinar o grau de cristalinidade, que representa as dimensões das regiões cristalinas. Quase todas as substâncias possuem algum grau de periodicidade no arranjo de seus átomos. Até os materiais não cristalinos possuem algum grau de organização e apresentarão figuras de difração, geralmente na forma de um ou mais picos largos difusos (JENKINS, 2000).

Segundo Conolly (2003) a análise quantitativa de dados de difração geralmente está relacionada com a determinação de quantidades de diferentes fases em amostras polifásicas. A análise quantitativa também pode ser considerada na determinação de

características particulares de uma única fase, incluindo a determinação precisa da estrutura cristalina ou tamanho e forma do cristalino.

Na análise quantitativa, é feito um estudo para determinar características estruturais e proporções de fase com precisão numérica quantificável a partir dos próprios dados experimentais. Embora difratogramas teóricos e dados estruturais sejam usados como ponto de partida, a análise quantitativa mais bem-sucedida geralmente envolve a modelagem do padrão de difração obtido da amostra, de modo que o padrão calculado se assemelhe ao experimental (CONNOLLY, 2003).

Toda análise quantitativa requer determinação precisa e exata do padrão de difração da amostra, tanto em termos de posições de pico quanto de intensidade. A maioria das análises exige uma amostra de pó fino de tamanho uniforme e orientada aleatoriamente (idealmente 1-2 μm) para produzir intensidades que refletem com precisão a estrutura e composição das fases analisadas (CONNOLLY, 2003).

O padrão de difração inclui informações sobre posições e intensidades de pico. As posições de pico são indicativas da estrutura cristalina e simetria da respectiva fase. As intensidades de pico refletem o espalhamento total de cada plano na estrutura cristalina da fase e são diretamente dependentes da distribuição de átomos específicos na estrutura. Assim, as intensidades estão finalmente relacionadas à estrutura e composição da fase (CONNOLLY, 2003).

A intensidade de um padrão de difração de raios-X é diretamente proporcional à concentração do componente que a produz, quando é dada a devida consideração para os efeitos de absorção (KLUG; ALEXANDER, 1954 apud NORRISH e TAYLOR, 1962), tem sido possível desenvolver métodos de análise quantitativa baseados em intensidades difratadas. A intensidade difratada de qualquer reflexão de hkl de qualquer composto cristalino pode ser relacionada à composição do composto e sua matriz, e à geometria instrumental (KLUG; ALEXANDER, 1954; YON ENGELHARDT, 1961 apud NORRISH e TAYLOR, 1962).

Com o avanço recente dos computadores desenvolveu-se o método de Rietveld (1969), que permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas. Com base nesse método, foi estabelecido um procedimento de análise quantitativa, com reconhecida precisão, que considera todo o espectro da difração, gerando um difratograma calculado a partir das informações das estruturas cristalinas das fases presentes e as suas proporções relativas. O método gera um ajuste entre o difratograma real e o calculado como a minimização do resíduo através de mínimos quadrados (JENKINS e SNYDER, 1996,).

A quantificação baseia-se no fato de que cada fase tem seu próprio padrão de difração caracterizado por picos com posições e intensidades relativas específicas. O padrão de difração resultante é uma superposição dos padrões de difração de cada fase. O método de Rietveld consiste no ajuste dos picos desses padrões de difração obtidos experimentalmente a padrões de difração teóricos, calculados a partir de informações cristalográficas. Sendo a intensidade integral (área) dos picos de cada fase proporcional à sua porcentagem na amostra, que pode ser expressa em termos volumétricos ou mássicos, assim, as fases podem ser quantificadas (GOMES L.B. et al., 2014).

A cristalinidade de uma estrutura carbonosa pode ser identificada pela forma do pico (002) do carbono. Picos estreitos representam grande grau de ordenamento estrutural. O perfil do pico (002) do coque apresenta-se mais agudo que o do char (maior L_c), portanto, sua estrutura cristalina possui maior organização (MACHADO et al., 2011).

O valor de L_c representa a dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra, em nível nanométrico. Materiais carbonosos, como carvões, char e coque, podem ser diferenciados a partir das dimensões de seus cristalitos. A técnica de DRX pode ser utilizada para determinar a dimensão dos cristalitos (L_c) da matéria carbonosa presente nas amostras estudadas (MACHADO et al., 2011).

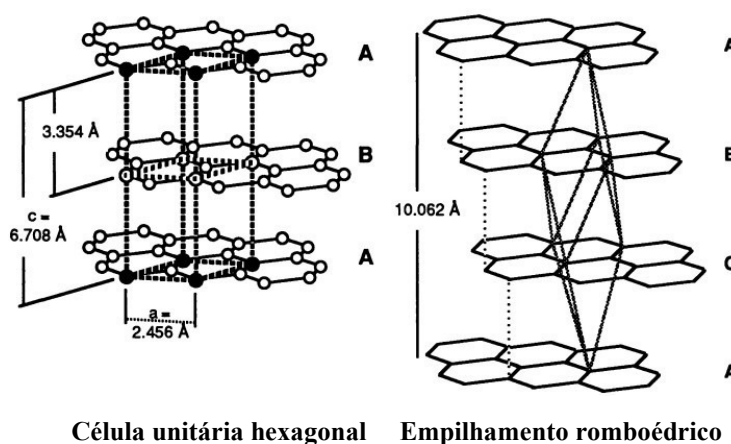
2.6 A Estrutura Cristalina dos Materiais Carbonosos

Os carvões possuem uma ampla gama de estruturas nos níveis microscópico e molecular. Eles resultam da coalificação de materiais orgânicos, principalmente de origem vegetal (HIRSC, 1954, apud EDWARDS, 1989). Este é um processo geológico e químico de desidrogenação, desoxigenação e condensação que ocorre na crosta terrestre por transformação gradual a temperaturas moderadas (~ 500 K) e altas pressões (STACH, 1982, apud EDWARDS, 1989).

Os materiais carbonosos no carvão possuem uma estrutura atômica complexa. Geralmente assume-se que a estrutura do carbono ocorre em duas formas: carbono cristalino e amorfo. O carbono cristalino é caracterizado por um arranjo de camadas semelhantes a grafita (Figura 10) em termos de três parâmetros microestruturais. Estes são: altura média de empilhamento (L_c), espaçamento entre camadas (d_{022}) e diâmetro médio de cristalito (L_a). Por outro lado, o carbono amorfo é considerado carbono não aromático. Um aumento no conteúdo cristalino do carvão indica que ele tem uma estrutura de carbono mais ordenada. O ordenamento estrutural do carbono aumenta com a classificação (*rank*), tal como o antracito

mostra uma ordem mais cristalina do que outros carvões de baixo nível e com menos conteúdo de carbono amorfo (AL-OMARI, 2004).

Figura 10 – Estrutura da grafita.



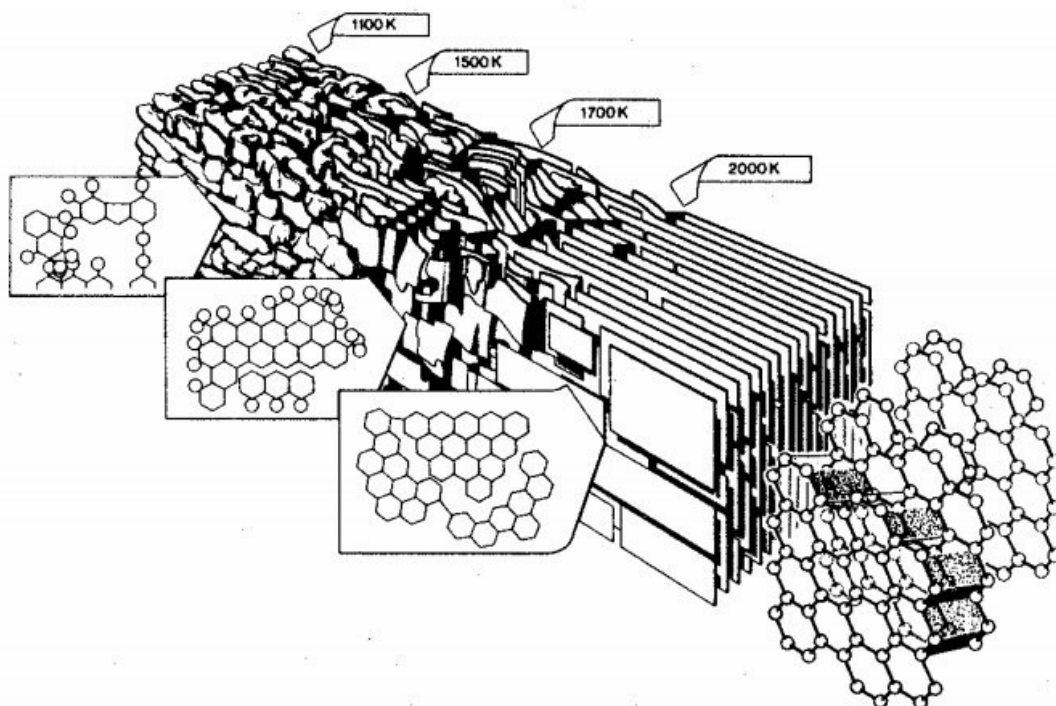
Célula unitária hexagonal

Empilhamento romboédrico

Fonte: Edwards, 1989

No processo de carbonificação, a estrutura molecular do carvão torna-se cada vez mais estável e compacta pela formação de grande proporção de estruturas de anéis multi-aromáticos e menor número de cadeias abertas, Figura 11. Neste processo ocorre um aumento no teor de carbono, decréscimo no teor de oxigênio e pequena mudança no teor de hidrogênio. A análise quantitativa por DRX aplicada a amostras de carvão pode fornecer três parâmetros estruturais: fração de carbono amorfo (χ_A), aromaticidade (f_a) bem como o tamanho de cristlito o e sua distribuição (L_a , L_c , d_{002} , p_n) (LU et al., 2001).

Figura 11 – Processo de ordenação da estrutura carbonosa (processo de carbonificação ou *rank*) com o aumento da temperatura, segundo modelo Marsh-Griffiths.



Fonte: Edwards, 1989.

2.7 Análise Quantitativa de Materiais Carbonosos

Lu et al. (2001) estabeleceram uma análise quantitativa por DRX aplicada a amostras de carvão. Neste trabalho foi investigada a estrutura ultrafina de carvões através dos perfis de intensidade de DRX. Foram calculados os parâmetros estruturais das amostras de carvão estudadas.

Segundo Lu et al. (2001) podem ser feitas as seguintes considerações a respeito de uma estrutura cristalina simplificada para a matéria carbonosa do carvão:

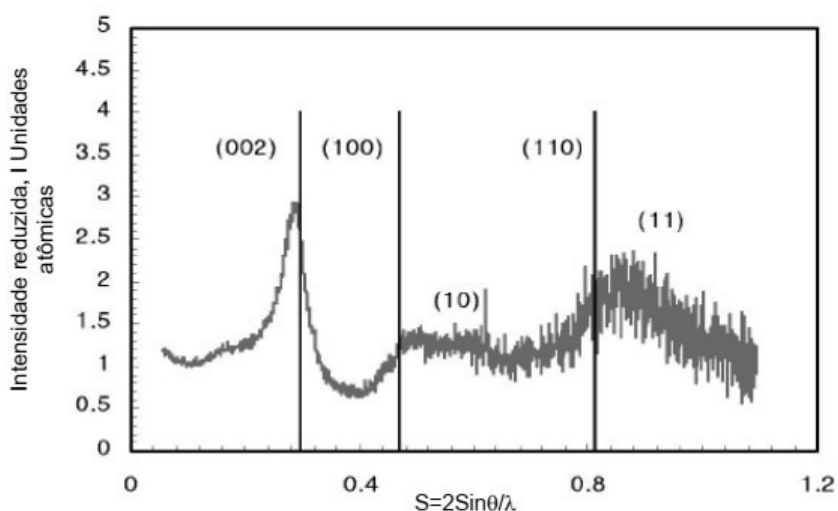
- a) O carvão contém uma estrutura cristalina tipo grafítica, porém extremamente estreita, e apresenta três picos difusos na DRX. Os carbonos cristalinos possuem uma estrutura intermediária entre os estados grafítico e amorfo, chamada estrutura turbostrática ou estrutura de redes de camadas aleatórias;
- b) O carvão também possui uma quantidade de material altamente desordenado, chamado carbono amorfo. O carbono amorfo contribui, de forma constante sobre todo o espectro de difração, apenas com a intensidade do background.
- c) A assimetria do pico (002) sugere a existência de outra banda (γ) ao lado

esquerdo da banda (002). Esta banda provavelmente representa uma estrutura saturada, como a de cadeias abertas ligadas as extremidades dos cristalitos carbonosos;

- d) A elevada intensidade na faixa de baixo ângulo do espectro ocorre devido ao espalhamento interpartículas por partículas compactas, banda (20), e espalhamento de baixo ângulo por fendas, microporos e outras heterogeneidades presentes na amostra de carvão.

Portanto, pode-se considerar que o carvão possui dois tipos de estruturas carbonosas, ou seja, carbono cristalino (estrutura turbostrática) e carbono amorfo (não aromático) responsável pelo background (Figura 12).

Figura 12 - Perfil de intensidades de DRX para uma amostra de carvão desmineralizado e linhas da grafita



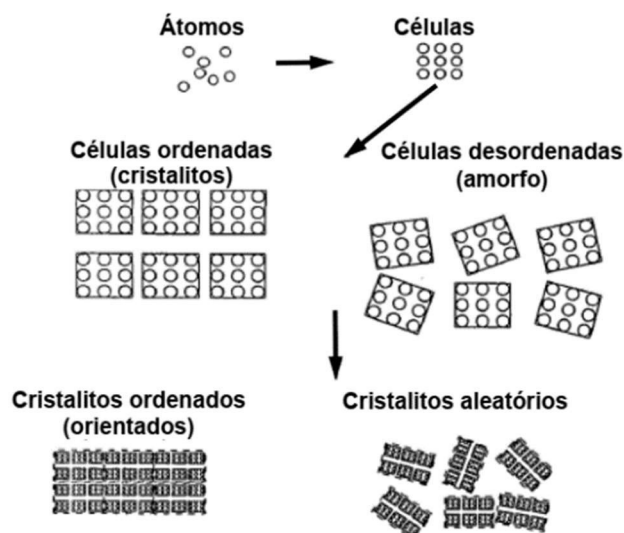
Fonte: Lu et al., 2001.

2.7.1 Tamanho de cristalitos

Segundo Jenkins e Snyder (1996) um cristalito consiste em um número de células sistematicamente agrupadas para formar um domínio de difração coerente. Se as células não são idênticas, mas mostram variação nas posições atômicas, o material é chamado amorfo. Onde as células são altamente ordenadas a amostra é dita cristalina. Uma amostra é formada

por um grande número de cristalitos (Figura 13). Se as células unitárias possuírem arranjo uniforme as linhas de difração apresentaram picos agudos; se elas possuírem arranjos não uniformes linhas de difração serão alargadas.

Figura 13 – A formação estrutural dos sólidos



Fonte: Jenkins e Snyder, 1996

Segundo Edwards (1989) a técnica DRX fornece uma medida da quantidade de material ordenado presente e pode ser usada para fornecer uma indicação do tamanho dos cristalitos que compõem a estrutura solicitada.

O padrão resultante é a quantidade do espalhamento dos raios X em uma variedade de ângulos de dispersão, θ , e pode ser analisado em termos dos picos de difração, de suas posições e de suas larguras (EDWARDS, 1989).

Partículas com dimensões inferiores a 1 μm apresentam intensidades difratadas em valores de 2θ um pouco superiores e inferiores ao valor do ângulo de Bragg, causando um alargamento do pico difratado. Tal fato deve-se ao menor número de planos de difração, que não cancelam os ângulos ligeiramente próximos ao ângulo de Bragg (MACHADO, 2011).

Segundo Edwards (1989) o tamanho do cristalito (L_{hkl}) pode ser estimado a partir do alargamento de pico (β) através da equação empírica derivada por Scherrer (1918):

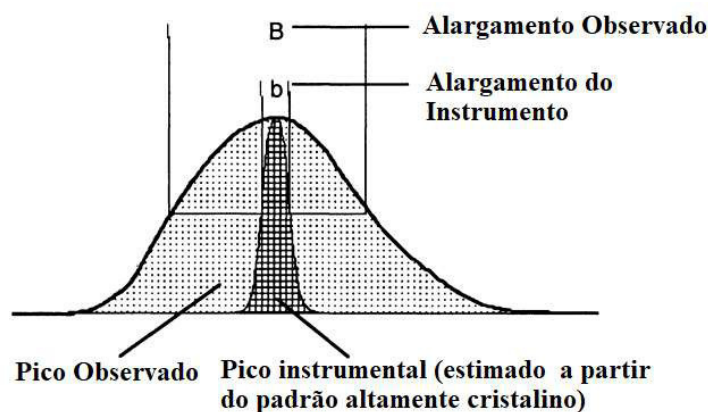
$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

onde: K é o fator de forma, usualmente 0,9; λ é comprimento de onda dos raios X incidentes; θ é o ângulo de Bragg do pico (hkl), em graus; β_{hkl} é o alargamento de linha devido ao efeito de cristalito pequeno, dado em radianos. O valor de β_{hkl} pode ser calculado por:

$$\beta_{hkl} = (B - B_0)$$

onde: B é a largura total a meia-altura da intensidade máxima (*full width at half maximum* — FWHM) da linha de difração observada, e B_0 é o alargamento de pico devido ao instrumental (Figura 14) ou FWHM do pico de uma espécie padrão de tamanho de cristalito superior a 1 μm , que portanto não apresenta alargamento de pico além do instrumental (MACHADO, 2011).

Figura 14 – Alargamento da linha de difração de raios X



Fonte: Edwards 1989.

Para um trabalho mais preciso, um padrão (geralmente um sal altamente cristalino) é adicionado ao pó para fornecer calibração interna das posições e larguras dos picos, permitindo assim que todos os fatores instrumentais sejam levados em consideração (EDWARDS, 1989).

Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho de cristalito e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana o valor de β_{hkl} pode ser calculado pela seguinte equação, dada por Warren (1941 apud MACHADO, 2011):

$$\beta_{hkl} = \sqrt{B^2 - B_0^2}$$

A equação de Scherrer não é válida para cristalitos que são muito pequenos ou muito grandes. Para grandes cristalitos a largura de pico é governada pela coerência dos raios incidentes e não pelo tamanho da partícula. Para cristalitos em nano-escala, a lei de Bragg falha e precisa ser substituída pela equação de Debye (DINEBIER; BILLINGE, 2008, apud machado 2011).

2.7.2 Parâmetros estruturais do carbono obtidos usando DRX

Considerando que o carvão possui dois tipos de estruturas carbonosas, ou seja, carbono cristalino e carbono amorfo. A análise quantitativa por DRX aplicada a amostras de

carvão pode fornecer três parâmetros estruturais: fração de carbono amorfo (χ_A), aromaticidade (fa) bem como a tamanho de cristalito e sua distribuição (L_a , L_c , d_{002} , p_n). Estes parâmetros são descritos a seguir (LU et al., 2001.):

- a) Fração de carbono amorfo – χ_A : No espectro de DRX (Figura 16), a intensidade reduzida em unidades atômicas (I) pode ser expressa como a soma das intensidades devido ao carbono nas formas cristalina (I_{cr}) e amorfa (I_{am}).

$$— I = I_{cr} + I_{am}$$

considerando a reflexão (002) a equação temos:

$$— I = I_{002} + I_{am}$$

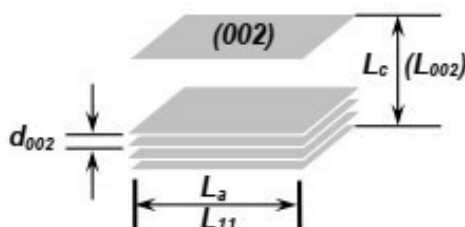
da qual pode ser calculado a fração de carbono amorfo – χ_A

- b) Tamanho do cristalito carbonoso L_c e L_a , Figura 15: As dimensões do cristalito carbonoso podem ser representadas pela altura média de empilhamento (L_c) e pelo diâmetro médio de empilhamento (L_a). Para cristalitos que não sofreram distorção ou tensão na rede, estas medidas podem ser calculadas pela expressão empírica derivada por Scherrer descrita anteriormente (1918):

$$— L_{a/b} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

O fator de escala K, uma constante que depende do plano de reflexão, é 0,89 para a banda (002) e 1,84 para a banda (11) (Lu et al., 2001). O valor de L_c representa uma média de bilhões de cristalitos na amostra em nível nanométrico, portanto, fornece dados estaticamente confiáveis. A medida do valor do L_c é altamente reproduzível, podendo envolver erros menores que 0,1 Angstrom (Shajwalla et al., 2000, apud MACHADO 2011).

Figura 15 – Tamanho de cristalito carbonoso.



Forte: Machado, 2011.

- c) Distância interplanar d_{002} : a distância interplanar, d_{002} , é calculada pela lei de Bragg, sendo para a banda (002) igual à equação;

$$— d_{002} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{002}}$$

- d) Aromaticidade do carvão fa : A aromaticidade (fa) é usada para descrever a

razão entre os átomos de carbono em cadeias abertas e anéis aromáticos.

Teoricamente a banda (002) é simétrica, a aparente assimetria do pico (002) sugere a existência de outra banda (γ) do seu lado esquerdo. A reflexão (002) corresponde ao espaçamento das camadas de anéis aromáticos, enquanto (γ) é associada com o a distância de empacotamento de estruturas saturadas tais como cadeias abertas (ERGUN, 1959, apud MACHADO 2011).

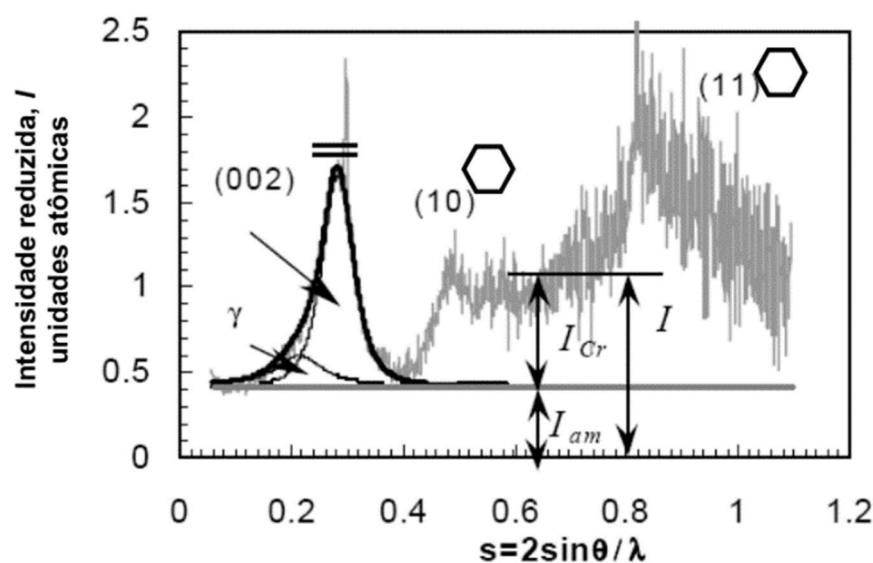
Teoricamente, a área abaixo dos picos (002) e (γ) devem ser respectivamente iguais ao número de átomos aromáticos (C_{ar}) e átomos de carbono saturados (C_{ab}) (YEN et al., 1961, apud MACHADO 2011). A aromaticidade pode ser matematicamente definida por:

$$fa = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{ab}} = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{\gamma}}$$

onde: A é a área integrada abaixo do pico correspondente, C_{ab} e C_{ar} são respectivamente o número de átomos de carbono em cadeias aberta e aromática por unidade estrutural.

A Figura 16 apresenta o perfil de intensidades de DRX, em unidades atômicas, para uma amostra de carvão desmineralizado e seus respectivos parâmetros estruturais obtidos por DRX: fração de carbono amorfo, dimensões de cristalito, distância interplanar e aromaticidade.

Figura 16 – Perfil de intensidades de DRX para uma amostra de carvão e respectivos parâmetros estruturais obtidos por DRX.



Fonte: Sahajwalla et al (2003, apud MACHADO 2011).

2.7.3 Quantificação dos finos de coque e char no pó de balão e lama do alto-forno

A quantificação de dos finos de coque e char no pó de balão só é possível porque a matéria carbonosa presente no pó do AF (PB e lama) é constituída basicamente por char, proveniente dos carvões utilizados no PCI, e por finos de coque, materiais que possuem distintos graus de organização cristalina (L_c). O coque apresenta uma estrutura cristalina mais ordenada que o char, ou seja, maior tamanho de cristalito (maior L_c) (MACHADO, 2011).

A quantificação dos finos de coque e char presentes no PB do AF é baseada nas seguintes etapas principais (SAHAJWALLA; GUPTA, 2005):

- a) Preparação de chars em laboratório a partir dos carvões utilizados no PCI;
- b) Separação dos Pbs estudados em sete faixas granulométricas;
- c) Separação de amostras da faixa (250-450 μm) dos Pbs, utilizando como padrão de finos de coque (CQP_B);
- d) Preparação de misturas a partir dos padrões de char e coque (CQP_B) para as curvas de calibração ($\% \text{char} + \% \text{CQP}_B$) x L_c ;
- e) Análise do teor de carbono e cálculo do carbono total ($\% \text{C} \times \% \text{massa} / 100$) por fração granulométrica do PB;
- f) DRX dos espécimes referentes as frações dos Pbs e misturas das curvas de calibração;
- g) Análise matemática dos difratogramas e cálculo dos respectivos L_c ;
- h) Cálculo, a partir das curvas de calibração, das equações lineares $\% \text{Char} = f(L_c)$;
- i) Cálculo do teor de coque e char, por fração de PB, relacionando o L_c das frações com as respectivas equações lineares e o carbono total da fração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

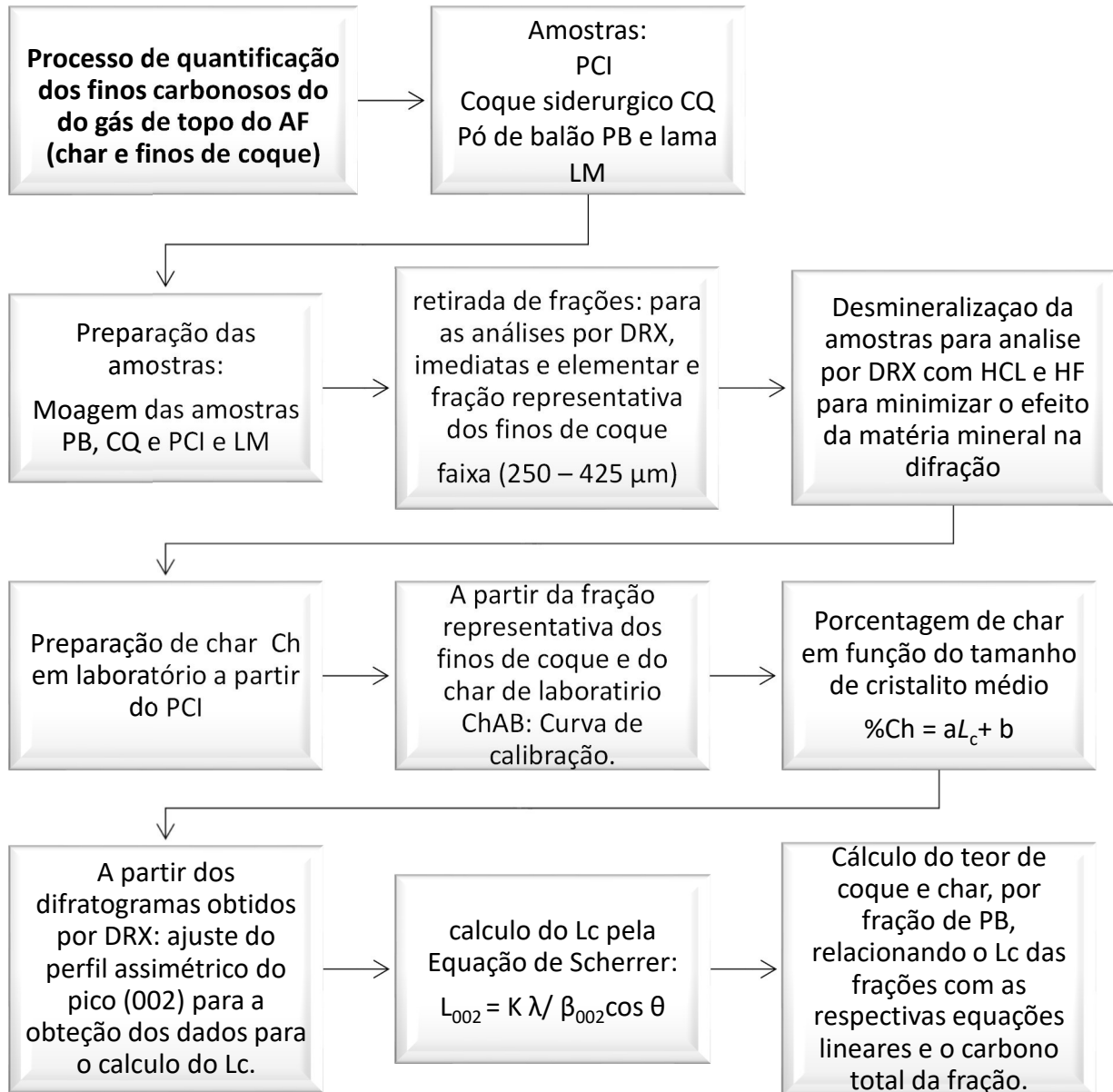
Para quantificar os materiais carbonosos presentes no pó de balão (Figura 14) do AF serão analisadas as seguintes amostras: uma amostra do carvão pulverizado (PCI) utilizado no AF, char gerado a partir desse PCI em laboratório (Ch), uma amostra de coque siderúrgico (CQ), uma amostra de pó de balão (PB) e uma amostra de lama (LM) coletadas de um AF a coque com PCI utilizado como combustível auxiliar. A metodologia empregada na quantificação é baseada em:

- a) As amostras de PCI, CQ, PB e LM foram moídas para a retirada de frações e realizadas as respectivas análises por DRX, imediata e elementar.
- b) A amostra de pó PB foi quarteada e fracionada em cinco faixas granulométricas. Essa separação foi empregada para verificar como as partículas carbonosas se distribuem no pó e identificar as possíveis frações compostas unicamente por char e coque. Segundo, Machado (2011) a faixa (250 – 425 μm) é a que melhor representa, em termos de grafitação, os finos de coque gerados e não consumidos no AF, CQ_{PB}.

A etapa mais crítica dessa técnica é estabelecer uma curva de calibração mais adequada, selecionando alturas representativas de cristalito de carbono (L_c) dos resíduos de char e coque das amostras de pó de balão. Segundo Sahajwalla e Gupta (2005) verifica-se que existe uma forte correlação linear entre os valores de L_c do char e a porcentagem de char. Devido aos altos níveis de precisão das medições de DRX, a linha de tendência passou principalmente pelos valores finais de L_c dos valores representativos de coque e char. Neste estudo, a linha de tendência foi obtida juntando-se 0% de coque e 100% de coque.

O char foi produzido num simulador da zona de combustão na UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Esse equipamento possui dois fornos: uma para o pré-aquecimento do oxigênio até a temperatura de sopro no AF (1220°C) e outro para simular as condições térmicas na zona de combustão (1600°C). A partir do char gerado em laboratório e da fração do PB representativa dos finos de coque do AF, foi produzida uma correlação linear: % char $\times L_{002}$. E finalmente, a partir dessa correlação, o carbono total e o valor do L_{002} de cada fração dos PB, foram identificados os teores de char e coque no PB e lama estudados.

Figura 17 – Fluxograma da metodologia empregada.



Fonte: Autor.

3.1 Preparação de Amostras

As etapas de preparação das amostras para a caracterização química e metodologia proposta foram as seguintes: homogeneizações da amostra original, quarteamento e acondicionamento para análises e ensaios.

Toda a cominuição das amostras de carvão e coque, até granulometrias inferiores a $75\mu\text{m}$ (200 mesh) foi realizada manualmente com um gral de cerâmica, Figura 18. A cominuição de amostras deve ser feita com cuidado, pois a elevação da temperatura e o processo mecânico podem acarretar distorções na estrutura cristalina das amostras, alterando as medidas de cristalito (MACHADO, 2011).

Todos os espécimes representativos das amostras foram previamente homogeneizados, devidamente acondicionados e destinados aos ensaios.

Figura 18 – Alguns materiais usados na preparação das amostras: peneiras, gral de cerâmica, recipientes plásticos, etc.



Fonte: Autor

3.1.2 Análise granulométrica

A amostra de PB foi fracionada nas faixas granulométricas identificadas como importantes para a análise quantitativa.

A análise granulométrica foi realizada manualmente segundo as seguintes faixas: 425, 250, 180 e $75\mu\text{m}$ formando um total de seis faixas granulométricas: < 75 , $75 - 180$, $180 - 250$, < 250 , $250 - 425$ e $> 425\mu\text{m}$. Estas frações foram escolhidas de acordo com a bibliografia utilizada.

3.2 Análise Imediata

A análise imediata consiste na determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, sendo os resultados expressos normalmente em base seca (ASTM D 5142). O procedimento analítico utilizado está descrito em detalhes na norma citada (MACHADO, 2011). Foi realizada a análise imediata das frações de PB, do PCI, do coque e lama do AF. A análise elementar foi realizada na CSP (Companhia Siderúrgica do Pecém)

3.3 Análise Elementar

A análise elementar baseia-se em determinar os principais elementos presentes no carvão, ou seja, carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Os resultados são dados em base seca, e o procedimento analítico detalhado pode ser encontrado nas normas ASTM D 5373 e ASTM D 4239 (MACHADO, 2011). Foi realizada a análise elementar das frações de do PB, coque, PCI e lama. A análise imediata foi realizada na CSP (Companhia Siderúrgica do Pecém).

3.4 Uso dos Padrões de Char e Coque

Uma vez que a fração carbonosa presente nas amostras de pó do AF é constituída essencialmente por finos de coque e char, faz-se necessário a obtenção de padrões destes materiais a fim de estabelecer-se a metodologia de quantificação sugerida. O cálculo do teor de char nos PBs pode ser influenciado de maneira crítica pela escolha dos padrões de coque (SAHAJWALLA e GUPTA, 2005).

O padrão de char foi gerado em um laboratório na UFRGS, com um simulador da zona de combustão, com o PCI utilizado no AF, e em condições semelhantes às encontradas onde o char é gerado.

Os padrões de coque correspondem a fração granulométrica de 250 – 425 μm do PB, a qual representa os finos de coque gerados no AF em função de apresentar estrutura composta unicamente por coque e possuir maior valor de L_{002} entre as faixas granulométricas dos PBs (SAHAJWALLA e GUPTA, 2005).

Os padrões serão utilizados para achar a relação entre a porcentagem de char e o valor do L_{002} .

3.5 Desmineralização

Exemplares representativos das amostras de carvão, PBs e coque estudadas foram desmineralizadas no laboratório de corrosão da UFC, Figura 16, para minimizar o efeito da matéria mineral na análise quantitativa via DRX. Dentre os minerais presentes nas amostras, a sílica, é um dos minerais mais interferentes a análise quantitativa, apresenta um pico sobreposto ao pico (002) do carbono. A interferência da matéria mineral nas análises de DRX é mais acentuada nos PBs, sobretudo nas faixas de menor granulometria ($< 63 \mu\text{m}$), que apresentam menor conteúdo carbonoso. Amostras de carvões não desmineralizadas, com baixo teor de cinzas, proporcionam pequenos erros no cálculo dos parâmetros estruturais por DRX (SCHOENING, 1983, apud., MACHADO, 2011).

Para desmineralizar as amostras representativas foi adotado o método utilizado por (LU et al., 2001) para análise quantitativa via DRX aplicada a carvões:

- a) As amostras foram cominuídas até $75 \mu\text{m}$ (200 mesh), a fim de maximizar o tratamento químico de desmineralização;
- b) As amostras foram pesadas e dispersas em soluções concentradas de HCL (36.5%); 30 mL de solução para cada 5 g de amostra;
- c) As misturas foram agitadas manualmente a cada 30 min, por 3 h, à temperatura de $50 - 60^\circ\text{C}$. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água 50 destilada quente (para que o HCl presente nos poros do carvão também fosse eliminado) e secas a temperatura ambiente por 24 horas;
- d) As amostras tratadas com HCl foram passadas numa peneira de $75 \mu\text{m}$ (200 mesh) (para desmanchar as partículas aglomeradas durante o processo) e então pesadas e dispersas em soluções concentradas de HF (48%); 30 mL de solução para cada 5 g de amostra;
- e) As misturas foram agitadas manualmente a cada 30 min, por 3 h, à temperatura de $50 - 60^\circ\text{C}$. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada quente e secas a temperatura ambiente por 24 horas;

A mostra com granulometria inferior a $250 \mu\text{m}$ foi desmineralizada usando um campo magnético, para remover os óxidos de ferro, e fazer uma na análise complementar.

Figura 19 – Parte do processo de desmineralização realizado no laboratório de corrosão da UFC



Fonte: Autor

3.6 Análise por DRX

As amostras foram moídas em um gral de cerâmica a fim de que os grãos estivessem numa granulometria abaixo de 45 μm (325 mesh), proporcionando uma boa estatística de dados. As análises de DRX foram realizadas num difratômetro, X'PERT-PRO, com anodo de cobalto. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do cobalto, com comprimento de onda de 1.78901Å, foram utilizadas uma tensão e corrente elétrica de 40 kV e 40 mA respectivamente. Esta análise foi realizada no Instituto de Física da UFC.

A quantificação do teor de char e finos de coque na amostra de PB foi obtida a partir do teor carbonoso das frações do PB e de uma interpolação matemática ($\% \text{Char} \times L_c$), gerada a partir do L_c dos padrões de char e coque.

A interpolação linear pode ser construída com os valores de L_c das amostras padrão de (Ch) e coque (QC_{PB}):

$$\text{— } \% \text{Ch} = aL_c + b$$

onde: L_c é o tamanho de cristalito médio da fração do PB analisado; $\% \text{Ch}$ é o respectivo teor de char; a e b são parâmetros de interpolação calculados da seguinte forma:

$$\text{— } a = -100 / (L_{cCQ} - L_{cCh})$$

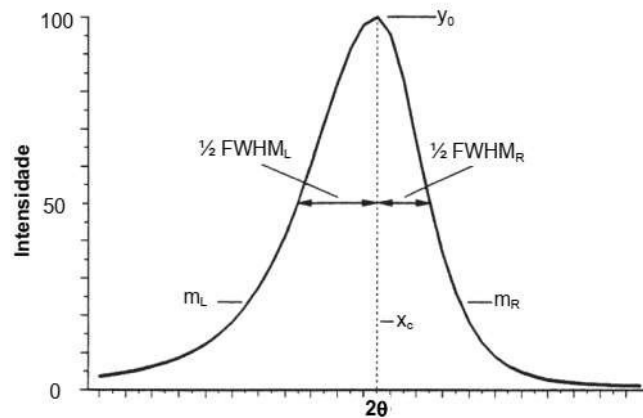
$$\text{— } b = 100 L_{cCQ} / (L_{cCQ} - L_{cCh}).$$

Relacionando-se, para cada fração do PB, o teor carbonoso, o L_c da respectiva faixa granulométrica e a equação linear descrita acima, calculam-se os teores de char e coque nos PBs estudados.

Os espécimes desmineralizados das frações dos PBs, e amostras de coque foram analisadas em ângulos de varredura de $5 - 115^\circ$ (2θ), num passo de $0,01^\circ$, com intensidades registradas por 3s em cada passo. As curvas de DRX foram sujeitas a correção polarização e a uma série de tratamentos matemáticos para o cálculo do tamanho de cristalito:

Para o ajuste do perfil do pico assimétrico (002) do carbono, Figura 20, e obtenção dos respectivos B (FWHM) e θ foi utilizada a função distribuição Pearson VII na sua forma assimétrica (split). A função *split Pearson-VII* constitui-se numa das funções mais adequadas para ajuste de perfis assimétricos de difração (MACHADO et al., 2011).

Figura 20 – Representação esquemática do perfil da função split Pearson VII com seis parâmetros: — comuns: posição do pico 2θ (x_c) e altura de pico y_0 ; separados — meia alturas FWHM e parâmetros de forma m .



Fonte: Machado, 2011.

A função Pearson VII pode ser descrita como (ELDERTON et al. 1969, apud MACHADO, 2011):

$$y = y_0 + \left[1 + \frac{(x-x_c)^2}{b^2} \right]^{-m}$$

$$y_0 = \frac{N}{b\sqrt{\pi}} \left[\frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m-0,5)} \right]$$

onde: y_0 é o valor em $x = x_c$; N é a área integrada da distribuição; Γ é a função gama; x_c e y_0 são as coordenadas do pico máximo; m é o fator de forma: $m=1$ — cauchy, $m=2$ — Lorentziana e $m = \infty$ — gaussiana; b é uma constante proporcional a FWHM.

As constantes que descrevem a forma da distribuição, b e m , estão relacionadas com a FWHM (B) por:

$$B = 2b\sqrt{2^{1/m} - 1}$$

A função *Split Pearson-VII* é descrita usando uma combinação de duas funções individuais para descrever cada lado da distribuição (MACHADO, 2011):

$$— y_i = \frac{N_L}{b_L \sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(m_L)}{\Gamma(m_L - 0.5)} \left[1 + \frac{(x - x_c)^2}{b_L^2} \right]^{-m_L}, \text{ para } x < x_c$$

$$— y_i = \frac{N_R}{b_R \sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(m_R)}{\Gamma(m_R - 0.5)} \left[1 + \frac{(x - x_c)^2}{b_R^2} \right]^{-m_R}, \text{ para } x \geq x_c$$

A intensidade integrada total da distribuição é dada como:

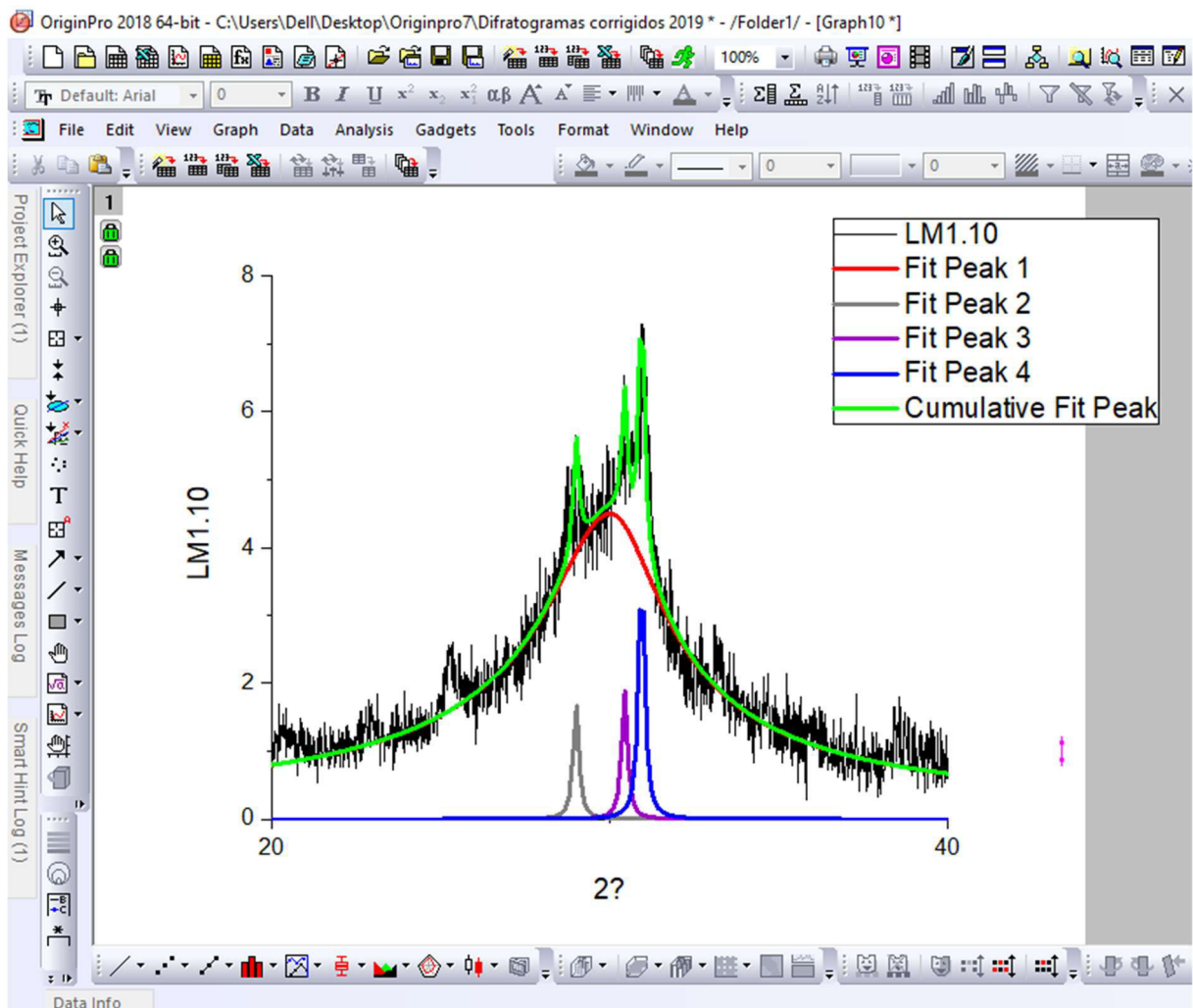
$$— I_{hkl} = \frac{N_L + N_R}{2}$$

O valor da altura média de cristalito carbonoso L_{002} (L_c do pico (002) foi calculada utilizando-se a Equação de Scherrer:

$$— L_{002} = \frac{k\lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}}$$

Foi utilizado no tratamento matemático o software *OriginPro* 2018, Figura 21.

Figura 21 – Análise de perfil de DRX pelo software *OriginPro* 2018.



Fonte: Autor.

4 RESULTADOS E DICUSÃO

4.1 Caracterização das Matérias Primas

Os resultados das análises imediata e elementar das as frações de PB, do PCI, da lama (LM) e do coque (CQ) utilizados na quantificação dos elementos carbonosos (char e finos de coque) presentes nos finos contidos no gás de topo do AF são apresentados na Tabela 1. Carbono fixo, matéria volátil, cinzas e umidade constituem a análise imediata. A análise elementar fornece a composição química do combustível/redutor em termos dos elementos constituintes.

Tabela 1 – Análises químicas das amostras estudadas.

Amostra	Análise Imediata (base seca %)			Análise Elementar (base seca isenta de cinza)	
	Matéria Volátil	Cinza	Carbono Fixo	C (%)	S (%)
PB > 425 µm	6,47	21,79	71,74	77,05	0,862
PB 250 - 425 µm	8,61	62,78	28,61	46,95	0,363
PB 180 - 250 µm	7,81	67,40	24,79	40,39	0,257
PB 75 - 180 µm	8,65	76,63	14,72	27,50	0,198
PB < 75 µm	8,39	88,57	3,04	11,14	0,001
PB < 250 µm	8,79	69,84	21,37	37,33	0,245
LM	23,27	69,38	7,35	18,83	3,420
PCI	17,29	10,00	72,71	81,56	0,472
CQ	1,76	11,63	86,61	90,23	0,578

Fonte: autor.

O carvão quando aquecido, libera umidade, e a altas temperaturas as macromoléculas craqueiam e são liberadas na forma de voláteis, causando o enriquecimento em carbono.

A matéria volátil liberada durante a pirólise do carvão consiste principalmente de gases combustíveis como o hidrogênio, monóxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos. Hidrocarbonetos pesados (alcatrão) e gases incombustíveis (como o dióxido de carbono e vapor) são também parte da matéria volátil (CARNEIRO e CASTRO, 1999, apud FERNANDES, 2007).

O resíduo da queima é constituído pelos materiais inorgânicos presentes (a cinza), o carbono fixo é aquele que não é eliminado no aquecimento na ausência de ar. Calcula-se por

diferença, subtraindo da massa inicial a umidade, os voláteis e a cinza.

Segundo Fernandes (2007), a cinza é um material inerte (não sofre combustão) presente na composição do carvão. Portanto, um teor mais elevado desse constituinte reduz percentualmente a quantidade de carbono, diminuindo o poder calorífico e, conseqüentemente, a taxa de substituição. Uma variação de 1% no teor da cinza diminui, teoricamente, a taxa de substituição do combustível em cerca de 0,008 a 0,012% dependendo do rank do carvão. O desejável é o mínimo possível de cinza na matéria-prima.

Os constituintes presentes nas cinzas dos carvões dos combustíveis sólidos podem influenciar a operação do AF e a qualidade do ferro-gusa. Os principais componentes são: (1) sílica, carvões com baixo teor de sílica favorecem que a escória formada possa ser facilmente vazada do forno. Um baixo teor de sílica carregado nas ventaneiras também resulta em baixos teores de monóxido de silício gasoso (SiO) e assim baixo teor de silício no ferro-gusa; (2) alumina que é considerada responsável pelo maior aumento na demanda de fluxantes; (3) álcalis, compostos contendo sódio e potássio derivados dos minerais dos carvões podem contribuir para a degradação do coque e deterioração dos refratários do forno. Eles podem também contribuir para a desintegração do sínter. Remoção dos álcalis pela escória requer baixa basicidade da mesma e baixa temperatura adiabática de chama, condições estas opostas as necessárias para um produto com baixo enxofre (FERNANDES, 2007).

A gaseificação do carvão está relacionada com do índice de matéria volátil. Se carvões baixo voláteis (5~10% MV) forem colocados em combustão, uma fração relativamente alta de carvão não entrará em combustão na zona de combustão e será transportada com o gás para a zona ativa de coque (GEERDES, 2007). Quando se utiliza carvões baixo voláteis, de menor combustibilidade ocorre maior geração de finos de carvão na saída da zona de combustão.

Carvões alto voláteis (MV > 35%) e carvões ultra alto voláteis (MV > 40%) produzem grande quantidade de gás na zona de combustão e uma pequena quantidade de carbono (GEERDES, 2007). O maior volume de gases pode, entre tanto, levar a problemas de pressão nas ventaneiras.

Os carvões médio voláteis são geralmente indicados para a injeção em altos-fornos. Misturas de carvões baixo e alto voláteis podem otimizar as características positivas dos carvões empregados (CARPENDER, 2006).

O teor de matéria volátil no PCI foi aproximadamente 17%, ou seja, trata-se de

um carvão médio volátil, adequado para a injeção no alto forno.

O teor de enxofre das amostras de coque e PCI foi de 0,578 e 0,472 % respectivamente. O teor de enxofre de um combustível é de suma importância para o processo AF, uma vez que praticamente todo o enxofre contido no ferro-gusa é proveniente do carvão, (Osório e Vilela, 2002 apud MACHADO, 2011). A presença de elevados teores de enxofre no carvão aumenta o custo de produção do ferro gusa devido ao processo de dessulfuração, ou seja, maior produção de escoria. O limite para o enxofre é usualmente abaixo de 0,8% (MACHADO, 2009).

Recomenda-se para o coque, 90% C, < 10% cinza, 0,5 – 1% S, (RIZZO, 2009). Então é possível observar pelas análises que o coque é adequado ao AF.

Para o pó de balão observa-se que o teor de carbono diminui com a granulometria de cerca de 77% para a amostra com granulometria acima de 425 μm e 11% para a mostra com granulometria abaixo de 75 μm . Isto implica que as maiores proporções de finos de coque estão contidas nas amostras com granulometria superiores a 180 μm . Já que a maior contribuição de carbono vem do coque. A lama contém pouco menos de 19% de carbono.

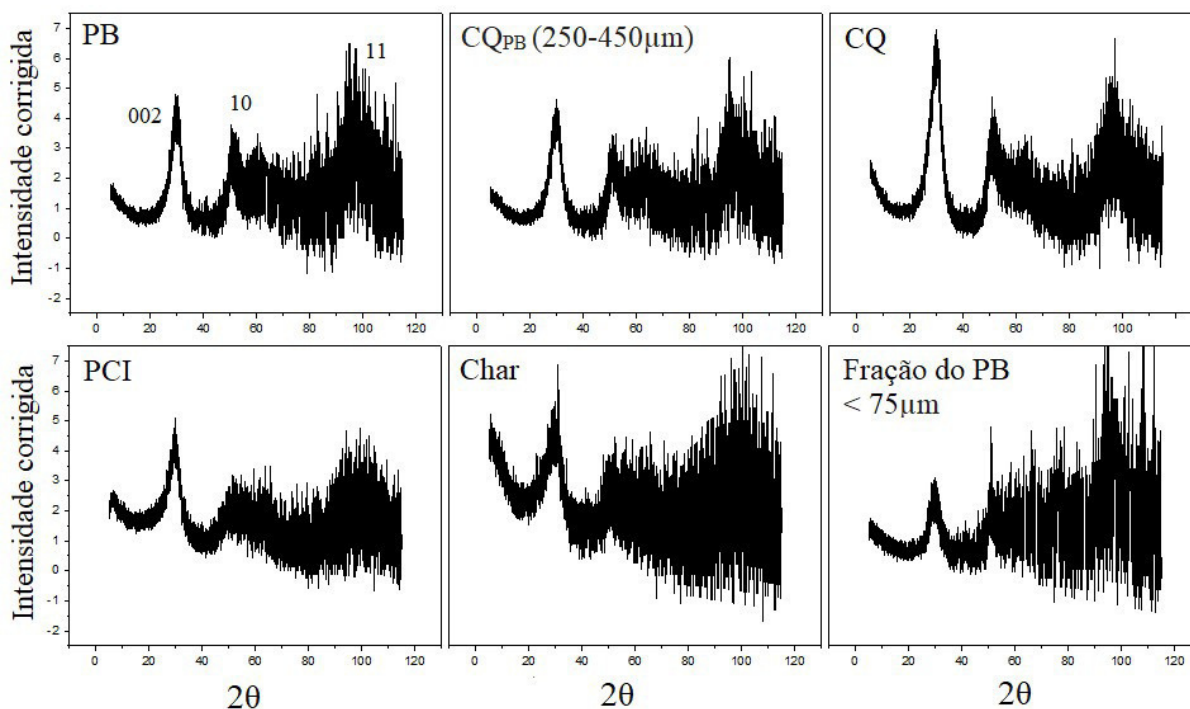
4.2 Análise por Difração de Raios-X

O char do PCI e finos de coque são as duas principais formas carbonosas presentes nas amostras de pó de balão do AF. A Figura 22 apresenta os espectros de raios X, das amostras: de pó de balão (PB), de coque padrão CQ_{PB} (fração do PB entre 250-450 μm), coque siderúrgico (CQ), PCI e Char.

Pode-se notar, na Figura 22, que as amostras apresentam distintos perfis do carbono e que o pico (002) do coque é relativamente mais agudo do que o do char indicando um grau de ordenamento maior. Em um arranjo uniforme as linhas de difração apresentaram picos agudos, se o arranjo não for uniforme as linhas de difração serão alargadas (JENKINS; SNYDER, 1996).

Pode-se observar também que a fração de PB com a menor granulometria, 75 μm , tem um arranjo menos uniforme que o PB ou que o CQ_{PB}, que cujo espectro se assemelha mais ao espectro de char padrão indicando que essa fração é majoritariamente composta por char e que o como o espectro de PB se assemelha mais o de coque isso indica que este é composto majoritariamente por coque.

Figura 22 – Espectros de difração de raios X do carbono para as amostras, PB, CQ_{PB}, CQ, PCI, Char e fração de PB < 75µm.



Fonte: Autor.

A tabela 2 mostra o valor do L_c , para todas as amostras. O valor da altura média de cristalito carbonoso L_c do pico (002) foi calculada utilizando-se a equação de Scherrer e o programa computacional *OriginPro* 2018, como descrito anteriormente. Para o cálculo admitiu-se a aproximação $\beta = B$, já que o parâmetro B_0 é muito menor que o parâmetro B (MORAIS, 2002).

Tabela 2 – Valores da altura média de cristalito carbonoso, L_{002} .

Amostras	L_c (nm)	Amostras	L_c (nm)
Análise 1		Análise 2	
PB	3,37	PB >425 µm	3,30
PB >425 µm	3,28	PB 250 - 425 µm	3,35
PB 250 - 425 µm	3,35	PB <250 µm	3,12
PB 180 - 250 µm	3,27	PB < 250 µm*	2,75
PB 75 - 180 µm	3,10		
PB < 75 µm	3,03		
PCI	2,30		
CQ	3,30		
CH	2,05		
LM	2,88		

Obs.: *amostra desmineralizada por magnetismo.

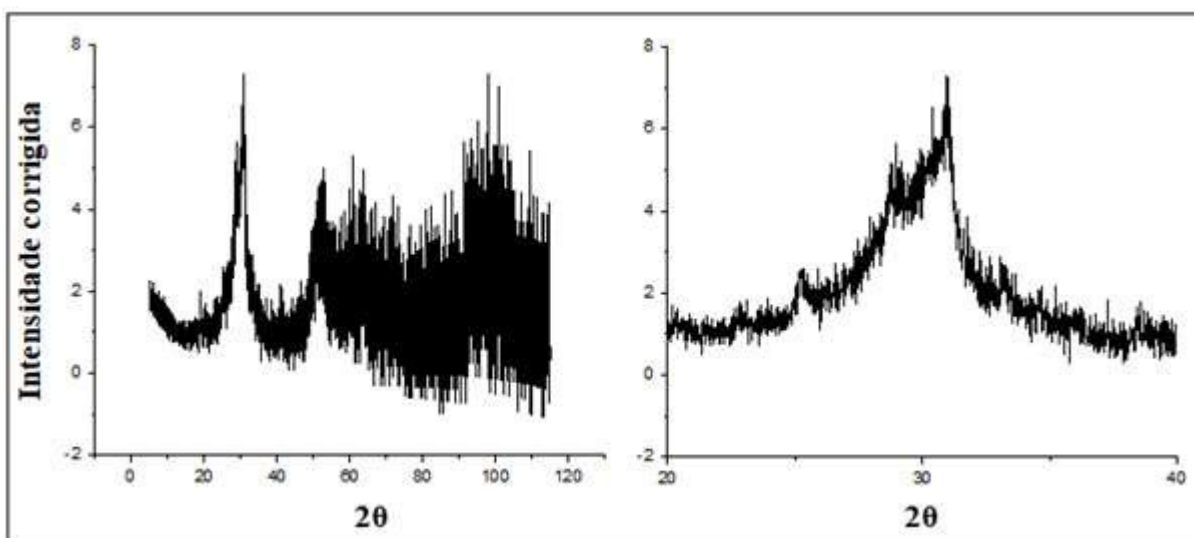
Fonte: Autor.

Verifica-se que o L_c do coque é maior que o do char e, portanto, possui uma estrutura química mais organizada, o que está de acordo com a literatura.

De acordo com a bibliografia utilizada a fração 250 – 425 μm do PB é a mais indicada para representar o padrão de coque, uma vez que esse material sofre grafitação no AF, quando submetido a temperaturas superiores às que foi gerado. O pó de balão apresenta L_c próximo ao do coque, indicando a predominância de finos desse material em sua composição.

O L_c da lama (2,88 nm) foi calculado com menor precisão pois alguns picos da matéria mineral presente na amostra se sobreporam ao pico 002 do carbono (Figura 23). Espera-se que a lama seja composta majoritariamente por coque (SAHAJWALLA; GUPTA, 2005), já que as partículas mais grossas ficam contidas no pó de balão. A maior parte das partículas sólidas na lama apresenta granulometria inferior a 100 μm (TRINKEL et al., 2016).

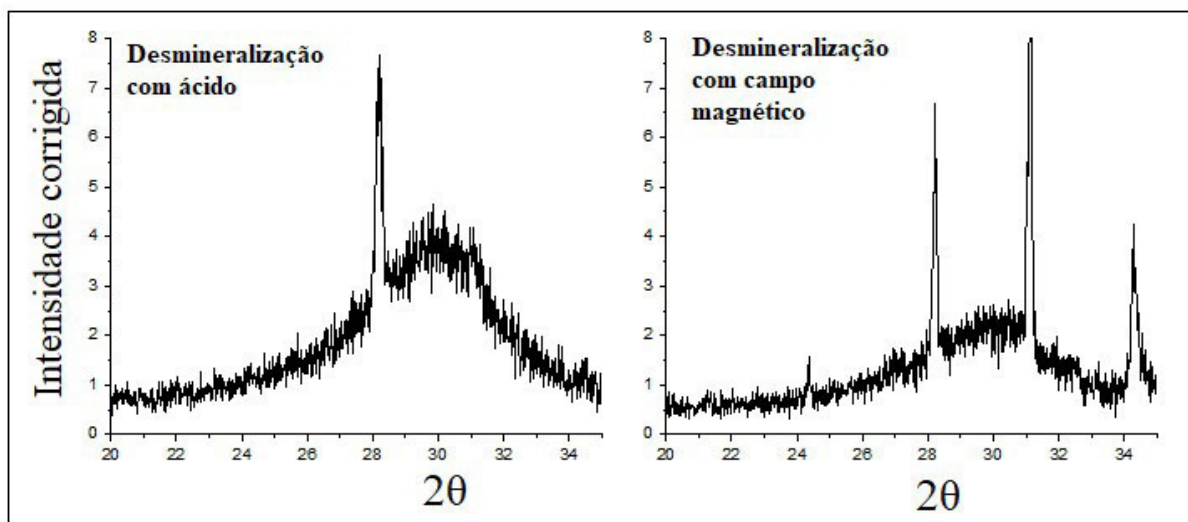
Figura 23 – Perfil de difração da lama.



Fonte: Autor.

Na amostra de pó de balão com granulometria inferior a 250 μm , foi feita uma tentativa de desmineralização usando um campo magnético magnético a amostra desmineralizada com ácido, como é observado na Figura 24 e tabela 2 apresentou um L_c maior. O cálculo do L_c da mostra desmineralizada por magnetismo pode ser considerado menos preciso por haver mais interferência de matéria mineral, já que o campo magnético, só consegue remover parte dos óxidos de ferro.

Figura 24 – Perfis de difração do pico (002) da amostra de PB < 250µm.



Fonte: Autor.

4.3 Proporção de Char e Finos de Coque nas Amostras de Pó de Balão.

A partir do L_c das amostras de PCI e do padrão de coque, foi gerada uma equação empírica interpolando os parâmetros de L_c e % Ch.:

$$\text{— \%Ch} = -0,01L_c + 3,3$$

Segundo Sahajwalla e Gupta (2005) verifica-se que existe uma forte correlação linear entre os valores de L_c e a porcentagem de char. Segundo os mesmos autores as frações maiores que 250 mm são compostas unicamente por coque.

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

Para as amostras de pó de balão estudadas as frações superiores a 250 µm podem consideradas como compostas unicamente por coque, em função de seus valores de L_c serem muito próximos, bem como em função da sua granulometria, uma vez que o PCI é injetado abaixo de 100 µm (MACHADO, 2013). A fração de 425 µm embora composta unicamente por coque apresentou um L_c levemente inferior ao L_c da amostra de coque, provavelmente por ser oriunda da degradação do coque e pela interação do coque com a escória do alto-forno, o que pode ser verificado na tabela 2.

A Tabela 3 fornece os valores das massas das frações de PB, de carbono total e a composição char e coque para cada fração do PB estudado.

Os teores totais de finos de coque e char encontrados no PB foram respectivamente, entorno de: 36% e 1% (análise 1) e 38% e 1% (análise 2).

Tabela 3 – Massa, teor de carbono e porcentagens de finos de coque (CQ_{BP}) e char nas frações de PB.

Amostras	Teor de carbono (%)	Massa (g)	Teor de carbono por massa (%)	CQ _{BP} (%)	Char (%)
Análise 1					
PB >425 µm	77,05	7,92	0,91	0,91	—
PB 250 - 425 µm	46,95	99,51	6,97	6,97	—
PB 180 - 250 µm	40,39	316,49	19,08	18,46	0,62
PB 75 - 180 µm	27,50	228,89	9,40	9,09	0,31
PB < 75 µm	11,14	17,14	0,29	0,28	0,01
Análise 2					
<250 µm	37,33	293,47	31,63	26,07	1,03
PB >425 µm	77,05	2,91	0,65	0,65	—
PB 250 - 425 µm	46,95	50,36	6,83	6,83	—

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

Para esta análise quantitativa foram estudadas as seguintes amostras: uma amostra de pó de balão e lama, amostras dos combustíveis utilizados coque e PCI. A partir do PCI foi produzida uma amostra de char em um simulador da zona de combustão onde o PCI é gaseificado. As amostras foram caracterizadas quanto as suas propriedades químicas e estruturais. Os resultados obtidos nas análises das amostras levaram às seguintes conclusões:

O grau de ordenamento da estrutura química do coque é maior que do char. Foi observado que o valor da altura média de cristalito carbonoso, denominado L_c , do coque é maior que do char: 3,36nm e 2,05nm respectivamente.

Foi observado que o teor de carbono nas frações do PB estudado é crescente, em relação ao aumento da granulometria, foram obtidos teores de carbono entre 11 e 77 %. O que indica que a quantidade de finos de coque também aumenta com a granulometria.

Os resultados obtidos referentes à etapa da análise quantitativa por DRX levaram às seguintes conclusões em relação à proporção de char e finos de coque na amostra de PB e lama.

Os teores totais de finos de coque e char no pó de balão foram, respectivamente: 36% e 1% analisando cinco faixas granulométricas e 38% e 1% realizando a análise somente com 3 faixas granulométricas. Observando que todo o char está contido nas frações do pó de balão com granulometria entre 75 - 180 μm e menor que 75 μm pode-se considerar a análise com 5 faixas granulométricas como sendo, um pouco mais precisa. Pelo baixo teor de carbono da lama 18% pode-se concluir que a maior parte da matéria carbonosa fica contida no pó de balão.

A partir das técnicas utilizadas foi possível distinguir o char do coque, os quais podem ser quantificados, de forma simplificada, analisando três faixas granulométricas. A partir da análise das amostras de pó de balão e lama do AF poderiam ser obtidas as quantidades de char e finos de coque por tonelada de ferro gusa. Essas quantidades poderiam ser obtidas para corridas de ferro gusa com diferentes parâmetros e assim seria possível verificar quais os melhores parâmetros em termos da geração de finos de coque e char.

REFERÊNCIAS

- AL-OMARY, Yaser. **Influence of coal ash and process conditions on coal/Char reactivity for PCI into BF**. 2004. 139f. Dissertação (Mestrado) - School of materials science and engineering, The University of New South Wales, Sydney. 2004.
- BABICH, A. *et al.* Caracterización de carbones para la inyección por toberas en el horno alto. **Revista de Metalurgia**. Madrid, v. 34, n. extra, p.141-145, 34 mai. 1998.
- BISWAS, A. K. **Principles of Blast Furnace Ironmaking**. 1^a. ed. Calcutta: SBA publications, 1984.
- BABICH, A. *et al.* **Ironmaking**: textbook. [S. l.]: Mainz, 2008. 402 p. ISBN 3861309971, 9783861309970.
- BABICH, A. *et al.* Mejoras tecnológicas en el proceso de inyección de carbón pulverizado em el horho alto. **Revista de Metalurgia**, Madrid, v. 32, n. 2, p. 103-116, 1996.
- CULLITY, Bernard Dennis. **Elements of x-ray diffraction**. [S. L.]: Addison-wesley Publishing Company, 1978. 555 p.
- CALLISTER, Willian D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CONNOLLY, J. R. Introduction to X-ray diffraction. Department of Earth and Planetary Sciences, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico, 2010.
- CARPENTER, Anne M. **Use of PCI in blast furnaces**. London: Iea Clean Coal Centre, 2005.
- DU, Shan-wen et al. Burning characteristics of pulverized coal within blast furnace raceway at various injection operations and ways of oxygen enrichment. **Fuel**, [s.l.], v. 143, p.98-106, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.038>.
- FERNANDES, Mauro Vivaldino. **Efeito do Tipo de Carvão Injetado nas Ventaneiras do Alto-Forno no Consumo de Combustíveis (Fuel-Rate)**. 2007. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- GARCÍA, L. *et al.* Elaboración de arrabio mediante la inyección de carbón pulverizado por toberas em el horno alto. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**. [S.L.], Vol. 20, n. 1, p.39-52, 2000.
- GUPTA, Sushil et al. Carbon structure of coke at high temperatures and its influence on coke fines in blast furnace dust. **Metallurgical And Materials Transactions B**, [s.l.], v. 36, n. 3, p.385-394, jun. 2005. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-005-0067-3>.
- GUDENAU, H.W. et al. Coke, char and organic waste behaviour in the blast furnace with high injection rate. **Revista de Metalurgia**. Madrid, v. 39, n. 5, p. 367-377, 17 out. 2003.

GEERDES, Maarten et. al. **Práticas modernas para operação de alto-fornos**. São Paulo: Universidade Deft, 2007. 128 p.

GOMES, L. B. et al. **Quantificação de fases pelo método de Rietveld de aluminas ativadas como elevado teor de nióbia e sinterizadas**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá: Metallum Congressos Técnicos e Científicos. 2014. p. 14.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray powder diffractometry**. John Wiley, 403 p., 1996.

LU, L et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. **Carbon**, [s.l.], v. 39, n. 12, p.1821-1833, out. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00318-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00318-3).

MACHADO, André da Silveira. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios-x**. 2011. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MACHADO, André da Silveira et al. Quantificação por drx dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto-forno. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 4, n. 8, p.254-260, 10 out. 2011.

MOURÃO, Marcelo Breda et al. **Introdução a siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. 428 p.

MORAIS, Evandro Augusto de. **Incorporação de Er em SnO₂ obtida via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-25102005-103032/pt-br.php>>. Acesso em: 27 nov. 2019.

MACHADO, André da S. et al. Study of coal, char and coke fines structures and their proportions in the off-gas blast furnace samples by X-ray diffraction. **Fuel**, [s.l.], v. 114, p.224-228, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.064>.

NORRISH, K. Quantitative Analysis by X-ray Diffraction. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 5, n. 28, p.98-109, 1962. Mineralogical Society. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1962.005.28.06>.

NOMURA, Shinichiro; CALLCOTT, Thomas G. Maximum Rates of Pulverized Coal Injection in Ironmaking Blast Furnaces. **Isij International**, [s.l.], v. 51, n. 7, p.1033-1043, 2011. Iron and Steel Institute of Japan. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.1033>.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of Powder Diffraction and structural characterization of Materials**. 1^a. ed. New York: Springer US, 2005.

PAN, Yu-zhu et al. Review on improving gas permeability of blast furnace. **Journal Of Iron And Steel Research International**, [s.l.], p.1-11, 4 out. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42243-019-00321-y>.

RIZZO, E. M. D. S. **Processo de Fabricação de Ferro-Gusa em Alto-Forno**. São Paulo: ABM, 2009.

RAW MATERIALS. [S. l.]: World Steel Association AISBL, 2019. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/raw-materials.html>. Acesso em: 5 nov. 2019.

SATHLER, F. *et al.* **Projeto CR298: Altas Taxas de Injeção de Carvão PCI com Baixo Fuel Rate nos Altos da Arcelormiittal Tubarão**. 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas. São Paulo: Blucher. 2017. p. 159-169.

SAHAJWALLA, Veena; GUPTA, Sushil. **TRP0033 - PCI Coal Combustion Behavior and Residual Coal Char Carryover in the Blast Furnace of 3 American Steel Companies during Pulverized Coal Injection (PCI) at High Rates**. United States: U.s. Department Of Energy Office Of Scientific And Technical Informationhttps, 2005. Disponível em: <<https://www.osti.gov/>>. Acesso em: 6 nov. 2019.

SHEN, Yansong; YU, Aibing. Characterization of Coal Burnout in the Raceway of an Ironmaking Blast Furnace. **Steel Research International**, [s.l.], v. 86, n. 6, p.604-611, 28 jan. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/srin.201400333>.

TRINKEL, Verena et al. Characterization of Blast Furnace Sludge with Respect to Heavy Metal Distribution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 55, n. 19, p.5590-5597, 9 maio 2016. American Chemical Society (ACS).

VIEIRA, Carlos Eduardo Pinheiro. **Instrumentação para Difração de Raios X em Monocamadas de Langmuir Utilizando Luz Síncrotron**. 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, São Jose dos Campos, 2015.

WU, Keng et al. Research on Unconsumed Fine Coke and Pulverized Coal of BF Dust under Different PCI Rates in BF at Capital Steel Co. **Isij International**, [s.l.], v. 50, n. 3, p.390-395, 2010. Iron and Steel Institute of Japan. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.50.390>.

WANG, Meijun et al. Raman Spectroscopic Investigations into Links between Intrinsic Reactivity and Char Chemical Structure. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 28, n. 1, p.285-290, 8 out. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef401281h>.

YANG, Yongxiang; RAIPALA, Kalevi; HOLAPPA, Lauri. Ironmaking. **Treatise On Process Metallurgy**, [s.l.], p.2-88, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-096988-6.00017-1>.

YU, Jie et al. New Method of Quantitative Determination of the Carbon Source in Blast Furnace Flue Dust. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 28, n. 11, p.7235-7242, 13 out. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef501863r>.

ZHONG, Yiwei et al. Structural Characterization of Carbon in Blast Furnace Flue Dust and Its

Reactivity in Combustion. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 31, n. 8, p.8415-8422, 6 jul. 2017.
American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01146>.