

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

Comportamento em Altas Temperaturas das Cinzas de Carvões para PCI em Função da
Composição Química e Mineralógica

Maurício Covcevich Bagatini

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Estudo do Comportamento em Altas Temperaturas das Cinzas de Carvões para PCI em
Função da Composição Química e Mineralógica

Maurício Covcevich Bagatini

Engenheiro Metalúrgico

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

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa / Tecnologia Mineral.

Porto Alegre

2007

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cyro Takano (USP)

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck (PPGEM)

Prof. Dr. Eduardo Osório (PPGEM)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre depositaram em mim plena confiança.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Antônio Cezar Faria Vilela pela confiança, orientação acadêmica e incentivo pessoal.

Ao professor Eduardo Osório pela oportunidade e disponibilidade acadêmica concedidas.

A Eng.^a Maria Luisa Formoso Ghiggi pelas observações e sugestões de grande relevância para a realização do presente trabalho.

A minha família pelo grande incentivo e confiança demonstrado de diversas formas para que este sonho se tornasse realidade.

Aos bolsistas de iniciação científica Marco Aurélio Fisher e Douglas Maurício Demori pela contribuição na execução do trabalho.

Aos colegas Vinícios Barcellos e Leomar Marcon pela amizade e colaboração.

A todos os colegas do Laboratório de Siderurgia pela cooperação.

Aos amigos conterrâneos pelo estímulo e companheirismo.

A Carla Trein pelo apoio constante durante a realização deste trabalho.

Ao instituto de Geociências da UFRGS pela colaboração na realização das análises.

A CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

A Companhia Siderúrgica de Tubarão pelo incentivo financeiro.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

A determinação e força de vontade vinda de Deus.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 ALTO-FORNO	3
2.2 INJEÇÃO DE CARVÃO PULVERIZADO.....	6
2.2.1 Vantagens e efeitos da utilização do PCI	6
2.2.2 Matéria-prima	7
2.2.3 Combustão do carvão e comportamento das cinzas no alto-forno	8
2.3 CARVÃO.....	10
2.3.1 Gênese e classificação do carvão	10
2.3.2 Utilização.....	11
2.4 MATÉRIA MINERAL DO CARVÃO	12
2.4.1 Origem.....	12
2.4.2 Minerais do carvão	14
2.4.3 Comportamento dos minerais e fases a altas temperaturas	17
2.4.4 Formação e constituição das cinzas.....	20

2.4.5 Estrutura dos silicatos líquidos	23
2.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DA MATÉRIA INORGÂNICA DO CARVÃO	24
2.5.1 Fluorescência de Raios-x.....	26
2.5.2 Análise de Difração de Raios-X	26
2.6 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS CINZAS EM ALTAS TEMPERATURAS	27
2.6.1 Fusibilidade	27
2.6.2 Viscosidade.....	30
2.7 PCI E MEIO AMBIENTE	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS	37
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES E CINZAS.....	40
3.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	40
3.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	41
3.3.3 Teste de Fusibilidade.....	42
3.3.4 Ensaio de Viscosidade.....	44
3.3.5 Testes de Aquecimento a Altas Temperaturas	46
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS CARVÕES	48
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS CINZAS.....	51
4.2.1 Caracterização química	51
4.2.2 Caracterização mineralógica	54

4.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS CINZAS EM ALTAS TEMPERATURAS	61
4.3.1 Teste de Fusibilidade	61
4.3.2 Ensaio de Viscosidade	68
4.3.3 Aquecimentos a altas temperaturas	72
4.4 ANÁLISE FINAL DOS RESULTADOS	77
6 CONCLUSÕES.....	80
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das regiões internas do alto-forno (Castro et al, 1985).	4
Figura 2: Injeção de carvão nas ventaneiras do alto-forno (Mathieson et al, 2005).	6
Figura 3: Esquema do comportamento das cinzas de PCI e da característica de aglomeração dos finos no homem-morto (Ichida et al, 2001).	9
Figura 4: Transformações da matéria mineral durante a carbonificação (Bryers, 1996).	14
Figura 5: Representação esquemática da despolimerização da rede de silicatos com a dissolução de óxidos metálicos no silicato líquido (Lúcio, 1981).....	24
Figura 6: Representação esquemática da viscosidade. V = velocidade do plano superior;	30
Figura 7: Desenho esquemático de um viscosímetro rotacional (Vargas et al, 2001).	32
Figura 8: Forno mufla onde se realizou a etapa de preparação das cinzas.....	39
Figura 9: Amostra de carvão preparada para o ensaio de combustão (a) e as cinzas remanescentes da combustão do carvão a 850°C (b).....	39
Figura 10: Esquema do microscópio de aquecimento (DIN 51730).	43
Figura 11: Pontos característicos identificados no teste de fusibilidade (DIN 51730).	44
Figura 12: Foto do viscosímetro e equipamentos de aquisição de dados da empresa THETA (Theta Viscometer, 2006).....	45
Figura 13: Difratoograma referente a amostra do carvão 1.....	48
Figura 14: Difratoograma referente a amostra do carvão 2.....	49
Figura 15: Difratoograma referente a amostra do carvão 3.....	49
Figura 16: Difratoograma referente a amostra do carvão 4.....	50
Figura 17: Difratoograma referente as cinzas do carvão 1.....	55
Figura 18: Difratoograma referente as cinzas do carvão 2.....	56
Figura 19: Difratoograma referente as cinzas do carvão 3.....	57

Figura 20: Difratoograma referente as cinzas do carvão 4.....	58
Figura 21: Exposição gráfica dos resultados obtidos pelo teste de fusibilidade das cinzas.	63
Figura 22: Curvas referentes a variação da viscosidade (valor medido) das cinzas em função da temperatura.	68
Figura 23: Curvas referentes a variação da viscosidade (em escala logarítmica) das cinzas em função da temperatura.	69
Figura 24: Amostras das cinzas (1, 2, 3 e 4 de cima para baixo, respectivamente) antes do aquecimento no forno mufla a 850°C.....	72
Figura 25: Morfologia das cinzas 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) na granulometria de 0,074mm com aumento de 300x.....	73
Figura 26: Cinzas dos carvões 1, 2, 3 e 4 (de cima para baixo, respectivamente) após o ensaio na temperatura de 1300°C.	73
Figura 27: Morfologia das cinzas dos carvões 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) após o aquecimento a 1300°C. Aumento de 500x.	74
Figura 28: Cinzas dos carvões 1, 2, 3 e 4 (de cima para baixo, respectivamente) após o ensaio na temperatura de 1500°C.	75
Figura 29: Morfologia das cinzas dos carvões 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) após o aquecimento a 1500°C. Aumento de 300x.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais minerais e fases encontradas no carvão e suas respectivas classes minerais e fórmulas químicas (Vassilev; Vassileva, 1996).	16
Tabela 2: Principais minerais e fases identificadas nas cinzas do carvão a partir da combustão em altas temperaturas (800 a 900°C) (Vassilev; Vassileva, 1996).	22
Tabela 3: Temperaturas características para diversos padrões de fusibilidade das cinzas (Bryers, 1996).	28
Tabela 4: Economia de energia obtida através do PCI em 1999 nos altos-fornos siderúrgicos do Japão (Gielen; Moriguchi, 2002).	36
Tabela 5: Análise imediata dos carvões. U = umidade, MV_{bs} = matéria volátil em base seca, Cz_{bs} = cinzas em base seca e $C_{fixo_{bs}}$ = carbono fixo em base seca.	37
Tabela 6: Composição química das cinzas obtida pela análise de FRX.	52
Tabela 7: Síntese dos resultados adquiridos pela difração de raios-x das cinzas.	60
Tabela 8: Temperaturas características do teste de fusibilidade das amostras.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AF - Alto-forno

A - Área superficial dos planos

AAS - Espectrofotometria de Absorção Atômica

AFT - Ash Fusion Test

ASTM - American Society for Testing and Materials

°C - Temperatura em Celsius

C_{fixo} - Carbono fixo

CIENTEC - Fundação da Ciência e Tecnologia

cm - centímetro

CST - Companhia Siderúrgica de Tubarão

Cz - cinzas

DIN - Deutsches Institut Für Normung

DRX - Difração de raios-x

e - espessura

F - Força do plano superior

FRX - Fluorescência de raios-x

g - grama

h - hora

H - altura

HBI - Hot Briqueted Iron

HGI - Hardgroove Grindability Index

ICP - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma

ISO - International Standardization Organization

kg - quilogramas

kV - quilovolts

kW - quilowatts

l - comprimento

L - profundidade de penetração

m - metros

mA - miliampere

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

mm - milímetros

ms - milisegundos

Mt - megatonelada

MV - matéria volátil

N - Newton

Nl - normal litro

P - Poise

Pa s - 10P

PCI - Pulverized Coal Injection

PJ - petajoule

P. F. - perda ao fogo

Pt-PtRh - platina platina-ródio

s - segundos

t - tonelada

T - Torque

T_a - temperatura de amolecimento

T_{hem} - temperatura de hemiesfera

T_f - temperatura de fluidez

U - umidade

V - velocidade do plano superior

η - viscosidade

λ - comprimento de onda do sinal de raio-x

2θ - ângulo de difração

ω - velocidade angular

\emptyset - diâmetro

\emptyset_e - diâmetro externo

RESUMO

A técnica de PCI (Pulverized Coal Injection), já consolidada mundialmente, destaca-se como alternativa tecnológica para uma produção mais limpa de ferro via alto-forno. A injeção de carvão pulverizado pelas ventaneiras do alto-forno promove a formação de gases termoredutores para o processo, permitindo a substituição parcial do coque.

A prática de seleção dos carvões para PCI geralmente se restringe a avaliação da matéria carbonosa. No entanto, quando se almeja obter elevadas taxas de injeção, é também de grande relevância o conhecimento da matéria mineral contida no carvão. A perda de permeabilidade na região inferior do alto-forno em altas taxas de PCI, muitas vezes pode estar relacionada às cinzas remanescentes da combustão do carvão.

Esse estudo teve o propósito de avaliar o comportamento das cinzas de carvões em altas temperaturas relacionando com sua composição química e mineralógica. Quatro carvões para uso em PCI foram selecionados e tiveram, inicialmente, suas composições mineralógicas analisadas via DRX. Posteriormente, estes carvões foram submetidos à combustão para obtenção das cinzas que foram submetidas às seguintes análises: química (FRX), mineralógica (DRX), teste de fusibilidade, ensaio de viscosidade e aquecimento a altas temperaturas.

As amostras apresentaram composições químicas e mineralógicas distintas que conseqüentemente refletiram no comportamento das cinzas em altas temperaturas. A análise dos resultados permitiu identificar principalmente que: as amostras ricas em alumínio apresentam elevadas temperaturas de fusibilidade, as fases minerais ilita e quartzo tendem a baixar a temperatura de amolecimento das cinzas, os elevados teores de quartzo dificultam a fluidez do material e elementos minoritários como Ca, S, Mg, K e Na influem positivamente no escoamento das cinzas do carvão.

As cinzas do carvão 2 apresentaram o melhor desempenho quando se busca otimizar as condições referentes a técnica de PCI, visto que estas se mostraram fluidas em baixas temperaturas e com os menores valores de viscosidade frente às demais amostras.

ABSTRACT

The PCI (Pulverized Coal Injection) technique, already consolidated worldwide, stands out as a technological alternative for a cleaner production of iron through the blast furnace. The pulverized coal injection through the blast furnace tuyeres promotes the formation of thermoreductive gases to the process, allowing the partial substitution of coke.

The selection practice of coals for PCI is generally restricted to the evaluation of the carbonaceous matter. However, when one searches to obtain high rates of injection, the knowledge of mineral matter contained in coal is also very relevant. The decrease of the permeability in the low region of the blast furnace in high rates of PCI, can usually be related to the remaining ashes of coal combustion.

This work intended to evaluate the behavior of the coal ashes in high temperatures relating it to its chemical and mineralogical composition. Four kinds of coal for use in PCI were selected and had, initially, its mineralogical compositions analyzed by XRD. After this, these coals were subjected to combustion to obtain the ashes that were subjected to the following analysis: chemical (XRF), mineralogical (XRD), fusibility (heating microscopy) and viscosity (rotational viscometer).

The samples showed distinct chemical and mineralogical compositions, that consequently reflected in the fusibility and viscosity behavior of the ashes. The analysis of the results made it possible to identify that: the samples with high levels of aluminium showed high temperatures of fusibility, the illite and quartz mineral phases tend to decrease the softening temperature of the ashes, the high levels of quartz decrease the fluidity of the ashes and minor elements such as Ca, S, Mg, K and Na influence positively in the fluidity of coal ashes.

The ashes of coal 2 presented the best performance when one seeks to optimize the conditions regarding the PCI technique, given that these turned out to be fluid in low temperatures and with with the lowest viscosity values among the samples analysed.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, assim como outros países de destaque no cenário siderúrgico mundial, se defrontam hoje com uma situação adversa. Se por um lado existe a crescente demanda pelo aço no mundo, por outro, a situação do setor é bastante crítica frente ao aquecimento global impulsionado principalmente pela utilização de combustíveis fósseis.

O carvão, nas usinas siderúrgicas, é a matéria-prima que mais contribui para a formação dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Por consequência, em virtude do desenvolvimento sustentável da indústria do ferro e aço, é imprescindível a execução de medidas voltadas ao melhor aproveitamento dessa matéria-prima e à otimização dos processos relacionados a essa fonte energética.

A técnica de PCI (Pulverized Coal Injection), já consolidada mundialmente, destaca-se como alternativa tecnológica para uma produção mais limpa de ferro via alto-forno. A injeção de carvão pulverizado pelas ventaneiras do AF promove a formação de gases energéticos e redutores para o processo, permitindo a substituição parcial do coque. O coque por sua vez, é a matéria-prima de maior custo na produção do ferro-gusa, além de ser o principal responsável pelos danos ambientais ocasionados pelo setor. Portanto, objetiva-se atingir elevadas taxas de PCI de modo a reduzir o custo de produção do ferro-gusa e o impacto ambiental originado pelo coque.

Entretanto, algumas dificuldades operacionais impedem a implementação de altas taxas de PCI no alto-forno. Destaca-se, nesse caso, a queda de permeabilidade na região inferior do reator, que causa instabilidades operacionais e perdas de produtividade. Alguns autores (Ichida et al, 2001 e Naruse et al, 2005) indicam a possibilidade deste fenômeno estar relacionado à matéria inorgânica remanescente da combustão do carvão (cinzas). Acredita-se que a perda de permeabilidade resulta em parte da influência das cinzas do PCI no leito de coque (homem-morto) ao serem incorporadas à escória do processo.

Apesar disso, os estudos e a prática de seleção dos carvões empregados como PCI concentram os esforços na investigação da matéria carbonosa, enquanto que a avaliação da matéria inorgânica geralmente se restringe aos seguintes aspectos: teor de cinzas, álcalis, enxofre e fósforo.

Contudo, acredita-se que para atingir elevadas taxas de injeção de carvão no AF é necessário o conhecimento detalhado tanto da matéria orgânica quanto da matéria mineral presente no carvão.

Nas usinas siderúrgicas, a propriedade de viscosidade é um parâmetro bastante utilizado para a caracterização do comportamento da escória formada nos processos.

Já no setor energético, as propriedades de fusibilidade das cinzas são bastante empregadas para verificar o comportamento da matéria inorgânica do carvão em altas temperaturas. No caso das termelétricas, a utilização do carvão gera problemas de escorificação e formação de fuligens, que reduzem a eficiência das trocas térmicas das caldeiras.

Em função dos fatores descritos até aqui, o presente trabalho tem como objetivo primordial estudar o comportamento da matéria inorgânica de diferentes carvões em altas temperaturas relacionando com as respectivas composições químicas e mineralógicas. O avanço do conhecimento nesse tema visa aprimorar a seleção dos carvões empregados para injeção em altos-fornos, de modo a proporcionar altas taxas de injeção sem decorrentes instabilidades operacionais.

O presente estudo caracteriza e relaciona as propriedades de fusibilidade e viscosidade das cinzas, de modo a fornecer uma visão abrangente do comportamento da matéria inorgânica do carvão em altas temperaturas, o que não é comum nos trabalhos encontrados na literatura.

Visto que no setor energético, em caldeiras termelétricas, a matéria-prima utilizada é muitas vezes similar àquela de uso em PCI, o trabalho também deve contribuir para o progresso do conhecimento nessa área.

Ainda, o desenvolvimento deste estudo poderá trazer colaborações para o setor cerâmico, onde as cinzas de carvão (geradas em centrais térmicas) são utilizadas como matéria-prima na elaboração de novos materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para uma melhor compreensão dos objetivos do trabalho, este item aborda tópicos relacionados à matéria mineral do carvão, de acordo com a literatura consultada. As características do processo de redução do minério de ferro via alto-forno associado à técnica PCI, detalhes a respeito do uso do carvão e da matéria mineral contida, análises de caracterização da matéria inorgânica do carvão e a relação entre PCI e meio ambiente são descritos a seguir.

2.1 Alto-Forno

O alto-forno é responsável pela maior parcela da produção mundial de aço, metal este mais consumido pela sociedade atual. Este é o meio pelo qual as grandes siderúrgicas integradas utilizam o carvão coqueificável, na forma de coque, como redutor do minério de ferro. Não obstante, existem outras rotas para a produção do aço, são estas: os processos de redução direta, redução-fusão e reciclagem de sucata via forno elétrico (mini-mills) (Gudenau, 1989; citado por Vilela e Osório, 2001).

No alto-forno, o ferro no estado líquido (ferro-gusa) é produzido a partir da redução do minério de ferro em altas temperaturas através de gases termoredutores. Os gases que posteriormente irão aquecer e reduzir a carga são formados inicialmente na *raceway* - zona de combustão situada na base do reator (vide figura 1) - através da queima de combustíveis termoredutores com o ar quente soprado pelas ventaneiras. Dessa forma, o ferro metálico (ferro-gusa) é produzido à medida que o minério, o coque e os fundentes (calcário ou dolomito) carregados no topo do alto-forno descem em contracorrente reagindo com os gases provenientes da *raceway* (Mathieson et al, 2005 e Araújo, 1997).

A zona de combustão se caracteriza por ser uma zona de baixa densidade, desenvolvida no ponto de entrada do sopro de ar no alto-forno. A sua vizinhança é constituída de um empilhamento de coque que se divide em duas partes: uma que alimenta a zona de combustão (zona de coque ativo) e a outra que é inativa e denomina-se homem morto. O

ferro-gusa e a escória gotejam através deste empilhamento e acumulam-se no cadinho do alto-forno, juntos com o empilhamento de coque (Castro et al, 1985).

Através do processamento da carga no alto-forno são gerados o ferro-gusa, a escória e o gás de topo. Como regra geral, o objetivo é obter um ferro-gusa de alta qualidade e garantir a estabilidade do processo para atingir elevados níveis de produção. Sendo o alto-forno um reator que funciona com as fases sólido-gás em contra corrente, o aumento da produtividade pode resultar de um aumento da taxa de fluxo gasoso soprado ou um decréscimo do volume específico necessário para produzir 1 t de metal. Dessa forma o controle da produtividade do alto-forno está entrelaçado aos parâmetros de volume específico de gás, queda de pressão permitida na cuba e resistência à permeabilidade da carga (Steiler, 1998).

No intuito de manter a estabilidade operacional com alta produtividade no alto-forno, a formação de uma escória apropriada também é de grande relevância. Durante a etapa de gotejamento e drenagem, o volume e as propriedades da escória têm influências significativas nas condições de operação do reator, especialmente com relação à permeabilidade dos gases e ao escoamento dos líquidos (Inaba et al, 2004 e MA, 1999).

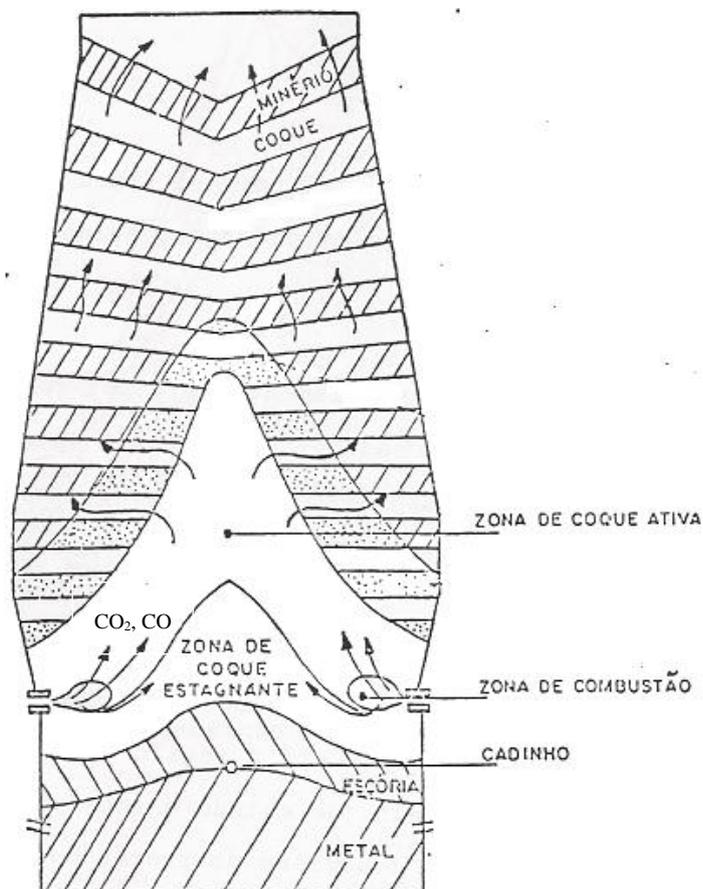


Figura 1: Esquema das regiões internas do alto-forno (Castro et al, 1985).

Ainda, baixos teores de silício e enxofre no ferro-gusa colaboram para a redução dos custos de produção do aço. Assim a adequação das condições operacionais do alto-forno com relação às reações metal-escória, basicidade da escória, nível de temperatura, entre outras, permitem maior controle desses elementos contaminantes na composição do metal líquido produzido. Outros elementos indesejados na composição do gusa como P, Cu, Cr e Ni podem ser evitados basicamente através da escolha adequada das matérias-primas carregadas no alto-forno (Steiler, 1998).

A constituição da carga ferrosa do alto-forno geralmente resulta da otimização local quanto à disponibilidade e custo das diferentes fontes de ferro: sinter, pelota, minério granulado, ferro metálico (sucata, HBI) etc. As maiores exigências com relação a essas matérias-primas estão vinculadas à distribuição granulométrica, à resistência mecânica e à redutibilidade. Geralmente, a carga ferrosa do alto-forno consiste de uma grande proporção (maior que 80%) de matérias preparadas (sinter e pelota) (Steiler, 1998).

O principal termoreduzidor responsável pela geração dos gases que aquecem e reduzem a carga é o coque, que se caracteriza pelo elevado teor de carbono fixo e pela alta resistência mecânica. Devido à escassez, ao elevado custo e ao impacto ambiental gerado na transformação do carvão coqueificável em coque, a minimização do consumo dessa matéria-prima no alto-forno tem sido um objetivo permanente dos produtores de ferro-gusa do mundo inteiro. Nos dias de hoje a injeção de combustíveis auxiliares através das ventaneiras é uma técnica consolidada para a substituição parcial do coque. Como fontes alternativas para a redução efetiva desse insumo, destacam-se em escala industrial, o carvão pulverizado, o gás natural, o óleo combustível e o gás de coqueria (Babich et al, 1998).

O uso de um ou outro tipo de combustível auxiliar depende do custo, depósitos e peculiaridades da tecnologia local, sendo possível ainda em alguns casos, a injeção simultânea de dois termoredutores nas ventaneiras de um mesmo reator (Babich et al, 1998).

Contudo, não é possível realizar a substituição total do coque no alto-forno, visto que esse insumo também é responsável pela permeabilidade dos gases e líquidos no interior do reator. Inclusive, o desenvolvimento de operações com baixo coque, em função da injeção de combustíveis auxiliares, exige a confecção de um coque com melhor qualidade para manter a estabilidade operacional do alto-forno. Neste caso, deseja-se o coque com propriedades físicas (resistência mecânica) e químicas (reatividade, ataque por álcalis etc) otimizadas (Steiler, 1998).

2.2 Injeção de Carvão Pulverizado

Pesquisas e experimentos industriais com injeção de carvão pulverizado em altos-fornos siderúrgicos tiveram início na década de sessenta nos Estados Unidos, China e Ucrânia. Em 1980, após a crise do petróleo, concretizou-se na DSP (Donetsk Steel Plant) da Ucrânia o primeiro complexo comercial para a preparação e injeção do carvão pulverizado em alto-forno (Babich et al, 1999).

No Brasil, a Usiminas foi a primeira usina a implementar a técnica de PCI (Pulverized Coal Injection), em 1992, com capacidade nominal de 150 kg/t de gusa. A partir da década de noventa, tanto no Brasil como no mundo, a injeção de carvão pulverizado em altos-fornos (vide figura 2) já se apresentava como uma alternativa consolidada na geração de calor e gases redutores para o processo (Carneiro; Castro, 2000).

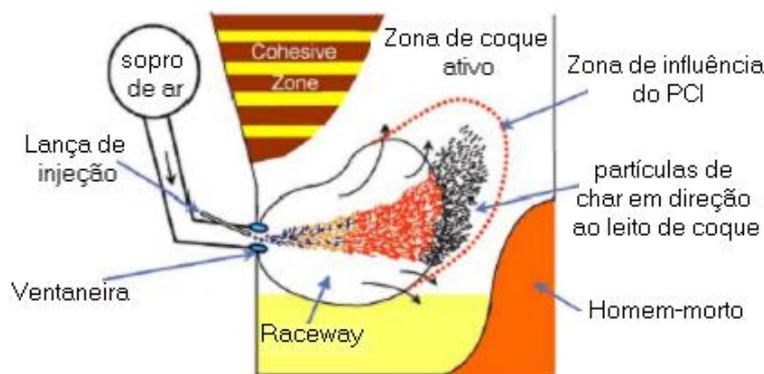


Figura 2: Injeção de carvão nas ventaneiras do alto-forno (Mathieson et al, 2005).

2.2.1 Vantagens e efeitos da utilização do PCI

Como justificativa primordial de adesão à técnica de PCI, tem-se a redução do consumo de coque no alto-forno, matéria-prima esta de maior custo na fabricação do ferro-gusa. Portanto, com a substituição parcial do coque via PCI, tem-se a diminuição do custo de fabricação do ferro-gusa. Isso ocorre devido ao menor valor do carvão para injeção quando comparado ao coqueificável e pelas diferenças significativas de custo com relação aos meios de processamento indispensáveis (coqueificação ou cominuição) para a utilização de cada matéria-prima. Entre outras vantagens promovidas pela implementação dessa técnica, se destacam a maior capacidade de produção do alto-forno (especialmente quando associada ao

enriquecimento com oxigênio), o aumento da vida útil das coqueiras e ainda ganhos ambientais diretos (Gudenau et al, 2002).

Atualmente, em diversas localidades do mundo estão sendo realizados estudos que buscam elevar as taxas de injeção, visto que esta é uma alternativa de grande viabilidade para a economia de coque. Diversas usinas já operam seus altos-fornos estavelmente com taxas de 200 kg/t de gusa (Castro et al, 2002).

Contudo, altas taxas de injeção de carvão pulverizado ocasionam uma série de efeitos na operação do alto-forno. As variações no formato da zona de combustão, o aumento da razão minério/coque e a redução da permeabilidade do leito de coque (homem-morto) nas vizinhanças da zona de combustão são algumas dessas implicações, que portanto, requerem medidas para manter a estabilidade do processo (Castro; Tavares, 1998).

Para garantir a alta produtividade com elevadas taxas de PCI é necessário adotar algumas medidas operacionais como: alterar a distribuição da carga, aumentar o enriquecimento de oxigênio do ar soprado, melhorar a qualidade do coque, da carga metálica e do carvão injetado etc (Castro; Tavares, 1998).

2.2.2 Matéria-prima

A metodologia de seleção de carvões para injeção deve se basear numa caracterização adequada da matéria-prima a ser injetada, de modo a permitir a previsão do seu comportamento nas instalações de preparação, transporte e injeção no alto-forno. Os principais parâmetros analisados atualmente no carvão para injeção são: umidade, moabilidade, análises química (imediata e elementar) e petrográfica, teores de enxofre, fósforo e álcalis, poder calorífico e combustibilidade (Carneiro; Castro, 2000).

No Brasil são utilizadas misturas de carvões para PCI, quais são em sua totalidade importados e apresentam uma grande variação de propriedades: 10,0 – 40,3% em massa de matéria volátil, 68,2 – 91,0% em massa de carbono, HGI de 44 – 85 e teor de cinzas inferior a 11% em massa. De um modo geral, o carvão injetado nas ventaneiras do alto-forno deve ter uma boa taxa de substituição de carbono do coque sem comprometer a estabilidade de funcionamento do reator, mesmo em elevadas taxas de injeção (Kalkreuth et al, 2005).

Com relação às cinzas, se sabe que quanto maior o teor, maior será o consumo de carbono, o que reduz a taxa de substituição. Também ocorre um aumento na quantidade de escorificantes requerida e conseqüentemente uma diminuição da produtividade, pois as cinzas se associam a escória produzida no alto-forno. Normalmente, 1 kg de cinza implica na formação de 1,5-1,86 kg de escória. Como os carvões apresentam uma mistura de minerais, existe uma faixa de fusão durante a combustão e a possibilidade de formação do clínquer (mistura de cinza fundida, não-fundida e resíduo de carbono) no interior do alto-forno. Quando a temperatura de fusão das cinzas é muito baixa, pode ocorrer a formação de uma escória prematura na lança de injeção que conduz o carvão as ventaneiras, acarretando problemas operacionais. Portanto, em algumas ocasiões também se avalia a propriedade de fusibilidade das cinzas. A utilização de misturas de carvões permite ainda que carvões com alto teor de cinzas possam ser usados no processo PCI (Machado, 2006).

2.2.3 Combustão do carvão e comportamento das cinzas no alto-forno

A teoria de combustão do carvão tem sido amplamente investigada, publicada e discutida por especialistas. Todavia, quando se busca atingir elevadas taxas de injeção também se torna relevante o estudo do comportamento da matéria remanescente da combustão (Naruse et al, 2005 e Babich et al, 1999).

No alto-forno, as partículas de carvão pulverizado são injetadas de forma associada ao sopro de ar aquecido (1200°C aproximadamente) que entra pelas ventaneiras em alta velocidade. Segundo Kuniyoshi Ishii (2000), ao ser injetado o carvão absorve calor e ocorre a desvolatilização que dá origem a ignição das partículas. Após o material entrar em combustão, se tem a queima preferencial da matéria volátil seguida da combustão e gaseificação do char (material resultante da desvolatilização do carvão). As reações de consumo do char são, de fato, mais lentas (na ordem de segundos) que as reações decorrentes da queima da matéria volátil (na ordem de milisegundos). Finalmente, após a combustão completa do carvão, são produzidas as cinzas. Em condições ideais de operação, as reações de aquecimento e combustão do carvão devem iniciar na lança de injeção nas ventaneiras e terminar na *raceway*, entretanto, na prática se sabe que partículas de char ainda podem ser encontradas fora da zona de combustão do alto-forno.

De acordo com Ichida et al (2001) as cinzas provenientes da injeção de carvão pelas ventaneiras se deslocam para as direções vizinhas da raceway, onde reagem e se associam rapidamente ao coque ou a carga líquida gotejante presente nessa região (vide figura 3). Através de amostragens e estudos realizados no alto-forno 2 da Hokkai Iron & Coque Corporation trabalhando sob altas taxas de PCI, estimou-se que as cinzas do carvão injetado reagem com 15 a 20% da escória gotejante produzida no alto-forno. Ainda nesse estudo, foi identificado o aumento do teor de finos presentes na região inferior do alto-forno, sendo que nas partículas menores que 1 mm observou-se grande tendência ao aumento da viscosidade e da temperatura de fusão. Os autores indicam o alto teor de alumínio, encontrado nessas partículas provenientes das cinzas do PCI, como o principal responsável por este fenômeno.

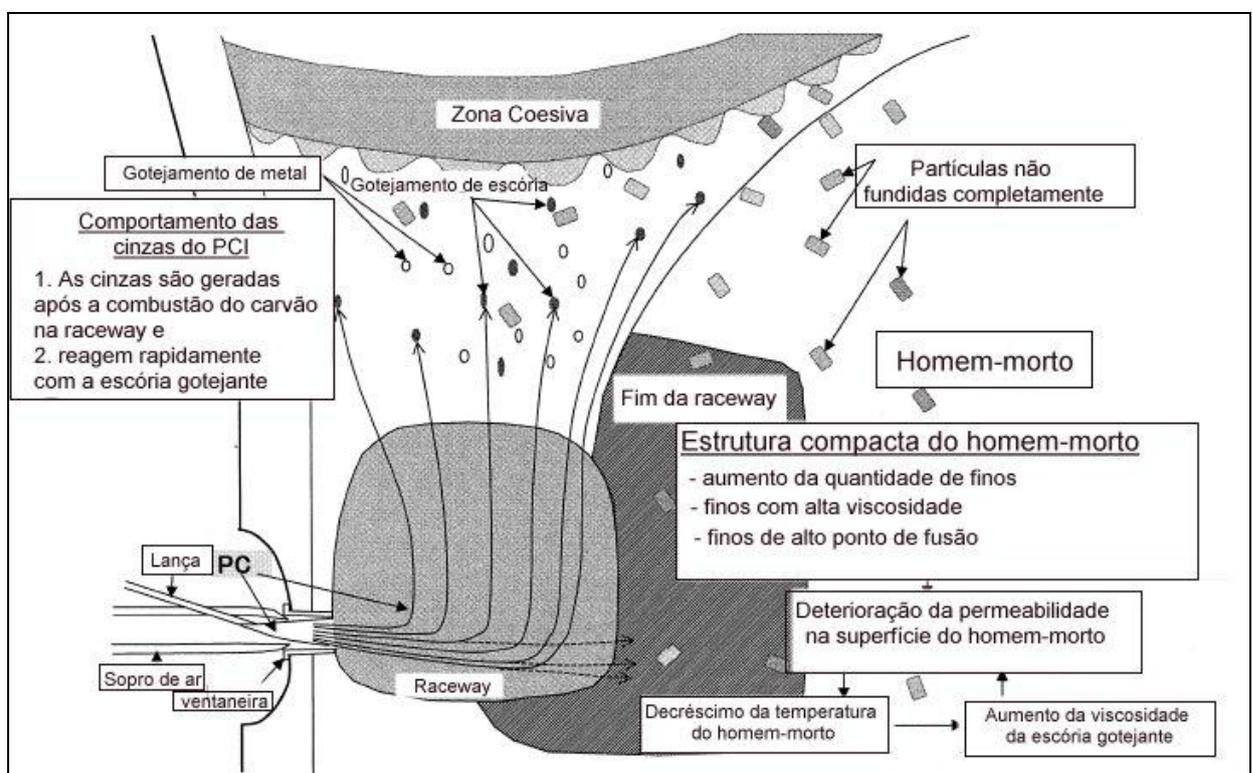


Figura 3: Esquema do comportamento das cinzas de PCI e da característica de aglomeração dos finos no homem-morto (Ichida et al, 2001).

Dessa forma, em elevadas taxas de PCI, as propriedades físicas e químicas das cinzas do carvão podem exercer grande influência no processo produtivo do alto-forno, implicando por exemplo, no regime de escória e na permeabilidade da região inferior do reator. (Ichida et al, 2001 e Babich et al, 1999).

2.3 Carvão

2.3.1 Gênese e classificação do carvão

O carvão é uma rocha sedimentar combustível composta essencialmente de macerais e quantidades moderadas de minerais. Os macerais são substâncias orgânicas formadas através da deposição de matéria vegetal que sofreram alterações devido à ação de microorganismos e processos geológicos naturais. Adicionalmente a matéria orgânica, substâncias inorgânicas são incorporadas nas bacias sedimentares na forma de grãos minerais particulados e como íons dissolvidos.

A heterogeneidade na composição do carvão é um marco bastante característico dessa rocha, apresentando variações relevantes com relação às propriedades físicas e químicas. Esse fato é inerente principalmente às fontes de origem (tipos de plantas), a localidade e a idade na qual se encontram os depósitos, que podem apresentar grande diversidade. Quimicamente, o carvão consiste de uma mistura não uniforme de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre entre outros elementos (Elliott, 1981).

Os processos que convertem a matéria orgânica em combustíveis, através de diferentes estágios consecutivos, são chamados carbonificação. À medida que a turfa vai sendo soterrada, sua constituição físico-química vai mudando. O teor de carbono vai progressivamente aumentando, enquanto os voláteis (H_2O , CO , H_2 , CH_4 , ...) vão diminuindo. Desta maneira, a matéria orgânica vai passando pelos distintos estágios de carbonificação ou “rank”. A série evolutiva da matéria orgânica pode ser dividida em quatro partes: turfa, linhito, hulha e antracito. A turfa e o linhito são considerados sedimentos, enquanto a hulha e o antracito são considerados rochas. Porém, somente a hulha é chamada de carvão. Quanto mais próximo do antracito estiver o carvão, maior será o seu “rank” (Osório, 1997).

Com o aumento do “rank”, os macerais variam sua composição química, física e propriedades plásticas. O “rank”, ou grau de carbonificação está relacionado e pode ser avaliado através de parâmetros químicos (carbono, hidrogênio, umidade, matéria volátil, poder calorífico) e físicos (poder refletor da vitrinita). Portanto a indicação do “rank” é de extrema importância para a avaliação das possibilidades de utilização do carvão num determinado processo tecnológico (Osório, 1997).

Para a classificação dos carvões existem diversas normas em nível mundial que são geralmente adaptadas às características regionais de mineração e utilização dessa matéria-prima. De um modo geral as classificações são baseadas em análises indicadoras de rank e propriedades aglutinantes dos carvões. Entre as normas internacionalmente padronizadas, destacam-se a Classification of Coals by Rank (ASTM D 388), a International Classification of Hard Coals by Type e a Brown Coals and Lignites (ISO 2950) (Ishii, 2000).

2.3.2 Utilização

Por ser uma rocha combustível, o carvão é utilizado basicamente para fins energéticos. Atualmente esta matéria-prima é aplicada em diversas finalidades, entre as quais se destacam o fornecimento de eletricidade e a aplicação na indústria do ferro e aço (Kural, 1994).

A produção de eletricidade ocorre em termelétricas. Nestas estações de energia o combustível é continuamente transportado a um forno onde ocorre a combustão e o gás resultante é transportado através de um canal até o orifício de saída. Tanto no forno como no canal que o gás percorre, o calor é removido através de tubos que agem como paredes condutoras. No interior desses tubos a água é inicialmente vaporizada e posteriormente superaquecida em uma pressão que opera uma ou mais turbinas (Vargas et al, 2001).

Já na indústria do ferro e aço, o carvão pode exercer diversas funções. Destaca-se a utilização do carvão para a confecção do coque metalúrgico, que tem a finalidade de fornecer energia e gases redutores no processo de fabricação do ferro-gusa via alto-forno, além de garantir a permeabilidade interna do reator. Ainda no ramo, a demanda por esse insumo ao longo das últimas décadas se mostra em ascendência para a tecnologia de PCI (Pulverized Coal Injection) em altos-fornos (Kural, 1994).

O carvão também é utilizado em outros setores industriais, porém em menor escala e geralmente como insumo energético. Entre esses setores destacam-se as indústrias cimenteira, cerâmica e química (Kural, 1994).

2.4 Matéria Mineral do Carvão

O conhecimento detalhado da matéria inorgânica do carvão e o seu comportamento durante o aquecimento são de grande importância com vista à elucidação de aspectos básicos e aplicados, tais como: as transformações das fases minerais e interação química durante a queima do carvão; os mecanismos de formação, a previsão da composição e o potencial de utilização do produto sólido resultante da combustão; a criação de tecnologias mais eficazes para a utilização dessa matéria-prima; a previsão, redução ou eliminação de vários problemas tecnológicos (corrosão, aglomeração etc) e impactos ambientais resultantes da combustão do carvão (Vassileva; Vassilev, 2005).

Na produção do ferro primário via alto-forno, a matéria inorgânica remanescente da combustão do carvão injetado pelas ventaneiras pode se acumular sobre o coque estagnado (homem morto) e paredes na região inferior do reator. Em decorrência deste comportamento, as cinzas podem promover a queda de permeabilidade dos gases e líquidos através da carga no alto-forno, afetando a estabilidade do processo (Ichida et al, 2001).

Na geração de energia em caldeiras termelétricas, a deposição de cinzas nos combustores durante a incineração do carvão pulverizado também é um dos sérios problemas bastante reconhecido. Este fenômeno de deposição resulta, entre outras implicações, no decréscimo da taxa de transferência de calor e na corrosão da superfície em contato com as cinzas, acarretando no aumento dos custos da geração de energia (Gupta et al, 1998).

Entretanto, diversos problemas ainda são encontrados e muitos fenômenos não são entendidos com relação ao comportamento da matéria inorgânica do carvão. Isto ocorre devido principalmente à particularidade que as reservas apresentam com relação à localização, grau de carbonificação, composição etc (Vassileva; Vassilev, 2005).

2.4.1 Origem

Ao longo de muitos séculos, as regiões pantanosas geralmente localizadas próximas a planícies litorâneas adjacentes aos deltas dos rios, sofreram um rebaixamento de nível enquanto camada sobre camada de vegetação caída foi sendo depositada. Essa vegetação introduziu o primeiro grupo de minerais nessas regiões e se caracterizam por serem depósitos

detríticos, decorrentes da cristalização dos elementos inorgânicos provenientes do tecidos das plantas. A deposição de detritos também inclui os minerais introduzidos no interior da bacia a partir do lodo dos rios, da poeira trazida pelo vento e de erupções vulcânicas. Finalmente, os depósitos foram cobertos pela água de rios e mares, sendo que nas regiões litorâneas a água do mar originou a formação dos sulfatos. Este ciclo de deposição nas bacias pantanosas se repetiu numerosas vezes, cada uma contribuindo para a formação de uma nova camada de resíduos (Bryers, 1996).

O segundo grupo foi formado durante o estágio da turfa, através da redução bacteriana dos sulfatos aquosos resultando em cristais desenvolvidos nos poros microscópicos do interior de vegetais ainda presentes. Este estágio também inclui a formação de minerais em volta de núcleos e outros centros acarretando na formação de nódulos (Bryers, 1996).

O terceiro grupo inclui minerais formados após a turfa, identificados como “recheios” das cavidades internas (fissuras e vazios) e produtos do intemperismo e oxidação do depósito (Bryers, 1996).

Durante a carbonificação, a matéria mineral sofre transformações (vide figura 4). Entre as diversas mudanças ocorridas, tem-se: o aumento da concentração de silicatos e argilas devido a um acréscimo da densidade do carvão; o rompimento de algumas ligações químicas faz com que os metais alcalinos sejam transformados de compostos metálicos orgânicos em sais dissolvidos e eventualmente silicatos; o ferro associado a compostos orgânicos ou carbonatos são precipitados como sulfetos em vazios, fissuras ou fraturas do depósito, particularmente em leitos invadidos em algum período do tempo pela água do mar; o cálcio, com o passar do tempo precipita como carbonato ou sulfato, formando calcita ou reagindo com silicatos para formar feldspatos (Bryers, 1996).

Portanto, as características da composição mineral do carvão estão essencialmente associadas ao “rank” do carvão e a sua exposição de origem em meios aquosos de rios ou mares. Ainda, os depósitos de carvão também apresentam particularidades com relação aos constituintes característicos das plantas de cada região, formas de deposição e fatores geológicos que podem causar o enriquecimento ou a diminuição de diferentes elementos e minerais na estrutura dessa rocha sedimentar (Vassilev; Vassileva, 1998 e Bryers, 1996).

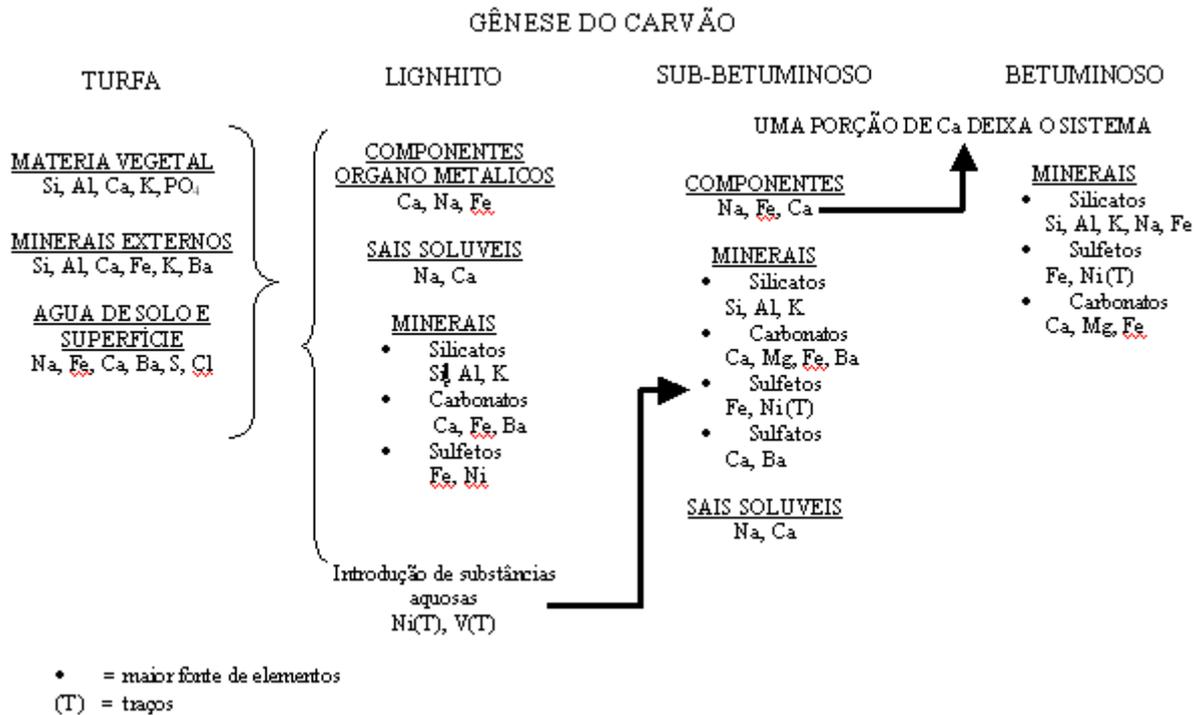


Figura 4: Transformações da matéria mineral durante a carbonificação (Bryers, 1996).

2.4.2 Minerais do carvão

A matéria mineral do carvão é considerada como a soma de todas as fases minerais inorgânicas discretas e os elementos inorgânicos associados à matéria orgânica do carvão. Segundo Bryers (1996), existem mais de 125 tipos de minerais já encontrados nos carvões, entretanto, é reconhecido que somente nove destes ocorrem em quantidades significativas.

Os minerais encontrados no carvão pertencem a diferentes classes, incluindo principalmente silicatos, óxidos e hidróxidos, carbonatos, sulfatos e sulfetos. Mais raramente, fosfatos, cloretos, elementos nativos e outras espécies minerais também podem ser detectadas. Normalmente a distribuição quantitativa dessas classes minerais no carvão segue a seguinte ordem decrescente: silicatos > carbonatos > óxidos e hidróxidos > sulfatos ≥ sulfetos > fosfatos > outros. Dessa forma, embora a matéria inorgânica varie consideravelmente, os minerais majoritários encontrados na estrutura cristalina do carvão são geralmente quartzo, caulinita, illita, calcita, pirita, plagioclásio, feldspato alcalino, gipsita, e ocasionalmente óxidos e hidróxidos de ferro, sulfatos, dolomita, anquerita e siderita. Outros minerais identificados estão comumente presentes como minoritários. De acordo com Vassilev; Vassileva (1996),

diversas amostras de carvão apresentam conjuntos similares de minerais majoritários e alguns minoritários, entretanto, as proporções quantitativas, modos de ocorrência e gêneses desses minerais variam entre as amostras. A tabela 1 apresenta os principais minerais e fases encontradas nos carvões e suas correspondentes classes minerais e fórmulas químicas.

Tabela 1: Principais minerais e fases encontradas no carvão e suas respectivas classes minerais e fórmulas químicas (Vassilev; Vassileva, 1996).

Classes minerais	Minerais e fases	Fórmula química
Silicatos	Quartzo	SiO_2
	Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
	Ilita	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$
	Montmorilonita	$(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{n}(\text{H}_2\text{O})$
	Plagioclásio	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – albita
		$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – anortita
	Feldspato Alcalino	KAlSi_3O_8
	Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
	Clorita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5(\text{FeO}, \text{MgO}) \cdot 3,5\text{SiO}_2 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$
Amfibólio (Mghornblenda)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{0,75} \text{Fe}^{3+}_{0,25}(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	
Piroxênio (Augita)	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$	
Carbonatos	Calcita	CaCO_3
	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Anquerita	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$
	Siderita	FeCO_3
Óxidos e Hidróxidos	Hematita	Fe_2O_3
	Diáspore	$\text{AlO}(\text{OH})$
	Rutilo	TiO_2
Sulfatos	Gipso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Barita	BaSO_4
	Jarosita	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Sulfetos	Pirita	FeS_2
	Marcasita	FeS_2
Fosfatos	Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$

2.4.3 Comportamento dos minerais e fases a altas temperaturas

Durante o aquecimento do carvão, a matéria mineral sofre alterações químicas e mineralógicas decorrentes dos fenômenos de decomposição, combustão e oxidação. Sendo assim, os minerais e fases identificadas no produto da combustão do carvão podem ser classificadas como de origem primária (minerais presentes não modificados durante o aquecimento), secundária (novas fases formadas durante o aquecimento) e terciária (novos minerais formados durante o armazenamento dos produtos de oxidação e combustão). A seguir está descrito de forma mais detalhada o comportamento dos minerais e fases correspondentes as principais classes minerais encontradas nos carvões e nos seus produtos de combustão (Vassileva; Vassilev, 2005).

Silicatos. Os silicatos podem ser tanto minerais primários como fases secundárias.

Quartzo é o mineral mais encontrado no carvão e seu ponto de fusão é 1723°C. Entretanto, em atmosferas redutoras o monóxido de silício é formado e, de acordo com as condições presentes, este pode volatilizar em temperaturas abaixo de 1600°C (Bryers, 1996).

Os argilominerais também são comumente identificados na estrutura do carvão. A caulinita, a illita e a montmorilonita são os principais argilominerais encontrados (Vassilev; Vassileva, 1996).

A presença da caulinita diminui com o aumento da temperatura pelo efeito de desidratação desse mineral, que inicia em torno de 500°C e se tem a formação metacaulinita amorfa. Posteriormente, por volta de 900°C forma-se o espinélio de aluminossilicato que finalmente irá se decompor em mulita e cristobalita. A transformação da illita é decorrente, essencialmente, da destruição da sua rede cristalina, que ocorre por volta de 950°C formando metailita amorfa (vítrea) acompanhada da liberação de K e Si para o sistema. Além da metailita, os produtos formados a partir do aquecimento da illita podem ser: mulita, cristobalita, espinélio (aluminossilicato), corundum e feldspato alcalino. Quanto a montmorilonita, fases como cristobalita, mulita, espinélio e óxidos de ferro, magnésio e alumínio podem ser gerados a partir de sua decomposição no intervalo de temperatura entre 800 e 1000°C. Illita e montmorilonita são minerais de relativamente baixas temperaturas de fusão (1000 e 1300°C) e normalmente são os principais agentes fluxantes que formam a

primeira fase líquida no conjunto da matéria inorgânica do carvão (Vassileva; Vassilev, 2005 e Bryers, 1996).

Os feldspatos são representados principalmente por plagioclásios e feldspatos alcalinos na matéria mineral do carvão. O principal produto formado a partir da decomposição dos feldspatos a altas temperaturas (800 a 1200°C) é a anortita. Esta fase secundária irá se incorporar à fase líquida entre 1300 e 1400°C (Dyk, 2006 e Vassileva; Vassilev, 2005).

A mulita é uma fase secundária e sua formação começa em temperaturas próximas a 800°C. A presença dessa fase se deve a interação entre o quartzo e o corundum ou através dos óxidos de silício e alumínio amorfos liberados pela transformação e decomposição de argilominerais, feldspatos e outros aluminossilicatos (Vassileva; Vassilev, 2005). Segundo Dyk et al (2006), o desaparecimento dessa fase devido a sua fusão se dá em torno de 1300°C.

Carbonatos. Os carbonatos são caracteristicamente minerais primários, embora possam existir fases secundárias e terciárias decorrentes da oxidação e combustão do carvão.

A calcita se decompõe por volta de 800°C formando cal (CaO) e dióxido de carbono. A cal formada é altamente reativa e reage comumente com óxidos de enxofre ou quartzo para formar anidrita ou silicatos de cálcio (como por exemplo a anortita), respectivamente (Vassileva; Vassilev, 2005 e Bryers, 1996).

A siderita se decompõe no intervalo de temperatura entre 500 e 600°C e os produtos finais dessa transformação são hematita e dióxido de carbono (Vassileva; Vassilev, 2005).

Óxidos e Hidróxidos. Esta classe mineral está presente tipicamente como fases secundárias e terciárias do processo de oxidação e combustão do carvão, embora seja possível detectar alguns óxidos e hidróxidos primários.

A hematita é predominantemente secundária e suas quantidades aumentam gradualmente no intervalo entre 200 e 1300°C. Sua formação é atribuída a oxidação dos sulfetos, reações entre sulfatos de ferro e calcita, oxidação do ferro liberado da matéria orgânica, sulfatos e carbonatos, desidratação da goetita, oxidação do ferro liberado da montmorilonita e cloretos e da cristalização de fases líquidas. O desaparecimento da hematita começa por volta de 900°C dando origem a magnetita e/ou acima de 1100°C se dissolvendo em fases líquidas.

O óxido de ferro magnetita é uma fase secundária e sua formação começa em temperaturas acima de 900°C, resultando da decomposição e oxidação de cloretos, da hematita reduzida devido à limitada difusão de oxigênio no sistema e da cristalização de fases líquidas.

O coríndon (óxido de alumínio), geralmente presente como fase secundária, se forma em temperaturas acima de 600°C devido a cristalização de óxidos de alumínio liberados da decomposição da matéria orgânica, mica e argilominerais. Há também a possibilidade de ocorrer intensivas reações sólido-sólido entre a sílica e o óxido de cálcio nos processos de oxidação e combustão do carvão, ocorrendo uma diminuição de silício livre e um excesso de alumínio, que subsequentemente se cristalizará como coríndon. Este óxido de alumínio inicia sua dissolução na fase líquida em níveis de temperatura superiores a 1300°C.

A formação da cal ocorre com a combustão da matéria mineral, resultando principalmente da decomposição da calcita (de 800 a 900°C) e da anidrita (de 900 a 1200°C). A dissolução dessa fase óxida para o líquido ocorre em temperaturas superiores a 1100°C (Vassileva; Vassilev, 2005).

Sulfatos. São tipicamente minerais primários, porém também é possível identificar essa classe de minerais na condição de secundários ou terciários no carvão.

A gipsita é o sulfato predominante no carvão, porém, já na temperatura de 100°C a decomposição desse mineral começa a acontecer. A desidratação parcial e completa é o mecanismo principal de transformação da gipsita, originando a bassanita e anidrita respectivamente. A desidratação completa ocorre por volta de 400°C.

O sulfato anidrita se forma no intervalo de temperatura entre 100 e 800°C. A decomposição da gipsita, a reação entre a cal proveniente da matéria orgânica, carbonatos, hidróxidos e argilominerais e o enxofre liberado da matéria orgânica, sulfetos e sulfatos de ferro, e as reações entre a calcita e os óxidos de enxofre são os responsáveis pela formação da anidrita. A decomposição da anidrita começa em aproximadamente 900°C e finaliza em 1200°C (Vassileva; Vassilev, 2005).

Fases amorfas. As fases inorgânicas amorfas podem ser de origem primária ou secundária.

As fases amorfas presentes na estrutura do carvão *in natura* são de origem vulcânica, consistindo de aluminossilicatos vítreos incorporados durante o processo de carbonificação. Já as fases derivadas dos processos de oxidação e combustão são representadas por materiais argilosos amorfos e fases vítreas.

A formação da matéria argilosa amorfa tem início em 400°C e persiste até cerca de 1100°C, enquanto a fase vítrea se forma somente a partir de 1100°C, quando as cinzas do carvão iniciam a sua fusão. A fase vítrea amorfa, normalmente é composta de aluminossilicatos com a presença de ferro e cálcio e ainda em teores menores, elementos como Mg, S, K, Na e Ti. As quantidades de Si, Al, Ca e Fe podem variar de maneira bastante significativa nas partículas vítreas (Vassileva; Vassilev, 2005).

De acordo com o estudo realizado por Van Dik, a 1400°C foi observado somente fase vítrea nas amostras de carvão aquecidas, sendo a anortita e a mulita as últimas fases a se agregarem à condição de estado líquido.

2.4.4 Formação e constituição das cinzas

A cinza do carvão é um produto derivado da matéria orgânica e inorgânica desse combustível durante sua incineração. O produto gerado pela oxidação e combustão do carvão difere expressivamente dos constituintes minerais e inorgânicos presentes no carvão (Vassilev; Vassileva, 1996).

As cinzas do carvão podem ser originadas em diferentes temperaturas, o que implica na composição química e mineralógica do resíduo formado. De um modo geral, quanto menor for a temperatura, menor é a energia disponível para a transformação e decomposição da matéria inorgânica presente no carvão.

Os principais processos físico-químicos de transformação do carvão durante o aquecimento a altas temperaturas podem ser resumidos como: queima, volatilização de alguns compostos, decomposição, formação de novas fases e transformação de alguns minerais e fases em líquido (Vassilev et al, 1995).

As cinzas provenientes da combustão do carvão a altas temperaturas (entre 800 e 900°C) são compostas de diversas fases minerais (vide tabela 2), oriundas do carvão *in natura*, sendo as mais abundantes: quartzo, argilominerais, feldspatos, silicatos de cálcio, óxidos e

hidróxidos (principalmente hematita e corundum) e anidrita. Dessa forma, a composição química das cinzas apresenta uma grande variedade de óxidos, entre os quais se destacam: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , TiO_2 e SO_3 (Vassilev; Vassileva, 1996).

As cinzas são portanto uma mistura inorgânica complexa que contém: minerais primários tais como quartzo e argilominerais, secundários, como metacaulinita e mulita e ainda minerais terciários, servindo como exemplos dessa última classificação a gipsita e os sulfatos de ferro (Vassilev et al, 1995).

Tabela 2: Principais minerais e fases identificadas nas cinzas do carvão a partir da combustão em altas temperaturas (800 a 900°C) (Vassilev; Vassileva, 1996).

Mineral	Composição
Quartzo	SiO ₂
Cristobalita	SiO ₂
Metacaulinita	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
Ilita	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]
Montmorilonita	(Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) _{2n} (H ₂ O)
Clorita	(Mg,Al,Fe) ₁₂ (Si, Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₆
Mulita	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
Albita	NaAlSiO ₈
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Feldspato Alcalino	KAlSi ₃ O ₈
Muscovita	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH,F) ₂
Coríndon	Al ₂ O ₃
Cal	CaO
Anidrita	CaSO ₄
Goethita	FeO (OH)
Hematita	Fe ₂ O ₃
Wolastonita	CaSiO ₃
Melilita	Ca ₄ Al ₁₂ MgSi ₃ O ₁₄

2.4.5 Estrutura dos silicatos líquidos

De acordo com Vargas et al (2001), quando se tem a fusão da matéria inorgânica do carvão, ocorre a formação de estruturas que consistem basicamente de silicatos líquidos. Dessa forma, é de grande interesse para os pesquisadores o entendimento dos aspectos fundamentais com relação à estrutura e também de como os diferentes elementos e a temperatura afetam o comportamento de fluidez dos silicatos líquidos.

Atualmente, o modelo que melhor satisfaz a compreensão do comportamento de fluidez dos silicatos líquidos é o de uma mistura desordenada de ânions e cátions. Este modelo parte da sílica pura, que apresenta cada átomo de silício associado a quatro átomos de oxigênio, enquanto o oxigênio atinge a neutralidade elétrica ligando-se a outro átomo de Si. Assim são formados tetraedros de sílica (SiO_2), interligados pelas pontes de oxigênio, quais se estendem em todas as direções de modo a formar uma rede espacial de celas hexagonais. Entretanto, existem outros óxidos associados à rede da sílica nos silicatos, que refletem na mudança estrutural do material (Vargas et al, 2001 e Lúcio, 1981).

Diversos componentes são encontrados nas redes dos silicatos, os quais apresentam comportamentos distintos com relação à “atração pelo oxigênio”. Sendo assim, é possível destacar três grupos com diferentes tendências:

- formadores de rede (ácidos): cátions que sempre ocupam a posição tetraédrica e agem como construtores na rede – Si^{4+} , Ti^{4+} , P^{4+} etc;

- modificadores de rede (básicos): agem de forma destrutiva sobre a rede – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} etc;

- anfóteros: podem agir tanto como formadores como modificadores de rede, dependendo do seu número de coordenação no líquido – Al^{3+} , Fe^{3+} etc (Vargas et al, 2001 e Lúcio, 1981).

Os óxidos básicos são caracterizados pelo número de coordenação 6, enquanto os ácidos possuem apenas 4 “vizinhos” geralmente. Para uma carga eletrônica constante do cátion, as energias de ligação entre o cátion e o ânion oxigênio devem aumentar a medida que o número de coordenação diminui. Ainda, os óxidos básicos consistem de cátions com carga elétrica 1 e 2, sendo que nos óxidos ácidos os cátions possuem cargas geralmente superior ou igual a 4. Isso explica a maior força de atração pelo oxigênio por parte dos óxidos ácidos. Portanto, a mobilidade de um cátion no líquido está relacionada com a carga eletrônica e o

número de coordenação do cátion. Daí a razão pela qual os cátions nos grupos ácidos são menos móveis do que nos básicos, resultando então a maior viscosidade dos silicatos líquidos ricos em sílica (Lúcio, 1981).

Os óxidos ácidos dificilmente se movimentam na rede aniônica dos silicatos, devido ao baixo número de coordenação e à elevada carga elétrica característica destes óxidos. Já quando óxidos básicos são adicionados a rede, cada íon de oxigênio separa os vértices dos tetraedros, enquanto que o cátion permanece adjacente a separação e se acomoda nos vazios da estrutura, ligado ao oxigênio por meio de ligações eletrostáticas (figura 5). Com a crescente adição de óxidos básicos se tem o rompimento das pontes de ligação entre os tetraedros e o aumento dessas quebras origina diferentes silicatos (Lúcio, 1981).

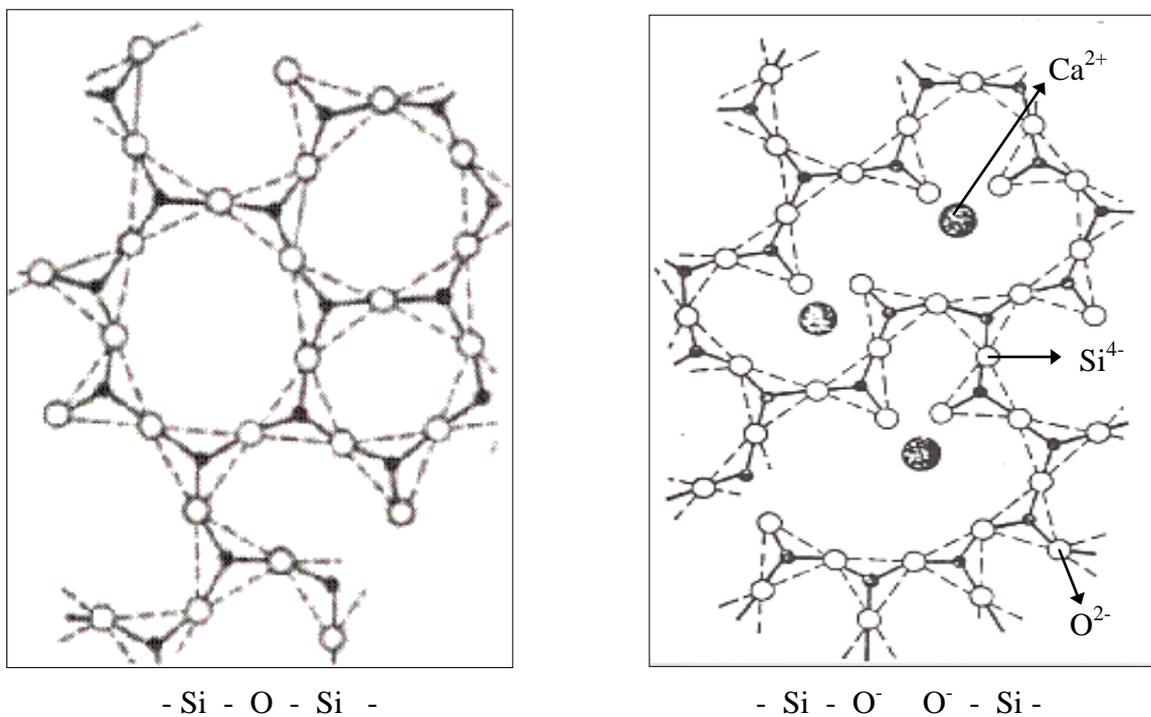


Figura 5: Representação esquemática da despolimerização da rede de silicatos com a dissolução de óxidos metálicos no silicato líquido (Lúcio, 1981).

2.5 Análises de Caracterização Química e Mineralógica da Matéria Inorgânica do Carvão

A análise química e mineralógica da matéria inorgânica contida no carvão pode ser realizada diretamente através do carvão ou a partir das cinzas. Naturalmente, as cinzas têm a

vantagem de concentrar a matéria inorgânica do carvão, e portanto, melhorar a precisão das análises. No entanto, as cinzas não preservam a estrutura original da matéria mineral contida no carvão (Huggins, 2002).

Dois métodos são bastante utilizados para realizar a separação da matéria inorgânica da matéria carbonosa. Tem-se o método de preparação das cinzas em altas temperaturas, onde o carvão é submetido à combustão na faixa de 400 a 900°C, e o método de obtenção das cinzas em baixas temperaturas, no qual a matéria orgânica é oxidada por meio de gás ionizante (plasma) em temperaturas que normalmente não excedem 200°C. O processo de obtenção das cinzas em altas temperaturas se dá em poucas horas, enquanto que as cinzas de baixa temperatura podem levar muitos dias para atingir uma massa constante. Porém, as cinzas preparadas em alta temperatura apresentam transformações mais bruscas com relação à estrutura mineralógica e aos voláteis inorgânicos presentes no carvão *in natura* (carvão original) (Huggins, 2002).

Contudo, a fonte de dados mais usada para investigação dos componentes inorgânicos do carvão, tanto em laboratório como no setor industrial, é a análise química das cinzas remanescentes da combustão a alta temperatura. Técnicas tais como a Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), Fluorescência de Raios-x e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP) têm sido bastante refinadas para dar maior precisão quantitativa dos diferentes elementos contidos no material (Huggins, 2002).

Diferente dos constituintes orgânicos, os distintos componentes minerais do carvão demonstram dificuldades para serem analisados via técnicas microscópicas, devido ao pequeno tamanho de partícula e a íntima associação da matéria inorgânica com a carbonosa. (Ward; Taylor, 1996). Métodos instrumentais tais como a difração de raios-x, espectroscopia infravermelho, análise química (cálculo normativo) e métodos de microscopia ótica e varredura têm sido utilizados na identificação de minerais e fases a partir das cinzas (Huggins, 2002).

A seguir são enfocadas duas técnicas analíticas de grande relevância para o presente trabalho na identificação dos elementos e constituintes da matéria inorgânica dos carvões e cinzas (Ward; Taylor, 1996).

2.5.1 Fluorescência de Raios-x

A técnica de fluorescência de raios-x é utilizada na identificação de elementos majoritários e traços presentes no carvão.

A amostra de cinzas preparada previamente conforme os padrões de análise utilizados é irradiada por um feixe de raios-x de pequeno comprimento de onda (alta energia). O raio-x característico do átomo que é emitido sofre o fenômeno de fluorescência sobre a absorção dos raios-x primários ou incidentes, é disperso, e a intensidade em determinado comprimento de onda é medida por um detector. A saída é avaliada em concentração por relação com curvas de calibração. Os elementos são determinados e expressos na forma de óxidos (Lourdes, 2004).

As maiores vantagens da fluorescência de raios-x são: sua versatilidade, processamento de preparação da amostra relativamente simples, ser um instrumento de laboratório relativamente comum e portanto de grande disponibilidade, ter a possibilidade de operar com mais de cinquenta amostras em instrumentos modernos altamente automatizados. No entanto, também existem alguns aspectos desfavoráveis com relação a esta técnica, como a baixa precisão na análise dos elementos traços e a grande variação da energia de radiação (Huggins, 2002).

2.5.2 Análise de Difração de Raios-X

A determinação dos minerais do carvão fornece informações importantes que não podem ser obtidas a partir da análise elementar unicamente. Com a difratometria de raios-x é possível identificar as fases cristalinas de um material de maneira relativamente rápida e precisa. Esta análise é considerada a “impressão digital” de um composto cristalino (Sibilia, 1988).

O conhecimento da composição mineralógica do carvão *in natura* e das respectivas cinzas pode ser uma ferramenta valiosa na interpretação das fases formadas em altas temperaturas e, conseqüentemente, de grande auxílio na previsão do comportamento do material em determinadas condições de aquecimento (Vassilev, 1995).

Nesta técnica, um feixe de radiação monocromática é direcionado a um material cristalino e observa-se a reflexão e difração de raios-x em vários ângulos com relação ao feixe primário. A relação entre o comprimento de onda do sinal de raios-x, λ , o ângulo de difração, 2θ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do reticulado cristalino, d , é obtida pela equação de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n representa a ordem de difração. A partir desta equação se pode calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo. Os espaçamentos interplanares dependem somente da dimensão das celas unitárias dos cristais, enquanto que as intensidades dos raios difratados são uma função da localização dos átomos na cela unitária. Dessa forma um composto pode ser identificado comparando os espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos da amostra com os padrões de DRX. Embora sejam utilizados atualmente diversos métodos de difração para análise quantitativa, é mais usual a sua utilização na identificação qualitativa das fases cristalinas (Sibilia, 1988).

2.6 Análises de Caracterização Física das Cinzas em Altas Temperaturas

Como visto no item 2.4, o comportamento das cinzas do carvão em altas temperaturas é de grande interesse tanto para a siderurgia como também para o setor termelétrico. De acordo com Bryers (1996), ensaios de fusibilidade e viscosidade têm sido amplamente utilizados na caracterização física das cinzas com relação às suas propriedades de fusão e fluidez. Esses ensaios estão descritos de forma mais detalhada a seguir.

2.6.1 Fusibilidade

Sendo as cinzas uma mistura complexa contendo uma grande diversidade de fases cristalinas e não cristalinas, não se tem um ponto de fusão exatamente definido para esse material e sim, faixas de fusão (Vassilev et al, 1995).

A medida das temperaturas de fusibilidade das cinzas (AFT – Ash Fusion Test) é um importante indicador do comportamento das cinzas dos carvões durante os processos de combustão, gaseificação ou liquefação do carvão e até mesmo na utilização das cinzas residuais (Bryers, 1996).

Atualmente, estudos têm sido realizados a partir das AFTs e da composição química e mineralógica das cinzas com o intuito de estabelecer correlações e previsões do comportamento das cinzas em altas temperaturas (Vassilev et al, 1995).

Realização do teste

O procedimento ASTM para o AFT foi aceito em 1924, desde então, oito diferentes normas internacionais têm sido adotadas. De um modo geral, os processos requerem a geração de cinzas em laboratório para que posteriormente, na forma de cones, cubos ou cilindros, seus vários estágios de deformação sejam monitorados desde o seu aquecimento até a fusão completa. Através dos testes de fusibilidade se busca avaliar o comportamento de amolecimento e fusão das cinzas. Este comportamento é verificado através das temperaturas inicial de deformação, amolecimento, hemiesfera e de fluidez do corpo de prova, quais são resultantes do AFT. Detalhes sobre os oito principais testes de fusibilidade utilizados no mundo são mostrados na tabela 3 (Bryers, 1996).

Tabela 3: Temperaturas características para diversos padrões de fusibilidade das cinzas (Bryers, 1996).

Temperatura	ISO	ASTM	DIN	USSR	Austrália	África do Sul
Corpo de prova	Pirâmide, cubo, cilindro	Pirâmide	Cubo, cilindro	Pirâmide, cilindro	-	Pirâmide
Deformação inicial (T_{DI})	Primeiro sinal de arredondamento do topo ou das arestas	Primeiro sinal de fusão do ápice	-	Primeiro sinal de fusão do topo ou das arestas	Primeiro sinal de fusão do topo ou das arestas	Primeiro sinal de fusão do topo
Amolecimento ($T_{amol.}$)	-	Altura = base	Primeiro sinal de arredondamento das arestas	-	-	-
Esfera ($T_{esf.}$)	-	-	-	-	Altura = base	-
Hemiesfera ($T_{hem.}$)	Altura = 1/2 base	Altura = 1/2 base	Altura = 1/2 base		Altura = 1/2 base	Altura = 1/2 base
Fluidez ($T_{fl.}$)	Altura = 1/3 base da $T_{hem.}$	Altura = < 1,6 mm	Altura = 1/3 altura original	Altura = 1/3 altura da $T_{hem.}$	Altura = 1/3 base da $T_{hem.}$	Altura = 1/3 base da $T_{hem.}$

Relação da fusibilidade em função da composição química e mineralógica das cinzas

Muitos autores têm relatado e expressado a fusibilidade das cinzas como função do teor dos oito principais óxidos frequentemente encontrados nas cinzas do carvão: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O e K_2O . A razão ácido/base é o parâmetro mais usado para correlacionar a fusibilidade das cinzas com sua composição química. No entanto, DyK et al (2006) destacaram o fato de que as características de fusibilidade das cinzas são difíceis de determinar devido ao grande número de componentes contido nas cinzas.

De maneira geral, Vassilev (1995) indica que os valores de SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 aumentam, enquanto as quantidades de Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e SO_3 comumente diminuem com o acréscimo da temperatura de fusibilidade das cinzas. Entretanto, uma explicação e previsão seguras das AFTs a partir da composição química somente, são consideradas inadequadas. Mais importante são os modos de ocorrência dos elementos (minerais e fases) e suas quantidades no carvão e nas cinzas. O potássio, por exemplo, pode estar presente na matéria mineral do carvão de diferentes formas: ilita, mica, feldspato de potássio, entre outros. Como os minerais apresentam comportamentos distintos durante o aquecimento, cada um deles influencia de forma diferente as AFTs.

A temperatura de amolecimento nos testes de fusibilidade está basicamente relacionada a uma deformação inicial considerável do corpo de prova. Este fenômeno pode ser resultante das transformações de minerais e fases, de reações sólido-sólido, bem como do início do amolecimento e da fusão localizada de alguns minerais. A decomposição da anidrita (900-1300°C), o amolecimento do quartzo (1300°C) e a fusão inicial das fases minerais tais como ilita, montmorilonita, plagioclásios e feldspatos normalmente estão relacionadas a essa primeira etapa da fusão do material.

A temperatura de hemiesfera está geralmente associada a temperatura de fluidez. O ponto de fluidez dos corpos de prova é, na maioria das vezes, 10 a 40°C acima do de hemiesfera e a fusão completa normalmente se dá com 50 a 60°C após a temperatura de fluidez. A temperatura de fluidez está estreitamente vinculada com a solução de minerais e fases tais como quartzo, metacaulinita, mulita, cristobalita, óxidos de alumínio e titânio, assim como com as intensivas mudanças de fluidez das fases líquidas e plásticas.

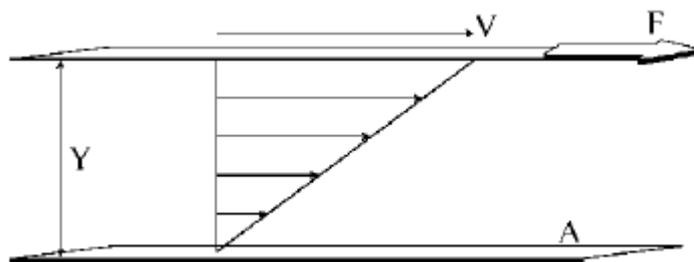
De forma sucinta, as baixas temperaturas de fusibilidade estão relacionadas ao aumento das proporções de anidrita, plagioclásios ácidos, feldspatos de potássio, silicatos de cálcio e hematita, considerados minerais fluxantes das cinzas de carvão a alta temperatura. Já as cinzas de elevadas AFTs resultam do decréscimo da concentração de minerais fluxantes e

aumento da quantidade de minerais e fases refratárias tais como o quartzo, metacaulinita, mulita e rutilo.

A progressão da temperatura de deformação inicial do corpo de prova até a temperatura de fluidez no teste de fusibilidade está estreitamente relacionada à viscosidade e às propriedades fluxantes das fases líquidas (Vassilev et al, 1995).

2.6.2 Viscosidade

Viscosidade é a medida da resistência de um fluido ao movimento. Entretanto, o conceito de viscosidade também está relacionado à tendência para dissipar energia (produzir entropia) devido a fricção interna do fluido. A partir da figura 6 pode-se visualizar o conceito de viscosidade, onde um fluido está posicionado entre dois planos paralelos de área A . O plano inferior é fixado enquanto o superior se desloca em velocidade constante v . Após atingir um estado estável, a distribuição da velocidade do fluido será linear (assumindo fluxo laminar) e a viscosidade (η) deve ser expressa como a força F (N) por unidade de área da placa A (m^2), sobre a razão do gradiente de velocidade da placa superior v (m/s) e a distância Y (m) entre os planos.



$$F/A = \eta V/Y$$

Figura 6: Representação esquemática da viscosidade. V = velocidade do plano superior; F = força referente ao movimento do plano superior; Y = distância entre os planos superior e inferior; A = área superficial de cada plano.

A dimensão da viscosidade é, portanto, dada em massa pelo tempo e comprimento. No Sistema Internacional de Unidades se utiliza $Pa \cdot s$, contudo a unidade P (Poise) também é bastante empregada para medições de viscosidade ($1Pa \cdot s = 10P$) (Vargas et al, 2001).

Medidores de Viscosidade em Altas Temperaturas

Viscosímetro é o nome mais empregado para o equipamento medidor da viscosidade experimental. Os viscosímetros são, na maioria das vezes, destinados a medidas de viscosidade em temperaturas próximas da ambiente. No caso das cinzas de carvão, que atingem o estado fluido somente em altas temperaturas (normalmente acima de 1200°C), existem algumas especificações que o equipamento deve atender (Vargas et al, 2001).

Vargas et al (2001) cita diferentes viscosímetros que se mostram adequados para medidas em alta temperatura, são eles: viscosímetro capilar, viscosímetro baseado no caimento de um corpo sólido por meio do fluido, viscosímetro rotacional, viscosímetro de alongamento de haste e viscosímetro de filme de compressão. Portanto, é necessário fazer uma análise crítica na escolha do equipamento adequado para as determinadas condições requeridas. Fatores como o intervalo de medição da viscosidade, a temperatura de realização das medidas e a precisão do equipamento, são de grande relevância para selecionar o viscosímetro. Conforme descrito por Vargas et al (2001), Urbain e Boiret enfatizam a superioridade do viscosímetro rotacional em relação a outros equipamentos que medem a viscosidade de silicatos líquidos, concluindo que este método fornece os melhores resultados para valores de viscosidade variando de 10^{-2} a 10^4 Pa s.

Tendo em vista o tipo de viscosímetro utilizado neste trabalho, a seguir se tem um detalhamento a respeito dos princípios de funcionamento do viscosímetro rotacional.

Viscosímetro Rotacional

O viscosímetro rotacional é um equipamento que permite adquirir medidas de viscosidade com grande precisão. Usualmente, o instrumento é calibrado com líquidos de viscosidade conhecida, mas a determinação absoluta é possível usando a equação de Margules:

$$\eta = T (r_o^2 - r_i^2) / 4\pi L \omega r_o^2 r_i^2$$

onde:

η = viscosidade (Pa s);

T = torque (N m);

r_o e r_i = raio do cadinho e raio do cilindro interno (m);

L = profundidade de penetração (m);

ω = velocidade angular (s^{-1}).

Na figura 7 é mostrado um desenho esquemático do viscosímetro rotacional no qual o cilindro interno é rotatório e o cadinho externo (copo) é fixo. Entretanto, três variações partindo deste mesmo princípio são possíveis com os viscosímetros rotacionais:

- cilindro interno rotatório e cadinho externo fixo;
- cilindro interno fixo e cadinho externo rotatório;
- ambos, cilindro interno e cadinho externo em movimento rotatório.

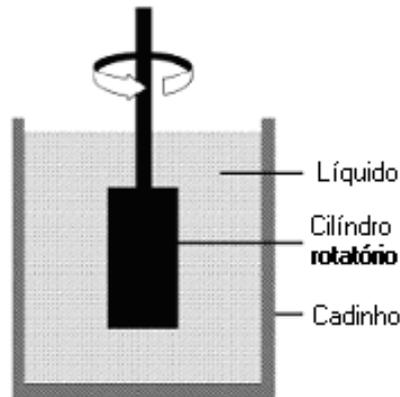


Figura 7: Desenho esquemático de um viscosímetro rotacional (Vargas et al, 2001).

Fontes de Erro nos Ensaio de Viscosidade

Durante a execução do teste de viscosidade e da aquisição dos dados experimentais, é de grande relevância a consideração de alguns aspectos que muitas vezes influenciam erroneamente o experimento. Destacam-se, de um modo geral, as seguintes fontes de erro:

Temperatura. Nos viscosímetros de alta temperatura é comum a detecção de erros com relação aos resultados elevados de viscosidade obtidos, devido a medidas incorretas e flutuantes de temperatura;

Composição. Durante o aquecimento, a amostra poderá sofrer mudanças na sua composição, como geralmente é evidenciado a partir da amostra após a execução do ensaio. Portanto, é preciso ter bastante cautela com relação às indicações do comportamento de viscosidade dos materiais em função da composição química inicial da amostra;

Atmosfera. Para alguns materiais, a atmosfera exerce influência significativa sobre o comportamento de viscosidade. O estado de oxidação do ferro por exemplo, depende da atmosfera e isto afeta a viscosidade. Logo, uma atmosfera descontrolada durante o ensaio de viscosidade pode gerar erros;

Separação de fases. A não uniformidade do líquido devido a formação cristais que não são detectados e a possibilidade de mais de uma fase líquida existirem simultaneamente, podem ocasionar interpretações erradas a respeito da propriedade de viscosidade de tal material;

Materiais de execução do ensaio. As partes do equipamento do viscosímetro que estarão em contato com a amostra durante o ensaio devem ser avaliadas antes da sua utilização, de modo que este contato não possa promover reações capazes de influenciar a aquisição dos dados (Vargas et al, 2001).

Para o caso específico do viscosímetro rotacional, podem ocorrer alguns erros, além dos citados anteriormente, tais como:

- excentricidade entre o cadinho e corpo de torção;
- excentricidade entre o eixo do cadinho e o eixo rotacional;
- erros na profundidade de imersão;
- influências relativas à expansão térmica (Vargas et al, 2001).

Modelos Teóricos para Medidas de Viscosidade

Desde o século passado, uma série de equações têm sido desenvolvidas com a finalidade de relacionar a viscosidade de uma mistura arbitrária com a temperatura ou com características dependentes da temperatura. De forma geral, os modelos são resultantes de adaptações e aproximações empíricas de dados, mantendo como base o comportamento de fluidos newtonianos.

Vargas et al (2001) cita uma série de modelos teóricos de viscosidade aplicados a silicatos. Para um sistema com a seguinte composição: 62,5% SiO₂, 6,25% Al₂O₃, 12,5% CaO, 12,5% MgO, 6,25% Na₂O a 1350°C, os modelos que apresentaram o resultado de

viscosidade mais próximo do valor real medido (32,81 Pa s) foram o de Urbain (33 Pa s), Bottinga-Weill (33 Pa s), Kalmanovich-Frank (20 Pa s) e Riboud (18 Pa s). Outros modelos como por exemplo Watt-Fereday e Reid-Cohen atingiram resultados superestimados, de 78 e 120 Pa s respectivamente.

Consequentemente, alguns modelos teóricos não podem ser aplicados para todas composições e temperaturas, caso contrário, ter-se-á resultados equivocados que não satisfazem as necessidades requeridas. Ainda, é importante ter em mente que embora algumas medidas em geral sejam mais confiáveis, em muitos casos estas também podem conter erros (Vargas et al, 2001).

2.7 PCI e Meio Ambiente

Desde 1896 a concentração de CO₂ na atmosfera aumentou em 25% e hoje já é amplamente reconhecido que este é o principal fator responsável pelo aquecimento global, em virtude do efeito estufa. Todo o processo de combustão que utiliza materiais carbonosos ejeta CO₂ na atmosfera. Por esta razão, estudos realizados em todo o mundo analisam alternativas para a redução das emissões de CO₂. Este desenvolvimento também vem sendo aplicado na indústria do ferro e aço, especialmente no processo do alto-forno, por este ser o principal gerador de CO₂ em uma usina siderúrgica integrada (Korthas, 2005).

Os altos-fornos convencionais a coque liberam quantidades significativas de óxidos de carbono ao meio ambiente e consomem uma grande quantidade de energia, a qual é muitas vezes produzida com a geração de óxidos de carbono durante a utilização da energia química das fontes combustíveis naturais. Assim, quando se economiza energia, as emissões de gases carbonosos também são reduzidas (Petela et al, 2002).

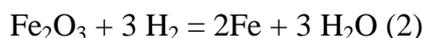
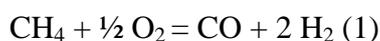
Além disso, nas siderúrgicas integradas a alto-forno, o setor de coqueificação é considerado o mais crítico em relação ao meio ambiente, devido à complexidade dos gases gerados pelo processo e às dificuldades de captação destes voláteis. Durante a coqueificação são expelidos gases tais como óxidos de carbono, hidrogênio, metano, amônia, óxidos de nitrogênio, cianetos, benzeno, cloreto de amônia, sulfeto de nitrogênio, HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), partículas condensadas, entre outros, que são consideravelmente prejudiciais ao meio ambiente. Na China, sete das oito cidades mais poluídas do país estão localizadas na região produtora de coque. Portanto, além dos motivos

de custo e disponibilidade, o fator ambiental também deve motivar os esforços na redução do consumo de coque no alto-forno. (Machado, 2006, Vilela; Osório, 2002 e Polenske; McMichael, 2002).

Por conseguinte, reduzir a proporção de coque na carga e diminuir as emissões dos óxidos de carbono gerados no alto-forno, são medidas de grande relevância para a sustentabilidade de uma usina siderúrgica nos dias de hoje. A injeção de combustíveis auxiliares através das ventaneiras do alto-forno se apresenta como uma alternativa já consolidada na redução do consumo de coque (Korthas et al, 2005 e Petela et al, 2002).

Segundo Gielen; Moriguchi (2002) a injeção de carvão pulverizado no alto-forno é uma das opções de maior eficiência para a redução do consumo energético no setor siderúrgico. A economia de energia obtida através do PCI em 1999 nas usinas siderúrgicas do Japão é mostrada na tabela 4. Os resultados evidenciam um ganho de aproximadamente 90 PJ/a, equivalente a redução 8.9 Mt de emissão de CO₂.

De acordo com Petela et al (2002), a injeção de carvão pulverizado é capaz de substituir parcialmente o coque no alto-forno promovendo ganhos com relação à emissão de óxidos de carbono e consumo energético. Pois com a prática de PCI é possível realizar parte da redução do minério de ferro via hidrogênio proveniente dos hidrocarbonetos do carvão, o que acarreta uma menor geração de CO₂ nos gases de topo do alto-forno. A reação de formação do gás redutor a partir do hidrocarboneto metano (1) e a reação global de redução do minério pelo hidrogênio (2) no alto-forno, são apresentadas a seguir (Machado, 2006 e Araújo, 1997):



Portanto, aumentando as taxas de injeção de carvão e conseqüentemente diminuindo a participação do coque na produção do ferro primário, é possível reduzir a geração de poluentes na planta de redução e aumentar a vida útil das baterias de coqueificação. (Vilela; Osório, 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentadas as matérias-primas, o procedimento de preparação das amostras e as análises utilizadas visando atingir os objetivos do trabalho.

3.1 Matérias-Primas

No presente estudo foram selecionados quatro diferentes tipos de carvão para injeção em altos-fornos siderúrgicos. As amostras foram todas cedidas pela Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST). A análise imediata dos carvões, obtida no Laboratório de Siderurgia da UFRGS segundo as normas ASTM D 3172 – 73, ASTM D 3173 - 87, ASTM D 3174 - 82 e ASTM D 3175 – 82, está na tabela 5.

Tabela 5: Análise imediata dos carvões. U = umidade, MV_{bs} = matéria volátil em base seca, Cz_{bs} = cinzas em base seca e $Cfixo_{bs}$ = carbono fixo em base seca.

Carvões	U (%)	MV_{bs} (%)	Cz_{bs} (%)	$Cfixo_{bs}$ (%)
1	6,10	37,94	9,58	52,48
2	3,92	36,73	10,33	52,94
3	1,69	13,81	8,80	77,38
4	1,25	8,40	9,74	81,86

De acordo com a tabela acima e a classificação ASTM, os carvões 1 e 2 são alto voláteis enquanto que 3 e 4 são baixo voláteis. O teor de cinzas contido nas amostras, atinge um valor máximo de 10,33% (carvão 2), que está de acordo com o limite superior geralmente aceito em carvões para injeção.

As diferenças encontradas com relação à origem dos carvões e seus respectivos rendimentos obtidos no alto-forno, indicados pela CST, foram os principais motivadores na escolha das matérias-primas deste estudo.

3.2 Preparação das Amostras

As amostras foram todas recebidas na condição bruta (granulada). Visando obter uma amostra representativa para a execução das análises, os carvões seguiram os seguintes procedimentos, que concordam com a norma ASTM – D 2013:

- britagem a 4,75mm (4 mesh): feita no moinho de mandíbulas visando homogeneizar a granulometria da amostra;
- quarteamento: realizado com equipamento riffle para reduzir a massa da amostra de trabalho;
- moagem a 0,25mm (60 mesh): a amostra quarteada foi cominuída em moinho de bolas de modo a se adequar a granulometria mínima requerida para realização das análises.

Como o estudo está focado na matéria mineral do carvão, uma parcela da amostra de carvão foi caracterizada enquanto que a outra parte foi submetida a combustão para obtenção das cinzas. As cinzas produzidas concentram a matéria inorgânica do carvão, o que melhora as condições de análise.

Obtenção das cinzas

A produção das cinzas foi realizada a partir da combustão dos carvões em forno mufla (vide figura 8) na temperatura de 850°C em atmosfera oxidante (ar atmosférico) conforme a norma ASTM D 1857-87. Para a execução da queima (combustão), uma fina camada de amostra com granulometria inferior a 0,25mm, foi espalhada sobre uma chapa refratária de modo a fornecer uma grande área de contato entre a amostra e a atmosfera do forno. Após uma isoterma de 2h a 850°C o material foi removido do forno, homogeneizado (misturado) e submetido novamente ao aquecimento em condições idênticas às anteriores, porém com isoterma de 1h. Dessa forma foi possível a total remoção do carbono contido nas amostras de carvão, restando como único produto a matéria inorgânica.

A atmosfera oxidante presente no interior do forno foi mantida através da injeção de ar na posição lateral a uma de vazão de 10 NI/min. Já os gases gerados por este processo de combustão foram succionados pelo sistema de saída de gases existente na região superior do forno.



Figura 8: Forno mufla onde se realizou a etapa de preparação das cinzas.

Entretanto, é necessário salientar que esse procedimento de obtenção das cinzas, em altas temperaturas, acarreta a transformação da matéria mineral original do carvão.

Na figura 9 está a amostra de carvão antes do ensaio de combustão (figura 9a) ao lado das cinzas remanescentes da queima (na figura 9b).

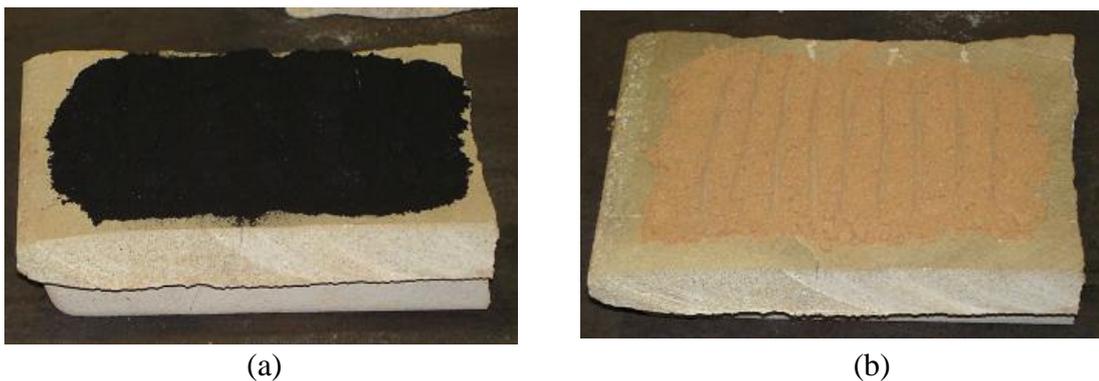


Figura 9: Amostra de carvão preparada para o ensaio de combustão (a) e as cinzas remanescentes da combustão do carvão a 850°C (b).

3.3 Caracterização dos Carvões e Cinzas

Inicialmente foi realizada a análise mineralógica dos carvões, no intuito de verificar os constituintes minerais presentes na estrutura original (*in natura*) das amostras. Utilizou-se para a caracterização mineral dos carvões a análise de difração de raios-x (DRX). No presente estudo as amostras de carvão *in natura* foram submetidas somente à análise mineralógica, visto que a ênfase do trabalho se concentra na matéria inorgânica e não na carbonosa.

As cinzas produzidas segundo as condições relatadas no item anterior (3.2), foram submetidas as seguintes análises, quais podem ser subdivididas em duas categorias:

- Análises de caracterização química e mineralógica: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X;

- Análises de caracterização do comportamento das cinzas em alta temperatura: Teste de Fusibilidade, Ensaio de Viscosidade e Aquecimento a Altas Temperaturas para análise morfológica a olho nu e via MEV (Microscopia Eletrônica de varredura).

A seguir as análises executadas estão descritas com maiores detalhes.

3.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise química de Fluorescência de Raios-x possibilita determinar a composição química do material. No corrente trabalho, essa técnica analítica foi utilizada para identificar e quantificar os elementos químicos maiores (> 1% aproximadamente) presentes nas amostras, tais como: Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Na, S e P. O resultado da análise é expresso na forma óxida dos elementos. Ainda, a análise determina a perda ao fogo (P.F.) da amostra na temperatura de 1000°C.

Amostras de aproximadamente 10g de cinzas foram cominuídas em grau de ágata a uma granulometria inferior a 0,074mm (200 mesh) e enviadas para a realização da análise de FRX no Instituto de Geociências da UFRGS. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X RIGAKI RIX 2000. Os parâmetros utilizados nas análises foram os seguintes:

- Tubo de Ródio (Rh) com anodo refrigerado;

- Aceleração máxima de 60 kV;
- Corrente máxima de 80 mA;
- Limite de potência de 3 kW;
- Cristais analisadores planos: LiF 200, LiF 220, Ge, TAP, PET e RX 35;
- Detectores de Cintilações e de Fluxo (contador proporcional com argometa);
- Condições analíticas para elementos pesados: 60 kV, 40 mA, cristal LiF 200;
- Correção de matriz (absorção e *enhancement*) e de *overlap* de picos;
- Padrões de rocha com certificação internacional (cerca de 30 padrões).

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de Difração de Raios-x permite verificar a forma cristalográfica na qual os elementos estão arrançados, ou seja, identifica a composição mineralógica do material. Sendo assim, esse tipo de análise foi utilizado no intuito de identificar as fases cristalinas presentes em cada amostra. De modo geral, a Difração de Raios-x permite identificar somente as fases presentes acima de 5% no material, podendo ocorrer algumas variações de acordo a cristalinidade da fase. A utilização desta técnica no trabalho em questão teve apenas fins qualitativos.

Foram submetidas à análise de Difração de Raios-x tanto amostras de carvão como amostras de cinzas. A análise do carvão permite identificar a estrutura mineralógica original contida na amostra e foi realizada no intuito de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos com as cinzas. Entretanto, devido às baixas concentrações de matéria mineral nos carvões em estudo, não é possível detectar as fases minoritárias contidas. No caso das cinzas, onde se tem um concentrado da matéria inorgânica, é possível obter melhores condições de análise, no entanto, não se trata mais da mineralogia original contida nos carvões. Analisando estes dois tipos de amostra (carvão e cinzas) e observando as distinções relacionadas a estrutura da matéria mineral, também é possível verificar as transformações decorrentes do processo de obtenção das cinzas.

Para a execução da Difração de Raios-x, as amostras foram cominuídas a uma granulometria inferior a 0,044mm (325 mesh) em grau de ágata. As análises foram realizadas

no Instituto de Geociências da UFRGS em um difratômetro de marca SIEMENS, modelo D5000, ano 1992, com goniômetro θ - θ . A radiação utilizada foi $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 1 segundo para $0,02^\circ$ de degrau de 2° a $72^\circ 2\theta$, respectivamente.

3.3.3 Teste de Fusibilidade

O teste de fusibilidade teve como objetivo determinar as temperaturas críticas relacionadas ao amolecimento e fusão das cinzas do carvão. Identificando essas temperaturas características do material é possível verificar o seu comportamento quando submetido a altas temperaturas.

Para a execução do teste foram utilizadas as cinzas preparadas conforme os procedimentos descritos no item 3.2, sendo necessário cerca de 5g de amostra na granulometria abaixo de 0,074mm (200 mesh).

A fusibilidade das cinzas foi determinada de acordo com a norma DIN 51730 no microscópio de aquecimento da CIENTEC (Fundação da Ciência e Tecnologia). A seguir é feita uma descrição do equipamento utilizado.

O microscópio de aquecimento consiste em: fonte luminosa, forno elétrico, dispositivo para observação visual e registro fotográfico e aparelho para medida da temperatura (figura 10).

Fonte luminosa: consiste de uma lâmpada de baixa voltagem e de intensidade luminosa variável;

Forno: horizontal, com regulagem de posição, aquecimento resistivo e regulagem de velocidade de aquecimento. Consiste num tubo cilíndrico de material cerâmico ($l = 185\text{mm}$; $\varnothing_e = 24\text{mm}$; $e = 2\text{mm}$), com duas aberturas para entrada e saída de gases, fechado nas extremidades por lâminas de sílica;

Dispositivo para observação e fotografia: microscópio de ocular fixa com lâmina de vidro reticulado, vidro fosco disposto lateralmente e rosca de fixação para máquina fotográfica. O microscópio lança a imagem da silhueta do corpo de prova, ampliada 5x, para o vidro fosco ou sobre o filme fotográfico;

Aparelho para medida da temperatura: termopar Pt-PtRh com galvanômetro sensível ou potenciômetro.

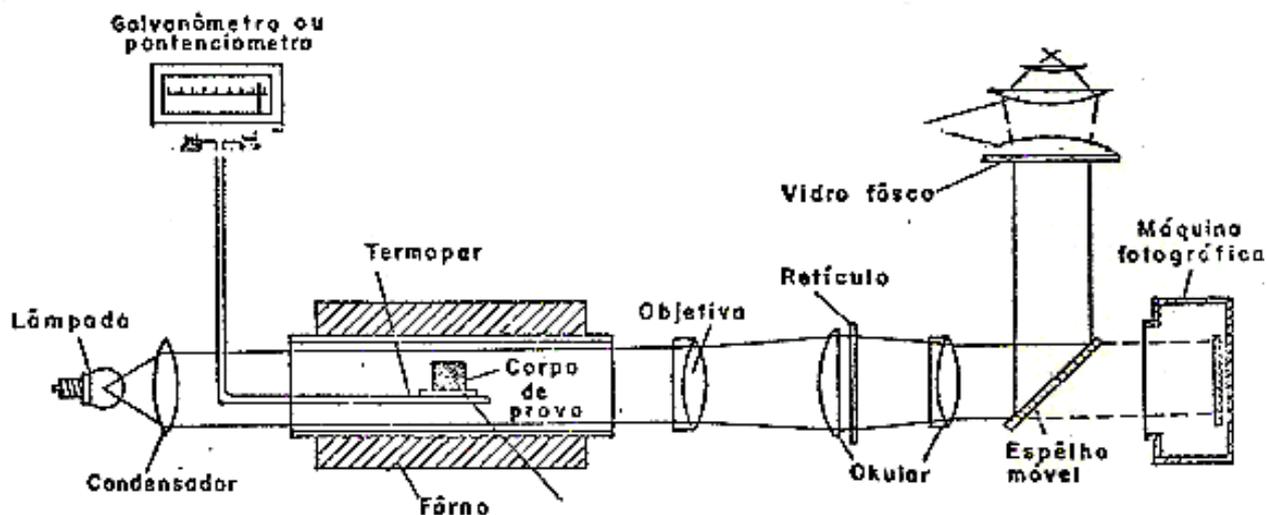


Figura 10: Esquema do microscópio de aquecimento (DIN 51730).

A partir das amostras de cinzas corpos de prova cilíndricos ($H = 3\text{mm}$; $\varnothing = 3\text{mm}$) foram confeccionados e submetidos ao aquecimento no microscópio com atmosfera oxidante de ar (abrindo-se as extremidades do forno) e taxa de aquecimento igual a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Durante o aquecimento, foram registradas por filmagem as transformações características e se fez as leituras de temperatura correspondentes.

As formas características decorrentes do aquecimento do corpo de prova segundo a norma DIN 51730 são:

- Ponto de Amolecimento: é a temperatura em que é observado o primeiro indício de amolecimento, pela alteração da superfície, arredondamento das arestas ou inchamento do corpo de prova (figura 11a);

- Ponto de hemiesfera: é a temperatura em que o corpo de prova tem um formato hemisférico ou de semi-esfera, onde a altura é igual à metade da base (figura 11b);

- Ponto de fluidez: é a temperatura em que o corpo de prova, fundido, se espalha sobre a base de sustentação. O corpo de prova fica com cerca de $1/3$ da altura original (abaixo do segundo traço do retículo de fundo a partir da base de sustentação, figura 11c).

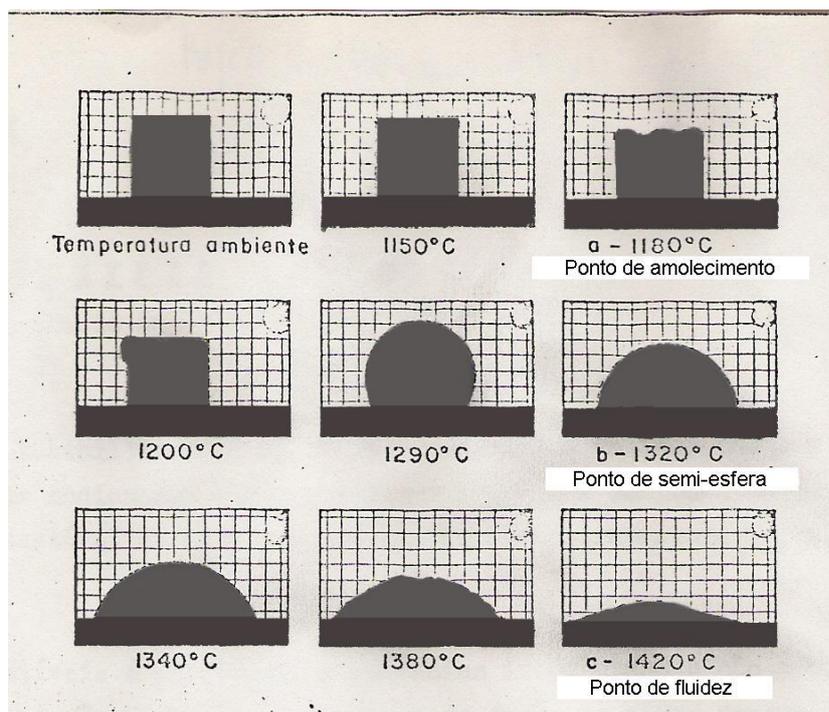


Figura 11: Pontos característicos identificados no teste de fusibilidade (DIN 51730).

3.3.4 Ensaio de Viscosidade

Este ensaio mede a viscosidade dos fluidos em determinadas condições de temperatura e atmosfera. No corrente trabalho, os ensaios de viscosidade foram realizados visando verificar o comportamento das cinzas ao atingirem o estado fluido. Através desta análise foi possível medir a variação da viscosidade em função da temperatura para as amostras em estudo.

Medidas de viscosidade normalmente são empregadas no setor siderúrgico para caracterizar a escória formada nos processos, inclusive a do alto forno. Sabendo que as cinzas geradas pelo PCI contribuem para a formação da escória no alto-forno, é de grande valia o conhecimento do comportamento de viscosidade desse material.

As amostras utilizadas para a execução dos ensaios foram as cinzas remanescentes da combustão do carvão conforme citado no item preparação de amostras 3.2. Para cada ensaio são necessários cerca de 70g de amostra com tamanho de partícula reduzido para a granulometria inferior a 0,25mm (60 mesh).

Os ensaios de viscosidade foram realizados na empresa THETA localizada fora do país (E.U.A.) de acordo as normas ASTM C 965 e C 1276. O conjunto de equipamentos

utilizados na execução dos ensaios de viscosidade consiste basicamente de um forno de aquecimento acoplado a um viscosímetro do tipo rotacional (rheotronic II) que está conectado a um microcomputador receptor dos dados experimentais medidos (vide figura 12).

A partir do viscosímetro rotacional é possível medir a resistência do fluido em relação ao movimento giratório (torque) de uma haste submersa na amostra durante um aquecimento controlado. Este torque é convertido, através de padrões pré-estabelecidos, em medidas de viscosidade, sendo que quanto maior a resistência do fluido ao movimento da haste, maior será o valor de viscosidade.

Na execução do ensaio, as amostras foram aquecidas em um cadinho de alumina de 50 cm³ até a temperatura de 1650°C aproximadamente, sob uma taxa de aquecimento de 12°C/min. Por cerca de 20 minutos as amostras foram mantidas nesta temperatura de modo a atingir a homogeneidade térmica. Decorridos os 20 minutos, iniciaram-se as medidas de viscosidade das cinzas a uma taxa de resfriamento do forno igual a 2°C/min. As medidas se prolongaram até atingir a temperatura correspondente ao término do estado fluido de cada amostra. A atmosfera mantida nos ensaios foi de CO₂, de modo a se aproximar do ambiente real presente na zona combustão do alto-forno, já que não é possível realizar tais ensaios na empresa THETA com atmosfera redutora de CO.



Figura 12: Foto do viscosímetro e equipamentos de aquisição de dados da empresa THETA (Theta Viscometer, 2006).

3.3.5 Testes de Aquecimento a Altas Temperaturas

O teste nomeado Aquecimentos a Altas Temperaturas foi desenvolvido no Laboratório de Siderurgia da UFRGS e desempenhou a tarefa de auxiliar na interpretação e complementar os resultados obtidos através dos ensaios de fusibilidade e viscosidade. A verificação da morfologia das cinzas após esse teste permite avaliar empiricamente o grau de fusão e fluidez atingido pelas amostras.

Para a realização do teste, cerca de 1,5g de cinzas, com granulometria 100% passante na peneira de 0,25mm, foram colocadas em recipientes de alumina (com formato de navículas) e submetidas ao aquecimento em forno mufla nas temperaturas de 1300 e 1500°C. Os ensaios procederam na condição de atmosfera ambiente do forno (ar atmosférico contido no interior do forno). Cinco minutos após o termopar registrar o valor de temperatura pré-estabelecido (de 1300 ou 1500°C), as amostras foram removidas e submetidas ao resfriamento rápido em nitrogênio líquido. A escolha de tais marcas de temperatura está atrelada principalmente aos resultados obtidos no teste de fusibilidade.

O estado físico das amostras (sinterizado, aglomerado ou vítreo) verificado a olho nu após o teste, propiciou avaliar o comportamento das cinzas quando submetidas a altas temperaturas. Trata-se de um teste empírico, porém de grande praticidade, rapidez e baixo custo.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta magnificação e alta resolução. O princípio básico de funcionamento do MEV consiste em varrer uma determinada amostra com um feixe de elétrons. A interação dos elétrons com o corpo de prova produz uma série de emissões que convenientemente processadas, resultam em importantes informações.

Analisou-se no MEV as amostras de cinzas obtidas a partir da combustão do carvão (em 850°C) e os corpos de prova resultantes dos testes de aquecimento em altas temperaturas, acarretando num total de doze amostras. Essas foram seccionadas quando necessário (caso das

amostras endurecidas pelos ensaios a altas temperaturas) e metalizadas com ouro de modo a viabilizar a visualização do material no MEV.

Com o microscópio eletrônico de varredura foi possível analisar mais detalhadamente a morfologia das amostras. A obtenção de imagens de grande aumento foi o único recurso utilizado a partir deste equipamento, o qual permite ainda uma série de outros tipos de análise.

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura do Centro de Microscopia da UFRGS. O equipamento é da marca JEOL modelo JSM 5800. A voltagem utilizada para a aceleração de elétrons foi mantida entre 15 e 20 kV e a imagem foi gerada a partir da incidência de um feixe de elétrons secundários.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este item do trabalho está subdividido da seguinte maneira: caracterização mineralógica dos carvões, caracterização química e mineralógica das cinzas, avaliação do comportamento das cinzas em altas temperaturas e análise final dos resultados.

4.1 Caracterização Mineralógica dos Carvões

A composição mineralógica original do carvão é de grande relevância nesse estudo, pois serve como ponto de partida para o reconhecimento das transformações químicas e mineralógicas decorrentes da combustão, auxiliando na interpretação dos resultados obtidos com as cinzas.

A análise mineralógica do carvão foi realizada via difração de raios-x, que identifica os minerais e fases presentes acima de 5% no material (podendo variar este limite em função da cristalinidade do constituinte).

Nas figuras 13, 14, 15 e 16 são apresentados os difratogramas referentes aos carvões 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os difratogramas relacionam a intensidade (counts/s) em função do ângulo (2 theta) de difração.

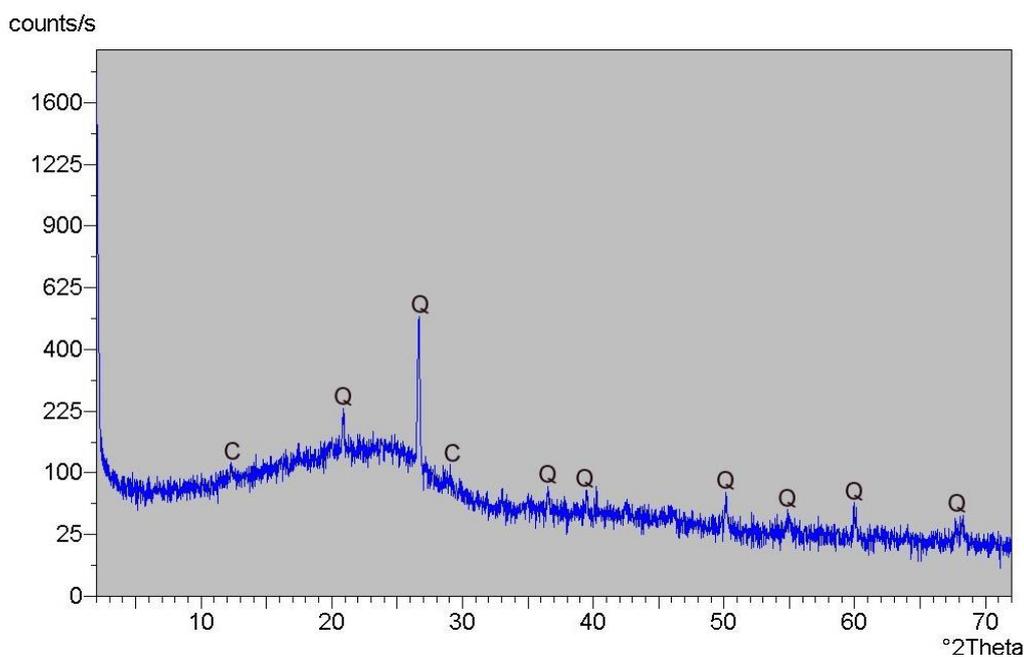


Figura 13: Difratograma referente a amostra do carvão 1.

C = caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e Q = quartzo - SiO_2 .

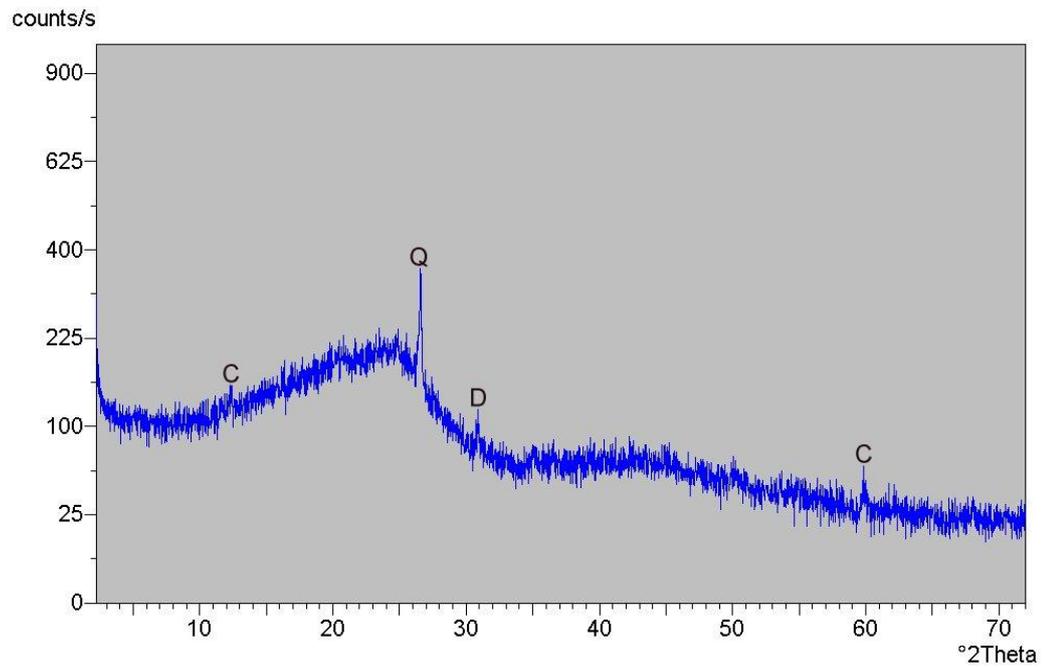


Figura 14: Difratoograma referente a amostra do carvão 2.

C = caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Q = quartzo - SiO_2 e D = dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

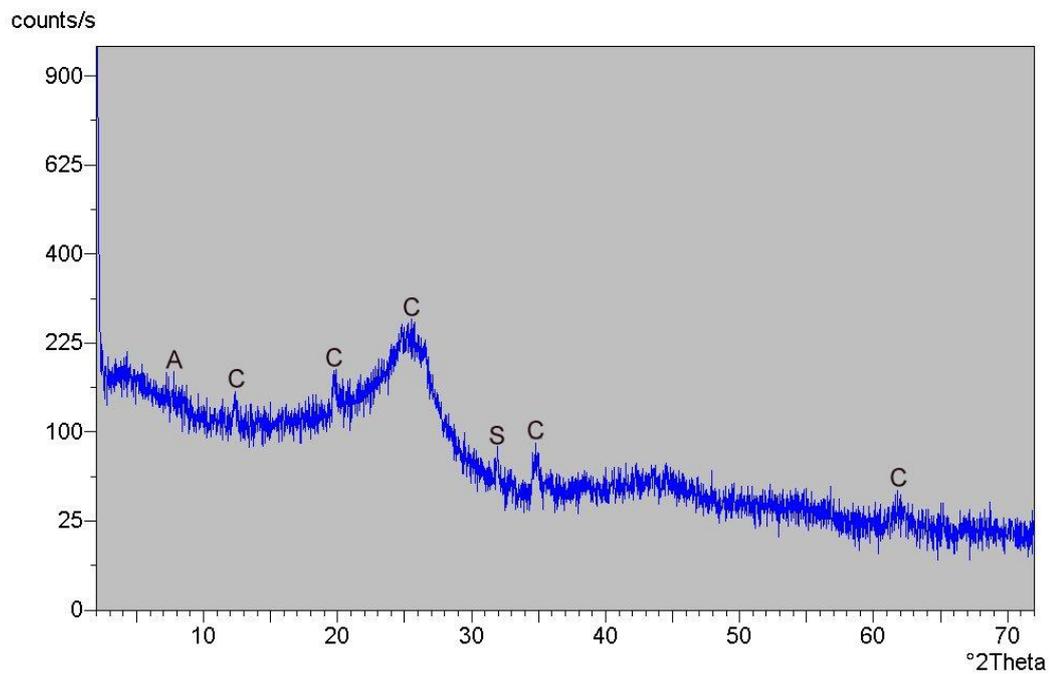


Figura 15: Difratoograma referente a amostra do carvão 3.

A = argila - $\text{K}(\text{Si}_2\text{Al})\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})$, C = caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e S = siderita - FeCO_3 .

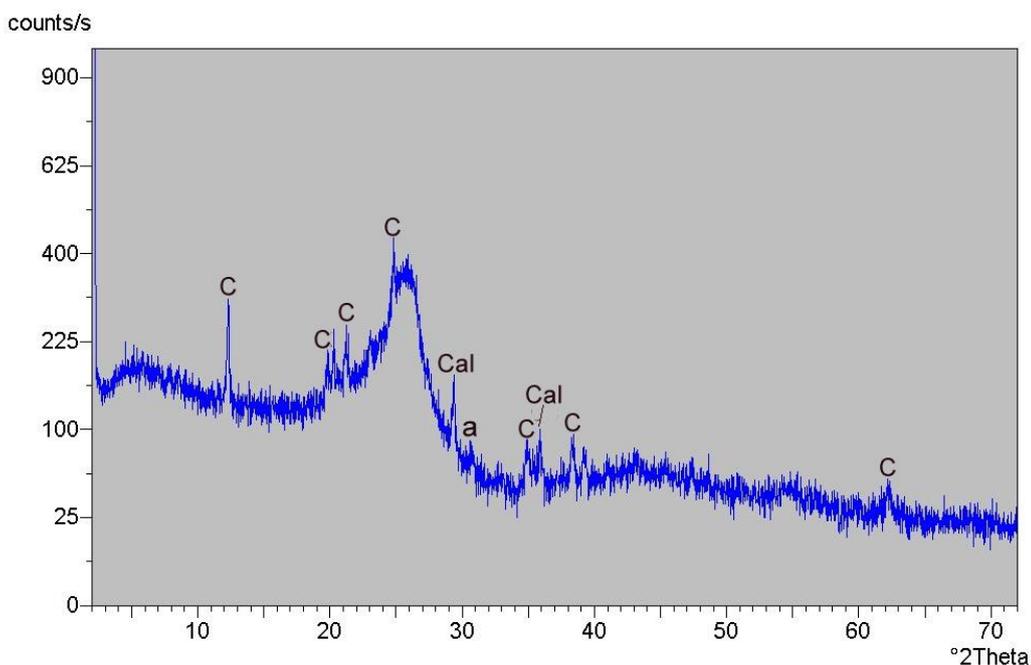


Figura 16: Difratoograma referente a amostra do carvão 4.

C = caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Cal = calcita - CaCO_3 e a = anquerita - $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$.

A identificação dos minerais presentes no carvão *in natura* é dificultada pelo alto teor de material amorfo, ocasionado pela preponderância da matéria carbonosa do carvão. Assim, ocorre a formação de um elevado halo amorfo nos difratogramas e a detecção das fases cristalinas presentes em menores teores é prejudicada.

O difratograma mostrado na figura 13, correspondente ao carvão 1, revela que apenas os minerais quartzo e caulinita estão presentes em quantidades suficientes para serem detectados. Estes minerais são comumente encontrados na matéria mineral dos carvões, ambos pertencendo à classe dos silicatos. O quartzo corresponde a um arranjo característico da sílica e mantém sua estrutura estável até cerca de 1300°C . Já a caulinita é um silicato de alumínio hidratado que se decompõe (desidratação) em temperaturas próximas a 500°C dando origem a metacaulinita. (Vassilev; Vassileva, 1996).

O difratograma do carvão 2 apresentado na figura 14, mostra que além do quartzo e da caulinita já verificados no carvão 1, também foi detectada a presença da dolomita. A dolomita pertence a classe mineral dos carbonatos, que são frequentemente encontrados na composição mineralógica dos carvões. No entanto, a presença da dolomita é menos comum quando comparada a outros carbonatos como a calcita e a siderita. De modo geral, a decomposição dos carbonatos ocorre na faixa de 300 a 800°C (Vassilev; Vassileva, 2005).

Na figura 15, referente ao difratograma do carvão 3, aparece a caulinita como o único mineral em comum com os demais carvões. Além deste mineral, também estão presentes

outro mineral do grupo das argilas e o carbonato de ferro siderita. A identificação mais precisa deste argilomineral não foi possível a partir do carvão *in natura*, provavelmente devido a pequena quantidade relativa desse mineral no carvão.

Os minerais detectados no carvão 4 foram: caulinita, calcita e anquerita. Os dois últimos pertencem a classe dos carbonatos. A calcita é um carbonato de cálcio encontrado com bastante frequência na matéria mineral dos carvões. Já a anquerita, menos comum que a calcita, possui além do cálcio, ferro ou magnésio em sua estrutura. As fases minerais calcita e anquerita foram detectadas apenas no carvão 4. (Vassilev; Vassileva, 2005).

Como visto, todas as amostras tiveram em comum a presença do argilomineral caulinita. Ainda, com exceção do carvão 1, nos demais carvões verificou-se a ocorrência dos carbonatos, embora com naturezas distintas entre as amostras.

4.2 Caracterização Química e Mineralógica das Cinzas

Os resultados de caracterização química e mineralógica das cinzas, obtidos através das técnicas de fluorescência e difração de raios-x respectivamente, são mostrados a seguir.

4.2.1 Caracterização química

A composição química das cinzas dos carvões foi determinada via espectroscopia de fluorescência de raios-x. O conhecimento dos elementos químicos contidos é fundamental para a caracterização deste material remanescente da combustão do carvão. Esta análise também auxilia na interpretação e determinação das fases contidas tanto no carvão como nas cinzas.

Na tabela 6 encontra-se a composição química das cinzas, indicada na forma oxida dos elementos. É importante salientar aqui que os elementos não estão, necessariamente, constituindo as cinzas de acordo com as fases óxidas mostradas, mas sim formando minerais e fases com diferentes graus de oxidação.

Tabela 6: Composição química das cinzas obtida pela análise de FRX.

P. F. = perda ao fogo a 1000°C.

Componentes (%)	Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3	Carvão 4
SiO₂	70,7	59,13	42	42,62
Al₂O₃	18,47	20,97	34,2	34,51
Fe₂O₃	5,87	7,66	8,3	4,87
MgO	0,86	2,7	1,1	1,48
CaO	0,92	2,68	4	6,71
Na₂O	0,33	0,44	0,72	0,55
K₂O	1,41	1,81	2	0,37
TiO₂	0,61	0,82	1,84	2,03
P₂O₅	0,26	0,1	1,9	0,09
SO₃	0,72	2,97	1,7	3,27
P. F.	0,65	1,3	1,77	1,85

De acordo com a técnica aplicada para identificar a composição química das cinzas, verificou-se que para as quatro amostras, o óxido de silício foi preponderante frente aos demais óxidos contidos nas cinzas dos carvões, porém, seu teor varia bastante entre as amostras. A cinza do carvão 1 é a mais rica em sílica (SiO₂) quando comparada as demais, atingindo um percentual de 70,7%. Para as amostras 3 e 4, a proporção deste óxido na composição química já é bastante inferior, ambas com cerca de 42%. O valor determinado para o óxido de silício contido na amostra 2 (59,13%) corresponde a uma posição intermediária frente às cinzas dos outros carvões.

De um modo geral, independentemente da origem dos carvões, o silício está sempre entre os elementos majoritários na matéria mineral dos carvões. Sob o ponto de vista mineralógico, o silício pode ser encontrado tanto na forma de silicatos como também na forma de sílica livre, como é o caso do quartzo (Vassilev; Vassileva, 1996 e Bryers, 1996).

Os teores de sílica mais elevados contidos nas amostras 1 e 2 são confirmados nos difratogramas dos carvões, apresentados no item 4.1, principalmente pela presença do quartzo que é identificado somente nestas amostras.

Segundo a tabela 6, para os respectivos carvões em estudo, o óxido alumínio (alumina) é o segundo composto mais expressivo contido nas cinzas. No entanto, da mesma forma que a sílica, o teor de alumina varia entre as amostras. Enquanto nas amostras 3 e 4 este óxido atinge percentuais acima de 30%, nas amostras 1 e 2 os teores são próximos a 20%. O teor de alumínio pode variar bastante de acordo com a localidade da reserva, mas freqüentemente este elemento encontra-se entre os majoritários na composição química das cinzas. Na composição mineralógica dos carvões o alumínio é geralmente encontrado na forma de silicatos (aluminosilicatos), porém, mais raramente também é possível encontra-lo na forma óxida pura, conhecida como coríndon (Vassilev; Vassileva, 1996).

Provavelmente, grande parte do alumínio está presente na forma de caulinita na matéria mineral dos carvões, conforme os difratogramas obtidos dos carvões *in natura*. Conseqüentemente, as amostras 3 e 4 devem conter teores mais elevados desse mineral quando comparadas as amostras 1 e 2.

O baixo teor relativo de alumínio e o elevado teor de silício das amostras 1 e 2, também explicam a identificação do quartzo nestas amostras (vide figura 13 e 14). Pois estes dois resultados associados indicam a existência de um maior teor de sílica livre na matéria inorgânica do carvão, ocasionado pela presença do quartzo em vez do silicato caulinita.

O terceiro componente mais abundante nas cinzas em estudo é o óxido de ferro, exceto para amostra 4. O óxido de ferro identificado nas amostras, no entanto, se apresenta em quantidades bem menos expressivas que a sílica e a alumina. O maior e o menor teor de óxido de ferro foi encontrado para as amostras 3 (8,3%) e 4 (4,87%), respectivamente.

Normalmente o ferro se apresenta na forma de carbonatos ou de sulfetos no carvão. Os variados teores de ferro entre as amostras, verificados pela FRX, também se refletiram na composição mineralógica dos carvões. O carbonato de ferro siderita, identificado por difratometria de raios-x no carvão 3, corresponde justamente às cinzas que apresentam a maior quantidade de ferro.

Os elementos restantes distribuídos nas cinzas dos carvões, em geral, estão presentes em menores proporções. Entre estes compostos minoritários, merecem destaque os óxidos de cálcio, magnésio e enxofre, exceto para a amostra 1.

No caso da amostra 4 o teor de óxido de cálcio atinge 6,71%, ocasionado pela presença dos carbonatos de cálcio calcita e anquerita, detectados através da análise de DRX deste carvão. O enxofre também é encontrado em teores mais elevados nessa amostra, porém não está representado nos minerais identificados via DRX do carvão. Provavelmente, o enxofre contido está presente em minerais de pequena proporção ou associado à matéria orgânica amorfa do carvão.

Com relação ao MgO, a amostra 2 que apresenta o teor mais expressivo deste óxido, contém em sua composição mineralógica a dolomita, conforme verificado no difratograma deste carvão.

Outras diferenças com relação aos elementos minoritários das cinzas podem ser verificadas a partir da tabela 6. Exemplo disso é o elevado teor de óxido de fósforo encontrado para as cinzas do carvão 3.

Como visto, pequenas variações dos elementos majoritários e minoritários detectadas na composição química das cinzas estão relacionados a presença de diferentes minerais e fases. Dessa forma, a previsão do comportamento das cinzas em altas temperaturas, através de modelos teóricos baseados apenas na composição química elementar, é considerada inadequada. Neste ponto, é de maior relevância a forma na qual os elementos estão arrançados, ou seja, as fases presentes no material.

4.2.2 Caracterização mineralógica

Assim como para o carvão, a caracterização mineralógica das cinzas também foi realizada via difração de raios-x. Sendo as cinzas um concentrado da matéria inorgânica do carvão, é possível verificar mais detalhadamente as fases minerais contidas, já que a matéria carbonosa do carvão não permite a identificação das fases presentes em menores proporções. Além disso, a caracterização das cinzas provenientes da combustão a 850°C é uma ferramenta de grande relevância quando se busca avaliar o comportamento desta matéria residual nas temperaturas de aplicação do carvão, que normalmente são ainda mais elevadas.

Contudo, o processo de combustão realizado em altas temperaturas acarreta numa série de mudanças (transformações, decomposições e interações) em relação à matéria mineral de origem contida no carvão. Logo, é necessário manter devida cautela quando se

pretende analisar as fases minerais contidas no carvão a partir das cinzas remanescentes desse processo de combustão.

A seguir, nas figuras 17, 18, 19 e 20 são apresentados os difratogramas das cinzas geradas dos carvões 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

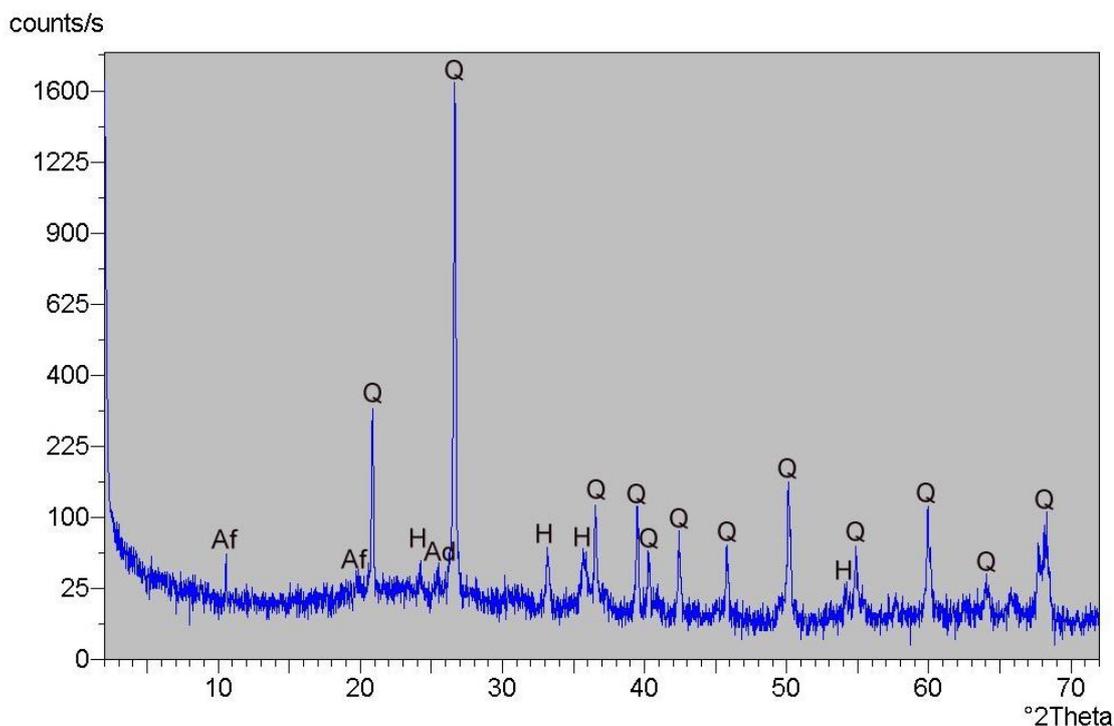


Figura 17: Difratograma referente as cinzas do carvão 1.

Af = anfibólio - $\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{0,75}\text{Fe}^{3+}_{0,25}(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$, Q = quartzo - SiO_2 ,
Ad = Anidrita - CaSO_4 e H = hematita - Fe_2O_3 .

Diferentes dos espectros obtidos a partir do carvão *in natura*, os difratogramas referentes às cinzas apresentam um menor halo amorfo e picos mais definidos.

Nas cinzas do carvão 1 foram detectadas as fases minerais quartzo, anidrita, hematita e anfibólio. O quartzo é um mineral primário já verificado no difratograma deste carvão *in natura*. A identificação desse mineral no carvão e o elevado teor de sílica contido nas respectivas cinzas (determinado a partir da FRX), são indicativos da presença expressiva do quartzo nessa amostra.

O sulfato anidrita é uma fase mineral formada em decorrência da combustão do carvão. Esta fase pode ser derivada da decomposição da gipsita e das reações entre o enxofre contido no carvão e o cálcio contido no carvão (Vassileva; Vassilev, 2005). No entanto, o

baixo percentual de cálcio contido indica que não há um alto teor de anidrita na composição mineralógica dessas cinzas.

A hematita também é uma fase secundária, isto é, oriunda das transformações da matéria mineral original contida no carvão. Por isso, essa fase não foi identificada no DRX do carvão *in natura*. A literatura (Bryers, 1995 e Vassilev; Vassileva, 1996) indica que a formação desse óxido de ferro pode ser atribuída a oxidação dos sulfetos, reações entre sulfatos de ferro e calcita, oxidação de carbonatos, entre outros fatores menos importantes. Provavelmente, o fenômeno de oxidação dos sulfetos é o principal responsável pela presença da hematita nas cinzas do carvão 1, visto o baixo teor de cálcio (formador dos carbonatos) em relação ao ferro identificado pela análise química de FRX.

O amfibólio é raramente encontrado na constituição mineralógica dos carvões. Trata-se de um silicato bastante complexo, podendo conter variadas proporções de Na, Ca, Mg, Fe e Al. Provavelmente, este mineral primário que não foi detectado no carvão *in natura* devido ao seu baixo teor. Todos os formadores do amfibólio foram detectados na análise química das cinzas do carvão 1, ratificando a presença desse mineral.

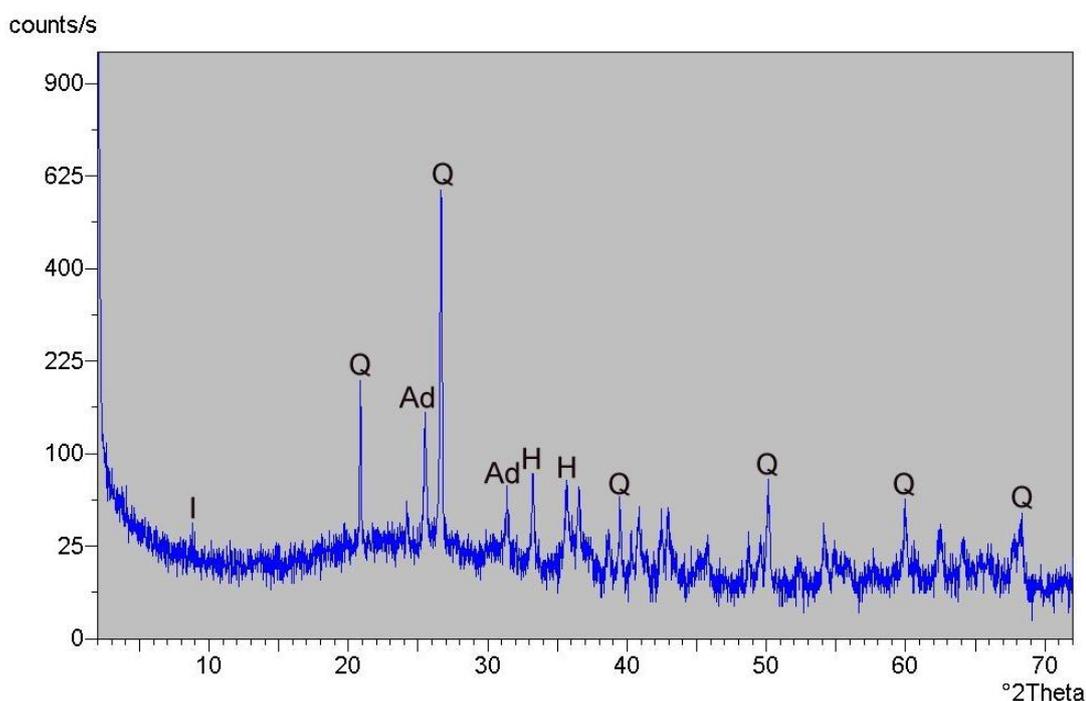


Figura 18: Difratograma referente as cinzas do carvão 2.

I = ilita - $K_{0,5}(Al, Fe, Mg)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$, Q = quartzo - SiO_2 ,

Ad = anidrita - $CaSO_4$ e H = hematita - Fe_2O_3 .

Nas cinzas do carvão 2 as fases identificadas foram semelhantes as do carvão 1, no entanto, em vez do amfibólio, foi detectada a fase ilita. A ilita é um argilomineral encontrado com bastante frequência não apenas nas cinzas como também na matéria mineral original do carvão. Trata-se de um silicato de potássio que contém traços dos elementos Fe, Al ou Mg em sua estrutura. De acordo com a análise química elementar dessa amostra é possível verificar a presença dos elementos formadores da ilita. Provavelmente, no difratograma do carvão respectivo, a ilita tenha sido ocultada pela matéria orgânica amorfa do carvão.

O quartzo, como esperado, também foi identificado nas cinzas residuais da combustão deste carvão. Porém, no difratograma das cinzas é possível verificar picos de maior intensidade relacionados a esse mineral.

Grande parte da fase anidrita provavelmente é oriunda da decomposição do carbonato dolomita, encontrado no difratograma do carvão 2, enquanto a hematita deve ter origens semelhantes às já citadas para o carvão 1.

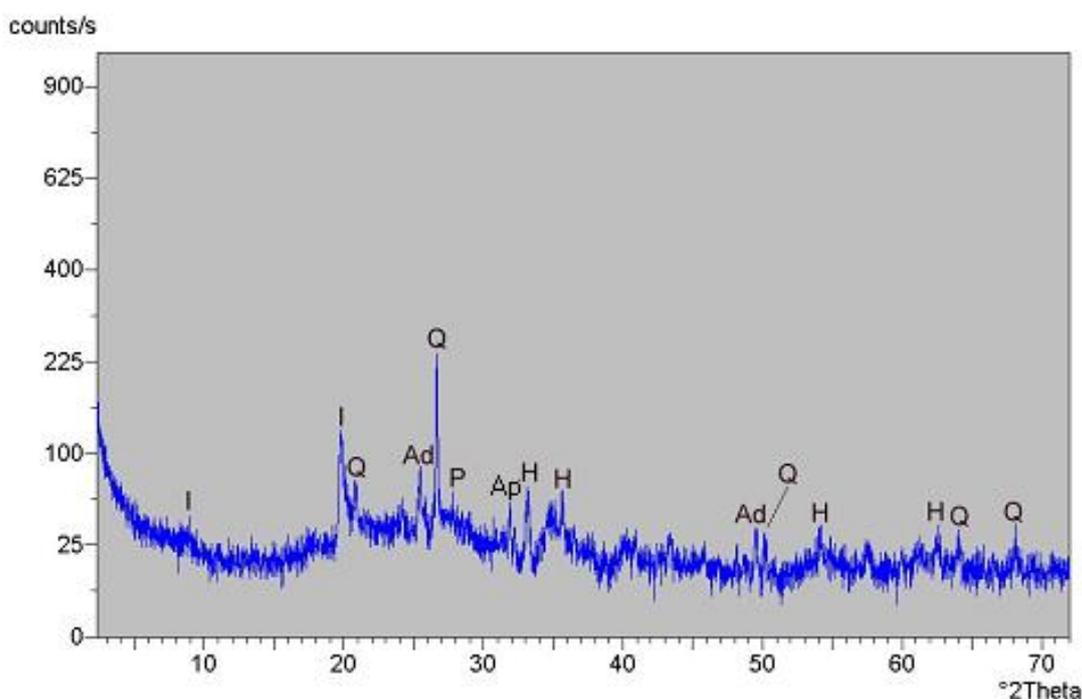


Figura 19: Difratograma referente as cinzas do carvão 3.

I = ilita - $K_{0,5}(Al, Fe, Mg)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$; Q = quartzo - SiO_2 ; Ad = anidrita - $CaSO_4$;
P = plagioclásio (albita) - $NaAlSi_3O_8$; Ap = apatita - $Ca_5F(PO_4)_3$ e H = hematita - Fe_2O_3 .

O difratograma correspondente às cinzas do carvão 3 indica que além das fases encontradas nas cinzas do carvão 2, também estão presentes o plagioclásio albíta (silicato de sódio) e o fosfato de cálcio apatita. A ocorrência destas fases está de acordo com os teores

mais acentuados de sódio e fósforo apresentados na composição química das cinzas dessa variedade de carvão.

O quartzo não detectado no carvão *in natura*, aparece nas cinzas do carvão 3. A grande proporção de matéria carbonosa na amostra de carvão e o mais baixo teor de sílica medido pela FRX, devem justificar este resultado.

Já no difratograma do carvão foi possível detectar a presença de um argilomineral nessa amostra, que a partir das cinzas se confirmou como ilita. A existência da ilita está em concordância com o elevado teor de potássio encontrado na análise química das cinzas desse carvão.

Novamente, a presença da anidrita nas cinzas deve estar vinculada as reações de decomposição e interação citadas para as cinzas do carvão 1. Esta foi a única fase identificada que apresenta o cálcio como constituinte, portanto, grande parte desse elemento quantificado pela FRX, deve ser formadora da anidrita.

A decomposição do carbonato siderita (presente no carvão 3 *in natura*) em decorrência das condições de combustão utilizadas, deve ter sido o principal contribuinte para a formação da hematita encontrada nas cinzas.

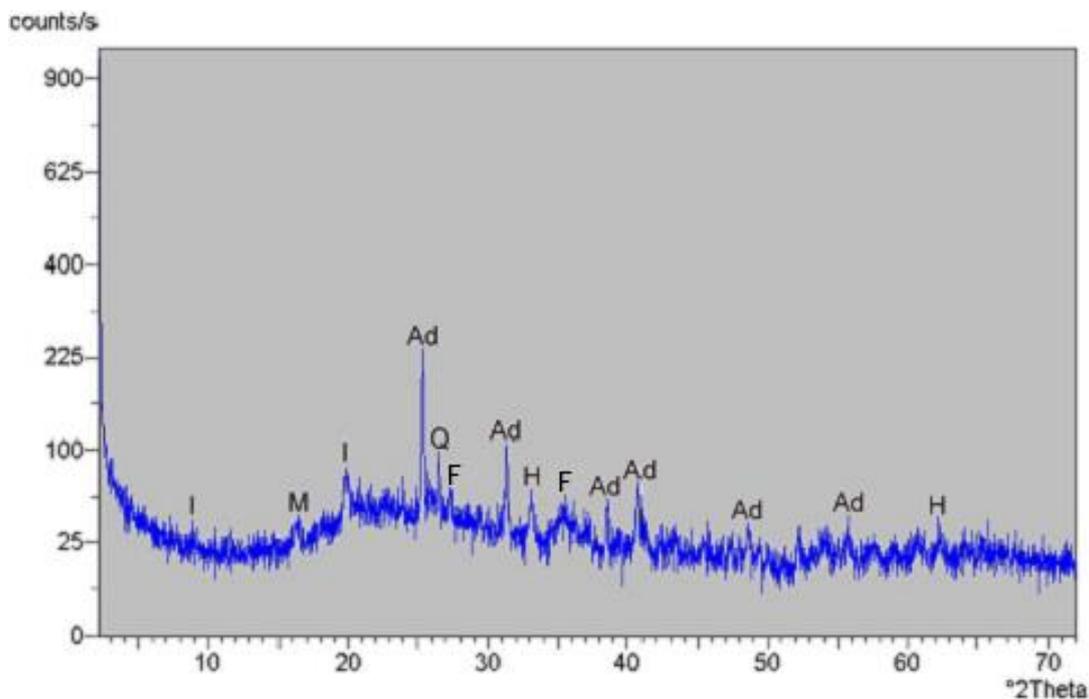


Figura 20: Difratograma referente as cinzas do carvão 4.

I = ilita - $K_{0,5}(Al, Fe, Mg)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$; M = mulita - $Al_6Si_2O_{13}$; Ad = anidrita - $CaSO_4$;

Q = quartzo - SiO_2 ; F = feldspato de potássio - $KAlSi_3O_8$ e H = hematita - Fe_2O_3 .

Assim como nas cinzas dos carvões 2 e 3, na amostra 4 também foram verificadas as fases quartzo, anidrita, ilita e hematita. No entanto, duas diferentes fases apareceram na cinza deste carvão: a mulita e o feldspato de potássio, ambos pertencentes à classe dos silicatos.

Mais precisamente, a fase mulita é um aluminossilicato que se forma em temperaturas próximas a 800°C através da interação do óxido de silício e alumínio amorfos liberados pela transformação e decomposição de argilominerais (Vassileva; Vassilev, 2005). Para essa cinza em particular, provavelmente a mulita é resultado da decomposição e rearranjo da caulinita, devido às condições de combustão utilizadas.

No entanto, para as cinzas do carvão 3, que apresentam composição química similar às cinzas do carvão 4, não foi detectada a fase mulita. É provável que a quantidade de mulita formada nas cinzas do carvão 3 não tenha sido suficiente para ser detectada via DRX, já que na amostra 4 o pico referente a mulita também indica uma pequena quantidade dessa fase.

O feldspato de potássio é considerado um mineral primário, isto é, presente na matéria mineral original do carvão. Entretanto esta fase não foi identificada via DRX no carvão, possivelmente devido ao seu baixo teor, também conferido pela pequena proporção de potássio quantificado pela FRX. Contudo, a presença do feldspato de potássio é bastante comum nos carvões.

Apesar de não detectada pela análise de DRX do carvão e do relativamente baixo teor de sílica, assim como para a amostra 3, o quartzo foi identificado nas cinzas da amostra 4. Portanto, é possível que se tenha baixos teores de quartzo nesse carvão, já que também não se observam picos de grande intensidade relacionados a este mineral no difratograma da figura 20.

A anidrita é detectada de forma expressiva através da intensidade dos picos mostrados no difratograma das cinzas do carvão 4. A partir do DRX desse carvão *in natura* foi possível identificar a presença de dois carbonatos ricos em cálcio (calcita e anquerita). Logo, a decomposição desses carbonatos e o alto teor de cálcio e enxofre encontrado na análise química das cinzas, são indicativos da presença notável da anidrita nessa amostra.

A decomposição da anquerita durante o processo de combustão, também deve ter contribuído significativamente para formação da hematita.

A ilita também foi detectada neste último difratograma, porém, devido ao baixo teor de potássio contido nessa amostra, sua quantidade deve ser pequena.

Finalmente, a caulinita verificada via DRX em todos os carvões, não é detectada nos difratogramas referentes às cinzas. Esse fato ocorreu em virtude da decomposição dessa fase durante a obtenção das cinzas (combustão do carvão). Conforme indicado por Bryers (1995) e Vassilev; Vassileva (1996), por volta de 500°C a caulinita sofre desidratação e transforma-se em metacaulinita, que é uma fase amorfa e portanto não identificada através da difração de raios-x. Contudo, esta fase contribui para a formação do halo amorfo encontrado nos espectros.

A tabela 7 foi construída no intuito de sintetizar as informações adquiridas a partir da análise de difração de raios-x das cinzas dos carvões.

Tabela 7: Síntese dos resultados adquiridos pela difração de raios-x das cinzas.

Amostras/fases	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Quartzo	X	X	X	X
Anidrita	X	X	X	X
Hematita	X	X	X	X
Ilita	-	X	X	X
Apatita	-	-	X	-
Plagioclásio (Albita)	-	-	X	-
Feldspato de Potássio	-	-	-	X
Mulita	-	-	-	X
Amfibólio	X	-	-	-

Mesmo tendo sido aplicada com objetivos estritamente qualitativos, confrontando os difratogramas de DRX com a análise química de FRX, é possível fazer algumas considerações do ponto de vista quantitativo das fases contidas nas cinzas:

- De um modo geral, as fases apatita, albita, feldspato de potássio, mulita e amfibólio estão presentes em quantidades menos significativas que as fases

quartzo, anidrita, hematita e ilita, em virtude da intensidade dos picos (DRX) e da quantidade dos elementos formadores (FRX) de cada fase;

- A amostra 4 provavelmente detém a maior quantidade de anidrita em sua composição mineral quando comparada às demais, em função do elevado teor de cálcio e enxofre contidos nessa amostra;
- A ilita contida na amostra 4 deve estar presente em menor teor comparativamente as demais amostras, devido ao menor teor de potássio apresentado;
- Com relação ao quartzo é possível fazer uma análise semi-quantitativa através da intensidade do principal pico característico dessa fase. Logo, a quantidade de quartzo obtida, em ordem decrescente é a seguinte: carvão 1 (1645,82) > carvão 2 (576,11) > carvão 3 (222,05) > carvão 4 (82,79);
- A identificação da caulinita no difratograma dos carvões, sugere que a presença da fase metacaulinita seja de grande relevância nas cinzas. Em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (formadores da metacaulinita) encontrada pela FRX nas amostras de cinzas, a quantidade de metacaulinita deve diminuir conforme a seguinte ordem: amostra 4 \geq amostra 3 > amostra 2 > amostra 1.

4.3 Avaliação do Comportamento das Cinzas em Altas Temperaturas

A partir do teste de fusibilidade, do ensaio de viscosidade e dos aquecimentos a altas temperaturas se avaliou o comportamento de fusão e fluidez das cinzas. Os resultados referentes a estas análises se encontram a seguir.

4.3.1 Teste de Fusibilidade

Conhecendo as propriedades de fusibilidade da matéria inorgânica do carvão é possível estabelecer correlações com o processo de aplicação e qualificar o quão adequado é este combustível para tal finalidade.

No caso do alto-forno, as cinzas remanescentes da combustão do carvão injetado pelas ventaneiras podem afetar diretamente a estabilidade do processo. Como as temperaturas de

operação deste reator são bastante elevadas na região do PCI, é de grande relevância o conhecimento das propriedades de fusibilidade das cinzas dos carvões utilizados para injeção em altos-fornos.

A partir do teste de fusibilidade foi possível avaliar o comportamento de amolecimento e fusão das cinzas dos carvões em estudo, fenômeno este que ocorre geralmente, em temperaturas superiores a 1000°C. Os resultados obtidos nesse teste também estão relacionados às características de fluidez das cinzas.

As características de amolecimento e fusão das cinzas estão estreitamente relacionadas a sua composição química e mineralógica, de modo que cada constituinte afeta distintamente o comportamento deste material em altas temperaturas.

Os resultados do teste de fusibilidade das cinzas dos carvões 1, 2, 3 e 4 são mostrados na tabela 8, onde se têm as temperaturas correspondentes aos estágios característicos de amolecimento e fusão de cada amostra.

Tabela 8: Temperaturas características do teste de fusibilidade das amostras.

Amostra	T amolecimento (°C)	T hemiesfera (°C)	T fluidez (°C)
1	1380	1520	1600
2	1280	1380	1440
3	1480	1540	1580
4	1520	1560	1560

Os dados mostrados na tabela 9, relativo aos principais estágios de fusibilidade das amostras, foram graficados no intuito de facilitar a visualização do comportamento das cinzas e encontram-se na figura 21.

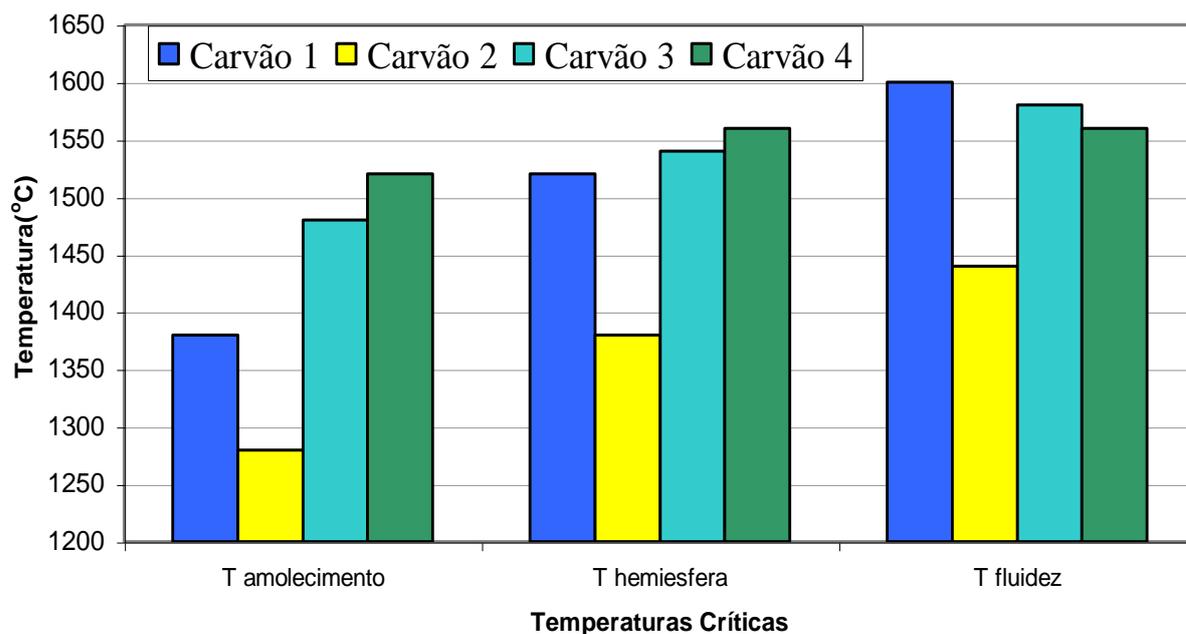


Figura 21: Exposição gráfica dos resultados obtidos pelo teste de fusibilidade das cinzas.

A partir do gráfico obtido pelo teste de fusibilidade na figura 21 é possível fazer algumas considerações com relação aos estágios transcorridos pelos corpos de prova durante o aquecimento. A seguir se tem uma explanação a respeito dos pontos indicados pelo ensaio de fusibilidade (ponto de amolecimento, hemiesfera e fluidez) em função da composição química e mineralógica das amostras.

Ponto de amolecimento.

A deformação dos corpos de prova referente a temperatura de amolecimento das amostras é resultante das transformações de minerais e fases, reações sólido-sólido e amolecimento e fusão localizada de alguns minerais (Vassilev et al; 1995). Conseqüentemente, as amostras que contém maiores concentrações de minerais e fases que sofrem transformações (amolecimento, fusão etc) em baixas temperaturas, estão sujeitas a menores temperaturas de amolecimento.

A cinza do carvão 2 foi a que apresentou a menor temperatura de amolecimento, seguida das cinzas dos carvões 1, 3 e 4, respectivamente.

Por volta de 1280°C a cinza do carvão 2 já se tornou amolecida. Nesta temperatura, possivelmente a fase ilita presente nas cinzas desse carvão tenha atingido a condição

necessária para a sua fusão, que ocorre entre 1000 e 1300°C. A hematita, também identificada nessa amostra, normalmente começa a se dissolver nas fases líquidas em temperaturas acima de 1100°C. O quartzo também presente, sofre um amolecimento da sua estrutura em torno de 1300°C e deve ter contribuído para a deformação do corpo de prova. Portanto, a baixa temperatura de amolecimento apresentada por esta amostra deve ser atribuída às transformações ocasionadas pelas fases ilita, hematita e quartzo, que estão presentes de forma consistente na sua composição mineralógica.

A cinza do carvão 1 atinge o ponto de amolecimento 100°C após o ponto de amolecimento da amostra 2, ou seja, em 1380°C. Apesar de as fases minerais quartzo e hematita também serem identificadas nessa amostra, a ilita não está presente. Assim, a presença do amfibólio em vez da ilita nas cinzas do carvão 1 devem ter contribuído para sua maior temperatura de amolecimento frente a amostra 2.

Ainda, a presença preponderante do quartzo na cinza do carvão 1 deve ser o principal responsável pela menor temperatura de amolecimento dessa amostra comparativamente as amostras 3 e 4.

As cinzas dos carvões 3 e 4 apresentaram as temperaturas de amolecimento mais elevadas, 1480 e 1520°C respectivamente. Entretanto nessas duas amostras as fases ilita, hematita e quartzo estão presentes. Acredita-se com isso, que o alto ponto de amolecimento destas amostras esteja relacionado ao elevado teor da fase refratária metacaulinita. É provável, portanto, que a elevada temperatura de fusão da metacaulinita (1800°C aproximadamente) tenha preponderado sobre a ação das demais fases presentes.

Ponto de hemiesfera.

A temperatura de hemiesfera das amostras está relacionada às transformações e reações que ocorrem no intervalo entre o ponto de amolecimento e o ponto de fluidez. A condição de hemiesfera dos corpos de prova está relacionada principalmente ao envolvimento das fases líquidas já formadas sobre as fases refratárias ainda não dissolvidas (Vassilev et al; 1995).

Com relação a esse ponto, os corpos de prova mantiveram a seqüência observada para o ponto de amolecimento, ou seja, a temperatura de hemiesfera da amostra 2 (1380°C) < amostra 1 (1520°C) < amostra 3 (1540°C) < amostra 4 (1560°C). Porém, algumas amostras atingiram mais rapidamente o estado de hemiesfera desde a temperatura de amolecimento. As

cinzas do carvão 4 por exemplo, apresentaram um intervalo entre o ponto de amolecimento e o ponto de hemiesfera de apenas 40°C, enquanto que para as cinzas do carvão 1 este intervalo foi de 140°C.

De um modo geral, acredita-se que as mudanças geométricas do corpo de prova estejam associadas às características de fluidez das amostras. Analisando nesse sentido, percebe-se que as amostras com maior teor de quartzo apresentaram uma progressão mais lenta desde o ponto de amolecimento. Logo, a partir dessa tendência e sabendo que o quartzo está entre os minerais majoritários nas cinzas, supõe-se que a variação da quantidade desse mineral nas amostras é o principal responsável pelos distintos comportamentos relacionados a temperatura de hemiesfera.

Entretanto, a decomposição da anidrita também deve atuar de forma relevante nas mudanças de forma do corpo de prova. Pois o enxofre liberado na decomposição dessa fase mineral (que ocorre até cerca de 1300°C), se caracteriza pelo seu alto poder fluidizante. No caso da amostra 4, a mais rica em anidrita, se tem o menor intervalo desde a temperatura de amolecimento.

Outras fases presentes, como a hematita e a ilita, que em baixas temperaturas já se tornam líquidas, também devem colaborar proporcionalmente as suas quantidades para o escoamento das cinzas.

Ponto de Fluidez.

A temperatura de fluidez das cinzas normalmente está relacionada a solução de fases de elevado ponto de fusão (fases refratárias) tais como a metacaulinita e o quartzo (Vassilev et al; 1995).

Conforme mostra o gráfico da figura 21, a seqüência verificada nos estágios de amolecimento e hemiesfera não se reproduziram na mesma ordem para o ponto de fluidez. Com relação a este estágio, a amostra 2 continuou sendo a de menor temperatura, entretanto, a temperatura de fluidez da amostra 4 foi < amostra 3 < amostra 1.

A amostra referente às cinzas do carvão 1 só alcança o estágio de fluidez em 1600°C. Este comportamento possivelmente está relacionado a dissolução do quartzo na fase líquida. O baixo teor das fases fluxantes e a ausência da ilita, frente a predominância da fase refratária quartzo indicados pelas análises de FRX e DRX dessa amostra, justificam a elevada temperatura de fluidez observada.

As amostras 3 e 4, apresentaram uma temperatura de fluidez intermediária frente às amostras 1 (maior T_f) e 2 (menor T_f). A mudança geométrica do corpo de prova referente ao ponto de fluidez dessas amostras deve estar associada a dissolução da metacaulinita pelas fases líquidas já presentes. O baixo teor de quartzo e a ação dos produtos provenientes da decomposição da anidrita (Ca e S) devem ter sido os principais colaboradores para que estas amostras atingissem a temperatura de fluidez antes mesmo do que a cinza do carvão 1, mesmo com a presença notável de metacaulinita.

Entretanto, ao contrário do que se evidenciou nos pontos de amolecimento e hemiesfera, a temperatura de fluidez da amostra 3 se mostrou mais elevada frente a amostra 4. O corpo de prova da amostra 4, ao atingir a temperatura de hemiesfera rapidamente (simultaneamente) alcança o estágio de fluidez (1560°C), enquanto a amostra 3, ainda é aquecida a 40°C acima do ponto de hemiesfera para atingir a fluidez (1580°C). O maior teor de cálcio e enxofre verificado na amostra 4, formadores da fase anidrita, deve ter colaborado para a menor temperatura de fluidez da amostra 4 em relação a amostra 3. Ainda, a presença da apatita (que contém P - formador de rede) nas cinzas do carvão 3, também deve ter contribuído para elevar a temperatura de fluidez dessa amostra.

Com relação a amostra 2, que apresentou a menor temperatura também no ponto de fluidez, acredita-se que o teor mais equilibrado das fases quartzo e metacaulinita associado a presença dos fluidizantes ilita, hematita e anidrita, sejam os fatores responsáveis por tal comportamento.

Intervalo entre a Temperatura de Amolecimento e a Temperatura de Fluidez ($T_f - T_a$).

O intervalo de temperatura entre o ponto de amolecimento até o ponto de fluidez também é um dado importante na caracterização da fusibilidade das cinzas, pois a propriedade de fluidez do material está relacionada à dimensão deste intervalo. Quanto maior a diferença $T_f - T_a$, mais fortes devem ser as ligações químicas entre os elementos das fases que compõem o material e, portanto, maior a resistência ao escoamento. A tabela 9 apresenta os intervalos entre a temperatura de amolecimento e a temperatura de fluidez para as quatro amostras.

Tabela 9: Intervalo entre a temperatura de amolecimento e a temperatura de fluidez das amostras.

Amostras	Intervalo $T_f - T_a$ (°C)
Carvão 1	220
Carvão 2	160
Carvão 3	100
Carvão 4	40

O mais amplo intervalo desde o ponto de amolecimento até o ponto de fluidez foi observado para as cinzas do carvão 1. Como já mencionado anteriormente, o quartzo deve ser o principal responsável por este comportamento, já que este mineral se caracteriza pelas fortes ligações químicas em sua estrutura.

Referente a este mesmo parâmetro de observação ($T_f - T_a$), a amostra 2 ficou na segunda posição em ordem decrescente, quando comparada às outras amostras do presente estudo. O menor teor de quartzo e a maior abundância de fases fluidizantes, inclusive da ilita, justificam o intervalo mais curto desta amostra comparativamente a amostra 1.

Para as cinzas do carvão 3, o intervalo $T_f - T_a$ foi de 100°C. Quando comparada à amostra 2, o teor de quartzo se mostra inferior quantitativamente. Este fator associado ao maior teor do sulfato de cálcio anidrita e ainda a presença da albita, possivelmente contribuíram para que o intervalo de fusibilidade dessa amostra tenha sido menor que o da amostra 2.

A diferença entre a temperatura de amolecimento e a temperatura de fluidez para a amostra 4 foi de apenas 40°C. Esta amostra atingiu o ponto de amolecimento somente em 1520°C, entretanto, após esse estágio, observou-se uma rápida desconfiguração do corpo de prova. Acredita-se que, o elevado teor de cálcio e enxofre (formadores da anidrita), o feldspato de potássio contido e a ausência da apatita, foram os fatores diferenciais que levaram essa amostra a apresentar um intervalo de fusibilidade inferior ao da amostra 3, já que o teor de quartzo também é relativamente pequeno.

Além de todos esses fatores citados que justificam as variações encontradas com relação aos intervalos de fusibilidade, cabe salientar que a metacaulinita também deve exercer grande influência nos resultados obtidos. Verifica-se que quanto maior o teor de

metacaulinita, menor é o intervalo de fusibilidade. Portanto, a resistência que a caulinita apresenta na fusão inicial da cinza, resulta posteriormente, na dissolução dessa fase e por consequência na rápida desintegração do corpo de prova, para as amostras ricas dessa fase.

4.3.2 Ensaio de Viscosidade

O ensaio de viscosidade permitiu observar o comportamento de fluidez das cinzas. As medidas de viscosidade são possíveis somente quando a amostra atinge o estado fluido, o que no caso das cinzas, ocorre em temperaturas relativamente elevadas.

Na figura 22, são apresentados os valores de viscosidade medidos (em Poise) em função da temperatura (°C) para as cinzas dos quatro diferentes tipos de carvão em estudo. Os dados obtidos neste ensaio foram plotados e discutidos em função do aumento de temperatura, de acordo com a forma convencional.

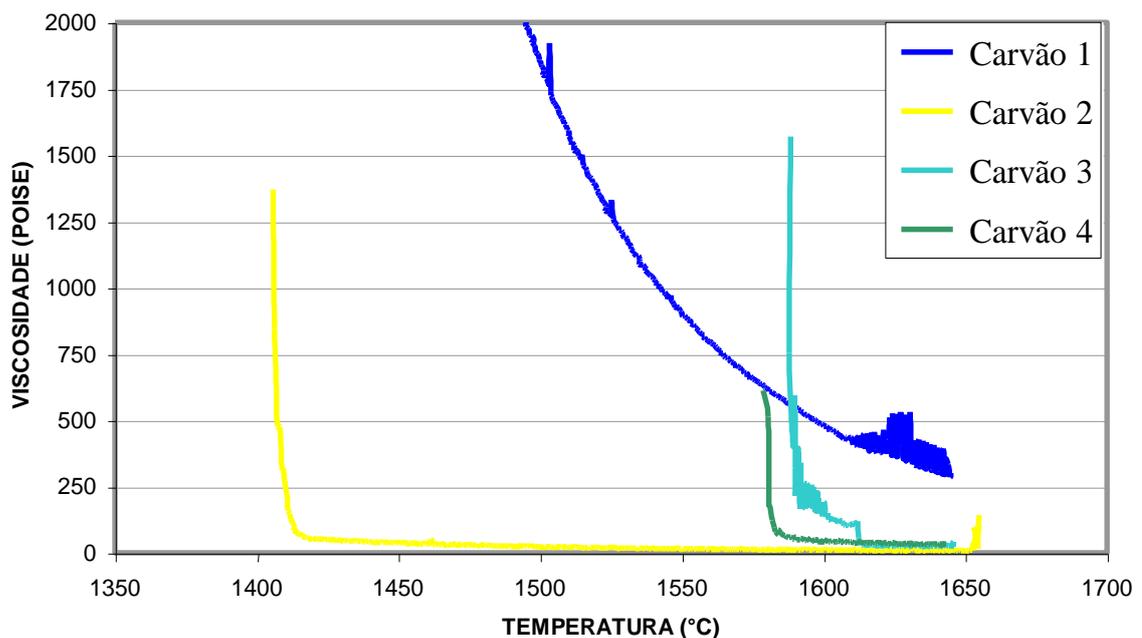


Figura 22: Curvas referentes a variação da viscosidade (valor medido) das cinzas em função da temperatura.

Na figura 23 se têm as mesmas medidas, porém com os valores de viscosidade plotados na forma logarítmica, o que facilita a visualização do comportamento das amostras.

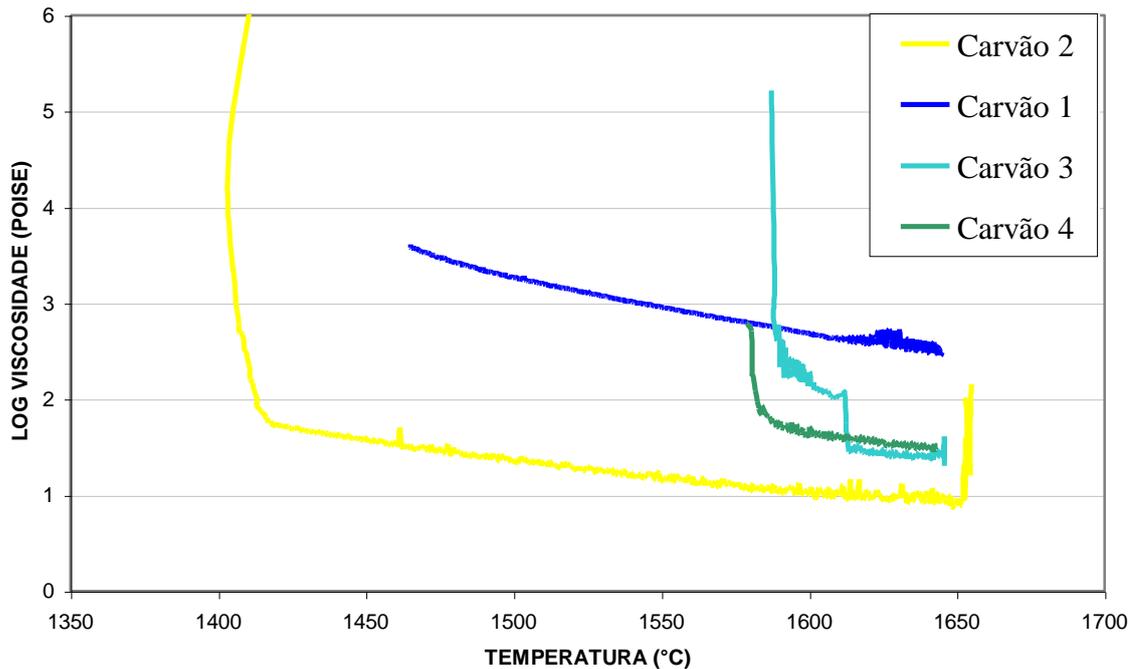


Figura 23: Curvas referentes a variação da viscosidade (em escala logarítmica) das cinzas em função da temperatura.

De modo geral, para todas as amostras, quanto maior a temperatura menor a viscosidade, como já esperado. No entanto, de acordo com os gráficos das figuras 22 e 23, nota-se que a variação da viscosidade em função da temperatura é diferente para cada amostra. A temperatura na qual a amostra se torna fluida também é de notável particularidade para cada tipo de cinza.

A propriedade de viscosidade se refere à resistência de um determinado fluido ao movimento, assim quanto maior a viscosidade, maior é sua resistência ao movimento. Com isso, a viscosidade está intrinsecamente associada à natureza das ligações químicas do fluido.

A análise do comportamento de viscosidade das cinzas é descrita a seguir em função da composição química das amostras, visto que no estado líquido não se tem mais componentes de fases minerais e sim uma associação desordenada dos elementos químicos.

Acredita-se que o comportamento de viscosidade das amostras esteja relacionado essencialmente a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, já que estes são os elementos majoritários contidos em todas as cinzas analisadas. Também é possível observar a influência de outros elementos presentes, porém, de menor repercussão.

Através das figuras 22 e 23, verifica-se que a amostra 1 se torna fluida por volta de 1460°C. Porém, os valores de viscosidade obtidos para essa amostra, mesmo com o aumento da temperatura, são bastante elevados quando comparados aos das demais. Mesmo na marca de 1600°C o valor de viscosidade ainda é bastante elevado, atingindo cerca de 500P. Portanto, a partir das curvas mostradas nos gráficos (figuras 22 e 23), nota-se que as cinzas do carvão 1 foram as que se mostraram mais viscosas entre as amostras analisadas.

O alto teor de sílica e conseqüentemente a elevada razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, devem ser os fatores de maior influência no comportamento verificado para as cinzas do carvão 1. Pois como já é sabido, as ligações químicas entre o silício e o oxigênio (rede da sílica) são bastante rígidas mesmo em altas temperaturas, dificultando, conseqüentemente, o escoamento do material.

As amostras 3 e 4 apresentaram comportamentos similares nos ensaios de viscosidade. As cinzas destes carvões atingiram o estado de fluidez somente nas temperaturas de 1590 e 1580°C, respectivamente. Entretanto, após se tornarem fluidas essas amostras apresentaram uma queda brusca da viscosidade em função de um leve aumento de temperatura. Em 1600°C os respectivos valores de viscosidade obtidos para as amostras 3 e 4 foram de 145 e 43P. Porém, a partir de 1615°C já não existem grandes diferenças com relação ao valor de viscosidade dessas amostras, atingindo um mínimo próximo à 30P para tais condições de análise. Ainda, queda brusca da viscosidade (reta vertical) observada para a amostra 3 por volta de 1615°C deve estar relacionada a erros experimentais, de modo que não é comum este tipo de comportamento.

Quando comparadas com a amostra 1, observa-se para as amostras 3 e 4 uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nitidamente inferior, ao passo que se têm teores mais acentuados de alumínio e teores mais reduzidos de silício nessas amostras. Portanto, é provável que o elevado teor de alumínio, formador de fases de alta temperatura de fusão, tenha sido o principal responsável pelas elevadas temperaturas de escoamento. Já o baixo teor de silício (formador de rede) e a presença mais acentuada do cálcio e do enxofre (considerados fluxantes), devem ter colaborado de forma relevante para a ligeira queda de viscosidade após as amostras 3 e 4 se tornarem fluidas.

As diferenças verificadas entre as amostras 3 e 4, até 1615°C, quimicamente, devem estar atreladas ao maior teor de cálcio (modificador de rede) e o menor teor de fósforo (formador de rede) apresentado pela amostra 4, já que estas apresentam uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ semelhante.

A amostra 2 foi a que atingiu o estado fluido em mais baixa temperatura, por volta de 1400°C. Além disso, os valores de viscosidade medidos foram inferiores quando comparados aos valores das outras amostras analisadas. Em 1600°C, a viscosidade medida para as cinzas do carvão 2 foi de apenas 10P.

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para as cinzas do carvão 2 se mostrou intermediária quando comparada às amostras 1, 3 e 4. Assim, o menor teor de silício da amostra 2 frente a amostra 1 implica em uma menor viscosidade do fluido, enquanto que, uma menor quantidade de alumina em comparação com as amostras 3 e 4 ocasionam uma menor temperatura de fluidez. Contudo, outros elementos tais como o magnésio, cálcio e enxofre, também devem ter contribuído como fluxantes (modificadores de rede) nas cinzas do carvão 2.

Finalmente, os resultados do ensaio de viscosidade convergiram com teste de fusibilidade aplicado para as amostras estudadas.

Para a amostra 1, o longo intervalo desde a temperatura de amolecimento até a temperatura de fluidez verificado no teste de fusibilidade, se refletiu em uma elevada viscosidade apresentada por essa amostra.

Já no caso da amostra 2, as menores temperaturas de fusibilidade apresentadas por essa amostra, coincidiram com a menor temperatura de escoamento e aos baixos valores de viscosidade medidos.

As elevadas temperaturas de fusibilidade e os curtos intervalos $T_f - T_a$ apresentados pelas amostras 3 e 4, também foram comprovados através do ensaio de viscosidade. Pois como foi verificado, essas amostras atingiram o estado fluido somente em temperaturas próximas a 1600°C, no entanto, se percebe uma brusca queda de viscosidade com um leve aumento da temperatura.

Todavia, considerando as diferentes condições mantidas em cada técnica de análise, não se pode comparar precisamente os resultados do teste de fusibilidade com aqueles obtidos pelo ensaio de viscosidade. Visto que as condições de aquecimento, atmosfera, entre outros parâmetros, tendem a influenciar a performance do material analisado. Dessa forma, é possível observar e correlacionar somente as tendências indicadas por ambas às técnicas.

4.3.3 Aquecimentos a altas temperaturas

As cinzas obtidas através da combustão dos carvões (vide figura 24) foram submetidas ao aquecimento em forno mufla nas temperaturas de 1300 e 1500°C seguidas de um resfriamento com nitrogênio líquido. O resfriamento rápido ocasionado pelo nitrogênio líquido permitiu verificar a morfologia das amostras nas temperaturas de aquecimento.

O conhecimento da morfologia das cinzas em temperaturas próximas às de fusão é uma ferramenta complementar para a confirmação dos resultados obtidos nos testes de fusibilidade e viscosidade.

Na figura 24 estão as cinzas antes de serem submetidas ao aquecimento. Mesmo a olho nu se percebe as diferentes tonalidades apresentadas pelas cinzas dos 4 tipos de carvão, evidenciando as distinções encontradas com relação à composição química e mineralógica das amostras.



Figura 24: Amostras das cinzas (1, 2, 3 e 4 de cima para baixo, respectivamente) antes do aquecimento no forno mufla a 850°C.

A visualização mais detalhada (obtida com 300x de aumento no MEV) da morfologia das cinzas encontra-se na figura 25. Verificar as morfologias antes do aquecimento auxilia na interpretação das morfologias resultantes dos ensaios realizados a 1300 e 1500°C. A partir da figura seguinte se observa a grande similaridade entre as amostras, quais estão no estado sólido e cominuídas na granulometria de 0,074 mm.

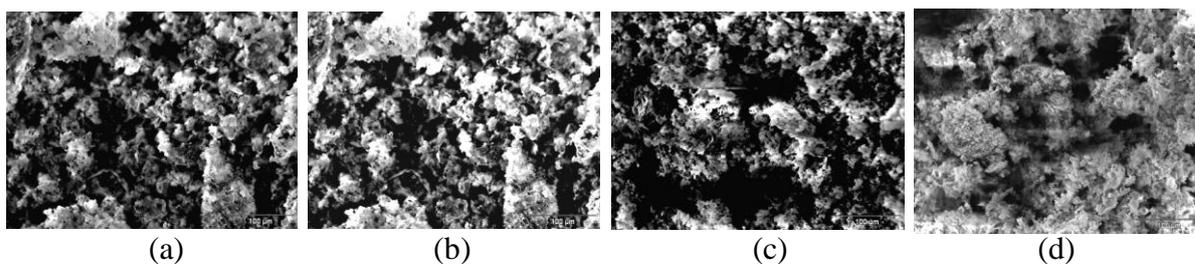


Figura 25: Morfologia das cinzas 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) na granulometria de 0,074mm com aumento de 300x.

Aquecimento a 1300°C

Quando as amostras foram aquecidas a 1300°C e resfriadas ao nitrogênio, já a olho nu (figura 26) foi possível perceber os distintos comportamentos entre as cinzas dos carvões em estudo.



Figura 26: Cinzas dos carvões 1, 2, 3 e 4 (de cima para baixo, respectivamente) após o ensaio na temperatura de 1300°C.

Na temperatura de 1300°C as amostras atingiram apenas um estado de aglomeração, com exceção da cinza do carvão 2, que se mostrou amolecida após o ensaio. Para as amostras 1, 3 e 4 verificou-se uma redução de volume em virtude da aglutinação da massa de cinzas colocada nas navículas. Com relação a amostra 2, pode-se dizer que em 1300°C ocorreu a

fusão incipiente do material, onde a cinza se tornou amolecida porém sem escoar dentro do recipiente.

Com o auxílio do MEV na observação das estruturas formadas a 1300°C, também se confirmou o comportamento distinto da amostra 2 frente as demais. Como se percebe a partir da figura 27, a amostra 2 já apresenta uma textura de maior homogeneidade, ao contrário das amostras 1, 3 e 4 que ainda se mostram mais próximas da estrutura verificada na figura 25, onde estão todas no estado sólido.

Uma morfologia uniforme, portanto, é um forte indicativo de que o material tenha atingido o estado líquido, de forma que se tem uma mistura homogênea dos elementos contidos nas cinzas.

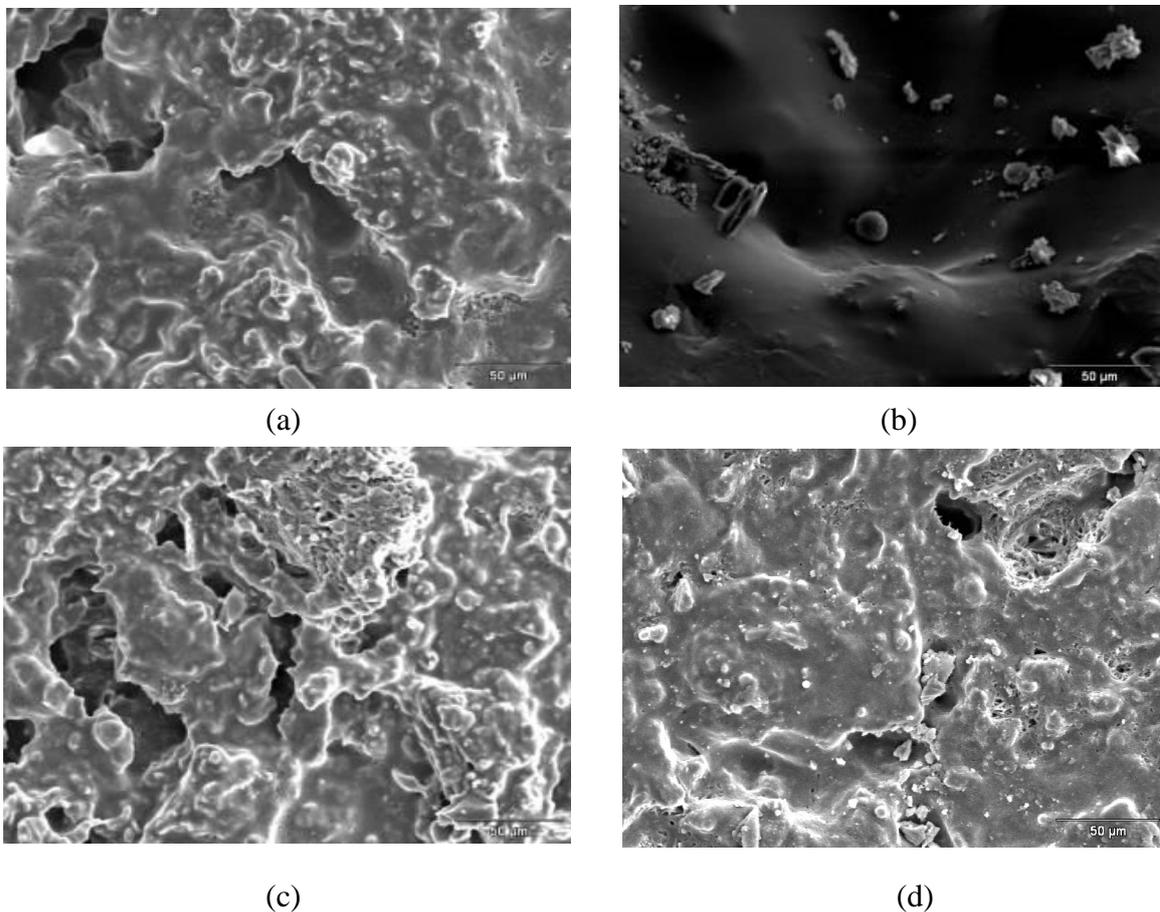


Figura 27: Morfologia das cinzas dos carvões 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) após o aquecimento a 1300°C. Aumento de 500x.

Os resultados obtidos com o aquecimento das cinzas a 1300°C se mostraram condizentes com os de fusibilidade e viscosidade realizados. Apesar de as condições de ensaio

não serem idênticas, de acordo com o teste fusibilidade, a cinza do carvão 2 foi a única a se tornar amolecida abaixo de 1300°C,

Com relação ao ensaio de viscosidade, até a marca de 1300°C nenhuma amostra atingiu o estado fluido, o que também se confirmou com os aquecimentos feitos no forno mufla. Mesmo verificando um estado amolecido para a amostra 2, observou-se que esta não sofreu escoamento no interior da navícula refratária.

Aquecimento a 1500°C

No ensaio de aquecimento realizado na temperatura 1500°C, as cinzas em estudo apresentaram um comportamento bastante diferenciado em relação ao ensaio de 1300°C. De modo geral, todas as amostras evoluíram seu estado de fusão comparativamente as amostras aquecidas a 1300°C, conforme o esperado.

Na figura 28 estão as amostras aquecidas a 1500°C e submetidas ao resfriamento em nitrogênio.



Figura 28: Cinzas dos carvões 1, 2, 3 e 4 (de cima para baixo, respectivamente) após o ensaio na temperatura de 1500°C.

A olho nu, verifica-se para as amostras 1 e 2 a presença de uma fase vítrea que escoou no interior da navícula refratária. Com relação as amostras 3 e 4, se percebe que não ocorreu o escoamento das cinzas, apenas a aglutinação e a formação de uma fase parcialmente vítrea.

O resfriamento rápido da fase líquida acarreta na formação de uma fase vítrea amorfa, decorrente da insuficiência cinética necessária para a recristalização do material.

A obtenção das imagens com aumento de 300x através do MEV, permitiu uma avaliação mais detalhada das amostras.

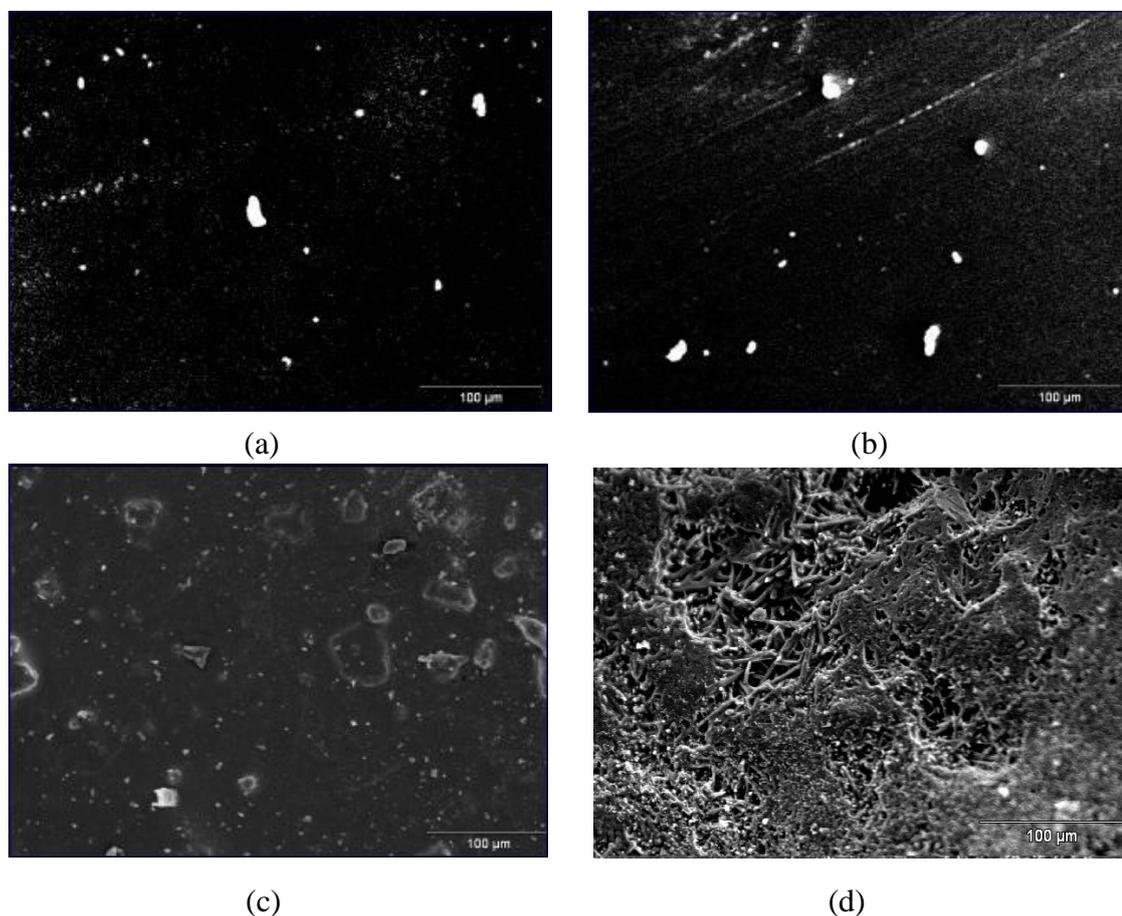


Figura 29: Morfologia das cinzas dos carvões 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) após o aquecimento a 1500°C. Aumento de 300x.

A partir da figura 29 observa-se que as cinzas dos carvões 1 e 2 estão totalmente líquidas a 1500°C, enquanto que na amostra 3 ainda existem partículas sólidas em sua estrutura e na amostra 4, a proporção de fase sólida é ainda preponderante frente à fase líquida.

Com relação as cinzas do carvão 1 (figura 29a), observa-se que mesmo estando líquida, a amostra atinge as temperaturas de hemiesfera e fluidez somente acima de 1500°C, conforme indicado pelo teste de fusibilidade. Essa verificação também se confirma nos

ensaios de viscosidade, onde a amostra já se mostra fluida a 1500°C, porém, com valores de viscosidade bastante elevados.

O estado líquido identificado no aquecimento da amostra 2 a 1500°C (figura 29b) é correspondente com o seu desempenho no teste de fusibilidade e viscosidade, onde a cinza desse carvão atingiu a temperatura de hemiesfera e fluidez e se tornou fluida antes da marca de 1500°C.

Nas amostras 3 e 4 (figuras 29c e 29d, respectivamente), a presença significativa de partículas sólidas encontradas na temperatura de 1500°C, justificam as elevadas temperaturas de fusibilidade e viscosidade apresentadas para as cinzas desses carvões. Pois como indicado pelos testes anteriores, antes de 1500°C essas amostras ainda não se mostraram fluidas.

4.4 Análise final dos resultados

A partir da utilização de diferentes técnicas de análise foi possível evidenciar os distintos comportamentos em alta temperatura das cinzas dos carvões em estudo. Observou-se também, que essas diferenças estão atreladas a variação das composições químicas e mineralógicas identificadas nas amostras.

Os experimentos de fusibilidade, viscosidade e aquecimentos em altas temperaturas não indicaram uma relação de temperatura precisa, visto que estes ensaios foram realizados em condições distintas. No entanto, o comportamento e as tendências encontradas se mostraram bastante condizentes.

Foi possível distinguir o comportamento das cinzas em altas temperaturas em função dos seus constituintes químicos e mineralógicos principais, atingindo os objetivos do presente trabalho. Todavia, devido ao pequeno número de amostras analisadas e as variações de composição química observadas, este estudo ainda não permite concluir concisamente a respeito da influência dos constituintes minoritários contidos nas cinzas.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que as cinzas do carvão 1 começam a escoar em temperaturas relativamente baixas (~1450°C). Entretanto, mesmo com o aumento de temperatura, as cinzas desse carvão se mostraram altamente viscosas. A presença preponderante da sílica e conseqüentemente do quartzo e a pequena proporção de elementos

fluxantes (Ca, K etc) na sua composição, justificam o comportamento de fluidez encontrado para essa amostra.

As amostras 3 e 4 apresentaram comportamentos semelhantes em altas temperaturas. De modo geral, as temperaturas de fusibilidade para essas cinzas foram as mais elevadas (com exceção do ponto de fluidez), porém, após se tornarem fluidas, os valores de viscosidade caíram bruscamente. A baixa relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ deve ser o principal fator responsável pelos comportamentos verificados em ambas amostras, onde o alumínio deve elevar a temperatura de fusão do material e o baixo teor de quartzo favorecer a fluidez. Ainda, a presença mais acentuada do cálcio deve ter contribuído para a ligeira queda de viscosidade verificada nessas amostras.

A amostra 2 foi a que apresentou as menores temperaturas de fusibilidade e os menores valores de viscosidade medidos até 1650°C . Esse comportamento provavelmente está relacionado as proporções mais equilibradas de silício e alumínio observada para essa amostra e a presença relevante de elementos fluxantes e formadores de fases com baixo ponto de fusão.

Portanto, elevados teores de silício indicam a presença consistente de quartzo, que por sua vez dificulta a fluidez das cinzas mesmo em altas temperaturas. Enquanto que, quantidades elevadas de alumínio, formador da fase caulinita nos carvões e metacaulinita nas cinzas, elevam as temperaturas de fusibilidade e conseqüentemente a de escoamento das cinzas. O cálcio formador da fase anidrita também deve contribuir para mais elevadas temperaturas de fusibilidade, entretanto, após as cinzas atingirem o estado de escoamento, este elemento, juntamente com o enxofre, favorece a ligeira queda de viscosidade.

A presença de outros elementos como K, Na e Mg normalmente acarretam na formação de silicatos de baixa temperatura de fusão, que com isso, devem influir favoravelmente para a fluidez das cinzas.

Portanto, a natureza particular apresentada por cada uma das amostras, também deve refletir nas condições operacionais ocasionadas pela utilização de um ou outro tipo de matéria-prima no alto-forno (carvão). Quanto maior forem a taxas de injeção de carvão, maior será a repercussão da matéria inorgânica remanescente da combustão do carvão.

Com a crescente necessidade de substituição do coque, objetiva-se cada vez mais, elevar as taxas de injeção de carvão pulverizado no alto-forno. Dessa forma, é de grande

relevância que as cinzas dos carvões para PCI tenham propriedades que se ajustem as condições operacionais do reator, de modo a não promoverem instabilidades no processo.

Tendo em vista as condições de temperatura mantidas na região inferior do alto-forno, as cinzas do carvão 2 são as que menos causariam riscos para o processo, de forma que estas devem escoar para o cadinho sem maiores problemas. Assim, carvões com proporção equilibrada de silício e alumínio associado à presença de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos na matéria mineral, devem atender com maior segurança as especificações do alto-forno, de modo a reduzir os problemas de permeabilidade que impedem as operações com altas taxas de injeção.

Ainda, em uma visão mais ampla, ao injetar carvões que contenham cinzas com propriedades de fusibilidade e viscosidade adequadas ao processo, é possível minimizar o consumo de fundentes no alto-forno. Otimizando o consumo de fundentes se têm ganhos ambientais consideráveis, em função da menor quantidade de calor necessária para a fusão deste insumo (economizando energia) e da redução das emissões de CO₂ ocasionada pela decomposição do calcário, normalmente utilizado como fundente.

Porém, as condições internas do alto-forno na região de injeção são ainda bastante complexas, e de fato seria indispensável a execução da prática operacional para corroborar os resultados teóricos obtidos.

De qualquer forma, a previsão do comportamento das cinzas residuais do carvão em altas temperaturas poderá ser mais uma ferramenta visando selecionar adequadamente a matéria-prima para PCI no intuito de atingir taxas ainda mais elevadas de injeção.

6 CONCLUSÕES

No presente estudo, cinzas de quatro tipos de carvão para injeção em altos-fornos siderúrgicos foram caracterizadas e tiveram seus comportamentos de fusão e fluidez analisados. Observou-se para tais amostras, distintos comportamentos em altas temperaturas, conforme descrito a seguir:

- As cinzas do carvão 2 foram as que apresentaram as menores temperaturas de fusibilidade e os mais baixos valores de viscosidade no intervalo de temperatura medido;

- Embora tenham apresentado uma baixa temperatura de amolecimento, as cinzas do carvão 1 se mostraram as mais viscosas, como se observa através do amplo intervalo $T_f - T_a$ obtido pelo teste de fusibilidade e dos elevados valores de viscosidade medidos para essa amostra mesmo em temperaturas próximas a 1600°C;

- As cinzas geradas pelos carvões 3 e 4 tiveram comportamentos similares em altas temperaturas, ambas com elevadas temperaturas de amolecimento (indicada pelo teste de fusibilidade) e escoamento (ensaio de viscosidade). Porém, após se tornarem fluidas, observou-se uma brusca queda de viscosidade dessas amostras em função de um pequeno aumento de temperatura.

A linha de estudo seguida para avaliar o comportamento em altas temperaturas das cinzas de carvões para PCI em função da composição química e mineralógica permitiu aprofundar o conhecimento a respeito da matéria mineral do carvão. A partir do presente trabalho foi possível estabelecer uma série de observações e correlações, quais estão descritas a seguir:

- Os minerais e fases encontradas na matéria inorgânica do carvão diferem daquelas presentes na matéria inorgânica remanescente da combustão a 850°C;

- Pequenas variações na composição química das cinzas acarretam na formação de fases com propriedades bastante distintas;

- A presença do quartzo nas cinzas contribui para mais baixas temperaturas de amolecimento. Entretanto, o elevado teor de silício e conseqüentemente do mineral quartzo na matéria inorgânica do carvão dificultam a fluidez das cinzas;

- O alumínio formador da fase caulinita na matéria inorgânica do carvão tende a elevar as temperaturas de fusibilidade e por conseguinte a temperatura na qual as cinzas começam a escoar;

- A decomposição da fase mineral anidrita (formada pelos elementos cálcio e enxofre) contribui para a fluidez das cinzas;

- Os elementos minoritários K e Na também influenciam o comportamento de fluidez das cinzas, sendo que o aumento desses ocasiona a formação de fases com baixas temperaturas de fusão, como por exemplo a illita e o plagioclásio respectivamente;

Finalmente, as cinzas do carvão 2 apresentaram o melhor desempenho quando se busca otimizar as condições referentes a técnica de PCI, visto que estas se mostraram fluidas em baixas temperaturas e com os menores valores de viscosidade comparativamente as cinzas dos demais carvões.

Na prática, este conhecimento em maiores detalhes com relação a matéria mineral do carvão deve contribuir na seleção dos carvões para PCI, permitindo a execução de operações com maiores taxas de injeção de carvão no alto-forno sem decorrentes instabilidades operacionais. Este avanço implica diretamente na minimização do consumo de coque e conseqüentemente na redução dos impactos ambientais ocasionados pela indústria siderúrgica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a avaliação dos resultados obtidos a partir do presente trabalho é possível fazer uma série de sugestões visando a continuidade do estudo, sendo que ainda existem pontos de interesse para uma melhor compreensão do comportamento das cinzas nas condições operacionais de utilização do carvão.

A seguir se tem algumas indicações para avançar o conhecimento nesse tema em função dos tópicos já abordados e daqueles ainda não esclarecidos:

- Realizar ensaios de fusibilidade e viscosidade em atmosferas que se aproximem o máximo possível das condições práticas da região inferior do alto-forno;
- Avaliar o comportamento em altas temperaturas das cinzas obtidas com as misturas de carvões para PCI, visto que na prática raramente é injetado um tipo de carvão isoladamente;
- Verificar as possíveis interações entre as cinzas do PCI e a escória do alto-forno, de modo a reconhecer em maiores detalhes o efeito das cinzas do PCI no processo;
- Observar se os resultados obtidos nesse trabalho se confirmam na prática de injeção de carvão no alto-forno.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, Luis Antonio. **Manual de siderurgia**. v.1. Editora arte e ciência. São Paulo, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C 965**: Measuring Viscosity of Glass Above the Softening Point.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C 1276 - 94**: Viscometer Standard Test Method for Measuring the Viscosity of Mold Powders Above Their Melting Point Using a Rotational.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 1857 - 87**: Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 2013 - 86**: Preparing Coal Samples for Analysis.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 3172 - 73**: Proximate Analysis of Coal and Coke.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 3173 - 87**: Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 3174 - 82**: Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 3175 - 82**: Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.

BABICH A., YAROSHEVSKII S., FORMOSO A., CORES A., GARCIA L., NOZDRACHEV V. Co-injection of Noncoking and Natural Gas in Blast Furnace. **ISIJ Internacional**, n. 3, v. 39, p. 229-238, (1999).

BRYERS R. W. Fireside Slagging, Fouling, and High-Temperature Corrosion of Heat-Transfer Surface Due to Impurities in Steam-Raising Fuels, **Prog. Energy Combust. Sci. (Pergamon)**, v. 22, p. 29-120, 1996.

CARNEIRO R. T. S., CASTRO J. B. Otimização da Injeção de Combustíveis nos Altos-fornos da Usiminas com o Uso de Misturas de Carvões, **XXXI Seminário de Redução de Minério de Ferro da ABM**, Santos – SP, p. 589-603, 2000.

CASTRO L. F. A., FIGUEIRA R. L., TAVARES R. P. Princípios básicos e processos de fabricação do gusa ao aço líquido, **Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)**, Belo Horizonte, 1985.

CASTRO L. F. A., TAVARES R. P. Operação de Altos-fornos com Altas Taxas de Injeção de Carvão Pulverizado, **XXIX Seminário de Redução de Minério de Ferro da ABM**, Belo Horizonte - MG, p. 787-803, 1998.

CASTRO J. A., NOGAMI H., YAGI J. Numerical Investigation of Simultaneous Injection of Pulverized Coal and Natural Gas with Oxygen Enrichment to the Blast Furnace. **ISIJ Internacional**, n. 11, v. 42, p. 1203 – 1211, 2002.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN 51730**: testing of solid fuels; determination of fusibility of fuel ash.

DYK J. C. VAN, MELZER S., SOBIECKI A. Mineral matter transformation during Sasol-Lurgi fixed bed dry bottom gasification – utilization of HT-XRD and FactSage modelling, **Minerals Engineering**, n.19, p. 1126–1135, 2006.

ELLIOTT M. A. Chemistry of Coal Utilization – second supplementary volume, **Committee on Chemistry of Coal**, 1981.

GIELEN D. MORIGUCHI Y. CO₂ in the iron and steel industry: an analysis of Japanese emission reduction potentials, **Energy Policy**, v. 30, p. 849–863, 2002.

GOMES, M. L. Avaliação da viabilidade técnica da utilização de misturas do carvão faxinal com importados para injeção em altos-fornos. Porto Alegre, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2004.

GUDENAU H. W., SENK D., FUKADA K., BABICH A., FROEHLING C. Coke Behavior in the Lower Part of BF With High Injection Rate, **International BF Lower Zone Symposium**, Wollongong, 2002.

GUPTA R. P., WALL T. F., KAJIGAYA I., MIYAMAE S., TSUMITA Y. Computer-Controlled Scanning Electron Microscopy of Minerals in Coal--Implications for Ash Deposition, **Prog. Energy Combust. Sci. (Pergamon)** v. 24, pp. 523-543, 1998.

HUGGINS F. E. Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal, **International Journal of Coal Geology**, v. 50, 169– 214, 2002.

ICHIDA M., ORIMOTO T., TANAKA T., KOIZUMI F. Behavior of Pulverized Coal Ash and Physical Property of Dripping Slag under High Pulverized Coal Injection Operation, **ISIJ International**, n. 4, v. 41, pp. 325–332, 2001.

INABA, S., KIMURA Y., SHIBATA H., OHTA H. Measurement of Physical Properties of Slag Formed around the Raceway in the Working Blast Furnace, **ISIJ International**, n 12, v. 44, pp. 2120-2126, 2004.

ISHII K., Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operation, **JSPS and ISIJ**, 2000.

KALKREUTH W., BORREGO A. G. , ALVAREZ D., MENENDEZ R., OSÓRIO E., RIBAS M., VILELA A., ALVES T. C. Exploring the possibilities of using Brazilian subbituminous coals for blast furnace pulverized fuel injection. **Fuel**, v. 84, 763–772, 2005.

KORTHAS B., PETERS M., SCHMÖLE P. Back to the future – Ideas for new blast furnace concepts. **The 5th European Coke and Ironmaking Congress - 5th ECIC 2005**. v. 1, 12-15 de junho 2005, Estocolmo, Suécia.

KURAL O. Coal: Resources, Properties, Utilization, Pollution. 1994, **Istanbul Technical University**.

LÚCIO A. **Físico Química Metalúrgica (Segunda parte)**, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1981.

MA J. Injection of Flux into the Blast Furnace *via* Tuyeres for Optimizing Slag Formation, **ISIJ International**, n 7, v. 39, p. 697-704, 1999.

MACHADO J. G. Estudo do Comportamento de Misturas de Carvão Mineral, Biomassa e Gás Natural na Zona de Combustão do Alto-forno. Qualificação de Doutorado – **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2006.

MATHIESON J. G., TRUELOVE J. S., ROGERS H. Toward an understanding of coal combustion in blast furnace tuyere injection. **Fuel**, v. 84, p. 1229–1237, 2005.

NARUSE I., KAMIHASHIRA D., KHAIRIL, MIYAUCHI Y., KATO Y, YAMASHITA T., TOMINAGA H. Fundamental ash deposition characteristics in pulverized coal reaction under high temperature conditions, **Fuel**, v. 84, p. 405–410, 2005.

OSÓRIO E., Utilização de Carvões da Jazida de Chico-Lomã para a Produção de Coque, Porto Alegre, 1997. Tese (Doutorado em Engenharia) – **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 1997.

PETELA R., HUTNY W. PRICE J. T. Energy and Exergy Consumption and CO₂ Emissions in an Ironmaking Process, **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 157 – 170, 2002.

POLENSKE K. R., MCMICHAEL F. C. A Chinese cokemaking process-flow model for energy and environmental analyses, **Energy Policy**, v. 30, p. 865–883, 2002.

SIBILIA J. P. A guide to materials characterization and chemical analysis. **Morristown: VCH Publishers**, p. 318, 1988.

STEILER, J. State of the art of Blast Furnace Ironmaking, **ICSTI/Ironmaking Conference Proceedings**, p. 161-173, 1998.

THETA VISCOMETER

Disponível em:<<http://www.theta-us.com>> Acesso em set. 2006

VARGAS S., FRANDBSEN F. J., DAM-JOHANSEN K. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 27, p. 237- 429, 2001.

VASSILEVA C. G., VASSILEV S. V. Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals - 1. Lignites, **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1297– 1333, 2005.

VASSILEV S. V., VASSILEVA C. G. Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes, **Fuel Processing Technology**, v. 48, p. 85- 106, 1996.

VASSILEV S. V., VASSILEVA C. G. Comparative chemical and mineral characterization of some Bulgarian coals, **Fuel Processing Technology**, v. 55, p. 55–69, 1998.

VASSILEV S. V., KITANOB K., TAKEDAB S., TSURUEB T. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility, **Fuel Processing Technology**, v. 45, p. 27-51, 1995.

VILELA A. C. F., OSÓRIO E. Utilização do Carvão na Metalurgia. In: FEPAM. TEIXEIRA, E. C., PIRES, M. J. R. (Ed.). **Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização**. Porto Alegre, 2 ed. cap. 9, p.149-171, 2001.

WARD C. R., TAYLOR J. C. Quantitative mineralogical analysis of coals from the Callide Basin, Queensland, Australia using X-ray diffractometry and normative interpretation, **International Journal of Coal Geology**, v. 30, p. 211-229, 1996.

