

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

**COMPORTAMENTO DE CINZAS DE MISTURAS DE CARVÕES PARA  
PCI DE ALTO-FORNO EM TESTES DE FUSIBILIDADE E DE  
VISCOSIDADE - RELAÇÃO COM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E  
MINERALÓGICA**

**Maria Luisa Formoso Ghiggi**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2013

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

**COMPORTAMENTO DE CINZAS DE MISTURAS DE CARVÕES PARA  
PCI DE ALTO-FORNO EM TESTES DE FUSIBILIDADE E DE  
VISCOSIDADE - RELAÇÃO COM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E  
MINERALÓGICA**

**Maria Luisa Formoso Ghiggi**  
**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 – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2013

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maurício C. Bagatini–UFMG

Prof.Dr. Ing. Nestor Heck – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Ing. Antônio C. F. Vilela – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Strohaecker  
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho a minha família.

## AGRADECIMENTOS

A minha família, Norberto, Mariana, Fernanda e Giulia, pela compreensão e apoio.

A meu pai, Professor Dr. Milton L.L. Formoso, pelo estímulo e auxílio.

Ao Professor Dr. Eduardo Osório pela orientação.

Aos Professores Drs. Antônio Vilela e Nestor Heck, pelo apoio e incentivo.

À Professora Dra. Magda François, à Dra. Gelsa Hidalgo, à M.Sc. Juliana Polhmann e aos demais colegas do Lasid, pelo apoio, auxílio e incentivo.

Ao Laboratório de Siderurgia pela infra-estrutura disponibilizada.

Ao Prof. Dr. André Mexias do Instituto de Geociências, pela disponibilização da infra-estrutura do Laboratório de Difração de Raios X e ao M.Sc. Renato Figueira da Silva, pelo auxílio prestado nas análises.

Aos alunos bolsistas de iniciação científica do curso de Metalurgia, Luciano Santana, Bruna Bartosiaki e Julia Beltrami, hoje, colegas, engenheiros metalúrgicos, pelo auxílio prestado nos testes.

Aos órgãos CAPES/CNPq/ Rede de carvão pelo auxílio financeiro.

Às empresas Arcelormittal Tubarão e Arcelormittal R&D Chicago, pelas amostras cedidas e testes realizados.

A todos aqueles que de alguma forma, colaboraram para que este trabalho se realizasse.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 O Processo de alto-forno.....	3
2.1.1 Zonas internas do alto-forno.....	4
2.1.2 Perfil térmico e principais reações do alto-forno.....	6
2.1.3 Funções do coque.....	8
2.1.4 Processo de injeção de carvão nas ventaneiras do alto-forno.....	8
2.1.4.1 Tipos de carvão.....	8
2.1.4.2 Sistema de injeção.....	8
2.1.4.3 Processo de combustão do carvão pulverizado no alto-forno - PCI.....	9
2.1.5 Características que afetam a eficiência de combustão.....	11
2.1.6 Consumo de char fora das ventaneiras.....	13
2.1.7 Efeitos da injeção de carvão pulverizado nos parâmetros de combustão e na taxa de injeção.....	15
2.1.8 Efeitos da injeção de carvão na qualidade da carga.....	16
2.1.9 Propriedades do carvão para o PCI e seus efeitos nos parâmetros do processo do alto-forno.....	17
2.1.9.1 Propriedades que afetam a preparação e o transporte do carvão para o PCI.....	17
2.1.9.2 Propriedades do carvão que afetam a operação do alto-forno.....	19
2.1.9.3 Propriedades das cinzas que afetam a operação do alto-forno.....	22
2.2 Carvão.....	26
2.2.1 Definição, origem e formação.....	26
2.2.2 Composição petrográfica.....	27
2.2.3 Norma para classificação dos carvões.....	28
2.2.4 Matéria mineral no carvão.....	28
2.2.4.1 Origem e ocorrência.....	28

2.2.4.2 Grupos minerais no carvão.....	30
2.3 Cinzas do carvão.....	33
2.3.1 Composição química das cinzas.....	33
2.3.2 Composição mineralógica das cinzas.....	33
2.3.3 Métodos para determinação dos componentes inorgânicos do carvão.....	34
2.3.4 Relação entre química das cinzas e minerais do carvão.....	35
2.4 Fusibilidade de cinzas.....	36
2.4.1 Aquecimento das cinzas.....	36
2.4.2 Métodos para medida da fusibilidade de cinzas.....	37
2.4.3 Relação entre temperaturas de fusibilidade e composição química e mineralógica.	40
2.5 Viscosidade de cinzas.....	41
2.5.1 Estrutura dos silicatos líquidos.....	41
2.5.2 Definição de viscosidade.....	44
2.5.3 Método para medida da viscosidade .....	45
2.5.4 Modelos para cálculo de viscosidade.....	46
3. METODOLOGIA.....	48
3.1 Matérias-primas.....	48
3.2 Preparação dos carvões e das cinzas para os testes.....	51
3.3 Análise química das cinzas por fluorescência de raios X.....	52
3.4 Determinação da razão sílica/alumina e da basicidade.....	53
3.5 Análise mineralógica das cinzas por difração de raios X.....	53
3.6 Análise das formas de S no carvão.....	55
3.7 Testes de fusibilidade das cinzas.....	55
3.8 Testes de aquecimento das cinzas.....	57
3.9 Testes de viscosidade das cinzas.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 Análise química complementar dos carvões – Formas de S.....	62
4.2 Análise química e basicidade das cinzas.....	62
4.2.1 Análise química das cinzas dos carvões.....	63
4.2.2 Análise química das misturas de carvões.....	64
4.3 Análise mineralógica dos carvões e das cinzas por difração de raios X.....	66
4.3.1 Principais minerais do carvão.....	66
4.3.2 Principais fases nas cinzas dos carvões.....	69

4.3.3 Principais fases cristalinas nas cinzas das misturas de carvões.....	76
4.3.4 Principais fases cristalinas após aquecimento das cinzas dos carvões .....	78
4.3.5 Resumo dos minerais nos carvões e fases minerais nas cinzas.....	82
4.4 Testes de fusibilidade de cinzas.....	84
4.4.1 Temperaturas de fusibilidade das cinzas dos carvões.....	84
4.4.2 Temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas.....	85
4.5 Testes de viscosidade de cinzas.....	87
4.5.1 Viscosidade das cinzas dos carvões.....	88
4.5.2 Viscosidade das cinzas das misturas de carvões.....	89
4.5.3 Viscosidade de cinzas e basicidade.....	91
4.6 Considerações finais.....	94
5 CONCLUSÕES.....	96
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
APÊNDICE I.....	104
APÊNDICE II.....	106
APÊNDICE III.....	107



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Esquema do alto-forno.....	4
FIGURA 2.2	Zona internas do alto-forno.....	5
FIGURA 2.3	Perfil Térmico do alto-forno.....	6
FIGURA 2.4	Reações do carvão pulverizado na zona de combustão do AF.....	10
FIGURA 2.5	Estimativa de taxas máximas de injeção do carvão em função da taxa de consumo de C.....	14
FIGURA 2.6	Processos envolvidos na formação do carvão e mudanças nas propriedades físicas e químicas do depósito durante a carbonificação.....	27
FIGURA 2.7	Transformações da matéria mineral durante o processo de carbonificação.....	29
FIGURA 2.8	Técnicas de análise dos constituintes inorgânicos do carvão.....	35
FIGURA 2.9	Contribuição dos principais óxidos das cinzas aos minerais mais comuns em carvões betuminosos.....	36
FIGURA 2.10	Estrutura espacial da sílica.....	42
FIGURA 2.11	Representação esquemática da viscosidade.....	44
FIGURA 2.12	Esquema de um viscosímetro rotativo.....	45
FIGURA 3.1	Detalhe da posição da placa e dos cones no forno tubular.....	56
FIGURA 3.2	Temperaturas características dos testes de fusibilidade ASTM.....	57
FIGURA 3.3	Microscópio de aquecimento.....	58
FIGURA 3.4	Amostra “AD1”, antes e após o teste de sinterização.....	58
FIGURA 3.5	Viscosímetro rotacional Orson RSV-1600 e desenho da seção transversal.....	60
FIGURA 3.6	Dimensões da haste giratória conforme norma ASTM C965.....	60
FIGURA 4.1	Difratograma do carvão “A”.....	67
FIGURA 4.2	Difratograma do carvão “B”.....	68
FIGURA 4.3	Difratograma do carvão “C”.....	68
FIGURA 4.4	Difratograma do carvão “D”.....	69
FIGURA 4.5	Difratograma das cinzas do carvão “A” como recebidas.....	71
FIGURA 4.6	Difratograma das cinzas do carvão “A” a -325mesh.....	71
FIGURA 4.7	Difratograma da fração -2 µm das cinzas do carvão “A”.....	71
FIGURA 4.8	Difratograma das cinzas do carvão “B” como recebidas.....	72

FIGURA 4.9	Difratograma das cinzas do carvão “B” a -325mesh.....	72
FIGURA 4.10	Difratograma da fração -2 µm das cinzas do carvão “B”.....	72
FIGURA 4.11	Difratograma das cinzas do carvão “C” como recebidas.....	74
FIGURA 4.12	Difratograma das cinzas do carvão “C” a -325mesh.....	74
FIGURA 4.13	Difratograma da fração -2 µm das cinzas do carvão “C”.....	74
FIGURA 4.14	Difratograma das cinzas do carvão “D” como recebidas.....	75
FIGURA 4.15	Difratograma das cinzas do carvão “D” a -325mesh.....	75
FIGURA 4.16	Difratograma da fração -2 µm das cinzas do carvão “D”.....	75
FIGURA 4.17	Difratograma das cinzas da série de misturas “ABC” a -325mesh.....	77
FIGURA 4.18	Difratograma das cinzas da série de misturas “AD” a -325mesh.....	78
FIGURA 4.19	Cadinhos após a retirada das amostras para DRX.....	79
FIGURA 4.20	Difratograma das cinzas dos carvões, aquecidas até 1240°C, a -325mesh...	80
FIGURA 4.21	Difratogramas das cinzas da série de misturas “ABC”, aquecidas até 1240°C, a -325mesh.....	81
FIGURA 4.22	Difratogramas das cinzas da série de misturas “AD”, aquecidas até 1240°C, a -325mesh.....	82
FIGURA 4.23	Temperaturas de fusibilidade das cinzas dos carvões.....	84
FIGURA 4.24	Temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas “ABC”.....	86
FIGURA 4.25	Temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas “AD”.....	87
FIGURA 4.26	Viscosidade das cinzas dos carvões.....	88
FIGURA 4.27	Viscosidade das cinzas das misturas “ABC”.....	89
FIGURA 4.28	Viscosidade das cinzas das misturas “AD”.....	91
FIGURA 4.29	Viscosidade das cinzas em função da basicidade em 1500 °C e 1600 °C...	92
FIGURA 4.30	Viscosidade das cinzas em função da basicidade em 1500 °C e 1600 °C, excluindo amostra “B”.....	93

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	Taxa teórica de substituição coque/carvão para vários combustíveis.....	16
TABELA 2.2	Especificações indicativas para carvão de PCI.....	18
TABELA 2.3	Silicatos e minerais óxidos encontrados em carvão.....	30
TABELA 2.4	Carbonatos, sulfetos, sulfatos, fosfatos e cloretos encontrados em carvão.....	31
TABELA 2.5	Teste de fusibilidade de cinzas de algumas normas técnicas.....	38
TABELA 3.1	Composição das misturas.....	48
TABELA 3.2	Análise imediata e elementar dos carvões .....	49
TABELA 3.3	Análise petrográfica, poder calorífico, FSI e HGI dos carvões.....	50
TABELA 3.4	Análise imediata, elementar e poder calorífico das misturas de carvões.....	50
TABELA 4.1	Análise das formas de S nos carvões.....	62
TABELA 4.2	Análise química das cinzas dos carvões.....	63
TABELA 4.3	Análise química, razão sílica/alumina, somatório dos óxidos básicos e basicidade das cinzas dos carvões.....	63
TABELA 4.4	Análise química das cinzas das misturas “ABC”.....	65
TABELA 4.5	Análise química, razão sílica/alumina, somatório dos óxidos básicos e basicidade das cinzas das misturas “ABC”.....	65
TABELA 4.6	Análise química das cinzas das misturas “AD”.....	66
TABELA 4.7	Análise química, razão sílica/alumina, somatório dos óxidos básicos e basicidade das cinzas das misturas “AD”.....	66
TABELA 4.8	Resumo dos minerais e das fases minerais cristalinos presentes nas amostras dos carvões e das cinzas dos carvões e misturas de carvões.....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABM	Associação Brasileira de Metais
ACIRL	Australian Coal Industry Research Laboratories
AIA	Análise de Imagem Automática
AF	Alto-Forno
AFT	Ash Fusion Temperature
AMT	Arcelormittal Tubarão
ASTM	American Society for Testing and Materials
AV	Alto Volátil
BOF	Basic Oxygen Furnace
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
DIN	Deutsches Institut für Normung
BV	Baixo Volátil
DRX	Difração de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DT	Deformation Temperature
DTA	Differential Temperature Analysis
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FRX	Fluorescência de Raios X
FSI	Free Swelling Index
FT	Fusion Temperature
GCI	Granular Coal Injection
HGI	Hardgrove Index
HT	Hemisphere Temperature
HTA	High Temperature Ashing
IABr	Instituto Aço Brasil
ICP-MS	Inductively Couple Plasma Mass Spectrometry
ISIJ International	International Journal of the Iron and Steel of Japan
ISO	International Organization for Standardization
kg/tgusa	Quilogramas por tonelada de ferro-gusa
LaSid	Laboratório de Siderurgia da UFRGS

LOI	Loss Of Ignition
LTA	Low Temperature Ashing
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MV	Médio Volátil
MVb.s.	Matéria Volátil em base seca
Mt	Milhões de toneladas
NBO	Non-bridging oxygens
NIST	National Institute of Standard & Technology
PCI	Pulverized Coal Injection
PCs	Poder Calorífico superior
PID	Proporcional, Integral e Diferencial
PPGE3M	Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Engenharia Metalúrgica e Engenharia de Minas
PPGEP	Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Produção
PPGEO	Programa de Pós-Graduação em Geociências
ST	Sphere Temperature

## RESUMO

As causas da deterioração da permeabilidade da carga no alto-forno em taxas altas de injeção de carvão pulverizado (PCI) ainda não são bem conhecidas. Sabe-se na prática operacional que variações na qualidade das cinzas dos carvões injetados podem afetar a estabilidade do forno. Dentro desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi analisar o comportamento de cinzas de misturas de carvões em testes de fusibilidade e de viscosidade em relação às suas composições químicas e mineralógicas, uma vez que se utilizam misturas de carvões de alto e de baixo teor de matéria volátil no processo de PCI, para atingir a eficiência de combustão e a taxa de substituição coque/carvão necessárias ao processo de alto-forno. Amostras de quatro carvões e sete misturas foram queimadas entre 800-850°C e suas cinzas analisadas por fluorescência e difração de raios X e por testes de fusibilidade e viscosidade. Cinzas com teores mais altos de Si e Al apresentaram alta temperatura de fluidez e maior viscosidade a 1.500°C, devido à grande proporção de mulita e à baixa basicidade. Cinzas com teores significativos de Fe, Ca e S apresentaram temperaturas de fluidez e viscosidade mais baixas nessa temperatura, em função da transformação de mulita em anortita e/ou da mais alta basicidade. Na temperatura de 1600°C, as cinzas das misturas de carvão selecionadas apresentaram viscosidades inferiores a 10 Pa.s.

## ABSTRACT

Some aspects of permeability deterioration in blast furnace process at high rates of pulverized coal injection (PCI) are not well known yet. At operational practice variations in the ash constituents of injected coals can affect the furnace performance. In the context this work aimed to analyze the ash behavior of coal blends under fusibility and viscosity tests in relation to their chemical and mineralogical compositions, since blends of low and high volatile coals are generally used to attain the required combustion characteristic and the best coke/coal replacement ratio for the process. Four coals and seven blends were selected and ashed at 800-850°C. The samples were analyzed by X-ray fluorescence and X-ray diffraction techniques and ASTM ash fusion (AFT) and viscosity tests were performed. Ash containing high contents of Si and Al showed higher fusion temperatures and higher viscosity at 1500°C, due to the higher Mullite content and to the low basicity. Ash presenting significant contents of Fe, Ca and S had lower fusion temperatures and lower viscosity at 1500°C, due to the Mullite transformation in Anorthite and/or to the higher basicity. At 1600°C the ash of selected coal blends showed low viscosities (< 10 Pa.s).

# 1 INTRODUÇÃO

Em 2012, a produção de aço bruto no Brasil foi de 34,5Mt, mostrando uma queda de 2% em relação ao ano anterior em decorrência da crise econômica global. As usinas funcionaram com uma capacidade de produção de aço de 71,3%, enquanto antes da crise esse indicador era de 85%. (IABr, 2013)

A rota integrada via alto-forno a coque representa 70% da produção de aço bruto no mundo (IABr, 2013). O desenvolvimento contínuo das tecnologias de preparação da carga, aliado à tecnologia de injeção de carvão pulverizado (*PCI-Pulverized Coal Injection*) nas ventaneiras do alto-forno, em substituição parcial ao coque, mantiveram a alta eficiência desse processo, com baixo custo e altos níveis de produção de ferro primário (Quites, 2007).

Como não é possível evitar a emissão de CO<sub>2</sub> na etapa de redução do minério de ferro em altos-fornos, em função do uso de coque, os esforços para reduzir essa emissão foram direcionados ao aumento da eficiência energética. As principais ações para o aumento da eficiência energética foram o reaproveitamento dos gases do processo, a injeção de finos de carvão e a substituição de óleo combustível por gás natural (IABr, 2013).

Um dos maiores avanços na tecnologia de alto-forno é a injeção de carvão pulverizado através das ventaneiras. A partir da década de 80, o carvão pulverizado surgiu como a alternativa disponível e mais barata para reduzir o consumo de coque. A injeção de carvão pulverizado, além de permitir o uso de carvões não coqueificáveis, diminuiu os investimentos em novas coquearias e os problemas ambientais relativos à produção de coque e aumentou a vida útil das baterias de fornos de coque e a própria produtividade do alto-forno.

Todo o carvão mineral usado na siderurgia brasileira é importado. Entre os países que fornecem carvão para uso siderúrgico no Brasil estão Austrália, Canadá, EUA, Venezuela e Colômbia (IABr 2011).

Atualmente, a taxa de injeção de carvão pulverizado nos altos-fornos brasileiros varia em média entre 100-150 kg de carvão/t de gusa (kg/tgusa), principalmente em função de fatores econômicos, mas é possível atingir taxas da ordem de 200 kg/tgusa com uma operação estável, dependendo das características do carvão injetado e das condições operacionais do alto-forno.



Os principais fatores que afetam o desempenho da injeção de carvão no alto-forno são as propriedades do carvão e as condições de combustão, moagem, transporte e injeção do carvão (Hutny et al., 1991).

Muitos processos de PCI utilizam misturas de carvões de alto e baixo teor de matéria volátil, com a finalidade de manter uma melhor combustibilidade, com uma maior taxa de substituição coque/carvão.

Uma vez que a tecnologia de injeção está bem consolidada, o decréscimo na permeabilidade da carga na região inferior do alto-forno geralmente está associado a uma má combustão dos carvões na zona das ventaneiras e à geração de excesso de finos de *char*.

Contudo, existe uma lacuna quanto ao entendimento do efeito dos minerais do carvão na *performance* de combustão na zona das ventaneiras (Carpenter, 2006), bem como quanto ao impacto da qualidade das cinzas do carvão na operação do alto-forno. Sabe-se operacionalmente que a qualidade das cinzas pode afetar a estabilidade do processo de alto-forno. As cinzas do carvão pulverizado em taxas altas de injeção podem modificar as características da escória da zona de gotejamento ao redor da zona das ventaneiras, promovendo a formação do ninho de pássaros (*bird's nest*) e deteriorando a permeabilidade na zona do homem-morto (Ichida et al., 2001).

O Laboratório de Siderurgia (LaSid) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul realizou estudos de caracterização de cinzas de carvões individuais, junto com uma usina siderúrgica brasileira, com a finalidade de melhorar a seleção de carvões para PCI. Bagatini et al. (2007, 2008, 2009) analisaram o comportamento de cinzas de carvões para PCI em temperaturas elevadas em função das composições químicas e mineralógicas. Embora o estudo tenha sido realizado em escala de laboratório e em condições bem diferentes daquelas existentes nas ventaneiras do alto-forno, como a maioria dos carvões já havia sido testada industrialmente, os resultados indicaram algumas características das cinzas que poderiam afetar o processo, tais como os teores de sílica e de alumina.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento de cinzas de misturas de carvões para uso no processo de PCI através de testes de fusibilidade e viscosidade e sua relação com as composições químicas e mineralógicas das cinzas, uma vez que no processo de PCI são geralmente utilizadas misturas de carvões.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O Processo do Alto Forno

O alto-forno é um reator de alta temperatura para a produção de ferro-gusa, com uma composição química objetivada entre 92-95% de Fe e 3,5-5,0% de C e alguns elementos residuais como Si, Mn, P e S. Nesse processo, os gases redutores, formados pela combustão do coque e de combustíveis auxiliares injetados com o ar quente soprado nas ventaneiras, sobem em contra-corrente à descida da carga carregada no topo, promovendo a redução dos óxidos de ferro. A energia gerada na combustão fornece o calor necessário para as reações e para a produção de ferro-gusa e escória líquidos, que saem na parte inferior do forno em temperaturas em torno de 1500°C e 1550°C, respectivamente. (Quites, 2007)

A Figura 2.1 apresenta um esquema do alto-forno com os principais insumos e produtos. Atualmente, nos grandes altos-fornos brasileiros, a carga é constituída basicamente por sinter (mas também são usados minério de ferro bitolado e pelotas), coque metalúrgico e carvão pulverizado como combustíveis e agentes redutores, fundentes (quartzo, calcário, dolomita, serpentinito, etc) para a formação de uma escória com fluidez e composição adequada, além de outros aditivos. (Quites, 2007)

No alto-forno, além de ferro-gusa e escória, também são produzidos gás de baixo poder calorífico, pó e lama de alto-forno que são coletados durante a limpeza do gás de topo, o qual sai do forno a uma temperatura entre 100-250°C. Parte do gás de alto-forno é reutilizada no próprio processo, misturado com 5-12% de gás de coqueria (de maior alto poder calorífico), na combustão dentro dos regeneradores - trocadores de calor empregados no aquecimento do ar soprado nas ventaneiras. Outra parte do gás é armazenada dentro da usina para ser usado em outros processos. O pó produzido é utilizado na sinterização e a lama pode ser vendida para a indústria cerâmica, para ser misturada às argilas, ou usada na pavimentação de vias. (Quites, 2007)

Após a separação por densidade de escória e gusa e suas drenagens do cadinho, a escória passa por um processo de granulação com jatos de água e é vendida às indústrias de cimento e concreto, enquanto que o ferro-gusa líquido, após passar por um processo de dessulfuração adicional, é enviado em carro torpedo para a produção de aço em conversores BOF. (Quites, 2007)

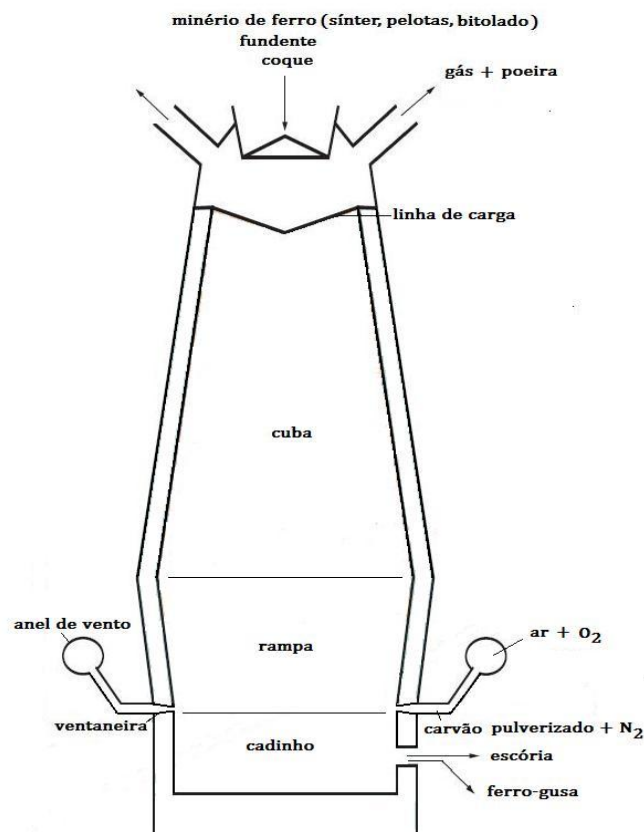


Figura 2.1 – Esquema do alto-forno (modificado, Carpenter 2006)

A chave para a alta eficiência do alto-forno é a permeabilidade do leito de coque nas várias zonas do forno. Manter a permeabilidade é vital para uma operação estável, o que depende da distribuição uniforme do fluxo de gás, para o topo, e do fluxo de metal e escória líquidos para o cadinho e, conseqüentemente, para a produtividade do forno. (Carpenter, 2006)

### 2.1.1 Zonas internas do alto-forno

Após os estudos de dissecação de altos-fornos japoneses, congelados na década de 70, e de sondagens em altos-fornos durante suas operações, verificou-se que o alto-forno pode ser dividido em cinco zonas internas de características bem definidas, mostradas na Figura 2.2 e descritas a seguir (Quites, 2007):

1. *Zona granular* - Coque e minério se encontram em camadas alternadas, com a configuração em que foram carregados no forno. A carga é aquecida pelos gases ascendentes e ocorre redução somente no estado sólido.
2. *Zona coesiva* - Situa-se na estreita faixa de temperatura entre o início do amolecimento

e a fusão da carga metálica. É constituída por camadas intercaladas de coque e de uma massa semifundida de carga metálica, praticamente impermeável aos gases ascendentes, que sobem preferencialmente através das camadas (ou janelas) de coque. A distribuição radial da carga (minério e coque) por tamanho de partículas no carregamento define o formato e a posição desta zona.

3. *Zona de gotejamento* - O coque é o único material sólido, em cujos interstícios percolam gotas de metal e a escória formada principalmente pela ganga do minério e pela dissolução dos fundentes. Esta zona é dividida em duas sub-zonas: de coque ativo e de coque inativo. O coque ativo rola em direção à zona de combustão onde é queimado, enquanto que o coque inativo, também denominado homem-morto, é consumido basicamente pela incorporação de C ao ferro.

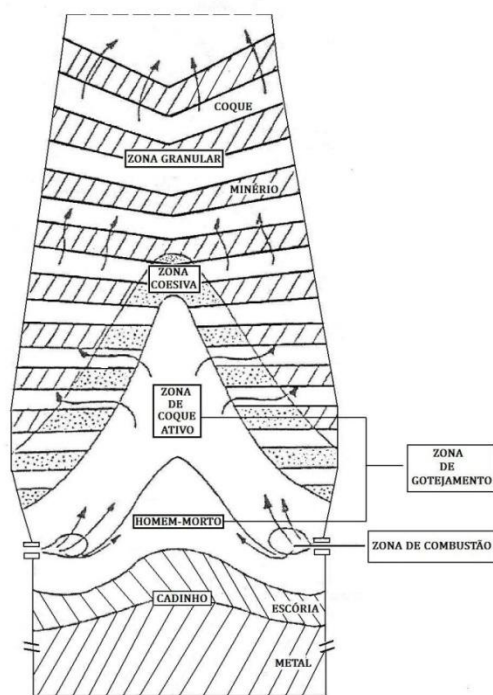


Figura 2.2 - Zonas internas do alto-forno

4. *Zona de combustão (raceway)* – É uma região parcialmente vazia de sólidos e líquidos em frente às ventaneiras, devido à alta velocidade do ar quente soprado (180-280m/s). As partículas de coque que circulam nesta zona são imediatamente queimadas, gerando energia para redução da carga e fusão do metal e da escória.

5. *Zona do Cadinho* - É preenchida por parte do homem morto e pelas gotas de gusa e escória que se depositam no cadinho e se separam por diferença de densidade. Nessa zona

ocorrem ainda reações entre o ferro-gusa e a escória tal como a dessulfuração do gusa.

### 2.1.2 Perfil térmico e principais reações do alto-forno

O ar quente injetado através das ventaneiras promove a combustão do coque, gerando uma grande quantidade de calor e de gases redutores. Os gases redutores que fluem para o topo do forno, através dos vazios existentes na carga que desce em contra-corrente, transferem calor a carga e promovem as reações dentro do forno, produzindo um perfil térmico (Quitês, 2007). O perfil térmico do forno vai depender da distribuição da carga no carregamento. A figura 2.3 mostra o perfil térmico típico do alto-forno para uma operação com fluxo gasoso central.

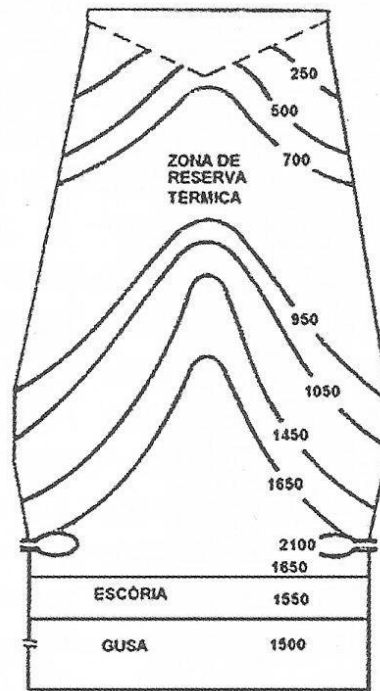
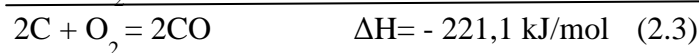


Figura 2.3 – Perfil térmico do alto-forno (Quitês, 2007)

As principais reações do coque na zona de combustão são:



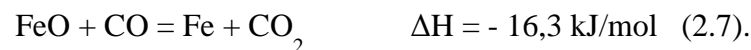
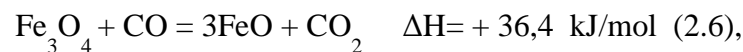
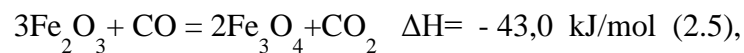
Conforme a reação (2.1), a combustão do C do coque gera uma grande quantidade de calor. Entretanto o  $CO_2$  é instável (em temperaturas superiores a  $1000^\circ C$  e na presença de excesso de C) e é rapidamente transformado em CO pela reação (2.2), conhecida como reação de Boudouard, fortemente endotérmica. Pela termodinâmica, a reação considerada é a reação

global (2.3), onde a combustão do C resulta no gás redutor CO. (Quites, 2007)

O ar soprado contém umidade e na operação com o coque como único combustível, utiliza-se também certa quantidade de vapor para controlar a temperatura de chama. A reação do vapor com o C do coque (2.4), também endotérmica, resulta nos gases redutores CO e H<sub>2</sub>.



A carga fria carregada no topo, à medida que desce ao longo do forno, é aquecida devido às trocas térmicas entre os gases e a carga. Na zona granular (na cuba) ocorre a redução indireta dos óxidos de ferro, de acordo com as reações (2.5),(2.6) e (2.7):



Na região onde ocorre a redução indireta da wustita - reação (2.7), que é fracamente exotérmica, sólidos e gases se encontram praticamente na mesma temperatura, formando o que se denomina de zona de reserva térmica (Figura 2.3). Abaixo dessa região, ainda na zona granular, em torno de 950°C, inicia a reação de Boudouard ou reação de regeneração do CO pela reação do C do coque com o CO<sub>2</sub> gerado na redução dos óxidos, que é altamente endotérmica. Segundo Castro e Silva (1996), a reação de Boudouard contribui para a aproximação das temperaturas de sólidos e gases na zona de reserva térmica. Acima dessa temperatura, ocorre somente a redução direta dos óxidos pelo C – reação (2.8), que é reação resultante das reações (2.7) e (2.2), que ocorrem rapidamente, isto é:



As reações (2.7) e (2.8) são uma simplificação, uma vez que a wustita (FeO) não é um composto estequiométrico. (Quites, 2007; Lúcio, 1981)

Na zona granular ocorre também a decomposição dos carbonatos contidos principalmente nos fundentes. A partir da zona coesiva, além da redução direta da wustita a ferro e da carburação do ferro pelo C do coque, ocorrem outras reações devido principalmente

às impurezas da carga metálica e aos fundentes. Na zona de combustão e durante a descida das gotas de metal e escória até o cadinho e no próprio cadinho, outros elementos (Si, Mn, S e P) também são incorporados ao metal por redução direta com o C ou por reações entre metal e escória.

### 2.1.3 Funções do coque

O coque é a matéria-prima mais crítica do processo de alto-forno devido ao seu custo alto e às funções que desempenha dentro do forno. Como único material sólido na parte inferior do forno, sustenta a carga e dá permeabilidade à passagem de gases, metal e escória líquidos, devido a sua alta resistência mecânica e a sua alta porosidade, e é essencial também na carburação do ferro-gusa (Gudenau, 2002). Nestas características, o coque é insubstituível. O coque também fornece energia e produz os gases redutores para o processo. Nessas funções, o coque pode ser substituído por combustíveis auxiliares queimados nas ventaneiras. Atualmente, os combustíveis mais usados para reduzir o consumo de coque são o gás natural, em regiões onde existe disponibilidade deste combustível, e principalmente o carvão mineral pulverizado. Outros combustíveis também podem ser utilizados tais como carvão vegetal, óleo combustível, plásticos, dependendo da disponibilidade, de fatores econômicos e ambientais.

### 2.1.4 Processo de injeção de carvão pulverizado no alto-forno - PCI

#### 2.1.4.1 Preparação do carvão para o PCI

Para o processo de injeção o carvão é seco e pulverizado em moínho. A secagem é realizada com gases de combustão, evitando a aglomeração de partículas de carvão e de argila (da matéria mineral do carvão) no moínho e no sistema de transporte do carvão, diminuindo os custos de moagem e aumentando a capacidade do moínho. O carvão sai do moínho a uma temperatura em torno de 80°C. A maioria dos processos de injeção de carvão pulveriza o carvão a uma granulometria entre 70-80% < 75µm, porém existem processos na Grã-Bretanha e EUA que utilizam carvão granulado (GCI-*Granular Coal Injection*), com *top size* entre 2-3mm, 2% > 2,0mm e 20-30% < 75µ. (Carpenter, 2006)

#### 2.1.4.2 Sistema de injeção

O carvão moído é conduzido num fluxo de N<sub>2</sub> até um silo pulmão, de onde é enviado por transporte pneumático para uma série de vasos de injeção. Nesses vasos o carvão é

pressurizado com N<sub>2</sub>, numa pressão igual ou maior que a do AF, para as lanças de injeção, por um sistema de distribuição central ou para cada lança individualmente. Para que não haja interrupção no processo de injeção, cada dois vasos injetam carvão alternadamente. Enquanto um vaso injeta, o outro é despressurizado, enchido com carvão e repressurizado com N<sub>2</sub>. Para manter a taxa de injeção na mudança de vaso, há uma sobreposição de operação dos dois vasos. (Carpenter, 2006).

#### 2.1.4.3 Processo de combustão do carvão nas ventaneiras

O carvão pulverizado é injetado no AF através de uma lança posicionada no tubo de vento, que leva o ar ao interior do forno através das ventaneiras (Figura 2.1). O carvão entra em contato com o fluxo de ar aquecido que se encontra a uma temperatura de 1200-1300°C, a uma velocidade de 180-250 m/s e a uma pressão em torno de 450 kPa, iniciando o processo de combustão. A temperatura teórica de chama, calculada através do balanço térmico da zona de combustão, incluindo a queima do coque ao redor dessa zona, é de 2200 ±100°C e o tempo de residência do carvão entre a saída da lança até o final da *raceway* (distância = 0,7-2,0m) é em torno de 10-40ms. (Carpenter, 2006)

As reações que ocorrem durante o processo de combustão do carvão na zona das ventaneiras podem ser divididas em 4 etapas principais (Hutny,1996; Carpenter, 2006):

1. decomposição térmica ou pirólise do carvão que ocorre com o aquecimento rápido do carvão (10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup>°C/s) e é acompanhada por mudanças físicas e químicas significativas nas partículas de carvão, como amolecimento, inchamento, evolução de voláteis (gases e alcatrão) e formação do char (resíduo sólido carbonoso); a desvolatilização completa ocorre entre 2-20ms;
2. ignição das partículas e a combustão dos voláteis, quando entram em contato com o O<sub>2</sub>, produzindo principalmente, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O;
3. combustão heterogênea do char pelo oxigênio, a qual contribui com a maior parte do calor liberado pelo carvão durante a combustão; é bem mais lenta que a combustão de voláteis;
4. gaseificação do char pelo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O gerados, produzindo os gases redutores CO e H<sub>2</sub>; a reação de gaseificação é bem mais lenta que todos os processos anteriores.

Algumas dessas reações podem ocorrer sobrepostas, sendo a extensão da superposição



dependente do tipo de carvão e do tamanho das partículas.

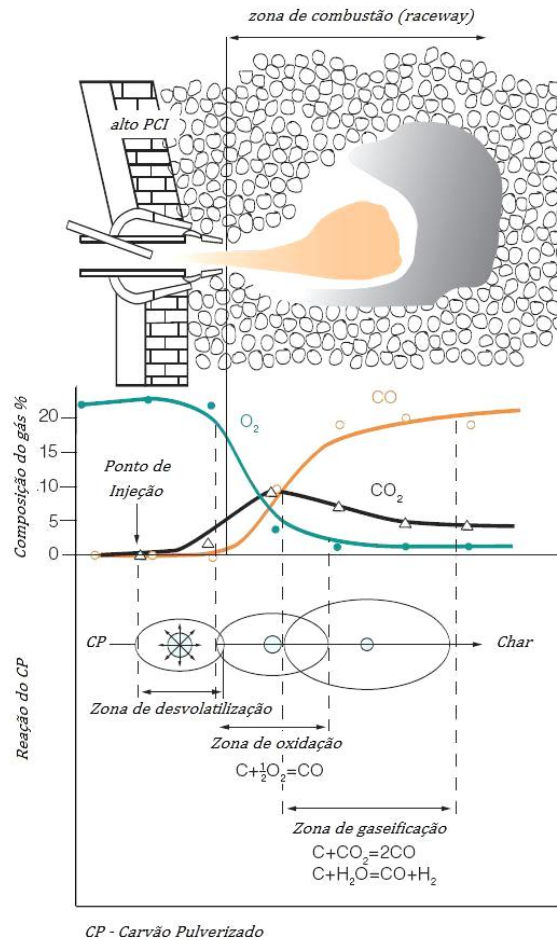


Figura 2.4 – Reações do carvão pulverizado na zona de combustão do AF (Kamijou & Shimizu, 2000, em Carpenter, 2006)

A Figura 2.4 mostra as reações do carvão pulverizado na zona de combustão do AF e a distribuição da composição do gás durante a injeção de carvão pulverizado (AF N°1 de Kakogawa, Japão, taxa de PCI de 190kg/tgusa). Nessa figura é possível observar que a concentração de O<sub>2</sub> diminui rapidamente a partir da extremidade da ventaneira em direção ao centro do forno, enquanto aumentam as concentrações de CO<sub>2</sub> e CO. Isto indica que a combustão ocorre numa distância pequena da extremidade da ventaneira e que a queima de voláteis ocorre rapidamente numa região rica em O<sub>2</sub>, enquanto a combustão do char se dá numa atmosfera empobrecida em O<sub>2</sub>. O ponto máximo de concentração de CO<sub>2</sub> coincide com a maior temperatura na *raceway* e é denominado foco da combustão. Quando a taxa de PCI aumenta, o consumo de O<sub>2</sub> aumenta e o foco da combustão se desloca em direção à ventaneira, aumentando a temperatura da parede. Quando se aumenta o teor de matéria volátil do carvão, o foco também se aproxima da ventaneira devido ao consumo mais rápido do O<sub>2</sub>.

(Kamijou&Shimizu, 2000)

### 2.1.5 Características que afetam a eficiência de combustão

A condição ideal seria que houvesse a combustão/gaseificação completa das partículas de carvão na *raceway*, porém isto só é possível em taxas de injeção menores que 90-100 kg/t gusa. A eficiência de combustão tende a decrescer com o aumento da taxa de injeção. Segundo Hutny et al. (1991), a eficiência da combustão do carvão no alto-forno depende das propriedades do carvão, das condições de combustão e do projeto (*design*) dos equipamentos de combustão.

#### *Tipos de carvão*

Em princípio qualquer tipo de carvão poderia ser injetado, desde o subetuminoso até o antracito. No entanto, carvões de baixo *rank* possuem um teor elevado de matéria volátil, sendo parte desta incombustível ( $H_2O$  e  $CO_2$ ), resultando num baixo poder calorífico e num maior efeito refrigerante sobre a temperatura de chama. A geração de grande quantidade de voláteis na zona de combustão aumenta o momento do sopro, aumentando a profundidade da zona de combustão e resultando numa maior geração de finos de coque. (Hutny, 1996).

Carvões alto volátil (AV) produzem chars mais reativos que carvões baixo volátil, resultando numa melhor eficiência de queima, entretanto produzem uma menor taxa de substituição do coque, gerando mais gás e ainda podendo levar à formação de fuligem devido ao maior rendimento em alcatrão, a partir de voláteis não queimados em taxas elevadas de injeção. Os carvões de médio (MV) e baixo teor de voláteis (BV) geram maior quantidade de char e uma menor quantidade de gás, e têm um poder calorífico mais alto, aumentando o fluxo de calor na zona de combustão e, conseqüentemente, a temperatura teórica de chama, dando maior estabilidade ao forno e uma maior taxa de substituição carvão/coque (Hutny, 1996; Carpenter, 2006).

#### *Condições de combustão*

A eficiência de combustão do carvão injetado pode ser melhorada, aumentando a razão estequiométrica O/C, a pressão (até 300-400 kPa), a temperatura do sopro, o teor de  $O_2$  do sopro, e reduzindo o tamanho das partículas de carvão e a taxa de injeção para o mesmo volume de vento.(Carpenter, 2006)

A razão estequiométrica O/C é limitada pelo aumento do volume de ar no sistema tubo

de vento-ventaneira-*raceway*, porque a introdução de grande quantidade de ar pode ocasionar a fluidização da carga. Entretanto, a eficiência de combustão pode ser melhorada pelo enriquecimento do ar com O<sub>2</sub>, por uma melhor mistura (*mixing*) das partículas de carvão com o O<sub>2</sub> e pela injeção de um carvão mais adequado. (Hutny et al., 1991)

Devido ao efeito refrigerante do carvão na zona das ventaneiras, para operar o AF com injeção de carvão pulverizado é necessário aumentar a temperatura do ar de sopro, para garantir o potencial térmico do cadinho (Babich et al., 1998). Como o aumento da temperatura do ar é limitado por razões técnicas, utiliza-se o efeito do enriquecimento do ar com oxigênio para aumentar e controlar a temperatura da zona de combustão. Taxas moderadas de enriquecimento de O<sub>2</sub> compensam a temperatura de chama e melhoram o processo de redução, porém taxas muito altas podem causar problemas operacionais, pela redução do volume de gás e alteração da transferência de calor para a carga. (Carpenter, 2006).

Segundo Wall et al. (2002), com o aumento da pressão na combustão do carvão ocorre uma redução no rendimento em voláteis e em alcatrão, o que aumenta a fluidez e altera a estrutura do char e, por consequência, sua reatividade. O efeito é mais pronunciado em carvões betuminosos, em temperaturas mais altas e em pressões baixas (< 10 atm = 1000 kPa). Testes realizados em simulador da zona das ventaneiras indicaram redução no rendimento em voláteis e em alcatrão e aumento na taxa de gaseificação do carvão com o aumento da pressão de 50-300kPa (Carpenter, 2006).

Quanto menor o tamanho das partículas do carvão injetado maior é a taxa de combustão. Partículas mais finas têm pouco efeito na desvolatilização do carvão, porém melhoram o estágio de combustão do char porque o *burnout* é mais rápido (Hutny et al., 1991). Mathieson et al.(2005) verificaram, queimando carvões de diferentes teores de matéria volátil (32,1, 26,9 e 20%) num simulador da zona de combustão do AF, que a eficiência de combustão diminuía para tamanhos maiores de partículas, sendo a redução na eficiência mais pronunciada para o carvão de menor teor de matéria volátil. Porém, processos GCI também conseguem atingir eficiência de combustão e operação comparável àquelas do PCI. (Carpenter, 2006).

#### *Projeto dos equipamentos*

O projeto ou *design* dos equipamentos de injeção como a localização do ponto de injeção, modo de injeção e forma da lança de injeção também podem melhorar a eficiência de

combustão. (Hutny et al., 1991)

A distância entre o ponto de injeção e a extremidade das ventaneiras é crítica na eficiência de combustão e depende das propriedades da matéria carbonosa (matéria volátil, macerais, granulometria), das cinzas do carvão (teor, composição, temperaturas de fusibilidade) e das condições de combustão (temperatura do vento, enriquecimento com O<sub>2</sub>, velocidade do ar e tipo de lança de injeção). Com o ponto de injeção localizado no tubo de vento, uma considerável quantidade de carvão queima antes de entrar no forno. Se o ponto de injeção é movido para longe da ventaneira, aumenta o *burnout*, porém pode ocorrer a deposição de cinzas no tubo de vento. Em geral, a distância ótima varia de 0,75 a 1,0 m. (Hutny et al., 1991)

O padrão do fluxo de carvão e a turbulência afetam o processo de mistura carvão-ar, a transferência de calor e de massa e, conseqüentemente, a taxa de combustão do carvão. A turbulência aumenta a eficiência de combustão somente quando existe um *mixing* adequado entre as partículas e o O<sub>2</sub> (Hutny et al., 1991). Na injeção de carvão no modo coaxial, usando carvão e O<sub>2</sub>, a baixa intensidade de *mixing* pode ser melhorada com o turbilhonamento (Carpenter, 2006). Com o uso de uma lança simples, as partículas ao sair da lança de injeção ficam confinadas num jato fino, não se dispersando imediatamente, porque estão sujeitas à alta velocidade do vento, e o oxigênio ao redor não é consumido (Ariayama, 2000). A distribuição não uniforme das partículas no tubo de vento pode ser melhorada com um arranjo de duas lanças. O arranjo de duas lanças excêntricas, isto é, colocadas assimetricamente, evita que haja a colisão entre os fluxos de carvão pulverizado, aumentando a dispersão das partículas (Kamijou & Shimizu, 2000).

#### 2.1.6 Consumo de char fora das ventaneiras

Em taxas altas de injeção, a combustão completa não é possível e a formação de char incombusto é inevitável. O char pode sair da raceway junto com o fluxo gasoso ou ser consumido através de várias reações. O char pode ser consumido por dissolução do C no ferro líquido, em interações entre char e escória e em reações com os gases CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Khanna et al., 2005).

A reação do C do char com o CO<sub>2</sub> (*solution loss*) é influenciada pela reatividade do char. Os fatores que influenciam as interações do char com a escória e a taxa com que o char é consumido incluem o teor de carbono, o teor de cinzas, a composição das cinzas, a

composição da escória e as condições de operação, sendo o principal mecanismo a redução direta do FeO e da sílica pelo C. O char incombusto pode ser dissolvido no metal líquido, contribuindo para a carburação do gusa, porém a taxa de dissolução do C no metal fica mais rápida quando a estrutura do carbono se torna mais ordenada, indicando que o coque é preferencialmente dissolvido ao char (Mc Carthy et al.,2002; Carpenter, 2006).

Experimentos realizados num forno tubular rotativo de alumina e de alumina-grafite, para o ferro líquido, e de grafite, para a escória líquida, indicaram que a quantidade de char que reage com o metal líquido é de 1,5% ou menos, enquanto que a quantidade de char assimilada pela escória é cerca de 4%, para uma eficiência de combustão na *raceway* de um alto-forno real entre 70-90%. De acordo com esses resultados, cerca 5% do char seria consumido na zona de gotejamento por redução direta do C, carburando o metal líquido ou reagindo com o FeO da escória.(Deno, 2000)

O char não consumido pode ser acumulado na interface entre a zona coesiva e a zona de gotejamento, bloqueando o fluxo gasoso, e no homem-morto, diminuindo a permeabilidade do líquido, o que leva à instabilidade operacional. (Khanna et al, 2005, Ichida et al., 2001).

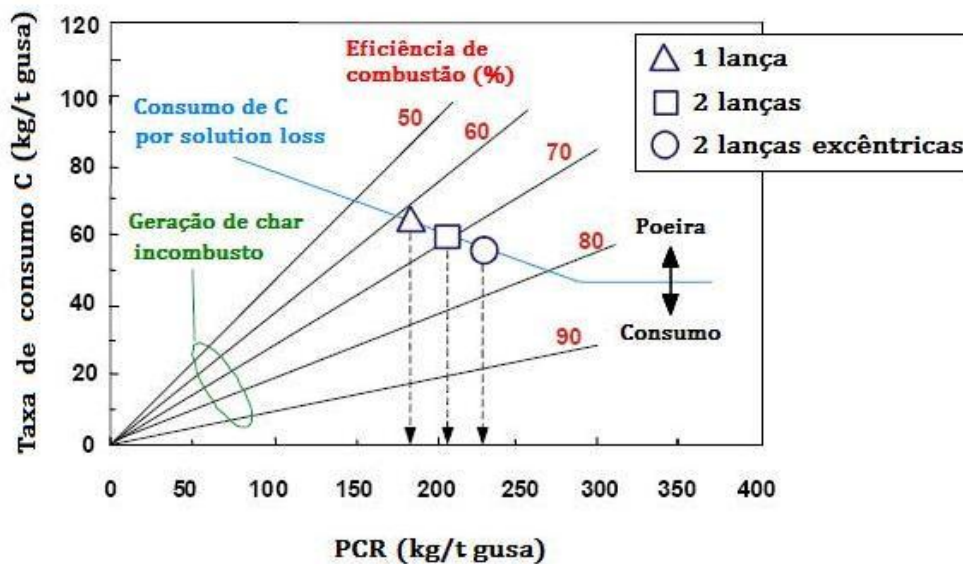


Figura 2.5 - Estimativa de taxas máximas de injeção do carvão em função da taxa de consumo de C (Benett&Fukushima, 2003).

O consumo de char fora das ventaneiras é um fator que influencia a taxa de injeção de injeção de carvão. A Figura 2.5 mostra uma estimativa da máxima taxa de injeção de carvão

(PCR- *Pulverized Coal Rate*) que pode ser atingida com três tipos de lanças de injeção para que o carbono incombusto seja consumido pela reação de gaseificação do C (*solution loss*).

O gráfico da Figura 2.5 foi plotado a partir do balanço de carbono no alto-forno baseado num modelo de balanço de massa e de balanço térmico realizado por Goto et al. e citado no trabalho de Bennett e Fukushima, 2003. As linhas pretas mostram a taxa de geração de char incombusto como uma função da eficiência de combustão do carvão pulverizado e a linha azul representa o carbono consumido pela reação de gaseificação (*solution loss*). A máxima taxa de injeção atingida foi de 230 kg/t gusa, para uma operação de injeção com duas lanças excêntricas e eficiência de combustão entre 70-80%. O char não consumido por *solution loss* pode permanecer no forno ou sair como poeira junto com o gás de topo. (Benett&Fukushima, 2003)

2.1.7 Efeitos da injeção de carvão pulverizado nos parâmetros de combustão e na taxa de substituição

#### *Temperatura adiabática de chama*

A substituição de coque por carvão pulverizado é limitada por restrições físicas e químicas. Uma determinada quantidade de coque é necessária para manter a permeabilidade da carga, enquanto que os efeitos do carvão e do coque no balanço térmico são diferentes (Khanna et al., 2005). Na zona das ventaneiras, o coque possui somente carbono e matéria mineral já transformada e principalmente devido a seu teor mais alto teor de C (92-94%), tem um mais alto poder calorífico, enquanto que o carvão introduz umidade, carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e matéria mineral não transformada, o que implica num menor poder calorífico. Além disso, o carvão precisa ser aquecido e a decomposição dos hidrocarbonetos é endotérmica. Portanto, a injeção de carvão nas ventaneiras tem um efeito refrigerante sobre a temperatura de chama (80-200°C), dependendo do teor de matéria volátil do carvão. Este efeito deve ser compensado por uma maior temperatura do sopro, enriquecimento do ar com O<sub>2</sub> e redução da umidade, para que a operação do forno se mantenha estável (Khanna et al, 2005; Babich et al., 2008; Machado, 2009).

#### *Volume e composição do gás*

A injeção de carvão aumenta o volume de gás de combustão e modifica a composição do gás. Comparando 1 mol de carvão a 1 mol de coque queimado, o volume de gás aumenta de 10-25% e a quantidade de gases redutores de 1-2%, dependendo da matéria volátil do

carvão. Devido ao aumento no volume de gases redutores e ao aumento no teor de H<sub>2</sub>, a taxa de redução direta diminui, reduzindo o consumo de coque. (Babich et al., 2008).

### *Taxa de substituição*

A taxa de substituição é a razão entre a quantidade de coque economizada e a quantidade de redutor injetado. Como pode ser observado na Tabela 2.1, a taxa teórica de substituição coque/carvão depende principalmente do *rank* do carvão injetado, (Hutny et al., 1990).

Tabela 2.1 - Taxa teórica de substituição coque/carvão para vários combustíveis (Hutny,1990)

Combustível	Poder Calorífico (daf) MJ/kg	Taxa de substituição
Carvão subbetuminoso	28,23	0,68
Carvão betuminoso AV	31,33	0,82
Carvão betuminoso MV	34,64	0,98
Carvão betuminoso BV	36,08	1,08
Antracito	34,00	1,04

### 2.1.8 Efeitos da injeção de carvão pulverizado na qualidade da carga

Para operar o alto forno com injeção de carvão pulverizado é necessário usar tanto uma carga metálica como um coque de alta qualidade, para manter as condições aerodinâmicas para a fusão de metal e escória (Babich et al., 1998). Segundo Carpenter (2006), o tempo de residência da carga dentro do forno aumenta em taxas altas de PCI, há um maior grau de degradação da carga metálica devido ao maior tempo de exposição em altas temperaturas e ao ataque de álcalis e a proporção de coque em relação à carga metálica diminui consideravelmente, resultando em camadas mais finas de coque, menor permeabilidade ao fluxo de gás e maior carga mecânica. Além disso, o coque sofre por mais longos tempos, tensões mecânicas, térmicas e reações químicas, aumentando a degradação e

gerando finos. A degradação do coque na *raceway* quando se injeta carvão pulverizado é causada principalmente por abrasão mecânica, o que pode ser reduzida pela diminuição da velocidade do vento e limitação do tamanho da *raceway* (Carpenter, 2006).

Wu et al.(2010), analisando o pó de coletor do alto-forno em taxas de injeção de carvão pulverizado entre 135 e 200kg/t gusa, verificaram que em taxas mais elevadas o desgaste do coque aumenta rapidamente, resultando no decréscimo da permeabilidade na parte inferior do forno.

Comparada à operação *all coke*, na qual o coque é o único combustível, as modificações mais importantes nas propriedades químicas e físicas do coque, devido à injeção de carvão pulverizado em taxas elevadas, foram: a redução do teor de cinzas e do teor de álcalis, o aumento do tamanho médio do coque, da resistência mecânica a frio e a quente e a redução da reatividade. Para compensar a perda de reatividade do coque, coque de tamanho pequeno (*small coke*), com uma reatividade mais alta, é geralmente misturado à carga metálica. Nas propriedades do sinter, as principais modificações foram uma redução do teor de alumina, a mudança de basicidade, e o aumento da resistência a frio, porém para taxas muito elevadas de injeção, também foi necessário uma redução no índice de redutibilidade. (Carpenter, 2006).

#### 2.1.9 Propriedades do carvão para o PCI e seus efeitos nos parâmetros do processo de alto-forno

A Tabela 2.2 (na página a seguir) apresenta algumas especificações do carvão e de misturas de carvão pulverizado para o PCI de alto-forno. De acordo com essas especificações são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas do carvão e seus efeitos no processo de AF

##### 2.1.9.1 Propriedades que afetam a preparação e o transporte do carvão para o PCI

###### *Umidade*

A umidade afeta o consumo de energia e a capacidade do moinho, devido à necessidade de uma maior temperatura e de um maior fluxo de gás para a secagem do carvão. Carvões AV apresentam maior teor de umidade que carvões BV e, portanto, geralmente têm maior custo de moagem. A umidade especificada é geralmente abaixo de 10%, (Carpenter, 2006)



Tabela 2.2– Especificações indicativas para carvão de PCI (Carpenter, 2006)

	AMT (Brasil)	Kumba Coal (África do Sul)	Gijón Works (Espanha)	Port Kempla (Austrália)	Great Lakes Works (EUA)	ThyssenKrupp Stahl - (Alemanha)	Kobe Steel (Japão)
Tipo de Carvão	Mistura AV+BV	AV e BV	Mistura AV+BV	Mistura AV+MV		Mistura	Puro ou Mistura
Umidade total, %	<10	6-8	8,2	1,85	<10	0,9	<13
Matéria Volátil, %	-	20-38	25	26,9	32-38	19-23	10-45
Cinzas, %	<10	≤ 8	8,3	10	<10	8,55	<10
S, %	< 0,8	< 0,8	0,64	0,47	<1	0,38	-
P, %	< 0,5	< 0,5	0,01	-	<0,025	0,03	-
Álcalis, %	<0,10	<0,20	-	-	<0,35	0,14	-
HGI	>50	45-70	63	57	40-50	50-60	>40
AFT (°C)	-	-	1311 (ST)	>1550 (DT)	1315-1482	1350-1650 (DT)	>1375 (HT)
Poder Calorífico MJ/kg	>31 (sup.)	-	33,9 (sup.)	30,9 (sup.)	-	33(sup.) 31(inf.)	-

AFT (Ash Fusion Temperatures) = temperaturas de fusibilidade; DT=temperatura de início de deformação; ST= temperatura de esfera; HT= temperatura de semi-esfera; HGI= índice de moabilidade; (sup.) = poder calorífico superior; (inf.) = poder calorífico inferior; AV= alto volátil; BV= baixo volátil; MV= médio volátil; %, em massa.

#### *Índice de moabilidade (HGI- Hardgrove Index)*

O HGI mede o grau de moabilidade do carvão que depende do *rank* do carvão e da composição maceral. Quanto maior o HGI, mais fácil é moer o carvão e maior é a geração de finos. Os carvões BV têm os maiores índices, que decresce quando diminui o *rank* do carvão. O comportamento dos macerais na moagem depende do *rank* e da associação de macerais. O teor de cinzas e a composição das cinzas também afetam o HGI. Os carvões AV geram

maiores custos de moagem que os carvões BV, porém os finos produzidos por carvões de alto HGI podem gerar problemas no transporte do carvão. O HGI é geralmente limitado entre 50-70. (Carpenter, 2006)

#### 2.1.9.2 Propriedades do carvão que afetam a operação no alto-forno

##### *Carbono*

Quanto maior o teor de C, menor é o efeito refrigerante sobre a temperatura de chama e maior é a taxa de substituição coque/carvão. (Machado, 2009)

##### *Hidrogênio*

Uma das vantagens da injeção de carvão pulverizado é a maior quantidade de gás redutor  $H_2$ . O aumento do teor de  $H_2$  causa uma diminuição da densidade do gás de rampa, reduzindo a queda de pressão ou aumentando o fluxo de gás para a mesma pressão, uma diminuição da reação de *solution loss* e um aumento a altura da zona de redução indireta, o que em contrapartida reduz a taxa de consumo de coque (*coke rate*). (Babich, 2008; Machado, 2009)

##### *Enxofre*

Geralmente o enxofre é limitado em 0,8% no carvão, para diminuir o custo adicional da dessulfuração do gusa e do aço. A maior parte do enxofre vem do carvão e do coque. O carvão contém geralmente S orgânico e minerais ricos em S, principalmente pirita. Durante a pirólise o S orgânico é liberado sob a forma de gás  $H_2S$ , que normalmente sai no gás de topo, entretanto a maior parte do S se encontra na matéria mineral do carvão. O S da pirita é liberado na forma de  $SO_2$  durante a combustão do carvão e é o principal mecanismo de transferência de S para o metal líquido:



A reação do SiO com o CaS formado no carvão e no coque gera o gás SiS que também é responsável pela transferência de S (e Si) para o metal:



A partição do S no gás, na escória e no metal líquido depende das condições operacionais. O alto-forno geralmente opera com uma escória básica em ambiente redutor, o que facilita a dessulfuração do gusa. (Carpenter, 2006)

#### *Matéria volátil*

Geralmente os limites no teor de matéria volátil se situam entre 20-38%, porém existem processos que operam fora desses limites. Como já mencionado, os carvões AV são mais reativos e queimam rapidamente, enquanto os baixo voláteis dão mais aporte de calor e melhoram a taxa de substituição coque/carvão. Vários processos de PCI utilizam misturas de carvão de alto e baixo teor de matéria volátil com o objetivo de manter um alto grau de combustão e uma taxa alta de substituição coque/carvão. A co-injeção de carvão com outros combustíveis também é uma alternativa para atingir esses objetivos. (Carpenter, 2006; Babich et al. 2008).

#### *Poder calorífico*

Quanto maior o *rank* do carvão e menor o teor de cinzas, maior é o poder calorífico e maior a quantidade de calor gerada na combustão. Para manter as condições térmicas no cadinho, conforme a Tabela 2.2, o poder calorífico superior deve estar entre 30,9-33 MJ/kg (7380-7880 kcal/kg). (Carpenter, 2006)

#### *Poder aglutinante*

Carvões betuminosos com alto poder aglutinante podem obstruir a lança de injeção, porém esse problema pode ser solucionado evitando carvões com alto FSI (*Free Swelling Index*). No entanto, deve-se observar que a fluidez do carvão é modificada com o aumento da taxa de aquecimento do carvão (Yu et al., 2007). Na prática operacional, o problema de obstrução do sistema lança de injeção-tubo de vento pode ser resolvido aumentando a velocidade do fluxo de ar e assegurando que a temperatura na lança não ultrapasse 300°C, com a refrigeração da lança de injeção ou com o encurtamento da lança dentro do tubo de vento (Hutny, 1996; Carpenter, 2006).

#### *Reatividade*

A reatividade do char tem influência sobre a eficiência de combustão e na gaseificação subsequente que ocorre na *raceway*. Chars com maior reatividade, como geralmente são os carvões alto voláteis têm maior eficiência de combustão, tanto que são utilizados para

melhorar a eficiência do processo. Segundo Lu et al.(2002), para uma granulometria do carvão de  $80\% < 75\mu\text{m}$  e a alta turbulência existente na *raceway*, a taxa de combustão total depende da reatividade química intrínseca do char. Segundo Carpenter (2006), nas condições de temperatura da *raceway*, a reatividade química (regime cinético limitado pela reação química) do char é menos importante, quando comparada a outras regiões de menor temperatura do alto-forno, uma vez que a taxa de combustão é limitada pela difusão de oxigênio para a partícula e o tempo de *burnout* depende mais do tamanho de partícula e da concentração de oxigênio do que do tipo de partícula (maceral). O estudo da reatividade específica do char (reatividade aparente/área superficial) que depende do tipo de partícula, da atmosfera, da temperatura, da pressão, do regime cinético, do grau de grafitização, do estado físico e da composição química das cinzas, poderá explicar melhor as diferenças de reatividade dos chars na *raceway* ( Al- Omari, 2004; Pohlmann, 2010).

### *Cinzas*

Em taxas de injeção maiores que 150 kg/t gusa, o carvão passa a ser uma fonte importante de impurezas devido a presença da matéria mineral, que gera as cinzas, de forma que normalmente se utilizam carvões com teores de cinzas menores que 10%. O problema da matéria mineral começa no sistema de injeção do carvão. Quantidades grandes de matéria mineral reduzem o desempenho e rendimento do moínho e aumentam o desgaste no moínho e nos dutos de transporte do carvão, podendo causar também o bloqueio da lança de injeção. O uso de carvões com baixos teores de cinzas além de limitar os constituintes indesejáveis nas cinzas tais como álcalis, S e Cl, diminui a necessidade de fundentes e o volume de escória e consequentemente reduz as necessidades térmicas do forno, reduzindo o *coke rate* e aumentando a produtividade. Para altos-fornos com uma taxa de consumo de combustível (*fuel rate*) de 500 kg/t gusa, cada 1% a menos de cinzas no carvão provoca uma redução no *coke rate* de 6/kg/t gusa. (Carpenter, 2006)

Naruse et al. (2000) simularam o comportamento de pedaços de coque na *raceway* durante a injeção de carvão pulverizado, usando um reator horizontal com um combustor. Os autores verificaram que as cinzas do carvão pulverizado podem degradar o coque. Enquanto que cinzas fundidas de menor viscosidade tendiam a escorrer da superfície do coque, as com mais alta viscosidade se mantinham sobre a superfície do coque, aumentando a sua degradação devido às interações químicas.

Ichida et al.(2001) estudaram o comportamento das cinzas de carvão e da escória de

gotejamento na região próxima à ventaneira sob o efeito da injeção de carvão pulverizado, durante a operação do AF N° da Hokkai Iron and Coke Corporation com taxas de injeção de 157 e 190 kg/t gusa. Os autores concluíram que uma das causas da deterioração da permeabilidade e do abaixamento da temperatura na superfície *raceway*/homem morto, na taxa de injeção de 190kg/t gusa, era a escória de gotejamento associada aos finos <1mm das cinzas de carvão, que possuíam alta viscosidade devido ao alto %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e à alta razão CaO/SiO<sub>2</sub>.

### 2.1.9.3 Propriedades das cinzas que afetam a operação do alto-forno

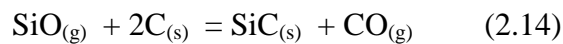
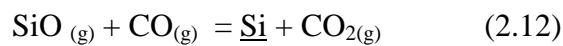
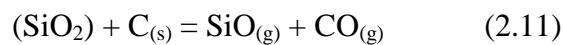
#### *Composição química das cinzas*

Os componentes das cinzas do carvão, assim como o das cinzas do coque podem influenciar no funcionamento do forno e na qualidade do gusa.

A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é a maior responsável pelos aumentos nas quantidades de fundentes no alto-forno (Carpenter, 2006). As reações da alumina na região das ventaneiras não são bem conhecidas. Gustavsson et al. (2005) fizeram um estudo termodinâmico simulando temperaturas entre 1500-2000°C e pressões entre 4,93 e 0,99 atm, considerando presentes somente coque metalúrgico e carvão, usando três coques e três carvões com composição química de cinzas distintas. Em temperaturas entre 2000-1800°C e pressão entre 4,93-2,96 atm, além de metal líquido e gás, estariam presentes aluminossilicato de Ca (composição da gelenita - 2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>) e AlN sólidos, o que ocorreu também em temperaturas entre 1800-1700°C, para pressão maior ou igual a 2,71 atm, já com a presença de SiC. Em 1600°C e pressão menor que 1,97 atm, ao invés de gelenita, estaria presente a anortita (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) e em 1500°C e pressão igual ou menor que 1,48 atm, além da anortita, estariam presentes também a mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) e aluminatos de Ca e Mg. Considerando a atividade do C, em 1800 °C, a gelenita estaria presente para atividades entre 1 - 0,78 e haveria formação de escória para atividades menores. Em 1700°C, para atividades do C entre 1 - 0,6 haveria a formação de gelenita e aluminatos de Ca. Em 1600°C, estariam presentes anortita, corundum(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e aluminato de Mg, para uma atividade igual a 1, e ocorreria também a formação de mulita para uma atividade de 0,8. No estudo não foi considerada a cinética química nem a presença de gotas de metal e escória da zona de gotejamento. Segundo Ichida et al. (2001), cerca de 15 a 20% da escória da zona de gotejamento chega a zona de combustão e é assimilada em torno dessa região.

Segundo Carpenter, 2006, carvões com teor de sílica mais baixo nas cinzas favorecem o escoamento da escória formada e resultam em menores quantidades de SiO e SiC e, conseqüentemente, num menor teor de silício no metal.

A sílica (SiO<sub>2</sub>) é parcialmente reduzida pelo C do carvão e do coque na zona das ventaneiras, formando o gás monóxido de silício (SiO) e o sólido carbeto de silício (SiC). O SiO gasoso pode ser re-oxidado no resfriamento ou reduzido em contato com o metal fundido. As reações de redução da sílica e do SiO e a dissolução do Si no metal ocorrem através das seguintes reações (Carpenter,2006):



Segundo Castro et al. (2011), o gás SiO desempenha um papel importante na transferência de silício para o metal líquido e também afeta o estado térmico na parte inferior do forno com a absorção de calor da reação e, por conseguinte, na estabilidade operacional do alto-forno. Uma concentração mais elevada de SiO na fase gasosa leva a uma maior transferência de silício para o metal líquido e a uma maior necessidade de fornecimento de calor. Quando ocorrem localmente reações do Si, estas são acompanhadas por grandes mudanças na temperatura local, e podem causar instabilidades operacionais.

O maior teor de Si no metal é encontrado normalmente na zona das ventaneiras em função da mais alta temperatura da zona de combustão. À medida que as gotas de metal passam através da camada de escória no cadinho, parte do Si captado pelo Fe líquido reage com os óxidos da escória, resultando na remoção de Si do gusa. (Carpenter, 2006). Segundo Ma (1998), quando o alto-forno é operado com um volume de escória muito baixo, a variação do teor de silício no metal vai causar flutuações consideráveis na basicidade da escória.

A reoxidação do Si do metal em contato com a escória no cadinho se deve às reações com os agentes oxidantes MnO e FeO (Quites, 2007). O teor de Si no gusa pode ser controlado pela redução na formação de SiO e principalmente pelo grau de oxidação da escória (Ökvist, 2001).

A taxa de gaseificação de SiO depende principalmente da temperatura, da atividade da sílica, da composição química das cinzas, da atividade do C, da molhabilidade entre char (ou coque) e escória, da pressão total do gás, do potencial de oxigênio local e do volume de vento. A taxa de redução de SiO e a sua dissolução no metal e na escória é influenciada principalmente pela composição da escória, pela altura da zona coesiva e pela atividade de C no metal. (Carpenter, 2006)

A atividade da sílica é bem maior na matéria mineral do carvão do que na do coque em testes realizados entre 1500-1600°C, o que foi atribuído à penetração das cinzas nos poros do char, aumentando a área interfacial disponível para a reação entre o C e a sílica. A vaporização da sílica do coque é reduzida à medida que a taxa de PCI aumenta, o que foi atribuído ao teor mais elevado de O<sub>2</sub> devido ao aumento da taxa de enriquecimento do ar. (Carpenter, 2006)

As diferentes formas de sílica que ocorrem na matéria mineral do coque (e do carvão) contribuem com quantidades diferentes de Si no metal líquido, devido às diferenças de atividade da sílica nos minerais. (Carpenter, 2006)

A co-injeção de óxidos de ferro e fundentes dão uma idéia de como os componentes das cinzas afetariam a formação de SiO. A co- injeção de óxido de ferro aumenta a pressão parcial do O<sub>2</sub>, reduzindo a formação de SiO. A co-injeção de escória BOF nas ventaneiras aumenta a basicidade da escória formada, reduzindo a atividade da sílica. A injeção de dolomita calcinada reduz a atividade da SiO<sub>2</sub> e a formação de SiO devido ao aumento de MgO na escória formada, entretanto o efeito do MgO na geração de SiO fica reduzido quando aumenta a basicidade binária da escória (CaO/SiO<sub>2</sub>). (Ökvist, 2001; Wikström et al., 2002).

Os óxidos alcalinos (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) devem entrar em quantidades limitadas (0,1% no carvão) no carvão principalmente porque recirculam pelo forno. Ao entrarem com o carvão nas ventaneiras, eles volatilizam e sobem com o fluxo de gás, contribuindo para a degradação do coque na região da rampa, para a desintegração do sinter e para a deterioração dos revestimentos refratários na cuba. A remoção de álcalis pela escória requer a redução da basicidade da escória e da temperatura da chama, condições opostas às que são necessárias para obter um baixo teor de enxofre no gusa. (Carpenter, 2006)

O cloro entra no forno principalmente na forma de cloretos alcalinos que volatilizam e

sobem com os gases no AF, contribuindo para a deterioração do refratário. Parte do cloro sai no gás de topo, na forma de HCl, corroendo os metais desprotegidos do sistema de limpeza dos gases. Outra parte é removida pela escória, dependendo das condições operacionais. O limite no teor de cloro é de 0,05%. (Carpenter, 2006)

O fósforo afeta a qualidade do produto final, o aço. Como praticamente todo o fósforo que entra no AF vai para o ferro-gusa devido ao ambiente redutor, seu teor é geralmente limitado em 0,08% no carvão. (Carpenter, 2006)

### *Fusibilidade das cinzas*

A fusibilidade das cinzas é uma característica importante, porque quando a temperatura de início de deformação das cinzas é muito baixa pode ocorrer deposição de cinzas na lança de injeção, no tubo de vento ou na ventaneira. Este efeito pode ser atenuado pelo uso de carvão com temperaturas mais elevadas de fusibilidade de cinzas ou posicionando a lança injeção mais perto da ventaneira, reduzindo o impacto das cinzas no tubo de vento. (Hutny et al., 1991; Carpenter, 2006).

A Tabela 2.2 mostra os limites utilizados por algumas usinas para as temperaturas de fusibilidade das cinzas do carvão pulverizado, porém esses limites são especificados para diferentes temperaturas de fusibilidade: de início de deformação (DT- *initial deformation temperature*), de esfera (ST- *sphere temperature*), ou de semi-esfera (HT- *hemisphere temperature*) (Carpenter, 2006). Além disso, as usinas indicadas, espalhadas pelo mundo, provavelmente usam métodos diferentes para a determinação das temperaturas de fusibilidade. Verifica-se, entretanto, que a menor temperatura especificada (ST) é maior que 1310°C e que em geral não existe limite superior.

Os óxidos alcalinos (CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO) agem como fundentes, baixando a temperatura de fluidez, especialmente na presença de SiO<sub>2</sub> em excesso. Um alto teor de enxofre (pirita) pode resultar também em temperaturas de fusibilidade mais baixas. (Carpenter, 2006)

Baixas temperaturas de fusibilidade permitem a fácil remoção das cinzas, sob a forma de escória líquida, resultando em constante exposição do C do char (ou do coque) com o metal líquido e aumentando a dissolução do C. A taxa de dissolução do C é retardada pela SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaS. (McCarthy et al., 2002; Carpenter, 2006)



## *Basicidade das cinzas*

A maioria dos carvões para PCI tem as cinzas muito ácidas, aumentando a necessidade de fundentes que entram com a carga pelo topo. A utilização de carvões com cinzas de basicidade mais adequada poderia trazer benefícios para a operação de alto-forno (Carpenter, 2006). Segundo Wikström et al.(2002), a co-injeção de carvão pulverizado com fluxantes básicos (pó de coletor de AF, escória BOF) evita uma basicidade mais alta na escória de rampa e diminui a acidez das cinzas que entram na zona das ventaneiras, evitando a formação de *bird's nest* e tornando a operação mais suave e estável. Segundo Ökvist (2001), uma menor viscosidade da escória formada na *raceway* pode melhorar a drenagem da escória através dos espaços vazios do leito de coque. Segundo Babich et al. (2008), a substituição da carga de fundentes do topo pela injeção através das ventaneiras otimiza o processo de formação da escória, promove a remoção de álcalis e de enxofre bem como fornece um potencial para o aumento da produtividade e decréscimo no *coke rate*, devido à redução do volume de escória de rampa e à obtenção de uma basicidade adequada para as escórias primária, de rampa e final.

## 2.2 Carvão

### 2.2.1 Definição, origem e formação

O carvão é uma rocha sedimentar combustível, com mais de 50% em massa e mais de 70% em volume de material carbonoso, formada a partir de restos vegetais que se acumularam e se preservaram sob uma lâmina de água e que sofreram alterações por processos bioquímicos (diagênese) e geoquímicos (catagênese). A acumulação e a preservação da matéria orgânica, em quantidades suficientes para a formação de carvões húmicos, ocorrem somente em ambientes paludais. (Bustin et al.,1989).

É denominado processo de carbonificação, as alterações sofridas pela matéria vegetal durante a formação da turfa passando pelos estágios consecutivos de linhito, carvão subetuminoso, carvão betuminoso e antracito. A carbonificação bioquímica se refere aos processos em que a matéria orgânica sofre o ataque de bactérias aeróbicas e anaeróbicas e de fungos e ao início da compactação do depósito pela perda de água e porosidade, devido à pressão exercida pelo soterramento. A carbonificação geoquímica depende do grau de subsidência dentro da bacia de carvão e envolve todos os processos de transformação físico-

químicos decorrentes do efeito da pressão, da temperatura e do tempo de soterramento. O estágio da carbonificação em que se encontra o depósito é denominado grau de carbonificação ou *rank* do carvão. (Bustin et al., 1989)

O soterramento progressivo causa mudanças nas propriedades físicas como densidade e refletância e químicas como os teores de C, H, O, e de matéria volátil, poder calorífico e aromaticidade (Bustin et al.,1989). A Figura 2.6 ilustra os processos envolvidos na formação do carvão e as mudanças que ocorrem nas propriedades físicas e químicas do depósito durante a carbonificação.

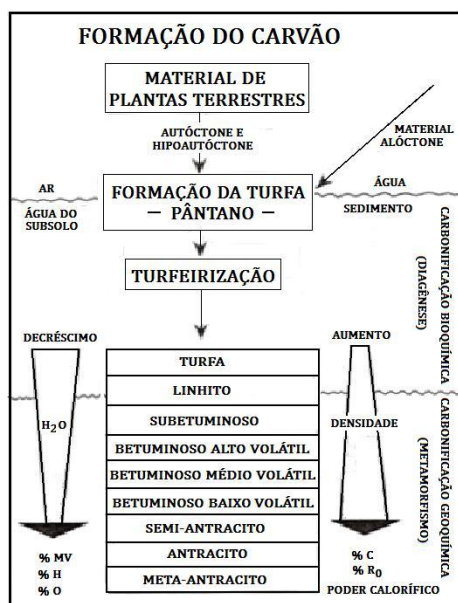


Figura 2.6 – Processos envolvidos na formação do carvão e mudanças nas propriedades físicas e químicas do depósito durante a carbonificação (Kalkreuth, 2010).

### 2.2.2 Composição petrográfica do carvão

O carvão é uma substância heterogênea constituída principalmente de componentes orgânicos microscópicos denominados macerais e de matéria inorgânica denominada matéria mineral. Os macerais têm propriedades físicas e químicas distintas e são classificados em 3 grupos principais (vitrinita, liptinita e inertinita), de acordo com sua origem e as transformações que sofreram durante o processo de carbonificação. A descrição completa dos macerais e dos microlitotipos (associações entre macerais e macerais - minerais) do carvão pode ser encontrada nas publicações do *International Committee for Coal and Organic*

*Petrology* (ICCP,1993, 1995, 1998, 2001). (Bustin et al., 1989; Ulhôa & Nora,1991; Brown, 2011)

### 2.2.3 Normas para classificação dos carvões

A determinação das propriedades físicas e químicas dos depósitos de carvões possibilitou o desenvolvimento de normas para a classificação do carvão por *rank*. Existem normas que classificam os carvões de acordo com suas propriedades físicas, químicas e aglutinantes, tal como a norma ASTM 388, porém elas são adequadas para carvões ricos em vitrinita como é o caso dos carvões do hemisfério norte. A norma ISO 11760, 1ª edição em 2005, classifica os carvões pelos seguintes parâmetros: refletância da vitrinita, teor de vitrinita e rendimento em cinzas, tornando a classificação mais abrangente.

### 2.2.4 Matéria mineral no carvão

A matéria mineral no carvão é a soma de todos os minerais, fases inorgânicas discretas e elementos químicos ligados à matéria orgânica (Bryers, 1996).

#### 2.2.4.1 Origem e ocorrência

Segundo Bryers (1996), durante a formação da turfa os minerais são formados por elementos inorgânicos contidos nas plantas, por minerais detríticos introduzidos pelo vento e pela água e por redução dos sulfatos aquosos devido à ação de bactérias, resultando em nucleação e crescimento de cristais nos poros microscópicos dos restos de plantas e formação de nódulos. Os minerais depositados ou formados em estágio posterior à formação da turfa são identificados como enchimento de vazios e fissuras e como produtos da oxidação e do intemperismo. Com o aumento do grau de carbonificação, há um aumento da concentração de silicatos e de argilominerais devido ao aumento da densidade do carvão. Como as ligações químicas são destruídas, os cátions de metais alcalinos ligados à matéria orgânica são dissolvidos em sais e posteriormente vão fazer parte dos silicatos. O ferro associado a compostos orgânicos ou a carbonatos são precipitados como sulfetos em vazios, fissuras ou fraturas, principalmente nos depósitos invadidos pela água do mar durante um determinado período de tempo. Já o cálcio precipita como carbonato, formando calcita, ou como sulfato, o qual reage com silicatos formando feldspato.

A Figura 2.7 mostra as transformações que ocorrem na matéria mineral durante o processo de carbonificação.

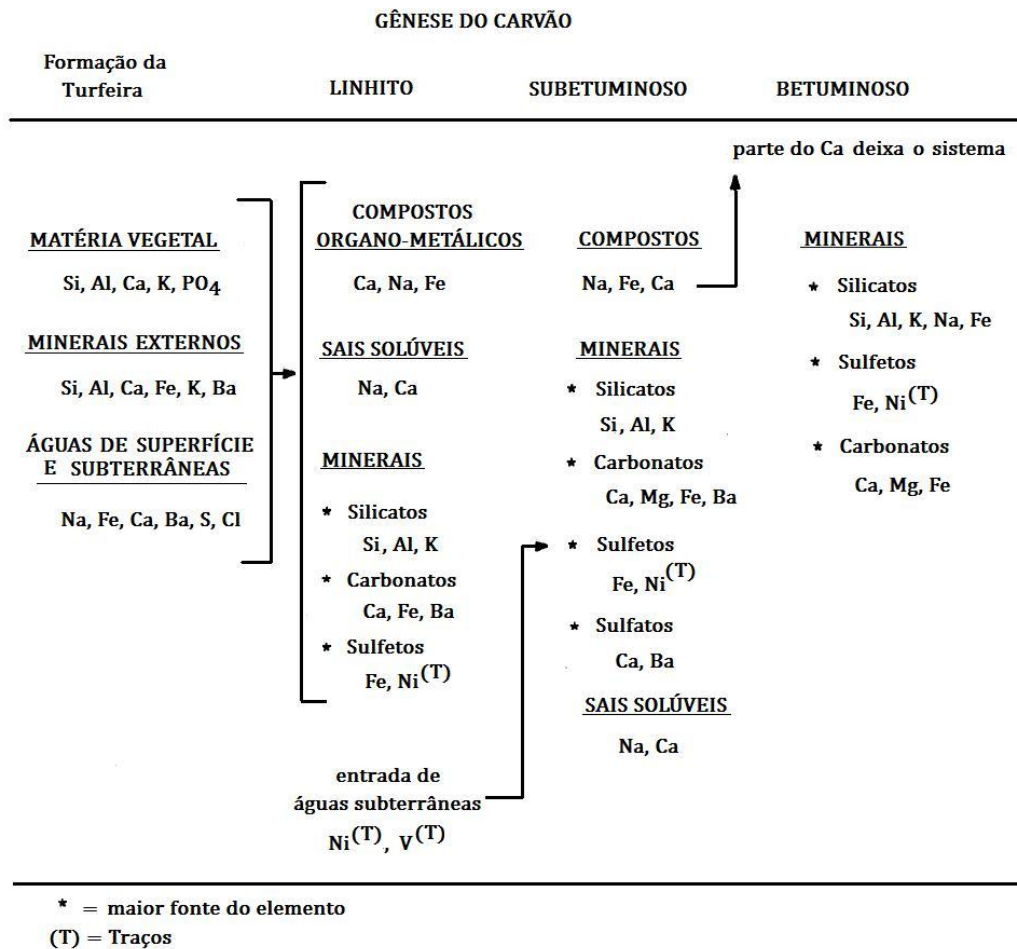


Figura 2.7 - Transformações da matéria mineral durante a carbonificação (Bryers, 1996).

Segundo Bryers (1996), durante a formação da turfa os minerais são formados por elementos inorgânicos contidos nas plantas, por minerais detríticos introduzidos pelo vento e pela água e por redução dos sulfatos aquosos devido à ação de bactérias, resultando em nucleação e crescimento de cristais nos poros microscópicos dos restos de plantas e formação de nódulos. Os minerais depositados ou formados em estágio posterior à formação da turfa são identificados como enchimento de vazios e fissuras e como produtos da oxidação e do intemperismo. Com o aumento do grau de carbonificação, há um aumento da concentração de silicatos e de argilominerais devido ao aumento da densidade do carvão. Como as ligações químicas são destruídas, os cátions de metais alcalinos ligados à matéria orgânica são dissolvidos em sais e posteriormente vão fazer parte dos silicatos. O ferro associado a compostos orgânicos ou a carbonatos são precipitados como sulfetos em vazios, fissuras ou fraturas, principalmente nos depósitos invadidos pela água do mar durante um determinado período de tempo. Já o cálcio precipita como carbonato, formando calcita, ou como sulfato, o qual reage com silicatos formando feldspato.

A matéria mineral no carvão ocorre como inclusões microscopicamente disseminadas na matriz carbonosa, na forma de grãos discretos, de camadas finas, de nódulos (concreções lenticulares ou esféricas), em fissuras (fraturas) ou preenchendo vazios, e como parte distinta, na forma de fragmentos de rocha, originários de grandes massas rochosas encontradas no leito de carvão devido ao falhamento e a quedas. (Bustin et al.,1989; Bryers,1996)

#### 2.2.4.2 Grupos minerais no carvão

As tabelas 2.3 e 2.4, apresentadas nas páginas seguintes, mostram os grupos e as espécies minerais encontradas nos carvões de acordo com Naruse & Inada, 2000.

Tabela 2.3 – Silicatos e minerais óxidos encontrados em carvão (mod., Naruse & Inada, 2000)

Espécies	Fórmula Química
	<i>silicatos mais comuns</i>
Quartzo	SiO <sub>2</sub>
Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
Muscovita	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Ilita	K <sub>0,75-0,95</sub> (Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Montmorilonita	(Na,Ca) <sub>0,2</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O
Clorita	(Al <sub>2,7</sub> Mg <sub>2,3</sub> )(Si <sub>3,3</sub> Al <sub>0,7</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
Ortoclásio	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Plagioclásio	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (albita - anortita)
	<i>silicatos menos comuns</i>
Augita	(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Anfibólio	(Mg Fe) (Si,Al) O <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Biotita	K(Mg,Fe) <sub>9</sub> (Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .xH <sub>2</sub> O
Epidoto	Ca <sub>2</sub> (Fe,Al) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)
Cianita	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
Sanidina	(Na,K)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Estaurolita	(Fe,Mg,Zn) <sub>2</sub> Al <sub>9</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>
Turmalina	Na(Mg,Fe,Li,Mn,Al) <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> .O <sub>18</sub> (OH,F) <sub>4</sub>
Zircão	ZrSiO <sub>4</sub>
	<i>óxidos e hidróxidos</i>
Rutilo	TiO <sub>2</sub>
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Limonita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O
Diásporo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O

Tabela 2.4 – Carbonatos, sulfetos, sulfatos, fosfatos e cloretos encontrados em carvão  
(mod., Naruse & Inada, 2000)

Espécies	Fórmula Química
	<i>Carbonatos</i>
Calcita	$\text{CaCO}_3^*$
Aragonita	$\text{CaCO}_3$
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2^*$
Anquerita	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2^*$
Siderita	$\text{FeCO}_3^*$
	<i>Sulfetos</i>
Pirita	$\text{FeS}_2^*$
Marcassita	$\text{FeS}_2$
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}_x$
Calcopirita	$\text{CuFeS}$
Melnicovita	$\text{FeS}_2+(\text{As}, \text{FeS}, \text{H}_2\text{O})$
Galena	$\text{PbS}$
Mispiquel	$\text{FeS}_2.\text{FeAs}_2$
Esfarelita	$\text{ZnS}$
	<i>Sulfatos*</i>
Barita	$\text{BaSO}_4$
Gipso	$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$
Quiesserita	$\text{MgSO}_4.\text{H}_2\text{O}$
Tenerdita	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Mirailita	$\text{Na}_2\text{SO}_4.10\text{H}_2\text{O}$
Melanterita	$\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$
Queramolita	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.16\text{H}_2\text{O}$
Jarosita	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
	<i>Fosfatos</i>
Apatita	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3^*$
Evansita	$3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{P}_2\text{O}_5.18\text{H}_2\text{O}$
	<i>Cloretos</i>
Halita	$\text{NaCl}$
Silvita	$\text{KCl}$
Bischofita	$\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$

\* Calcita, dolomita, anquerita, siderita, pirita e apatita são minerais que ocorrem frequentemente em carvões; sulfatos são encontrados principalmente em carvões de baixo rank e em carvões oxidados; outros minerais são raramente encontrados.

Mais de uma centena de minerais diferentes foi encontrada em carvões, porém apenas um quinto desses minerais ocorre em quantidades significativas (Bryers, 1996), porque as quantidades e os grupos dos minerais encontrados no carvão estão relacionados ao ambiente deposicional da turfeira e ao processo de metamorfismo ao qual foi submetido o depósito.

Segundo Bustin et al. (1989), os principais grupos minerais do carvão ou grupos majoritários são os argilominerais, os carbonatos, os sulfetos e as sílicas, enquanto que os óxidos, os hidróxidos, os fosfatos, os silicatos acessórios e os sulfatos são grupos minoritários.

O grupo mais importante que representa cerca de 60-80% da matéria mineral no carvão é o dos argilominerais, principalmente caolinita, ilita subordinada (I) e em pequenas quantidades de esmectita (S) e camadas mistas ou interestratificadas como, por exemplo, ilita e esmectita (I-S).

As condições químicas no local de deposição influenciam o tipo de mineral associado ao carvão. Ilita e esmectita têm origem detrítica, porém parte da ilita é diagenética, da alteração do feldspato potássico e da muscovita (mica). Pântanos de água doce, com baixo pH e ambiente redutor, favorecem a transformação *in situ* de ilitas, montmorilonitas (esmectita), feldspatos, muscovita, vidros piroclásticos e outros aluminossilicatos em caolinita (Vassilev, 1996). Portanto, a caolinita geralmente se encontra em quantidades maiores nos carvões, porém com o aumento do soterramento (carvões de alto *rank*), a proporção de caolinita decresce e a concentração de ilita aumenta como resultado do metamorfismo inicial dos minerais pré-existentes (Vassilev, 1996).

Nos outros grupos majoritários, a calcita é o mineral mais comum, mas normalmente outros carbonatos ocorrem associados, a pirita é predominante entre os sulfetos, e o quartzo é o mineral mais comum entre as sílicas (Bustin et al., 1989).

Nos grupos minoritários os óxidos e hidróxidos mais comuns são corundum, hematita, limonita e goetita; entre os fosfatos, o mais comum é a apatita; e entre os silicatos acessórios, os feldspatos e as micas, que muitas vezes são encontrados disseminados nos argilominerais. Os sulfatos ocorrem principalmente em carvões oxidados como produto de alteração da pirita e de carbonatos. (Bustin et al., 1989)

## 2.3 Cinzas do carvão

As cinzas são o resíduo após a combustão completa do carvão e são constituídas por uma mistura de fases cristalinas e amorfas, formadas a partir da matéria mineral do carvão e de alguns constituintes da matéria orgânica (Vassilev, 1995).

As cinzas produzidas em laboratório, em condições controladas de massa da amostra, temperatura, tempo e atmosfera, diferem em quantidade das cinzas produzidas em escala industrial, porque as condições de queima influenciam a quantidade e a química das cinzas (ASTM D-4326).

### 2.3.1 Composição química das cinzas

Em geral, os principais elementos analisados nas cinzas são: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Na, Ti, P e S (ASTM D-4326).

A composição química de cinzas de carvão preparadas em laboratório, em temperaturas da ordem 750-800°C (HTA - *High Temperature Ashing*), é raramente representativa da composição da matéria mineral do carvão, porém pode se aproximar da composição das cinzas volantes e das escórias resultantes da combustão industrial do carvão (ASTM D-4326). Isto ocorre porque durante a combustão do carvão, os carbonatos perdem CO<sub>2</sub>, os silicatos e outros minerais perdem H<sub>2</sub>O e OH<sup>-</sup>, alguns elementos podem ser parcialmente perdidos como Na e S e totalmente perdidos como As, Se, Hg, B, Cl (Karr, 1978; Huggings, 2002).

A oxidação completa da pirita (minimizando a retenção do S nas cinzas) e a remoção completa do CO<sub>2</sub> só ocorrem quando a taxa de aquecimento é baixa, o tempo de isoterma é longo e a circulação de ar é suficiente para a saída do SO<sub>3</sub>, principalmente para carvões contendo grandes quantidades de calcita e pirita (Karr, 1978).

Nas cinzas preparadas pelo método de oxidação com plasma de oxigênio, em temperaturas menores que 200°C (LTA - *Low Temperature Ashing*), é possível observar uma composição mineralógica bem próxima daquela do carvão original (Huggings, 2002).

### 2.3.2 Composição mineralógica das cinzas

A composição mineralógica das cinzas vai depender da composição mineralógica do carvão e das condições de queima (t, atmosfera e velocidade de aquecimento). Nas cinzas



HTA, o número de fases cristalinas e a proporção de fases muda significativamente como resultado dos principais processos físico-químicos da transformação do carvão durante o aquecimento, tais como: queima, volatilização de alguns compostos, decomposição, formação de novas fases. Alguns minerais (primários) não sofrem transformações de fase, como quartzo, cristobalita, mica, clorita, alguns argilominerais, oxihidróxidos, sulfatos e fosfatos (Vassilev, 1995). Outros minerais formam novas fases (secundárias) durante o HTA, como a metacaolinita e alguns argilominerais alterados, quartzo, cristobalita, mulita, silicatos de cálcio e magnésio, alguns oxihidróxidos, carbonatos, sulfatos e fases amorfas. Durante o armazenamento das cinzas podem se formar novos minerais (terciários) como gipso, portlandita, brucita, limonita e sulfatos de ferro e magnésio (Vassilev, 1995).

As transformações nos grupos minerais majoritários pelo processo HTA são descritas a seguir. Entre os argilominerais, a caolinita, se transforma entre 500-600°C, quando perde a maior parte dos grupos OH<sup>-</sup>, formando metacaolinita que é uma fase amorfa; a esmectita perde os grupos OH<sup>-</sup> entre 350-600°C, dependendo de sua composição química, estando totalmente amorfa em 800°C; a illita perde os grupos OH<sup>-</sup> entre 350-600°C, porém sua estrutura cristalina só é totalmente destruída entre 850-900°C (Vassilev, 1995; Mc Conville, 2005). O quartzo  $\alpha$  passa por processo de inversão para quartzo  $\beta$  (>573°C), o que ocasiona um alongamento de suas ligações químicas e mudança do sistema cristalino trigonal para o hexagonal (Kingery, 1976). A pirita se decompõe em torno de 300°C, formando pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S) e liberando S. Acima de 500°C começa o processo de oxidação da pirita, o ferro se transforma em hematita, enquanto o enxofre forma SO<sub>x</sub>, saindo como gás e/ou fixando-se como sulfato nas cinzas (Unsworth et al., 1991). Os carbonatos perdem CO<sub>2</sub>, formando cal, periclasio e hematita ou reagem com a pirita, formando sulfatos, principalmente anidrita (Karr, 1978). Nos grupos minerais minoritários, os oxi-hidróxidos se transformam em óxidos e os silicatos acessórios como os feldspatos não se modificam (Vassilev, 1995). Portanto, nas cinzas HTA as principais fases cristalinas presentes são illita, quartzo, silicatos acessórios, óxidos, sulfatos e fosfatos, enquanto que as fases amorfas formadas são derivadas principalmente de argilominerais.

### 2.3.3 Métodos para determinação dos constituintes inorgânicos do carvão

Segundo Huggins (2002), os métodos de análise dos constituintes inorgânicos do carvão podem ser divididos em três categorias como mostra a Figura 2.8.

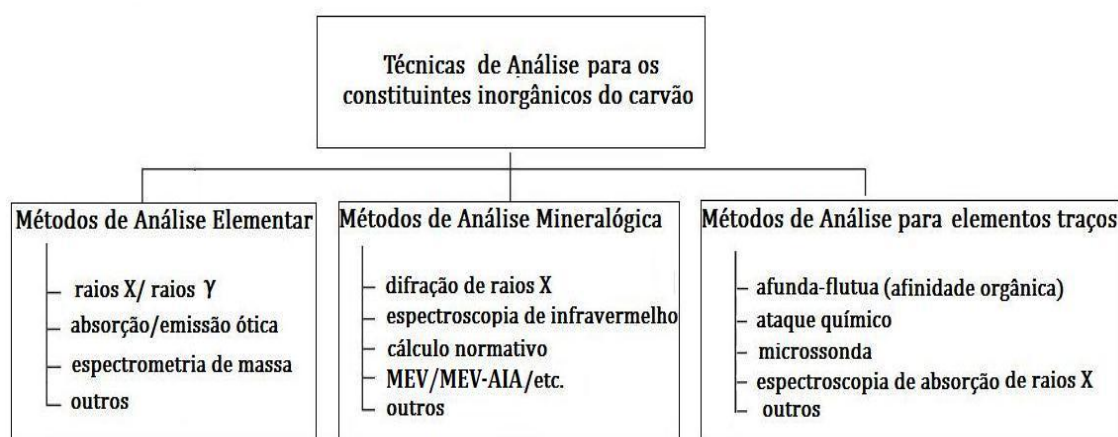


Figura 2.8 - Técnicas de análise dos constituintes inorgânicos do carvão (Huggings, 2002). MEV- AIA: microscópio eletrônico de varredura controlado por computador e análise de imagem automática.

As vantagens e limitações de cada um dos métodos são encontradas nos trabalhos de Huggings (2002) e Carpenter (2005). Entre os métodos que determinam as concentrações dos elementos inorgânicos no carvão, os mais usados são os de fluorescência de raios X (FRX) e o espectrômetro de massa por ionização de plasma com aquecimento indutivo (ICP-MS). Para determinar os componentes mineralógicos, a melhor ferramenta ainda é a difração de raios X (DRX), mas o microscópio eletrônico de varredura (MEV), com espectrômetro de dispersão por energia (EDS) ou microsonda, controlada por computador e com analisador de imagem automática vem sendo uma técnica bastante aplicada para estudar os minerais associados à matéria orgânica.

#### 2.3.4 - Relação entre a química das cinzas e os minerais do carvão

A Figura 2.9 mostra os principais óxidos encontrados nas cinzas, os minerais mais comuns em carvões betuminosos e a fórmula idealizada desses minerais. Na figura, as setas indicam para quais minerais contribuem os elementos químicos dos óxidos. A seta “contribuição definida” indica o óxido cujo elemento vai definir a quantidade de um determinado mineral, enquanto que a seta “contribuição subordinada” indica que a quantidade do elemento (em mols) depende da estequiometria na fórmula idealizada do mineral. A partir da análise química e mineralógica das cinzas LTA, da análise das fases do Fe nas cinzas por Mössbauer e da análise das formas de S no carvão, é possível realizar uma análise quantitativa aproximada da composição mineralógica das cinzas do carvão (análise normativa). Por exemplo, para calcular o teor de quartzo no carvão é necessário descontar primeiro as

quantidades (em mols) de Si nos argilominerais (montmorilonita, illita, e caolinita), as quais dependem das quantidades de Na, K e Al presentes nesses minerais (Huggings, 2002).

Óxidos Majoritários nas Cinzas	Minerais mais Comuns	Fórmula Idealizada
SiO <sub>2</sub>	Quartzo	SiO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub>	Ilita	K <sub>0,75</sub> (Al <sub>2</sub> )Al <sub>0,75</sub> Si <sub>3,25</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rutilo	TiO <sub>2</sub>
CaO	Pirita*	FeS <sub>2</sub>
MgO	Calcita	CaCO <sub>3</sub>
MnO	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
K <sub>2</sub> O	Rodosita	MnCO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> O	Montmorilonita	Na <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,7</sub> Al <sub>3,3</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Apatita	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)
SO <sub>4</sub> *	Gipso	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
	Siderita**	FeCO <sub>3</sub>
	Clorita**	Fe <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> (OH)
	Szomolnokita**	FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
	Jarosita**	(Na,K)(Fe <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>

—————> contribuições definidas  
 - - - - -> contribuições subordinadas, definidas por outros óxidos  
 \* definida pela análise das formas de enxofre  
 \*\*componentes contendo ferro, definidos pela análise de Mössbauer

Figura 2.9 – Contribuição dos elementos químicos dos principais óxidos das cinzas aos minerais mais comuns em carvões betuminosos (Lee et al., 1978, citado por Huggings, 2002)

## 2.4 Fusibilidade de Cinzas

### 2.4.1 Aquecimento das cinzas

Segundo Vassilev (1995), entre 850-1000°C prossegue a destruição dos argilossilicatos e ocorre a formação de mulita, espinélios de Al, Mg e Fe, reações no estado sólido principalmente entre cálcio e silicatos, formação de aluminossilicatos e olivinas. Acima de 1000°C, ocorre decomposição dos sulfatos (1000-1200°C), reação entre fases e fusão das fases.

Segundo McConville (2005), quando o aquecimento prossegue, uma fase tipo espinélio inicia a cristalizar dentro da metacaolinita (~900°C). Essa fase tem uma composição próxima a da mulita, porém com mais Si, o qual vai sendo substituído na estrutura pelo Al até

formar mulita primária (1100-1150°C). O Si que sai da estrutura vai formar uma fase líquida. Entre 1100-1200°C, o espinélio desaparece e cristais alongados de mulita secundária começam a se desenvolver. Em torno de 1300°C, a cristobalita inicia a se formar a partir da fase líquida rica em sílica, e mulita e cristobalita são as únicas fases cristalinas presentes até a dissolução completa.

A sequência de transformação da ilita e da esmectita é similar. Parte da estrutura (octaédrica), contendo Al, Mg e Fe, cristaliza para formar espinélios (1000°C), que aumentam em quantidade até 1200°C e estão praticamente fundidos a 1300°C. Outra parte da estrutura (tetraédrica) combina com os álcalis presentes entre camadas, para formar uma fase líquida que inicia em torno de 950°C. A mulita começa a cristalizar a 1100°C e é a única fase cristalina remanescente a 1300°C. No caso da esmectita (montmorilonita) pode ocorrer a cristalização da cristobalita a partir do líquido enriquecido em sílica, que desaparece antes de 1300°C, o que não ocorre na transformação da ilita. (McConville, 2005).

Segundo Vassilev (1995), no aquecimento das cinzas, o quartzo começa a ser dissolvido no líquido próximo a 1300°C. As transformações alotrópicas do quartzo, tridimita e cristobalita, que são estáveis entre 867-1470°C e acima de 1470°C, respectivamente, só se formam após longos tempos de isoterma (Kingery, 1976).

Na presença de argilominerais, a anidrita se decompõe entre 1000 e 1200°C, formando CaO e liberando o SO<sub>3</sub>. O CaO liberado vai formar silicatos e/ou difundir na mulita e formar anortita (CaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). A anortita pode também ter origem no plagioclásio sódio-cálcico (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.CaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). (Vassilev, 1995; Bryers, 1996; Jak, 2002)

A hematita vai formar espinélios, silicato de ferro (faialita - Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e aluminossilicatos como ferrocordierita (Fe<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), que vão formar fase líquida entre 1100-1300°C. O Fe presente no líquido vai contribuir para a dissolução das fases mais refratárias como anortita e mulita. (Vassilev, 1995; Gupta, 1998)

#### 2.4.2 Métodos para medida da fusibilidade de cinzas

A medição das temperaturas de fusibilidade das cinzas é um teste importante para prever o comportamento das cinzas do carvão na combustão, na gaseificação, na liquefação ou na utilização das cinzas, pois as cinzas, como uma mistura complexa de várias fases cristalinas e algumas não cristalinas, não têm um ponto de fusão definido (Vassilev et al., 1995).

Tabela 2.5 – Teste de fusibilidade de cinzas de algumas normas técnicas

Norma Técnica	ASTM 1857:2003	ISO 540:1995	DIN 51730:1998-04	AUS *
Corpo de Prova	Pirâmide	Tronco de pirâmide, cubo, cilindro	Cubo, cilindro, cone truncado	-
Temperatura de Deformação Inicial (DT)	Primeiro sinal de arredondamento do vértice	Primeiro sinal de arredondamento do vértice ou das arestas	Primeiro sinal de deformação: arredondamento de arestas, início do inchamento	Primeiro sinal de arredondamento das arestas
Temperatura de Amolecimento (ST)	altura=base	-	-	-
Temperatura de Esfera (ST)	-	altura=base	arredondamento completo das arestas: altura=base	altura=base
Temperatura de Semi-esfera (HT)	altura=1/2 base	altura=1/2 base	altura=1/2 base	altura=1/2 base
Temperatura de Fluidéz (FT)	altura ≤ 1,6mm	altura=1/3 altura em HT	altura=1/3 altura em HT	altura=1/3 altura em HT

Nota: preparação, suporte, ligante das cinzas, tamanho de partícula, taxa de aquecimento e gás redutor variam de um procedimento para outro; (\*) Ref: Bryers,1996.

Os testes de laboratório usados para estimar o comportamento de fusibilidade das cinzas incluem uma variedade de métodos, como os mostrados na Tabela 2.5. A maioria dos métodos se baseia no controle do aquecimento de um corpo de prova de cinzas de formato bem definido e na determinação de temperaturas que correspondem a formas geométricas específicas de um corpo de prova durante o aquecimento. As temperaturas características determinadas nos testes são denominadas temperatura de deformação inicial (DT), temperatura de amolecimento ou temperatura de esfera (ST), temperatura de semi-esfera ou hemi-esfera (HT) e temperatura de fluidez (FT). Entretanto, existem muitas críticas a esses métodos como a baixa reprodutibilidade e a baixa confiabilidade para a previsão do comportamento das cinzas em processos industriais e também quanto à relevância das cinzas preparadas em laboratório (Hansen et al.,1999).

Vassilev (1995) definiu as temperaturas de fusibilidade. A temperatura de esfera (ST) corresponderia a uma considerável deformação da amostra como resultado das

transformações de fase, reações sólido-sólido, bem como ao amolecimento e a fusão de alguns minerais. A temperatura de semi-esfera (HT) corresponderia a uma fusão considerável da maioria dos minerais como resultado da dissolução intensiva dos minerais mais refratários por fusão e algumas mudanças na viscosidade e propriedades de escoamento de fases plásticas e de fases fundidas. A temperatura de fluidez (FT) estaria relacionada à taxa de dissolução das fases minerais mais refratárias e a uma mudança intensiva no escoamento de fases líquidas e plásticas.

Vários autores (Vassilev, 1995; Gupta et al., 1998; Jak, 2002 ) indicaram que a formação de fase líquida inicia em temperaturas inferiores à temperatura inicial de deformação do cone (na realidade, pirâmide triangular) pelo método da ASTM. Gupta et al. (1998) verificaram, comparando testes de fusibilidade ASTM com testes termomecânicos (contração/dilatação) das cinzas - métodos ACIRL e CSIRO, que DT não correspondia ao primeiro evento importante de fusão, mas a uma fusão extensiva das cinzas. Para a maioria das cinzas estudadas por esses autores, DT estava associada a um grau de contração das cinzas de cerca de 50% e a uma fase vítrea em torno de 75% do material.

Segundo Jak et al. (2002), os testes de fusibilidade de cinzas são testes dinâmicos, onde com o aumento da temperatura ocorrem vários processos como: sinterização das partículas de cinzas; difusão de espécies químicas; formação de uma fase de escória líquida, a partir da formação de fases de baixo ponto de fusão; decomposição de alguns compostos com liberação de gás; dissolução de partículas sólidas no líquido formado. Como resultado do aumento de fase líquida com o aumento da temperatura, o cone de cinzas se deforma, muda para forma esférica e para semi-esférica antes de fluir. Entre os fatores que afetam a cinética de dissolução das cinzas se encontram a composição mineralógica e o tamanho da partícula. Quando a temperatura aumenta durante os testes de fusibilidade, as partículas de cinzas reagem entre si e formam fases estáveis com composições intermediárias. As taxas de reação, dissolução e homogeneização dependem se a fase formada é sólida ou líquida. A presença de fase líquida aumenta significativamente as taxas de dissolução e homogeneização, uma vez que a difusão no líquido é mais rápida. Por outro lado, a formação de um sólido intermediário reduz a quantidade de líquido e, conseqüentemente, a difusão. A formação de fase sólida ou líquida está diretamente relacionada com o intervalo de estabilidade de composição química e de temperatura das fases.

Outros métodos utilizados na tentativa de melhorar a caracterização do processo de fusão das cinzas durante o aquecimento e que ainda não foram padronizados para as cinzas são a análise termodiferencial (DTA- Differential Temperature Analysis) e a análise por calorimetria termodiferencial (DSC- Differential Scanning Calorimetry). São métodos precisos, porém a interpretação dos resultados não é simples, porque requer um conhecimento detalhado das espécies químicas encontradas nas cinzas e das reações que ocorrem entre essas espécies (Hansen et al.,1999).

O comportamento de fusão das cinzas também pode ser estimado pela combinação e ponderação dos efeitos das variáveis composicionais e através de cálculos de equilíbrio químico (Jak et al., 2002).

#### 2.4.3 Relação entre as temperaturas de fusibilidade e as composições química e mineralógica

Segundo Gupta et al.(1998), que compararam testes de fusibilidade ASTM com testes termomecânicos (contração/dilatação) das cinzas - métodos ACIRL e CSIRO, as temperaturas de fusibilidade estão relacionadas à superfície *liquidus* de sistemas pseudo-ternários  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Base}$  ( $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O}$ ), onde as bases podem sofrer efeitos modificadores de  $\text{MgO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dentro desses sistemas, outros subsistemas também podem estar presentes ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaO}$  e  $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ ). De acordo com esses diagramas, as fases contendo K e Na são as primeiras a iniciar o amolecimento e fusão entre 900 e 1100°C. Entre 1100-1200°C, as fases de Fe intermediárias formadas (faialita -  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  e ferrocordierita -  $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), começam também a formar fase líquida junto com mulita e tridimita. No intervalo entre 1300 e 1400°C, ocorre o eutéctico entre as fases mulita, anortita e tridimita. Em 1470°C, coexistem em equilíbrio com o líquido, mulita, tridimita e cristobalita e em 1590°C, ocorre a última fusão, entre tridimita e mulita. Essas temperaturas servem como base para o processo de fusão das cinzas, desde que as fases encontradas nesses diagramas correspondem a cerca de 90% (em massa) das fases presentes nas cinzas.

Segundo Vassilev et al.(1995), a predição das temperaturas de fusibilidade de cinzas baseada somente na composição química é inadequada, pois os modos de combinação dos elementos (minerais e fases minerais) nos carvões e nas cinzas e seus comportamentos durante o aquecimento são mais importantes. Esses autores estudaram o comportamento de cinzas de vários carvões através de testes de fusibilidade, DRX, microscopia ótica e por análises química, termogravimétrica e termodiferencial. Os carvões cujas cinzas apresentaram temperaturas de fusibilidade mais baixa (em geral carvões de *rank* mais baixo) tinham

concentrações maiores de S, Ca, Mg, Fe, e Na, e, respectivamente, de sulfatos, de carbonatos, de sulfetos, de óxidos, de montmorilonita e de feldspatos. As cinzas de temperaturas de fusibilidade mais altas tinham teores mais elevados de Si, Al, Ti, e, respectivamente, de quartzo, de caolinita, de ilita, e de rutilo, além de alguns óxidos de Fe e siderita. As cinzas com teores elevados de fases fluxantes apresentaram fusão e escoamento mais rápidos. Temperaturas de fusibilidade de cinzas mais altas foram relacionadas a teores maiores de silicatos e menores proporções de fases fluxantes, enquanto que temperaturas de fusibilidade mais baixas dependeriam do decréscimo de concentração de silicatos e do acréscimo nas proporções de sulfato e minerais óxidos nas cinzas HTA. Os autores concluíram que os principais minerais (ou fases) refratários são quartzo, metacaolinita, mulita e rutilo, enquanto que os minerais fluxantes (ou fundentes) são anidrita, plagioclásios ácidos, feldspato potássico, silicatos de cálcio e potássio e hematita.

O efeito fluxante do S nas cinzas se deve à decomposição da anidrita, que libera o íon  $\text{Ca}^{2+}$  em temperaturas mais baixas, possibilitando assim a formação de fases de mais baixo ponto de fusão, posto que a formação de cal (CaO) nas cinzas tende a aumentar as temperaturas de fusibilidade (Vassilev et al., 1995).

Jak et al.(2002) analisou as microestruturas de duas cinzas de carvões bem distintas, uma rica em Ca e outra rica em Fe, após aquecimento até temperatura DT (método ASTM), por MEV e microsonda eletrônica, e verificou que, nas cinzas ricas em Ca, as partículas de metacaolinita (mulita) se encontravam envolvidas por uma camada (*rim*) de anortita, enquanto nas cinzas ricas em Fe as partículas de metacaolinita estavam em contato direto com o líquido. O autor sugeriu que a dissolução da metacaolinita (mulita) é restringida pela difusão lenta através da camada de anortita, o que justificaria as temperaturas de fusibilidade elevadas das cinzas ricas em Ca, enquanto que nas cinzas ricas em Fe, a partícula de metacaolinita em contato direto com o líquido dissolveria mais rapidamente, baixando o intervalo de fusão.

## 2.5 Viscosidade

### 2.5.1 Estrutura dos silicatos líquidos

A teoria mais moderna da estrutura dos silicatos líquidos (teoria da estrutura randômica) tem como base a estrutura da sílica, que não se modifica na passagem do estado sólido para o líquido (Lucio, 1981; Vargas, 2001).



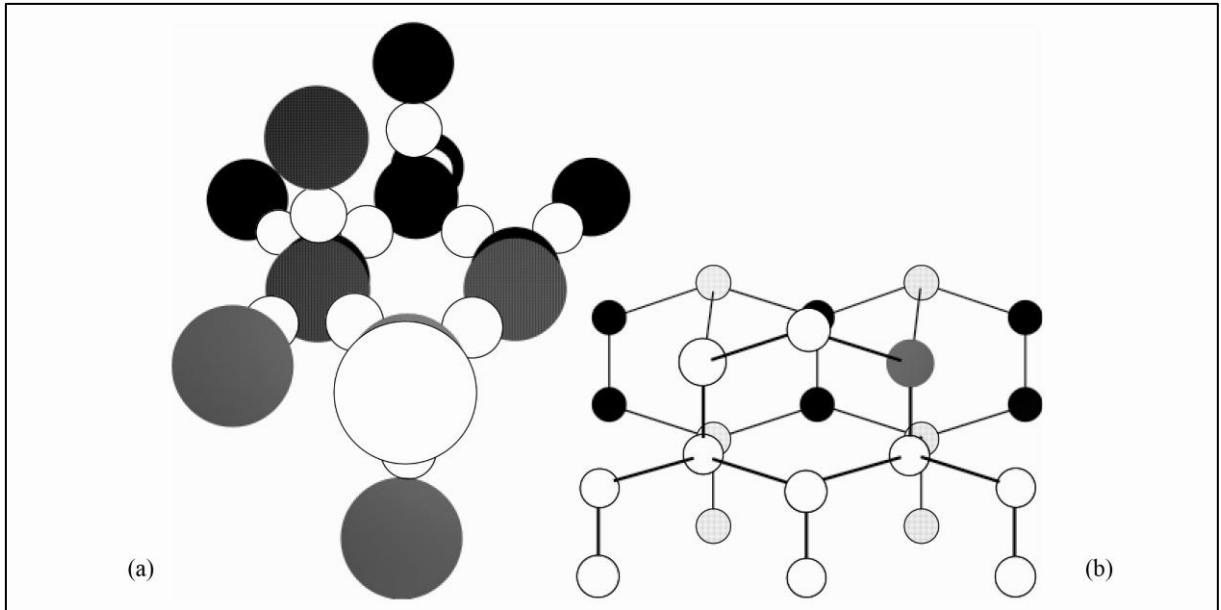


FIGURA 2.10 – Estrutura espacial da sílica (Vargas, 2001). Na Figura: (a) representação da estrutura com os átomos de Si (escuros) e átomos de O (brancos); (b), representação da estrutura somente com os átomos de Si.

A Figura 2.10 mostra a uma representação da estrutura tridimensional da sílica, conforme essa teoria. Na Figura 2.10 (a), a representação mostra que os átomos de Si (escuros) estão situados no centro dos tetraedros, ligados por pontes a quatro átomos de oxigênio (brancos), e que cada oxigênio, por sua vez, está ligado a dois átomos de silício, formando uma rede tridimensional. Na Figura 2.10(b), a representação da estrutura da sílica mostra somente os átomos de Si (Vargas, 2001). (A diferença de cor nos átomos de Si nesta figura serve para dar a sensação de imagem 3-D).

Os principais aspectos que afetam a estrutura dos silicatos líquidos, descritos por Mills (1993), são:

(1) As escórias de silicatos consistem de redes tridimensionais interligadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , nos quais os átomos de Si estão ligados a átomos de oxigênio,  $\text{O}^0$ ; a adição gradual de cátions (por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) resulta na quebra progressiva dessas pontes de oxigênio com a formação de íons de oxigênio,  $\text{O}^-$  (NBO - *non-bridging oxygens*), e finalmente com a formação de oxigênio livre,  $\text{O}_2$ .

(2) A escória líquida contém várias unidades aniônicas 3-D interligadas, por exemplo.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$ , coexistindo no líquido. A introdução de mais cátions para quebrar a estrutura em rede não altera a natureza das unidades aniônicas, mas afeta a

quantidade das várias unidades, formando maiores concentrações de unidades aniônicas mais despolimerizadas.

(3) Para uma fração molar específica de óxido, a natureza do cátion afeta a proporção das várias unidades aniônicas, mas não afeta o grau de polimerização total. O cátion de menor raio ( $r$ ) e maior de valência ( $z$ ),  $Mg^{2+}$ , favorece a formação de unidades aniônicas mais despolimerizadas ( $SiO_4^{4-}$ ) e de unidades mais polimerizadas ( $SiO_2$ ); a tendência dos cátions para formar unidades aniônicas mais extremas pode ser classificada em termos do parâmetro ( $z/r^2$ ) na seguinte ordem:  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Pb^{2+} > Ba^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+$ .

(4) Outros cátions, tais como  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  e  $P^{5+}$  podem formar tetraedros (por exemplo,  $AlO_4^{5-}$ ), que geralmente encaixam nas unidades 3-D de silicatos e melhoram a polimerização total da escória; assim, é usual se referir às unidades tetraédricas como T em vez de Si ( $TO_2$ ,  $T_2O_5$ , etc); entretanto, íons  $AlO_3^{5-}$  têm carga diferente dos tetraedros de  $SiO_4^{4-}$ , portanto cátions são necessários para o balanceamento de carga elétrica (por exemplo:  $NaAlO_4^{4-}$ , o  $Na^+$  deve estar localizado perto do átomo de Al), levando a um enfraquecimento da estrutura.

(5) Há alguma evidência de ordenação em escórias fundidas contendo íons bivalentes como  $Ca^{2+}$ , uma vez que estes devem satisfazer duas ligações de oxigênio ou de dois tetraedros AlO e isto é particularmente difícil para cátions menores, como  $Mg^{2+}$ , e portanto, há necessidade de ordenação da massa fundida.

(6) Os íons férricos,  $Fe^{3+}$  podem adotar tanto o número de coordenação IV, funcionando como formador de rede ou VI, como modificador de rede. Na maioria das escórias siderúrgicas  $Fe^{3+}$  funciona como um íon modificador (VI), quebrando a rede.

(7) Embora tenha um comportamento anfótero, nos aluminossilicatos o Al se encontra preferencialmente nas unidades mais polimerizadas de ( $TO_2$ ).

(8) Ti também pode adotar os números de coordenação IV e VI; para 1-7% em massa de  $TiO_2$ , o Ti atua como formador de rede, mas a substituição não é randômica e tende a formar titanatos e aluminotitanatos.

(9) o  $P_2O_5$  tende a formar tetraedros de  $PO_4^{3-}$ , porém embora sejam formadas algumas ligações P-O-Si, o  $P_2O_5$  tende a formar fosfatos complexos, que têm uma maior afinidade pelos cátions (por exemplo.  $Na^+$ ,  $Al^{3+}$ ) do que pelos tetraedros de  $SiO_4^{4-}$ .

### 2.5.2 Definição de viscosidade

A viscosidade é uma propriedade de não-equilíbrio definida como a resistência que um material fluido oferece ao escoamento e pode ser também relacionada à tendência de um fluido de dissipar energia devido à fricção interna (Vargas, 2001).

Segundo Vargas (2001), Newton definiu a viscosidade  $\eta$  (Ns/m<sup>2</sup>) como a razão entre a tensão de cisalhamento  $\tau$  (kg/s<sup>2</sup>m) e a taxa de deformação  $\gamma$  (s<sup>-1</sup>), como mostra a equação (2.1):

$$\eta \equiv \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.1)$$

O escoamento laminar pode ser produzido pelo cisalhamento de uma camada fina de uma película fluida entre duas placas planas ou entre as superfícies de cilindros coaxiais. A Figura 2.11 mostra uma visualização do conceito de viscosidade: um fluido, passando entre dois planos de área A, separados por uma distância Y, onde o plano superior se move a uma velocidade V constante e o plano inferior é fixo, após atingir o regime estacionário terá uma distribuição de velocidade linear (fluxo laminar) e a viscosidade será expressa como a força F(N) por unidade de área A (m<sup>2</sup>) dividida pelo gradiente de velocidade (i.é, a razão entre a velocidade do plano superior V e a distância entre os planos Y(m)).

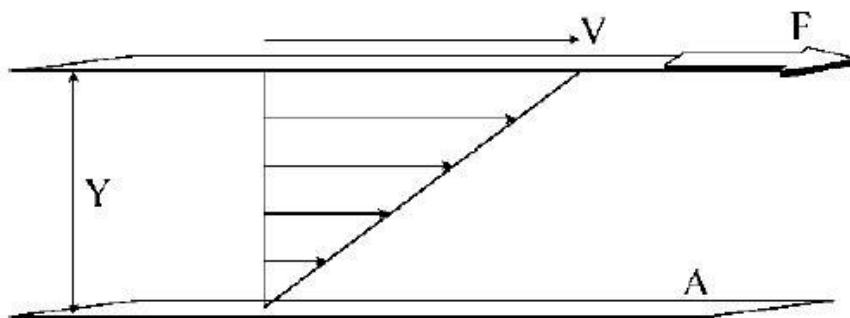


Figura 2.11– Representação esquemática da viscosidade. V=velocidade do plano superior; F=força aplicada; Y= distância entre o plano superior e o inferior; A=área dos planos.

Nos fluidos newtonianos, a viscosidade é independente da taxa de deformação, enquanto nos fluidos não-newtonianos a viscosidade não é constante sob o regime

estacionário de temperatura e depende da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento (Vargas, 2001; Vieira, 2003).

Segundo Bryers (1996), vários pesquisadores que utilizaram viscosímetros para medir viscosidade em cinzas de carvão, em temperaturas elevadas (1600°C) e em atmosferas oxidantes e neutras, indicaram que escórias completamente líquidas se comportavam como fluidos newtonianos e que a taxa de variação da viscosidade com a temperatura para uma determinada viscosidade é constante.

Segundo Vargas (2001), silicatos líquidos contendo pequenas quantidades de fase sólida podem se comportar como um fluido newtoniano. No intervalo entre  $10^{-10}$  a  $10^{11}$  Pa.s, a viscosidade depende apenas da temperatura (da pressão) e da composição.

### 2.5.3 Método para medida da viscosidade

Segundo Vargas (2001), o melhor método para medir a viscosidade de silicatos líquidos em temperaturas elevadas é o viscosímetro rotativo por ser um método de medida direta e permitir a correção de *gaps* e de efeitos de pontas. O método dá melhores resultados para viscosidades entre  $10^{-2}$  e  $10^4$  Pa.s.

O viscosímetro rotativo mais utilizado tem cadinho fixo e cilindro interno rotativo, como mostrado no esquema da Figura 2.12.

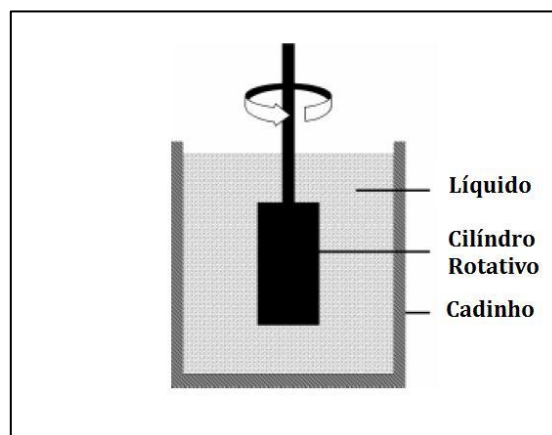


FIGURA 2.12 – Esquema de um viscosímetro rotativo

Em geral, o viscosímetro é calibrado por meio de líquidos de viscosidade conhecida, mas é possível a determinação absoluta da viscosidade por meio da equação (2.2):

$$\eta = \frac{M}{4\pi Lw} \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_0^2} \right), \quad (2.2)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade (Pa.s),  $M$  é o torque (N.m),  $L$  é a profundidade de penetração (m),  $w$  é a velocidade angular ( $s^{-1}$ ),  $r_1$  é o raio interno (m) e  $r_0$  é o raio externo (m). (Vargas, 2001)

Os principais erros de medição encontrados nos viscosímetros rotativos foram relacionados à medida da temperatura, excentricidade entre o cadinho e o cilindro rotativo ou entre seus eixos, erros na profundidade de imersão e problemas de expansão térmica da amostra (Vargas, 2001).

#### 2.5.4 Modelos para o cálculo da viscosidade

Bryers (1996) e Vargas (2001) revisaram os modelos de viscosidade para escórias de carvão. Em 1925, Fulcher propôs as equações (2.3) e (2.4) para a viscosidade em função da temperatura de escórias vítreas (*glass*):

$$\eta \approx A_1 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (2.3)$$

$$\log \eta = A_2 + \frac{B}{T - T_0} \quad (2.4)$$

Na equação (2.3),  $\eta$  é a viscosidade,  $E$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura e  $A_1$  é uma constante de proporcionalidade. Na equação (2.4),  $A_2$  é a constante de proporcionalidade,  $B$  é o coeficiente de temperatura e  $T_0$  é a correção da temperatura para ajustar os dados em uma linha reta no gráfico log viscosidade *versus*  $1/(T - T_0)$ . A equação (2.4) foi utilizada para ajustar as curvas experimentais de viscosidade de cinzas dos carvões, como será visto no próximo capítulo. Vargas (2001) relata que esta equação se ajusta bem aos resultados experimentais em três condições: silicatos líquidos acima da temperatura *liquidus* (fase única líquida no equilíbrio termodinâmico), líquidos superresfriados e vidros (*glass*).

Bryers (1996) e Vargas (2001) também citaram as equações e expressões desenvolvidas por outros autores para descrever a viscosidade em função da temperatura e de parâmetros composicionais. Corey e Reid, baseado na equação de Arrhenius, desenvolveram uma expressão que relacionava a viscosidade das cinzas de um carvão betuminoso com a temperatura e um parâmetro de composição  $B$  e verificaram que dentro do intervalo de fluidez

newtoniano este parâmetro não era influenciado pelo teor de alumínio, mas pelo somatório dos constituintes básicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}$ ). A partir desse resultado os autores desenvolveram o modelo *silica ratio*. Para aumentar o intervalo de aplicação das escórias, Watt e Fereday desenvolveram expressões para parâmetros composicionais usando a equação de Arrhenius, enquanto Riboud e Urbain partiram da equação de Weinmann e Mc Cauley e Apelian propuseram a equação de Clausius-Clapeyron (Bryers, 1996; Vargas, 2001). As equações e expressões desenvolvidas por esses autores, relacionadas à viscosidade, não serão tratadas neste trabalho, mas podem ser encontradas na literatura relacionada. Cabe citar que, baseado no modelo de viscosidade de Urbain foram desenvolvidas novas expressões para aumentar sua aplicação a escórias, cujas composições não se ajustavam aos modelos anteriores (Vargas, 2001; Zhang, 2001). Atualmente existem vários modelos computacionais disponíveis no mercado para a previsão da viscosidade de escórias líquidas a partir da composição química de escórias multicomponentes.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Matérias-primas

Os quatro carvões selecionados para o presente estudo são normalmente utilizados no processo de PCI. Trata-se de carvões importados, que foram denominados A, B, C e D, em função do contrato de confidencialidade estabelecido entre a UFRGS e a empresa Arcelormittal. Os carvões “B” e “D” são norte-americanos, o carvão “A” é venezuelano e o carvão “C” é australiano.

Como a empresa utiliza dois ou mais carvões no processo de injeção, a partir desses carvões foram compostas três misturas binárias (série AD: AD1, AD2 e AD3) e quatro misturas ternárias (série ABC: ABC1, ABC2, ABC3 e ABC4). As misturas foram denominadas pelas letras correspondentes aos carvões constituintes e os índices se referem às composições das misturas, como mostrado na Tabela 3.1. O objetivo da empresa foi compor misturas que tivessem uma qualidade adequada para o processo de combustão no AF em relação ao poder calorífico ( $PC_{superior} \geq 7000 \text{kcal/kg}$ ), ao teor de cinzas ( $< 10\%$ ), ao teor de matéria volátil (25-30%), ao teor de enxofre ( $< 0,8\%$ ) e ao teor de álcalis ( $< 0,10\%$ ).

Tabela 3.1 – Composição das misturas (% em massa)

Amostra	ABC1	ABC2	ABC3	ABC4	AD1	AD2	AD3
A	50	40	30	20	60	50	40
B	10	20	30	40	-	-	-
C	40	40	40	40	-	-	-
D	-	-	-	-	40	50	60

#### *Características dos carvões utilizados*

A caracterização dos carvões realizada pela Arcelormittal Tubarão é apresentada nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4.

A Tabela 3.2 mostra a análise imediata e elementar dos carvões. Na análise imediata determinaram-se os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo por análise térmica, segundo a norma ASTM D7582-10 e na análise elementar, os teores de C, H, N, conforme a norma ASTM D-5373/2008 e o de enxofre total pela norma ASTM D4239-10. O teor de oxigênio, junto com o de halogênios, é obtido por diferença. Observa-se que os teores

de cinzas dos carvões encontram-se abaixo de 10%. Os carvões “A” e “B” apresentam teores altos de matéria volátil, enquanto os carvões “C” e “D” mostram teores mais baixos. A análise elementar mostra que os carvões “A” e “B” possuem teores menores de carbono e teores maiores de hidrogênio e de oxigênio do que os carvões “C” e “D”. O carvão “B” apresenta um teor bem elevado de enxofre, de forma que para uso em PCI deverá ser misturado a outros carvões para evitar o custo de dessulfuração adicional.

Tabela 3.2 – Análises imediata e elementar dos carvões

Amostra	Cz <sub>bs</sub> %	MV <sub>bs</sub> %	Cf <sub>bs</sub> %	C <sub>bs</sub> %	H <sub>bs</sub> %	N <sub>bs</sub> %	S <sub>bs</sub> %	O <sub>bs</sub> %
A	7,99	37,03	54,98	76,95	5,19	1,38	0,83	7,66
B	7,39	37,60	55,01	78,63	5,06	1,51	1,73	5,68
C	9,16	12,40	78,44	82,48	3,38	1,39	0,26	3,33
D	5,38	19,67	74,95	85,52	4,56	1,07	0,77	2,70

Cz = cinzas; MV =matéria volátil; Cf =carbono fixo; %, em massa; bs= base seca.

A Tabela 3.3 apresenta as análises petrográficas, de poder calorífico, de índice de inchamento ao cadinho (FSI-Free Swelling Index) e do grau de moabilidade (HGI-*Hardgrove Index*) dos carvões. A análise petrográfica envolve a determinação da refletância média aleatória das vitrinitas e do percentual em volume dos grupos macerais presentes no carvão, medidos em microscópio ótico de luz refletida conforme as normas ASTM D2798-04 e ASTM D2798-04, respectivamente. De acordo com os valores de refletância média da vitrinita, os carvões “A” e “B” são betuminosos alto volátil e os carvões “C” e “D” são betuminosos baixo-volátil. O carvão “B” possui o maior teor de vitrinita, enquanto que o carvão “C” apresenta o maior teor de inertinita.

Todos os carvões apresentam um poder calorífico superior (ASTM D 5865– 01a) maior que 7500 kcal/kg (Tabela 3.3), sendo que o do carvão “D” atinge o maior valor devido não somente ao teor alto de carbono, mas também ao teor de cinzas menor.

Pelo índice de inchamento ao cadinho – FSI (ASTM D720-04), conforme Tabela 3.3, pode-se verificar o poder aglutinante dos carvões. Os carvões “A”, “B” e “D” têm um FSI alto, de acordo com o *rank* e com o alto teor de macerais reativos (V + L), enquanto o carvão “C” praticamente não apresenta poder aglutinante devido ao alto teor de inertes.

Quanto ao índice de moabilidade – HGI (norma ASTM D409-04), os carvões “B” e “C” se encontram numa faixa adequada para a moagem, enquanto o carvão “A” é mais difícil



de moer, elevando os custos do processo. O carvão “D”, por ser mais fácil de moer, gera mais finos e, portanto, deve ser usado em mistura com outros carvões, para evitar entupimentos no sistema de injeção.

Tabela 3.3 – Análise petrográfica, poder calorífico, FSI e HGI dos carvões.

Amostra	V %	L %	I %	R <sub>r</sub> %	PC <sub>s</sub> kcal/kg	FSI	HGI
A	72,0	3,3	24,7	0,83	7570	7,5	48
B	80,9	3,5	15,4	0,77	7732	7,5	55
C	56	-	44	1,73	7605	1	77
D	76,0	0,4	23,6	1,52	8330	9,0	94

V=vitritina;L=liptinita; I=inertinita; R<sub>r</sub>=refletância média aleatória das vitritinas; % volume; PC<sub>s</sub> = poder calorífico superior; FSI = índice de inchamento ao cadinho; HGI = índice de moabilidade.

Tabela 3.4 – Análise imediata, elemental e poder calorífico das misturas de carvões.

Amostra	Cz <sub>bs</sub> %	MV <sub>bs</sub> %	C <sub>bs</sub> %	H <sub>bs</sub> %	N <sub>bs</sub> %	S <sub>bs</sub> %	O <sub>bs</sub> %	PC <sub>s</sub> kcal/kg
ABC1	8,40	27,23	79,33	4,45	1,40	0,69	5,82	7620
ABC2	8,34	27,29	79,50	4,44	1,41	0,78	5,71	7632
ABC3	8,28	27,35	79,67	4,43	1,42	0,87	5,60	7643
ABC4	8,22	27,40	79,83	4,41	1,44	0,96	5,50	7655
AD1	6,95	30,09	80,38	4,94	1,26	0,81	5,68	7914
AD2	6,69	28,35	81,24	4,87	1,23	0,80	5,18	7984
AD3	6,42	26,61	82,09	4,81	1,19	0,79	4,68	8053

Cz = cinzas; MV =matéria volátil; bs= base seca; % em massa; PC<sub>s</sub>=poder calorífico superior.

#### *Características das misturas utilizadas*

A Tabela 3.4 apresenta a análise imediata, elemental e poder calorífico das misturas de carvões utilizadas nesse trabalho, calculadas a partir das proporções dos carvões individuais. As misturas de carvões da série “ABC” têm análise imediata e poder calorífico similares, enquanto que as misturas “AD” apresentam um poder calorífico mais alto, de acordo com os teores de C elemental e de cinzas. O teor máximo de S foi ultrapassado em algumas misturas, o que acarretará maiores gastos com dessulfuração adicional.

### 3.2 Preparação das amostras dos carvões e das cinzas

Os carvões foram amostrados na usina da Arcelormittal Tubarão, segundo as normas para carvões ASTM D2234-04. Essas amostras foram homogeneizadas e quarteadas de forma a se obter amostra suficiente para a caracterização dos carvões e para a composição das misturas de carvões para os testes de fusibilidade e viscosidade das cinzas. Para a caracterização dos carvões, as amostras foram preparadas conforme a norma ASTM D2013-04.

A preparação das cinzas dos carvões e misturas também foi realizada pela Arcelormittal Tubarão. Na preparação das cinzas, as amostras de carvões e misturas foram moídas abaixo de 0,25mm (-60mesh) e queimadas entre 800-850°C, em forno mufla, até que visualmente todo o carbono fosse consumido. Após o resfriamento, as cinzas das amostras foram homogeneizadas, quarteadas e separadas para análise química e mineralógica, testes de fusibilidade e testes em viscosímetro rotacional de 1600°C.

Para a análise de difração de raios X, cerca de 2 kg de amostras dos carvões foram recebidos numa granulometria inferior a 4,75mm. As amostras foram colocadas em bandejas e secas ao ar até entrar em equilíbrio com o meio ambiente e a seguir foram homogeneizadas e cominuídas em moinho de bolas até passar na peneira de 0,84mm (20mesh). Após homogeneização e quarteamento em riffle, amostras de cerca de 250g foram moídas em pulverizador, de 1s em 1s, até a obtenção de uma granulometria inferior a 0,25mm. Após nova homogeneização e quarteamento até 50g, cerca de 10g de cada amostra de carvão foi peneirada a -75 $\mu$  (-200 mesh) e o material retido na malha moído, em gral de ágata, até a passagem de 100% do material nessa granulometria.

As amostras de cinzas recebidas (40-50g) foram homogeneizadas e quarteadas de forma a se obter uma massa de cerca de 20-25g de cada amostra. Esta quantidade de amostra foi peneirada a -44 $\mu$  (-325mesh) e o material não passante moído em gral de ágata até a obtenção de 100% na granulometria referida. As amostras foram então homogeneizadas e utilizadas para a análise por difração de raios X e para os testes de sinterização das amostras em microscópio de aquecimento.

As amostras de cinzas sinterizadas a 1240°C e resfriadas ao ar, também foram moídas em gral de ágata a - 44 $\mu$  para a análise por difração de raios X.

### 3.3 Análise química das cinzas por fluorescência de raios X (FRX)

Para a análise química das cinzas, as amostras foram moídas a  $-75\mu\text{m}$  e requemadas a  $750^\circ\text{C}$  até atingir uma massa constante. A seguir, cada amostra de cinzas foi misturada com tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), numa proporção de 2-10g de fluxante por 1g de amostra. A amostra deve ser diluída para eliminar o efeito de tamanho de partícula e da matriz. O material foi fundido a  $1000^\circ\text{C}$ , agitado até a dissolução completa da amostra e em seguida vazado numa forma específica para a análise da amostra, formando um disco vítreo de 2mm de espessura. O resfriamento deve ser suficientemente rápido para evitar a segregação do material e a superfície do disco deve ser bem lisa. (Machado, 2009).

A análise química das cinzas foi realizada pela Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, num espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Rigaku RIX3100, de acordo com a norma ASTM D4326-07. No espectrômetro, a amostra é irradiada por um feixe de raios X de comprimento de onda curto (alta energia) originado num tubo de raios X. A geração do espectro característico de cada elemento (emissão fluorescente) ocorre devido à absorção fotoelétrica de um fóton de raios X responsável pela ejeção de um elétron da camada K, L, M. Os raios X característicos dos átomos da amostra são dispersos e passam por colimadores que transformam os raios incidentes num feixe de raios paralelos à superfície plana de um cristal analisador. Esses raios são então difratados pelo cristal e as intensidades são medidas em comprimentos de onda selecionados através de detectores sensíveis (Dutra e Gomes, 1984; Formoso, 1984). As medidas do detector são relacionadas à concentração dos elementos por curvas de calibração. A curva de calibração para cada elemento é preparada a partir da intensidade das linhas espectrais K de uma série de padrões de referência, nos quais a concentração do elemento é conhecida. É importante que os padrões tenham uma concentração próxima a do elemento da amostra analisada.

Na análise das cinzas dos carvões por fluorescência de raios X (FRX) foram determinados os teores dos elementos majoritários e minoritários mais importantes, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, P, que foram expressos na forma dos óxidos,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . O teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  da amostra de cinzas “C” foi extrapolado na curva de calibração, pois o teor mais alto de P nos materiais de referência certificados era 1,20%. Devido à presença de S nas cinzas do carvão, o teor de  $\text{SO}_3$  deve ser analisado. A determinação do  $\text{SO}_3$  nas cinzas foi realizada conforme a norma ASTM D5016-08e1, usando o método do forno tubular de alta temperatura para combustão de carvão, coque e resíduos de

combustão ( $T= 1350^{\circ}\text{C}$ , com fluxo de  $\text{O}_2$ ) com detecção por infravermelho. Também foi determinada a perda ao fogo ( $LOI=loss\ of\ ignition$ ) a  $1000^{\circ}\text{C}$ , de acordo com a norma ASTM D7338-07. Essas duas análises são incluídas porque os elementos mais leves como H, C, S e O não são detectados pelo espectrômetro. Uma boa análise é realizada quando o total da análise fecha em  $100\% \pm 0,5\%$ . A perda ao fogo foi descontada do total da análise química e os percentuais foram recalculados para 100%.

### 3.4 Determinação da razão sílica/alumina e da basicidade

A razão sílica/alumina foi calculada com dois objetivos. O primeiro foi verificar a maior ou a menor importância do quartzo e da metacaolinita na composição mineralógica das cinzas dos carvões e das misturas, pois outros silicatos são acessórios e outros argilominerais ocorrem em bem menores quantidades nos carvões. Portanto, existe a possibilidade de se relacionar o maior teor de quartzo à maior razão sílica/alumina e o maior o teor de metacaolinita à menor razão sílica/alumina. O segundo objetivo é a análise dos resultados dos testes. A razão sílica/alumina bem como os óxidos básicos presentes e a basicidade são muito usados nos estudos de equilíbrio de fases, de fusibilidade e de viscosidade de cinzas de carvões (Jak et al,1997; Gupta, 1998; Vargas, 2001).

A basicidade das cinzas foi determinada pela razão entre o somatório da fração molar dos óxidos básicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e o somatório da fração molar dos óxidos ácidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) nas cinzas, considerando o  $\text{Fe}^{3+}$  agindo como óxido básico devido a seu caráter anfótero (Mills, 1993 ;Vargas, 2001). Os teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e de  $\text{TiO}_2$ , considerados como óxidos ácidos, não alteram os resultados de basicidade devido às baixas concentrações.

### 3.5 Análise mineralógica de carvões e cinzas por difração de raios X (DRX)

A análise das amostras de cinzas por difração de raios X foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS.

A análise da composição mineralógica foi realizada em amostras dos carvões *in natura* numa granulometria de  $-75\mu\text{m}$ , em amostras das cinzas dos carvões e das misturas de carvões queimadas a  $800-850^{\circ}\text{C}$ , como recebidas ( $-75\mu\text{m}$ ) e na granulometria  $-44\mu\text{m}$ , e em amostras das cinzas de carvões e de misturas aquecidas até  $1.240^{\circ}\text{C}$ , resfriadas ao ar, moídas a  $-44\mu$ . A

análise das cinzas por DRX foi realizada em duas granulometrias, porque a granulometria mais fina representa melhor a composição mineralógica quantitativa das cinzas e a mais grossa permite verificar a ocorrência de minerais acessórios cristalinos, que ocorrem em proporções menores que 5% (em volume) na amostra.

A fração argila (-2 $\mu$ m) das amostras das cinzas dos carvões também foi analisada para confirmar a presença da fase illita, uma vez que essa fase ocorre em quantidades pequenas na temperatura em que foram preparadas as cinzas (800-850°C) e possui uma estrutura cristalina similar à da muscovita (mineral não argiloso). Para a obtenção dessa fração, utilizou-se o método de separação da fração argilosa da não argilosa, baseado na Lei de Stokes (Apêndice D).

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem que haja mudança de comprimento de onda. Para que esse processo ocorra é indispensável que a radiação seja monocromática. Um feixe difratado é produzido por dispersão somente quando algumas condições geométricas expressas pela lei de Bragg são satisfeitas:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (3.1),$$

onde  $n = 1, 2, 3, \dots$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\theta$  é o ângulo de difração ou de Bragg,  $d_{h,k,l}$  é a distância entre os planos atômicos da rede cristalina e  $h, k, l$  é o índice de Miller (Formoso, 1984).

O método de difração utilizado foi o do pó não orientado, para o qual foram utilizadas 2g de amostra para a análise dos carvões e das cinzas preparadas entre 800-850°C. Na análise das cinzas aquecidas a 1240°C, resfriadas ao ar, foram utilizadas amostras de cerca de 50-90 mg, devido a limitação da quantidade de amostra nos testes de sinterização.

O equipamento utilizado foi um difratômetro modelo Siemens D5000, com tubo de Cu sob uma tensão de 40kV e uma corrente de 25mA e com filtro monocromador de grafita, para obtenção da radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5409\text{\AA}$ ). A varredura das amostras pelo feixe de raios X foi de 2° a 72°(2 $\theta$ ), num passo de 0,02°(2 $\theta$ ) e tempo de 1s em cada passo. Na análise da fração de - 2 $\mu$ m das cinzas dos carvões a varredura foi de 3° a 10°(2 $\theta$ ), num passo de 0,01°(2 $\theta$ ) e tempo de 5s em cada passo. A técnica permite identificar os minerais e as fases cristalinas presentes acima de 5% em volume.

Na identificação dos principais minerais nos carvões e das fases minerais cristalinas nas cinzas utilizou-se um software com um banco de dados de 15.000 difratogramas de substâncias padrões (JCPDF). A análise foi qualitativa, uma vez que as cinzas são uma mistura complexa de fases de difícil quantificação nas temperaturas em que foram preparadas as amostras, principalmente devido à presença de fases amorfas. No carvão, a quantificação dos minerais também não foi possível em função da grande quantidade de matéria orgânica presente (90-95% em massa).

### 3.6 Análise das formas de enxofre nos carvões

A análise das formas de S nos carvões foi realizada no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, de acordo com a norma ASTM D 2492-02. Para essa análise, utilizou-se 1g de cada carvão na granulometria  $-75\mu\text{m}$ . Na análise são determinados os teores de enxofre sulfático, pirítico e orgânico. O enxofre sulfático é extraído da amostra com HCl diluído e determinado gravimetricamente. O enxofre pirítico é determinado estequiometricamente pela análise do ferro, sendo o ferro no estado pirítico extraído (com  $\text{HNO}_3$  diluído) do resíduo remanescente do carvão, após a extração do enxofre sulfático, e determinado por técnica de absorção atômica. O enxofre orgânico é determinado então por diferença entre o enxofre total no carvão (ASTM D4239-10) e as outras formas de enxofre.

### 3.7 Testes de fusibilidade

Os testes de fusibilidade foram realizados nas amostras das cinzas de  $800-850^\circ\text{C}$  pela Global Research & Development Arcelormittal, em Chicago (EUA), de acordo com a norma ASTM D1857-04.

Amostras de cinzas de cerca de 5g foram moídas em gral de ágata até  $-75\mu\text{m}$  e recalcinadas na temperatura de  $800-850^\circ\text{C}$  em atmosfera oxidante. Após o resfriamento, as cinzas foram novamente homogeneizadas. Para o teste de fusibilidade, as amostras de cinzas foram misturadas a gotas de água deionizada e moldadas na forma de uma pirâmide triangular de altura = 19,1 mm ( $3/4''$ ) e lado da base = 6,4mm ( $1/4''$ ) em molde específico. Esta pirâmide triangular é usualmente chamada de cone. Os cones são colocados sobre uma placa refratária formada por uma mistura alumina p.a. (granulometria:  $-150\mu\text{m}$ ) e caulim p.a. (granulometria:

-75 $\mu$ m), em iguais proporções, de espessura não maior que 6,4mm e de largura e comprimento de acordo com as dimensões do forno, montada sobre uma placa de aço pra diminuir a distorção.

O equipamento utilizado foi um LECO AF-600 para testes de fusibilidade. Este equipamento possui um forno tubular horizontal de alumina com aquecimento resistivo, com controle de temperatura medida por um termopar S (Pt-PtRh), câmera fotográfica integrada, que registra mais de 30 fotos/min através de um sistema de lentes e espelhos com iluminação por anel de *led* e um sistema de ventilação de 272 m<sup>3</sup>/h.



Figura 3.1- Detalhe da posição da placa e dos cones no forno tubular

A placa com os cones foi colocada no centro do forno tubular, como mostrado na Figura 3.1. O teste foi iniciado quando a temperatura no forno atingiu 800°C. A partir dessa temperatura os cones foram aquecidos a uma taxa de  $8\pm 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera oxidante até a fusão completa.

Nos testes foram determinadas, através das imagens capturadas por uma câmera controlada por um software, as temperaturas características em que ocorrem deformações específicas no cone, conforme a Figura 3.2 e a descrição a seguir:

IT - temperatura de início de deformação (arredondamento) da ponta do cone;

ST - temperatura de esfera: altura  $H$ =largura  $L$  da base;

HT - temperatura de semi-esfera:  $H=L/2$ ;

FT - temperatura de fluidez:  $H\leq 1,8\text{mm}$ .

Foram testados 5 cones por amostra, sendo o erro na temperatura de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  e a repetibilidade nos testes de  $\pm 30^{\circ}\text{C}$ .

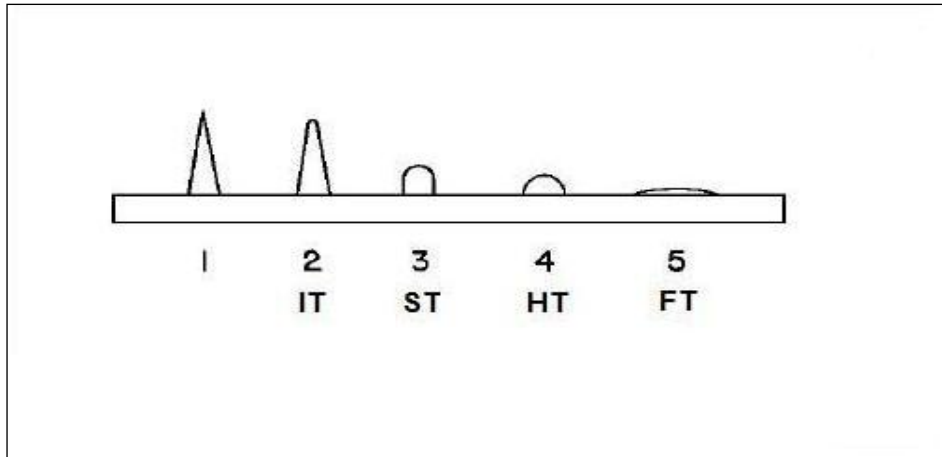


Figura 3.2 - Temperaturas características dos testes de fusibilidade ASTM.

### 3.8 Testes de aquecimento das cinzas

Os testes de aquecimento ou de sinterização das cinzas foram realizados no LaSid. O objetivo foi verificar as fases presentes nas cinzas, próximo à temperatura inicial de deformação do cone, determinada anteriormente nos testes de fusibilidade ASTM.

As amostras de cinzas foram aquecidas no forno do microscópio de aquecimento, que também é utilizado para testes de fusibilidade, conforme indicado pela norma DIN 51730. O microscópio de aquecimento consiste em 3 unidades, montadas num banco ótico de 1,5m de comprimento (Figura 3.5): do lado esquerdo, encontra-se uma fonte luminosa, lâmpada de filamento de baixa voltagem (30 a 60VA) ajustável ou halógena; no centro, um forno horizontal com regulagem de posição, aquecimento resistivo (Pt), tubo de alumina interno (L=185mm, d=20mm), orifícios para entrada e saída de gases, fechamento nas extremidades com lâminas de quartzo refrigeradas com água, temperatura máxima de trabalho de  $1500^{\circ}\text{C}$  e termopar S (Pt-PtRh) para medição da temperatura; e, uma unidade de observação, do lado direito, microscópio de ocular fixa, de baixa magnificação (5X), tela de vidro fosco, lâmina de vidro reticulado e acoplamento para equipamento de gravação (máquina fotográfica ou câmera de vídeo). O microscópio projeta a amostra, colocada numa pequena placa cerâmica,



em cima do termopar (Figura 3.3), inserido e alinhado dentro do forno em relação aos eixos radial e longitudinal e em relação ao sistema ótico.



Figura 3.3 – Microscópio de Aquecimento (DIN 51730)

Amostras de 90mg e granulometria inferior a  $44\mu\text{m}$  foram levemente compactadas num cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cada amostra foi colocada sobre o termopar S (Figura 3.3), revestido com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no centro do forno e aquecida até  $1240\pm 10^\circ\text{C}$ , numa taxa de  $8\pm 3^\circ\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera de ar. Após a sinterização, a retirada da amostra foi realizada em menos de 5s, junto com o termopar e resfriada ao ar. A variação da temperatura da amostra, do centro até a saída do forno, foi de  $20^\circ\text{C}$ , o que equivale a uma taxa de resfriamento de  $240^\circ\text{C}/\text{min}$ . A taxa de resfriamento do termopar sob a amostra, exposto ao ar, foi da ordem de  $300^\circ\text{C}/\text{min}$ . A Figura 3.4 ilustra o aspecto das cinzas, antes e após o teste de sinterização no forno do microscópio de aquecimento.

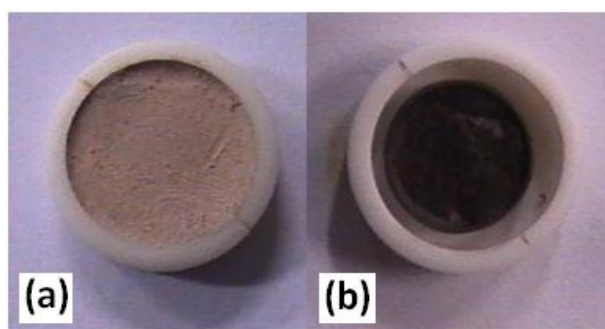


Figura 3.4 – Amostra “AD1”, antes (a) e após (b) o teste de sinterização.

As amostras de cinzas sinterizadas foram moídas em gral de ágata até  $-44\mu\text{m}$  e analisadas por DRX, como mencionado no item 3.2.

### 3.9 Testes de viscosidade

Os testes de viscosidade foram realizados pela Global Research & Development Arcelormittal, em Chicago, EUA.

Nos testes de viscosidade, utilizou-se um viscosímetro rotacional Orson, modelo RSV-1600, especialmente construído para testes de viscosidade em temperaturas até  $1650^{\circ}\text{C}$ , de acordo com o Procedimento A da norma ASTM C-965. A Figura 3.5 mostra uma foto e o esquema do equipamento que consiste em:

- um forno elétrico vertical com resistência de dissiliceto de molibdênio ( $\text{MoSi}_2$ );
- um sistema para controle de temperatura PID programável, com mostrador digital de temperatura, que permite programar o ciclo térmico do forno durante os diversos aquecimentos e tempos de isoterma;
- dois termopares tipo S, com precisão de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , um próximo ao elevador da amostra e outro junto a base do cadinho;
- um cadinho de liga de platina (90%Pt-10%Rh) com aproximadamente 60mm de altura, diâmetro da base de 57mm e do topo de 73mm e espessura 10mm;
- elevador para entrada e retirada do cadinho do forno;
- uma haste vertical giratória da mesma liga de platina do cadinho, como mostrada na Figura 3.6;
- um sistema para rotação da haste vertical;
- um equipamento para a medida do torque da haste com uma precisão de 1% (viscosímetro Brookfield).

O sistema do viscosímetro utiliza eixo com velocidade angular constante para medir a viscosidade em temperaturas diferentes. A velocidade angular utilizada nos testes foi de 100 RPM.

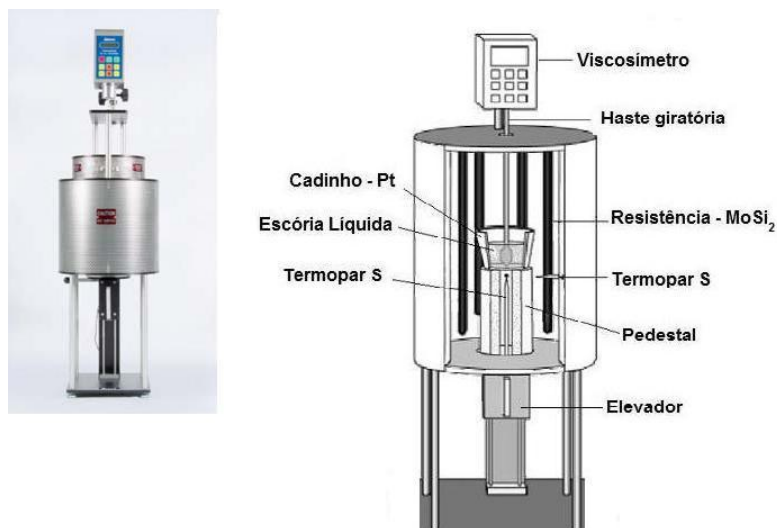


Figura 3.5 - Viscosímetro rotacional Orson RSV-1600 e desenho da seção transversal, mostrando os componentes principais

Nos testes foram utilizadas amostras de cerca de 350-400g de cinzas. A massa da amostra,  $m$  (g), foi calculada em função do volume ocupado no cadinho,  $V_m$  ( $\text{mm}^3$ ), do volume da porção imersa da haste,  $V_h$  ( $\text{mm}^3$ ), da massa específica das cinzas,  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e do coeficiente de expansão,  $\alpha$  de 0 a  $300^\circ\text{C}$  ( $\text{cm}/\text{cm}^\circ\text{C} \times 10^7$ ), conforme a equação:

$$m = (V_m - V_h) \rho (1 - 0,0007\alpha) \quad (3.2).$$

A haste giratória deve estar a uma distância igual ou maior que 10mm da base do cadinho, para evitar o efeito de pontas (ver Figura 3.6) .

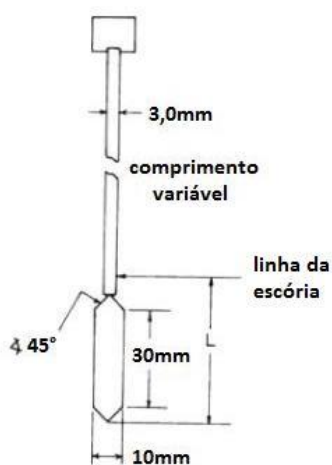


Figura 3.6 – Dimensões da haste giratória conforme norma ASTM C-965.

A calibração do viscosímetro foi realizada com duas (2) amostras de vidro (*glass*) especificados na norma ASTM C-965 (*NIST calibration glasses: 710a, Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> e 717a, borossilicato*).

As amostras padrões foram aquecidas até atingir uma viscosidade suficientemente baixa, que permitisse que as bolhas de ar fossem liberadas, e mantidas por um tempo mínimo de 20 min nessa temperatura até atingir o equilíbrio térmico. Após o abaixamento (manual) e ajuste da rotação da haste vertical, o torque foi medido e registrado em função da velocidade da haste e da temperatura do líquido. A amostra foi resfriada lentamente até atingir outros patamares de temperatura, para a realização de novas medidas na amostra. O teste termina quando ocorre a redução brusca na velocidade da haste.

Para uma velocidade angular constante, a viscosidade  $\eta$  é proporcional à razão entre o torque,  $M$ , e a velocidade angular,  $\omega$ , ( $M/\omega$ ). Os gráficos  $\eta$  versus ( $M/\omega$ ) foram traçados e ajustados por regressão linear. A não linearidade desses gráficos indica que o equipamento apresenta problemas. As viscosidades ( $\log \eta$ ) dos padrões foram também plotadas em função da temperatura e comparados aos dados tabelados pela NIST. Pela seleção apropriada dos vidros, a mesma viscosidade pode ser atingida em diferentes temperaturas, o que permite estabelecer se existem erros de temperatura.

Após a calibração, cada amostra de cinzas foi colocada no cadinho de Pt e aquecida acima de 1.600°C para a fusão e encharque térmico e seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima para a medida da viscosidade dos padrões. O líquido foi resfriado em intervalos de temperatura que variaram entre 50°C, no início dos testes, e 25°C, quando se aproximava da temperatura de cristalização das cinzas.

O ajuste dos dados foi realizado através da equação de Fulcher, conforme recomenda a norma ASTM C-965 para escórias vítreas (*glasses*).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão discutidos considerando a seguinte ordem: análise das formas de S nos carvões, análise química das cinzas, análise dos carvões e cinzas por DRX, testes de fusibilidade das cinzas, testes de viscosidade das cinzas fundidas e considerações finais.

### 4.1 Análise química complementar dos carvões - Formas de S

A Tabela 4.1 apresenta o S total e a análise das formas de S nos carvões. Verifica-se nessa tabela que o S sulfático é similar nos carvões de mesmo *rank* estudados, reduzindo com o aumento de *rank*, enquanto o S pirítico e o orgânico são variáveis. Essas variações estão relacionadas com ambiente de formação e com o grau de carbonificação dos carvões. O carvão “C” apresenta um teor de S total bem baixo, predominando a forma sulfática. Nos outros carvões, o S pirítico é maior ou igual ao S sulfático, sendo o carvão “B” o mais rico em pirita. Isto está de acordo com Bryers (1996), o qual citou que o Fe ocorre primeiramente como pirita e marcassita nos carvões do hemisfério norte (carvões “A”, “B” e “D”), enquanto nos carvões australianos (carvão “C”), o ferro ocorre principalmente sob a forma de carbonatos (siderita e anquerita). O carvão “C” não possui S orgânico, o que em parte se deve ao seu *rank* mais alto e por ser rico em inertinita (mais aromática).

Tabela 4.1 – Formas de enxofre nos carvões

Carvão	%S total	%S sulfático	%S pirítico	%S orgânico
A	0,90	0,33	0,33	0,24
B	2,07	0,30	1,42	0,35
C	0,29	0,22	0,07	0
D	0,77	0,23	0,31	0,23

%, em massa.

### 4.2 Análise química e basicidade das cinzas

A avaliação dos resultados de análise química das cinzas foi realizada com base nos elementos contidos nas cinzas dos carvões e misturas, embora nos resultados esses elementos se encontrem na forma de óxidos.

#### 4.2.1 Análise química e basicidade das cinzas dos carvões

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise química por FRX dos principais elementos presentes nas cinzas, da análise do teor de SO<sub>3</sub> e da perda ao fogo a 1000°C das amostras de cinzas dos carvões, enquanto que a Tabela 4.3 mostra os resultados da análise, descontados a perda ao fogo e os teores de SO<sub>3</sub>, conforme determina a norma ASTM D4326-07, a razão sílica/alumina, o teor de óxidos básicos e a basicidade dessas amostras.

Tabela 4.2 Análise química das cinzas dos carvões

Cz	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %	LOI
A	58,03	23,90	8,00	2,30	2,02	0,22	1,94	0,99	<0,03	1,65	0,92
B	49,22	23,70	17,89	2,71	0,61	0,26	1,87	1,20	0,28	1,15	1,11
C	42,75	32,53	6,19	6,31	1,40	0,22	1,74	1,76	2,68	2,57	1,85
D	32,29	21,07	12,51	12,51	1,89	0,22	1,37	1,16	<0,03	14,66	2,29

Cz= cinzas dos carvões ; %, em massa; LOI(*loss of ignition*)= perda ao fogo a 1000°C

Tabela 4.3 Análise química, razão sílica/alumina, somatório dos óxidos básicos e basicidade das cinzas dos carvões.

Cz	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B
A	59,56	24,53	8,21	2,36	2,07	0,23	1,99	1,02	<0,03	2,43	0,14
B	50,35	24,25	18,30	2,77	0,62	0,27	1,91	1,23	0,29	2,08	0,19
C	44,73	34,03	6,48	6,60	1,46	0,23	1,82	1,84	2,80	1,31	0,20
D	38,88	25,37	15,06	15,06	2,27	0,26	1,65	1,40	<0,04	1,53	0,49

Cz= cinzas dos carvões; %, em massa; B= basicidade

Verifica-se nas tabelas 4.2 e 4.3 que as composições químicas das cinzas dos carvões são bem distintas, de acordo com a origem e *rank* dos carvões. Os elementos de maior concentração em todas as cinzas são Si e Al, sendo as cinzas “A” as mais ricas em Si e as cinzas “C”, as mais ricas em Al. A razão sílica/alumina é mais alta nas cinzas “A” e “B” que nas cinzas “C” e “D”.

Quanto aos elementos Fe, Ca e S, pode-se observar na Tabela 4.2 que:

- as cinzas “B” apresentam o teor mais alto de Fe, seguida pelas cinzas “D”, enquanto as cinzas “C” têm o teor mais baixo;
- as cinzas “D” se destacam por ter o teor de Ca mais alto e as cinzas “A” e “B”, por teores mais baixos;
- embora o carvão “B” tenha o maior teor de S entre os carvões (ver Tabela 3.2), as cinzas do carvão “D” apresentam um teor bem mais alto de  $\text{SO}_3$  devido a maior quantidade de Ca presente, pois o S liberado na forma de gás reage com o Ca, fixando o sulfato nas cinzas, principalmente quando durante a produção das cinzas não há oxigênio em excesso (Karr,1978).

Os elementos menores, embora em pequenas quantidades, também são importantes, pois K e Na formam fases de mais baixo ponto de fusão, Mg pode reduzir a viscosidade das cinzas líquidas, enquanto Ti e P, formam fases de alto ponto de fusão (Bagatini, 2007; Vassilev,1995). Destaca-se na Tabela 4.2 que: as cinzas “A” e “D” apresentam os mais altos teores de Mg; as cinzas “C” mostram os mais altos teores de Ti e P; e as cinzas “D” apresentam o teor mais baixo de K.

A partir das análises químicas, calculou-se a basicidade das cinzas. Observa-se na Tabela 4.3 que as cinzas mais ácidas correspondem à amostra “A” e as mais básicas à amostra “D”. As cinzas “A” apresentam o teor mais alto de Si e o teor mais baixo de óxidos básicos. Comparando as amostras das cinzas “A” e “B”, constata-se que o aumento de basicidade da amostra “B” se deve principalmente ao teor maior de Fe e ao teor menor de Si presentes, uma vez que os teores de Al dessas amostras de cinzas são praticamente iguais. Considerando as cinzas “B” e “C”, as quais apresentam basicidades similares, verifica-se que o teor maior de óxidos básicos presentes na amostra “B” é compensado por uma quantidade maior de óxidos ácidos ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) na amostra “C”. As cinzas “D” apresentam a maior basicidade entre todas as cinzas em função do teor mais alto de óxidos básicos e do teor mais baixo de sílica presentes.

#### 4.2.2 Análise química e basicidade das cinzas das misturas de carvões

A Tabela 4.4 apresenta as análises químicas das cinzas das misturas de carvões da série “ABC”, calculadas a partir das proporções dos carvões nas misturas e a Tabela 4.5

mostra as análises químicas das cinzas, descontado os teores de SO<sub>3</sub>, as razões sílica/alumina e as basicidades dessas cinzas.

Tabela 4.4– Análise química das cinzas das misturas de carvões “ABC”

Cz	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %
ABC1	51,77	27,75	8,38	3,87	1,65	0,24	1,88	1,34	1,14	2,00
ABC2	50,87	27,73	9,38	3,94	1,51	0,24	1,87	1,36	1,16	1,95
ABC3	49,97	27,70	10,38	4,01	1,37	0,23	1,86	1,38	1,19	1,90
ABC4	49,08	27,68	11,38	4,08	1,23	0,23	1,86	1,40	1,21	1,85

Cz=cinzas; %, em massa.

Tabela 4.5 – Análise química, razão sílica/alumina, teor de óxidos básicos e basicidade das cinzas das misturas“ABC”

Cz	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B %
ABC1	52,82	28,31	8,55	3,95	1,68	0,25	1,92	1,37	1,16	1,87	0,17
ABC2	51,88	28,28	9,57	4,02	1,54	0,25	1,91	1,39	1,18	1,83	0,17
ABC3	50,94	28,24	10,58	4,09	1,40	0,23	1,90	1,41	1,21	1,80	0,18
ABC4	50,00	28,20	11,59	4,16	1,25	0,23	1,89	1,45	1,23	1,77	0,18

Cz= cinzas; %, em massa; B= basicidade.

Nas misturas de carvões “ABC”, observa-se que o teor de Si tende a decrescer de “ABC1” para “ABC4”, enquanto o teor de Al é praticamente constante, o que causa um decréscimo da razão sílica/alumina de 1,87 para 1,77. Entre os outros elementos, destaca-se o aumento do teor de Fe de “ABC1” para “ABC4”. Em função da pequena diferença de composição química nessas misturas, a basicidade praticamente não varia.

A Tabela 4.6 apresenta as análises químicas das cinzas das misturas de carvões “AD”, calculadas a partir das proporções dos carvões nas misturas e a Tabela 4.7 mostra as análises químicas, descontado os teores de SO<sub>3</sub>, a razão sílica/alumina e a basicidade dessas cinzas.



Tabela 4.6 – Análise química das cinzas das misturas de carvões “AD”

Cz	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %
AD1	48,08	23,09	9,95	6,32	1,99	0,24	1,73	1,32	<0,03	6,97
AD2	45,79	22,81	10,42	7,39	1,98	0,24	1,68	1,40	<0,03	8,29
AD3	43,20	22,53	10,88	8,46	1,97	0,24	1,62	1,47	<0,03	9,61

Cz=cinzas; %, em massa.

Tabela 4.7 – Análise química das cinzas das misturas de carvões “AD”

Cz	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B %
AD1	51,84	24,82	10,73	6,81	2,15	0,24	1,87	1,42	<0,03	2,09	0,22
AD2	49,91	24,86	11,36	8,06	2,16	0,26	1,83	1,53	<0,03	2,00	0,24
AD3	47,79	24,92	12,04	9,36	2,18	0,27	1,79	1,63	<0,03	1,92	0,27

Cz=cinzas; %, em massa; B = basicidade.

Segundo as Tabelas 4.6 e 4.7, nas misturas “AD”, verifica-se de “AD1” para “AD3”, uma redução no teor de Si e na razão sílica/alumina em função da menor participação do carvão A. Observa-se também uma leve tendência de aumento no teor de Fe e um aumento significativo no teor de Ca e S e, em consequência, ocorre um aumento na basicidade.

Comparando as duas séries de misturas, observa-se que a série de misturas “ABC” têm maior teor de Al e menor basicidade que a série de misturas “AD”.

### 4.3 Análise mineralógica dos carvões e das cinzas por difração de raios X

#### 4.3.1 Principais minerais nos carvões

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os difratogramas de raios X das amostras dos carvões utilizados neste trabalho. Os difratogramas mostram as intensidades dos raios difratados nos planos (h,k,l) de cada componente mineral cristalino das amostras, medidas em *counts/s* (contagem por segundo), em função do ângulo de difração (2θ). CuKα indica a radiação monocromática utilizada na análise. Devido à grande quantidade de matéria orgânica (> 90% em massa ou >94,5-95% em volume para densidade do carvão entre 1,2-1,3g/cm<sup>3</sup>),

menos de 5% em volume corresponde à matéria mineral (densidade=2,65g/cm<sup>3</sup>). Como a intensidade é afetada pelo volume de raios difratados e pelo coeficiente de absorção de massa (Formoso, 1984), também denominado coeficiente de atenuação de massa para misturas (Brown,1980), os difratogramas dos carvões mostram somente os picos dos planos de reflexão hkl dos minerais cristalinos de maior concentração. A grande elevação do *background* nos difratogramas se deve principalmente à matéria orgânica amorfa.

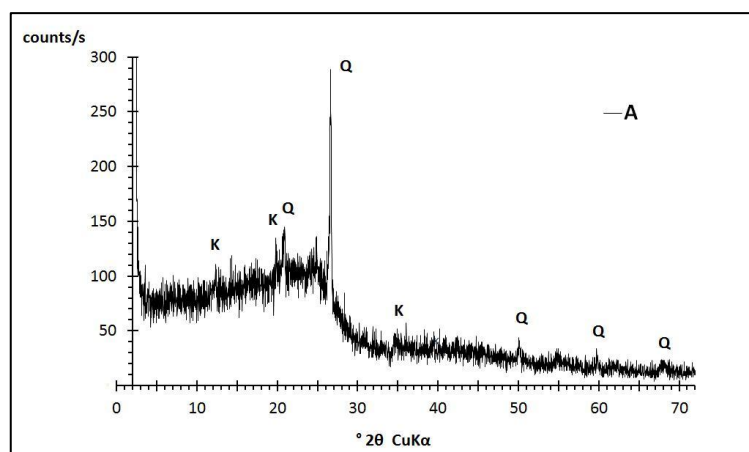


Figura 4.1 – Difratograma do carvão “A”. K=caolinita; Q=quartzo.

De acordo com a Figura 4.1, no carvão “A” os principais minerais são caolinita e quartzo. Os cinco picos do quartzo, visíveis no difratograma, são, em ordem crescente de  $2\theta$ , os dos planos de reflexão (100, 101, 112, 211 e 301), sendo o pico mais importante do quartzo (101), de grande intensidade. Os picos correspondentes à caolinita são, em ordem crescente de  $2\theta$ , o dos planos (001, 020, 002). Os minerais bem cristalizados como o quartzo apresentam picos estreitos e bem definidos e aparentam uma maior intensidade de raios difratados dos planos do cristal, mesmo quando em menor proporção, pois minerais menos cristalinos como os argilominerais (no caso, a caolinita) apresentam picos mais difusos e alargados devido a uma maior quantidade de defeitos cristalinos e a um menor tamanho de cristal (Brown, 1980).

A Figura 4.2 mostra o difratograma do carvão “B”, onde aparecem os picos correspondentes aos argilominerais caolinita e ilita (pico principal 001 da ilita é provável devido à baixa intensidade) e aos minerais quartzo e pirita. Observa-se que o pico principal do quartzo é menos intenso que no carvão “A”. O carvão “B” possui o maior teor de pirita entre os carvões de acordo com o difratograma e pela análise das formas de S no carvão, mostrada na Tabela 4.1.

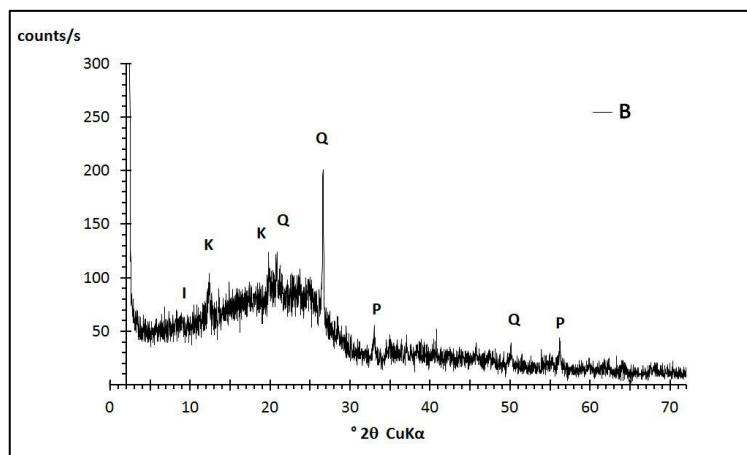


Figura 4.2 – Difratoograma do carvão “B”. K=caolinita; I=Ilita; P=Pirita; Q= quartzo.

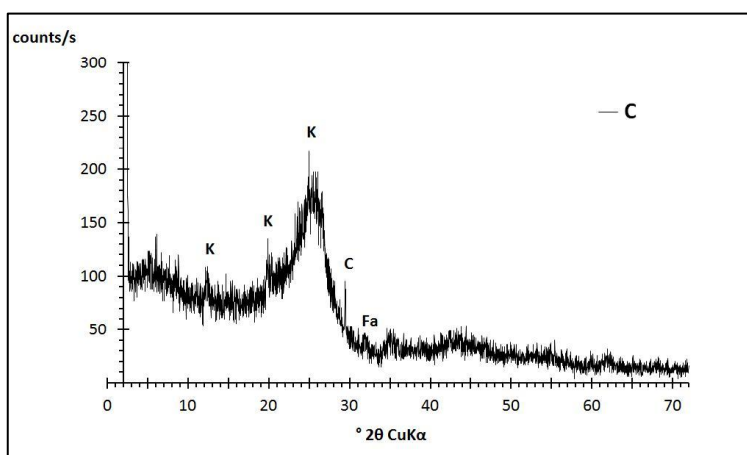


Figura 4.3 – Difratoograma do carvão “C”. K=caolinita; C=calcita; Fa= fluorapatita.

O difratograma do carvão “C” (Figura 4.3) indica a ocorrência de caolinita, de duas fases ricas em Ca, calcita e fluorapatita, e a ausência dos picos do quartzo. A importância da fluorapatita pode ser relacionada ao teor mais alto de P nas cinzas (Tabela 4.2 e 4.3). Normalmente, a calcita vem acompanhada de outros carbonatos, o que sugere a presença da siderita e anquerita, como citado por Bryers (1996), uma vez que pouco Fe se encontra na forma pirítica (Tabela 4.1).

No difratograma do carvão “D” (Figura 4.4), verifica-se que os minerais mais importantes são caolinita, calcita e quartzo. Observa-se ainda que a intensidade do pico principal do quartzo é muito baixa se comparada aos carvões “A” e “B”. A importância da calcita no carvão “D” está de acordo com o teor mais alto de Ca encontrado na análise química das cinzas (Tabela 4.2). Embora não tenha sido possível observar os minerais ricos

em Fe no difratograma desse carvão, pode-se inferir que o teor relativamente alto de Fe se deve principalmente a carbonatos e pirita (Tabela 4.1).

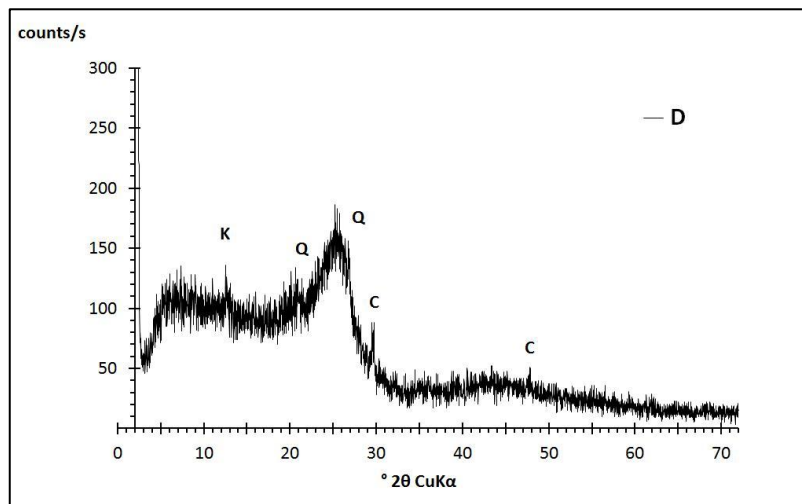


Figura 4.4 – Difratograma do carvão “D”. K=caulinita; C=calcita; Q= quartzo.

#### 4.3.2 Principais fases nas cinzas dos carvões

A metacaolinita, uma das fases de maior concentração nas cinzas dos carvões, é amorfa e, portanto, dificultou a determinação por difração de raios X de fases cristalinas de menor concentração nas cinzas devido à diluição das fases e aos efeitos de absorção na matriz.

Outros argilominerais como a esmectita (não detectada nas análises de DRX dos carvões, provavelmente devido a sua baixa concentração ou não ocorrência) também tem sua estrutura cristalina destruída durante a formação das cinzas (800-850°C). Entretanto, o colapso da estrutura cristalina da ilita ocorre geralmente entre 850-900°C, o que indica que a ilita ainda pode estar presente, porém provavelmente em quantidades pouco significativas.

As fases minerais cristalinas encontradas nas cinzas “A”, analisadas por DRX como recebidas (Figura 4.5) são quartzo, hematita, anidrita e sulfato de alumínio hidratado. No difratograma da amostra das cinzas “A”, moída a -325mesh (Figura 4.6), além das fases citadas, aparecem ilita e plagioclásio. O pico principal da ilita (001) é muito pequeno, o que gerou dúvidas sobre a presença de ilita na amostra. Não se pode excluir também a possibilidade de que a fase em questão seja muscovita (mineral não argiloso), uma vez que esta apresenta quase a mesma estrutura cristalina da ilita (Brindley, 1984; Conville, 2005). A

análise de DRX realizada na fração argila ( $<2\mu\text{m}$ ), num tempo de exposição maior (5s), mostrada na Figura 4.7, indica que é bem provável a existência de ilita nas cinzas “A”, porém em baixa concentração.

Entre os sulfatos, a anidrita é uma fase secundária resultante principalmente da reação da pirita com carbonatos, mas também pode ser originada a partir da desidratação do gipso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato bastante comum em carvões. Entretanto, o sulfato de alumínio hidratado ( $\text{AlSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) não é uma substância muito comum nas cinzas preparadas em laboratório, onde se queima normalmente uma pequena massa de carvão em excesso de ar. A origem do sulfato de alumínio hidratado deve ser melhor investigada em trabalhos futuros, pois, embora apareça no quadro da Tabela 2.4 (item 2.2.3.2 da revisão bibliográfica) como um sulfato (queramolita) encontrado em carvões oxidados, o tema não foi aprofundado. Como três das quatro principais reflexões do sulfato de alumínio hidratado se encontram em ângulos  $2\theta$  muito próximos, ocorre um alargamento do pico.

Contudo, o que mais se distingue nas cinzas “A” é a alta intensidade dos picos do quartzo, em concordância com o teor mais elevado de sílica da análise química e com a razão sílica/alumina mais alta.

As fases cristalinas nas cinzas do carvão “B” são quartzo, hematita, anidrita, sulfato de alumínio hidratado e ilita, conforme os difratogramas nas Figuras 4.8 e 4.9. O pico 001 da ilita aparece somente na amostra como recebida (Figura 4.8), o que sugere que possa também ter muscovita. A análise por DRX da fração de  $-2\mu\text{m}$  (Figura 4.10) indica que a ilita provavelmente está presente, mas em baixa concentração.

Nos difratogramas do carvão “B”, os picos do quartzo apresentam intensidades menores, enquanto que os picos da hematita têm intensidades maiores que aqueles apresentados pelo carvão “A”. A hematita derivada principalmente da pirita é uma fase cristalina bem importante, de acordo com a análise das formas de S e com o alto teor de Fe encontrado na análise química.

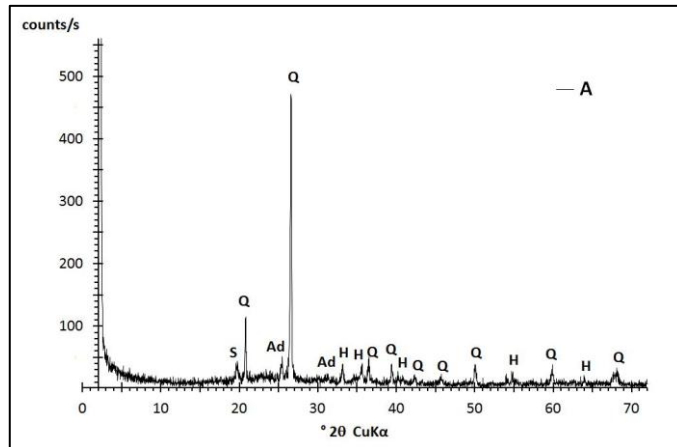


Figura 4.5 – Difratoograma das cinzas do carvão “A” como recebida. Ad= anidrita;  
H= hematita; Q= quartzo ; S= sulfato de alumínio hidratado.

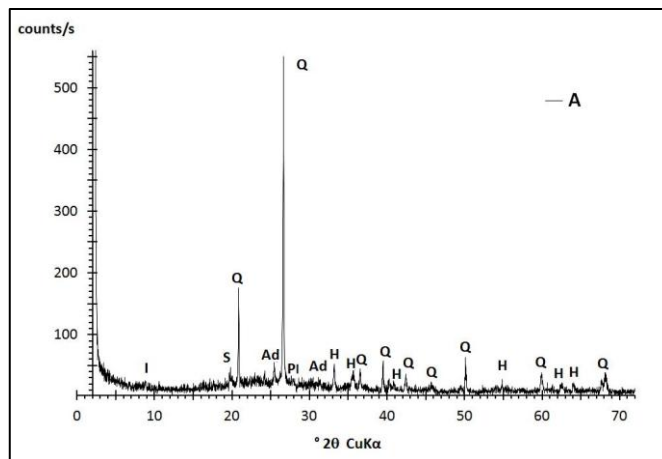


Figura 4.6 – Difratoograma das cinzas do carvão “A”, a - 325mesh. Ad= anidrita;  
H= hematita ; I=ilita; Pl=plagioclásio; Q= quartzo; S= sulfato de alumínio hidratado.

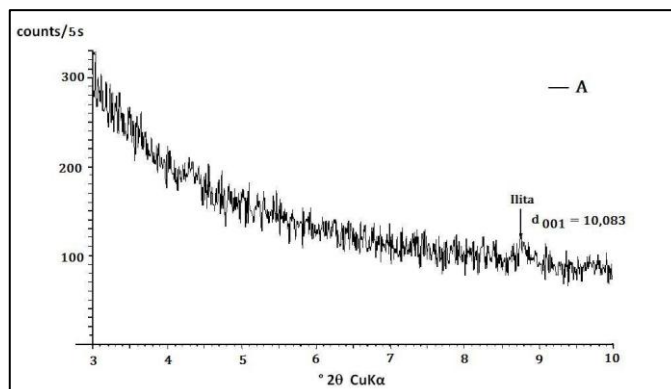


Figura 4.7 – Difratoograma da fração -2 μm das cinzas do carvão “A” .

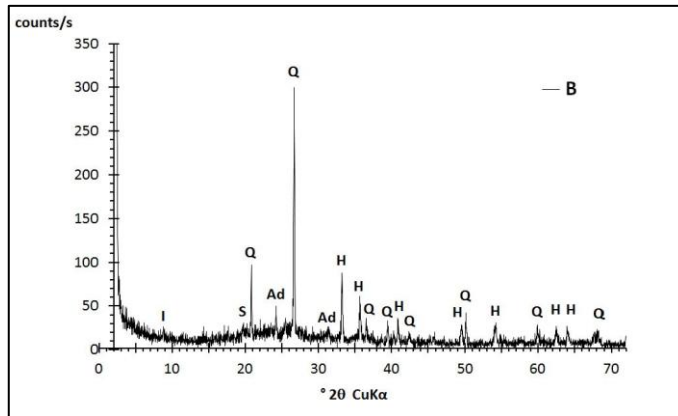


Figura 4.8 – Difratoograma das cinzas do carvão “B” como recebida. Ad= anidrita  
H= hematita; I=ilita; Q= quartzo; S= sulfato de alumínio hidratado.

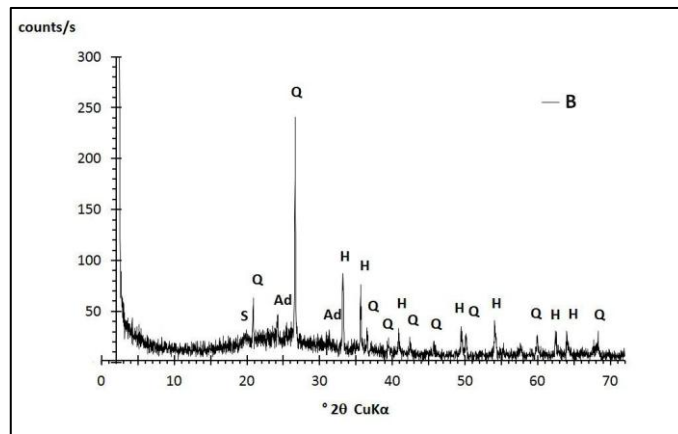


Figura 4.9 – Difratoograma das cinzas do carvão “B” na granulometria -325mesh. Ad= anidrita; H= hematita; Q= quartzo; S= sulfato de alumínio hidratado.

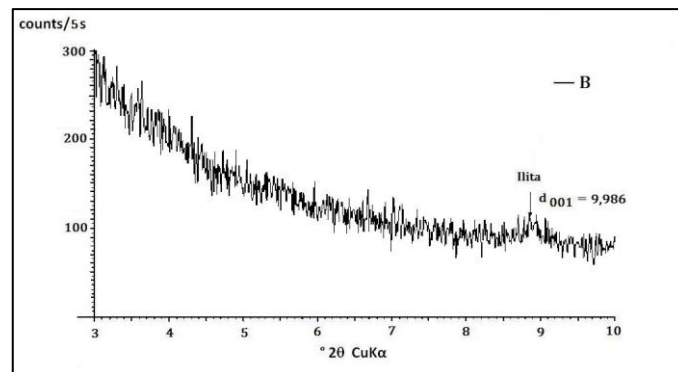


Figura 4.10 – Difratoograma da fração -2 μm das cinzas do carvão “B” .

O difratograma das cinzas “C” como recebida (Figura 4.11) mostra as fases cristalinas quartzo, hematita, fluorapatita, anidrita, sulfato de alumínio hidratado, ilita, mulita, feldspato potássico e plagioclásio. A mulita é uma fase das cinzas decorrente do aquecimento de argilominerais acima de 950°C, podendo estar presente no carvão devido a um aquecimento regional da jazida de carvão. A menor intensidade do pico principal do quartzo indica sua menor concentração nessas cinzas comparada a dos carvões “A” e “B”.

No difratograma das cinzas “C”, na granulometria <325mesh (Figura 4.12), aparecem somente os picos das fases cristalinas de maior concentração, devido provavelmente à atenuação causada pelo grande volume de fases amorfas presente na amostra (principalmente metacaolinita). Cabe citar que a granulometria mais fina representa melhor a composição mineralógica quantitativa das cinzas. A análise por DRX da fração de -2µm (Figura 4.13) confirma a ocorrência da ilita nessas cinzas.

Na análise química das cinzas, Tabela 4.2 e 4.3, o carvão “C” é o mais rico em Al e a razão sílica/alumina é a menor entre as cinzas dos carvões. De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que o carvão “C” possui o maior teor de caolinita entre os carvões, uma vez que outros aluminossilicatos (outros argilominerais e silicatos acessórios) estão presentes em bem menores proporções e contêm menos Al que a caolinita.

As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam respectivamente os difratogramas das cinzas do carvão “D” como recebida, a -325mesh e da fração de -2µm. As principais fases cristalinas encontradas nessas cinzas são: anidrita, hematita, quartzo e sulfato de alumínio hidratado. Essas cinzas são caracterizadas pela maior intensidade dos picos da anidrita, em concordância com os mais altos teores de CaO e SO<sub>3</sub> encontrados na análise química. O difratograma das cinzas como recebidas (Figura 4.15), mostra ainda a ocorrência de maghemita (*maghemite*:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que é um mineral ou fase com uma estrutura de espinélio e com composição intermediária entre hematita e magnetita (Brown, 1980). A análise por DRX da fração de -2µm indica a não ocorrência de ilita nas cinzas “D”, preparadas entre 800-850°C.



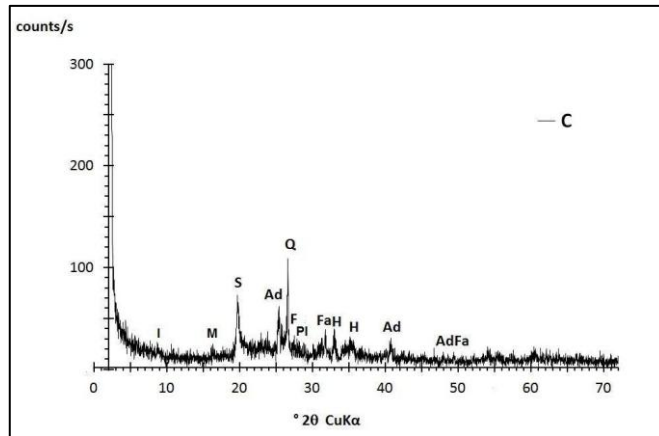


Figura 4.11 – Difratoograma das cinzas do carvão “C” como recebida. Ad= anidrita; F= feldspato potássico; Fa= fluorapatita; H= hematita; I=ilita; M=mulita; Pl=plagioclásio; Q= quartzo S= sulfato de alumínio hidratado.

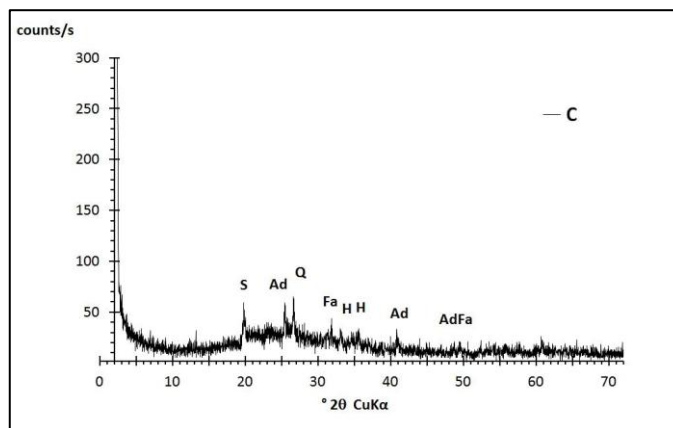


Figura 4.12 – Difratoograma das cinzas do carvão “C” a -325mesh. Ad= anidrita Fa= fluorapatita; H= hematita; Q= quartzo; S= sulfato de alumínio hidratado.

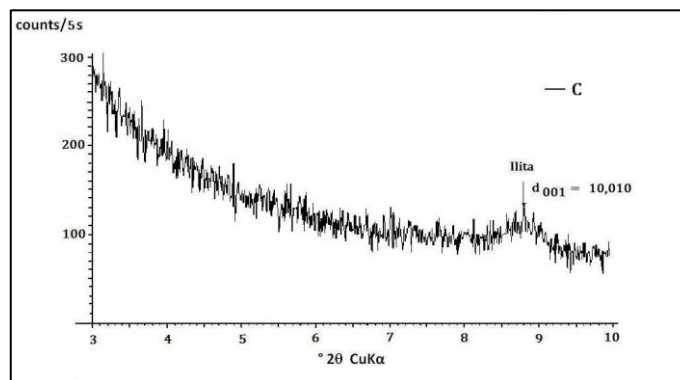


Figura 4.13 – Difratoograma da fração -2 μm das cinzas do carvão “C” .

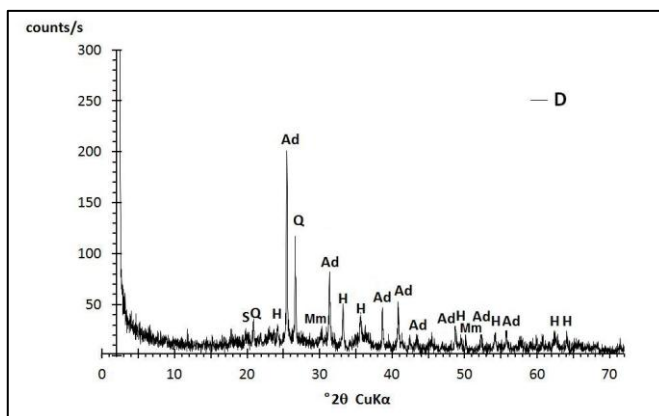


Figura 4.14 – Difratoograma das cinzas do carvão “D” como recebida. Ad= anidrita; H= hematita; Mm=maghemita; Q= quartzo; S= sulfato de alumínio hidratado.

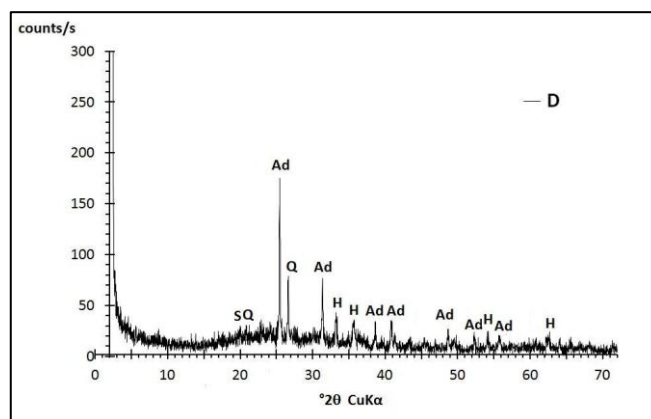


Figura 4.15 – Difratoograma das cinzas do carvão “D” a -325mesh. Ad= anidrita; H= hematita; Q= quartzo; S= sulfato de alumínio hidratado.

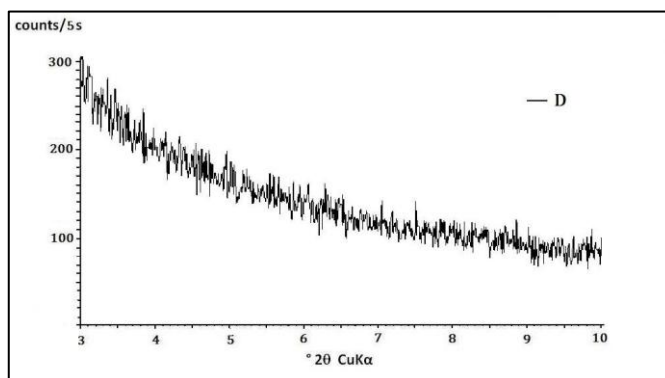


Figura 4.16 – Difratoograma da fração -2 μm das cinzas do carvão “D”

### 4.3.3 Principais fases cristalinas nas cinzas das misturas de carvões

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram respectivamente os difratogramas das cinzas das misturas da série “ABC” e “AD”, somente na granulometria menor que 325mesh, uma vez que os difratogramas das misturas como recebidas não apresentaram nenhuma fase cristalina diferente.

A Figura 4.17 mostra os difratogramas das cinzas das misturas da série “ABC”. Observa-se nesses difratogramas que as principais fases cristalinas são quartzo, anidrita, hematita, sulfato de alumínio hidratado e ilita. Outras fases que aparecem nos difratogramas são plagioclasio (em ABC1 e ABC3), fluorapatita (em ABC2) e feldspato potássico (em ABC4). Tanto as fases principais como as acessórias dependem da contribuição de cada carvão nas misturas e nenhuma fase nova importante foi formada durante a queima das misturas dos carvões.

Os difratogramas das cinzas das misturas da série “AD”, na Figura 4.18, indicam também que as principais fases cristalinas são quartzo, anidrita, hematita, sulfato de alumínio hidratado e ilita. Exceções são a ilita que não aparece no difratograma das cinzas “AD3” por ocorrer em menor quantidade, uma vez que o carvão “D” não contribui com esta fase, e o feldspato potássico, fase acessória, que está presente no difratograma das cinzas “AD2”.

A análise qualitativa por difração de raios X não se mostrou uma boa metodologia para avaliar as diferenças entre as cinzas dentro da série de misturas de carvões, porque as fases cristalinas principais são praticamente idênticas e existe pouca variação na análise química das cinzas nas misturas selecionadas. Pode-se, no entanto, observar uma tendência à redução da intensidade dos picos do quartzo com o decréscimo da participação do carvão “A” nas duas séries de cinzas.

A diferença mais importante nos difratogramas entre as duas séries de cinzas é a maior intensidade dos picos de anidrita na série “AD”, de acordo com os mais altos teores de CaO e SO<sub>3</sub> encontrados nessas cinzas.

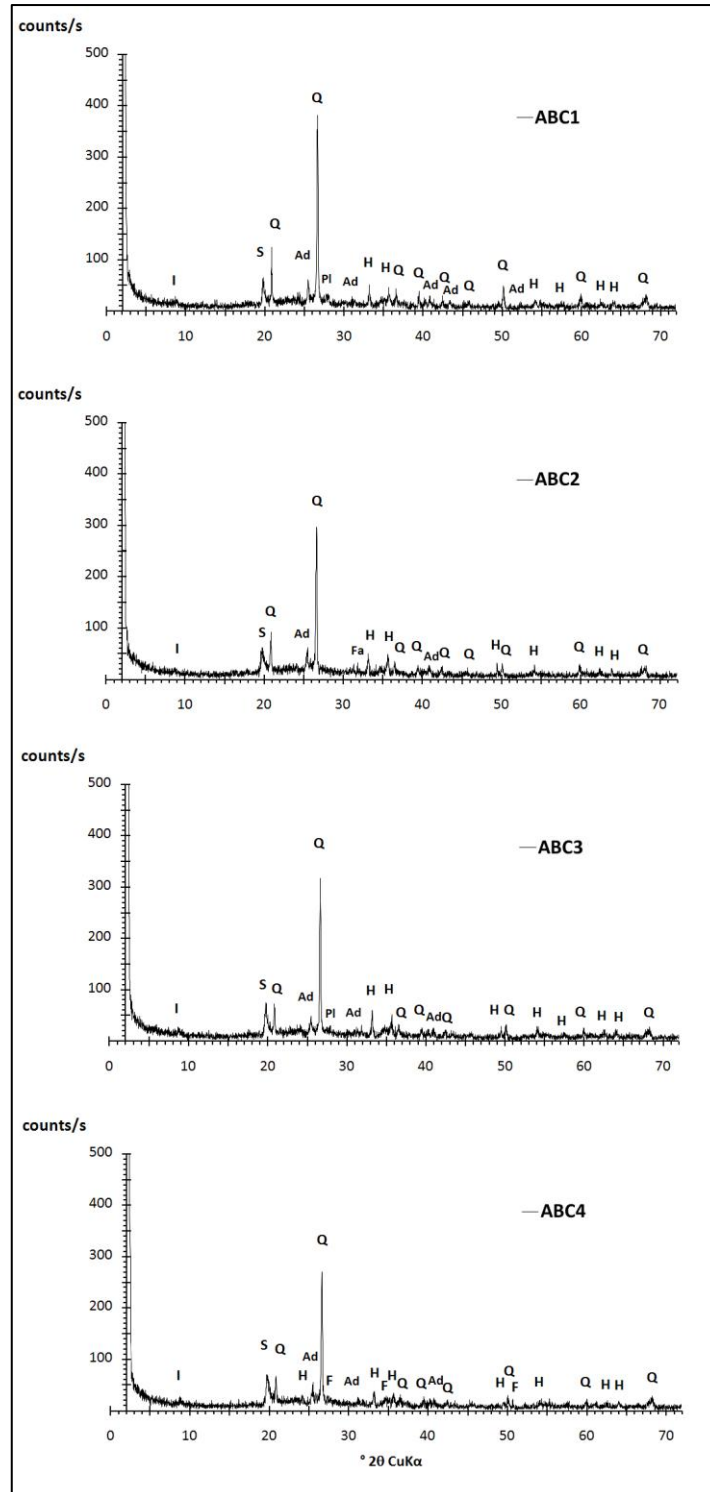


Figura 4.17 – Difratoograma das cinzas da série de misturas “ABC” a -325mesh.

Ad= anidrita; F= feldspato potássico; Fa= fluorapatita; H= hematita; I=ilita;

Pl= plagioclásio; Q= quartzo; S= sulfato de alumínio hidratado.

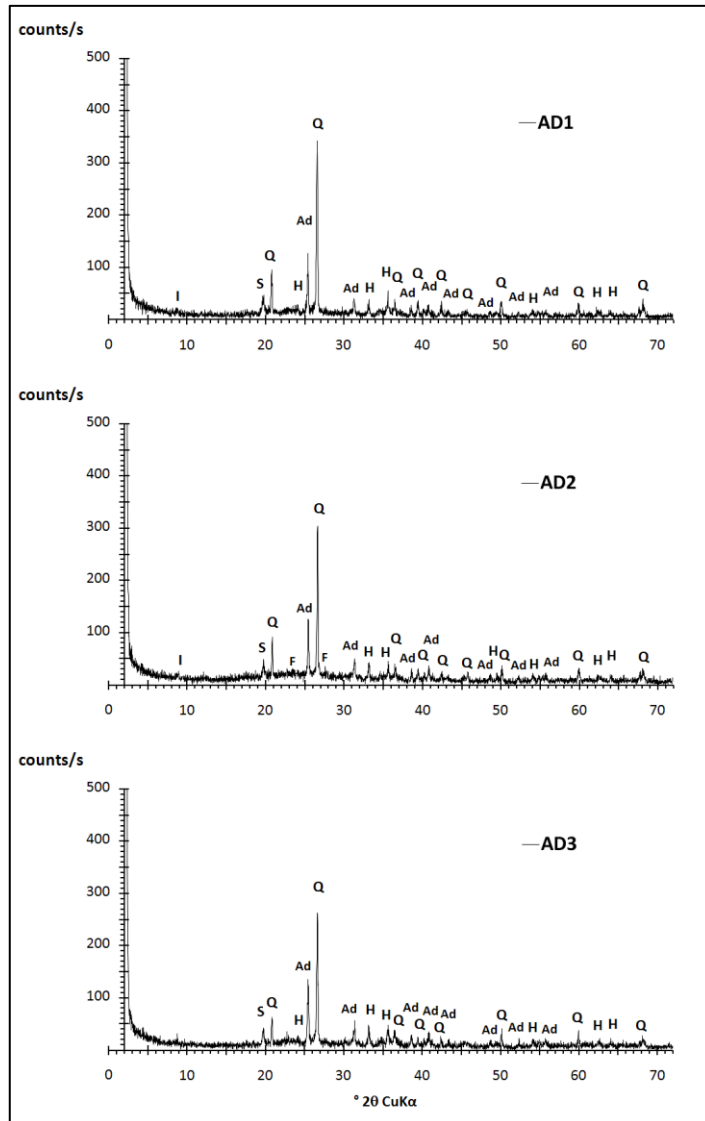


Figura 4.18 – Difratoograma das cinzas da série de misturas “AD” a -325mesh. Ad= anidrita; F= feldspato potássico; H= hematita; I=ilita ; Q= quartzo; S= sulfato de alumínio hidratado.

#### 4.3.4 Principais fases cristalinas após aquecimento das cinzas dos carvões

Nos testes a  $1.240^\circ\text{C}$ , resfriados ao ar, algumas cinzas apresentaram visualmente fase sólida colada no fundo do cadinho, conforme ilustrado na Figura 4.19, o que é uma indicação da formação de fase(s) líquida(s) durante o aquecimento. A presença de fase sólida amorfa devido à fusão interfere nos resultados de DRX e impossibilita a identificação de fases cristalinas de menores concentrações.

A Figura 4.20 mostra os difratogramas das amostras de cinzas dos carvões, sinterizadas a  $1.240^\circ\text{C}$ . Os resultados de DRX mostram que as fases cristalinas mais

importantes nas cinzas “A” e “B” são mulita, quartzo e hematita. Nas cinzas “C”, observa-se a mulita, como fase majoritária, hematita, anortita e quartzo, enquanto que nas cinzas “D”, a anortita, como fase majoritária, hematita e magnetita. A mulita é formada a partir dos argilominerais, principalmente da metacaolinita, enquanto que a anortita é formada principalmente na reação da mulita com o CaO liberado na decomposição da anidrita (950°C-1.200°C). Observa-se que nas cinzas “D”, o quartzo não aparece nos difratogramas, indicando sua dissolução no líquido.

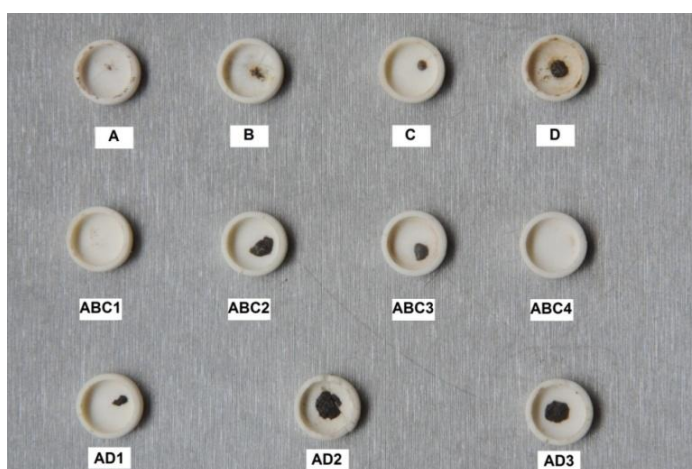


Figura 4.19 – Cadinhos após a retirada das amostras para DRX

Nos difratogramas das cinzas da série de misturas “ABC” sinterizadas a 1.240°C, mostrados na Figura 4.21, verifica-se que as principais fases cristalinas presentes são mulita, quartzo e hematita. Outras fases cristalinas presentes nos difratogramas são anortita, em ABC2 e ABC4, e cal em ABC4. A maior intensidade dos picos de quartzo, anortita e hematita, bem como a presença de picos de cal se devem provavelmente a menor quantidade de fase amorfa (fase vítrea) nas cinzas ABC4.

Os difratogramas das cinzas da série de misturas “AD” (Figura 4.22) sinterizadas a 1.240°C mostram que as fases mais importantes são anortita, quartzo e hematita. Observa-se que há redução de intensidade dos picos de quartzo e aumento de intensidade dos picos de anortita e hematita de “AD1” para “AD3”. As cinzas “AD2”, com composição intermediária, revelam a presença da mulita nessa série de cinzas.

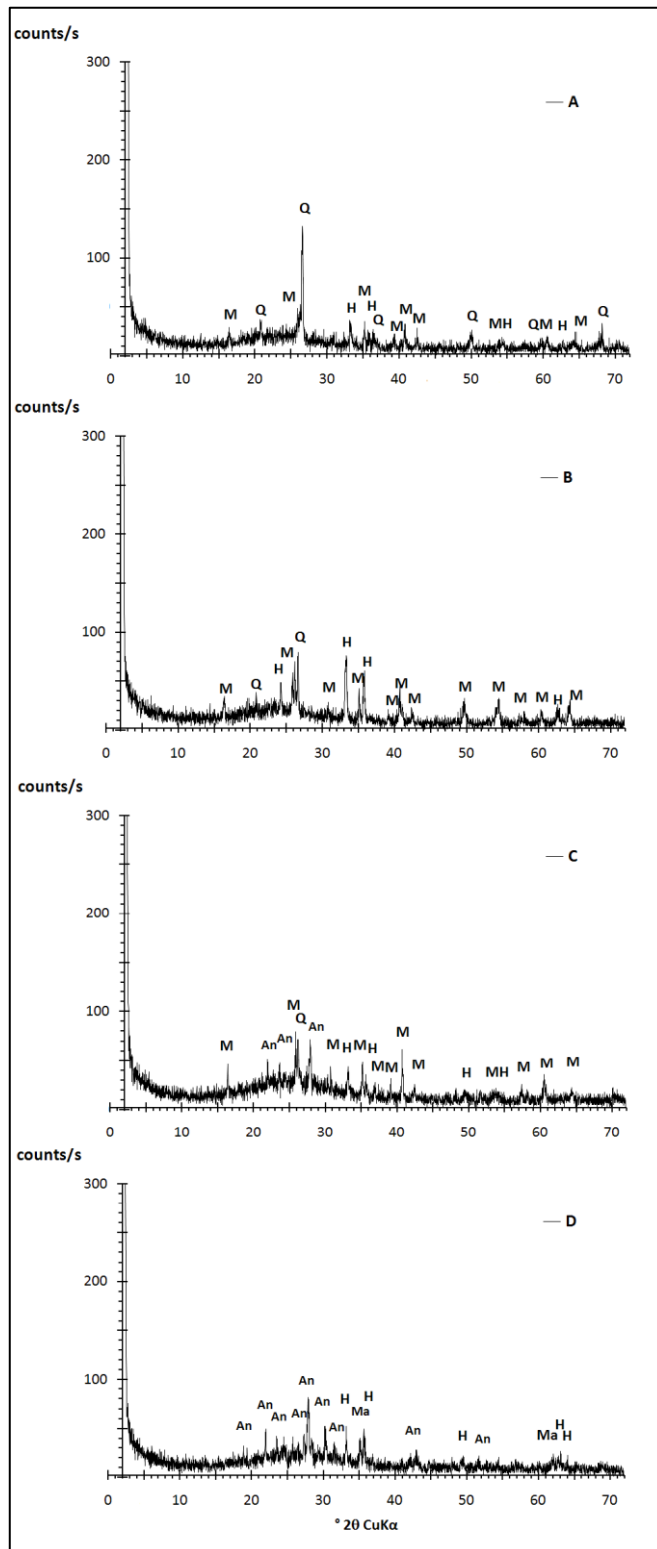


Figura 4.20 – Difractogramas das cinzas dos carvões, aquecidas até 1240°C, a -325mesh. An = anortita; H= hematita; Ma= magnetita; M= mulita ; Q= quartzo.

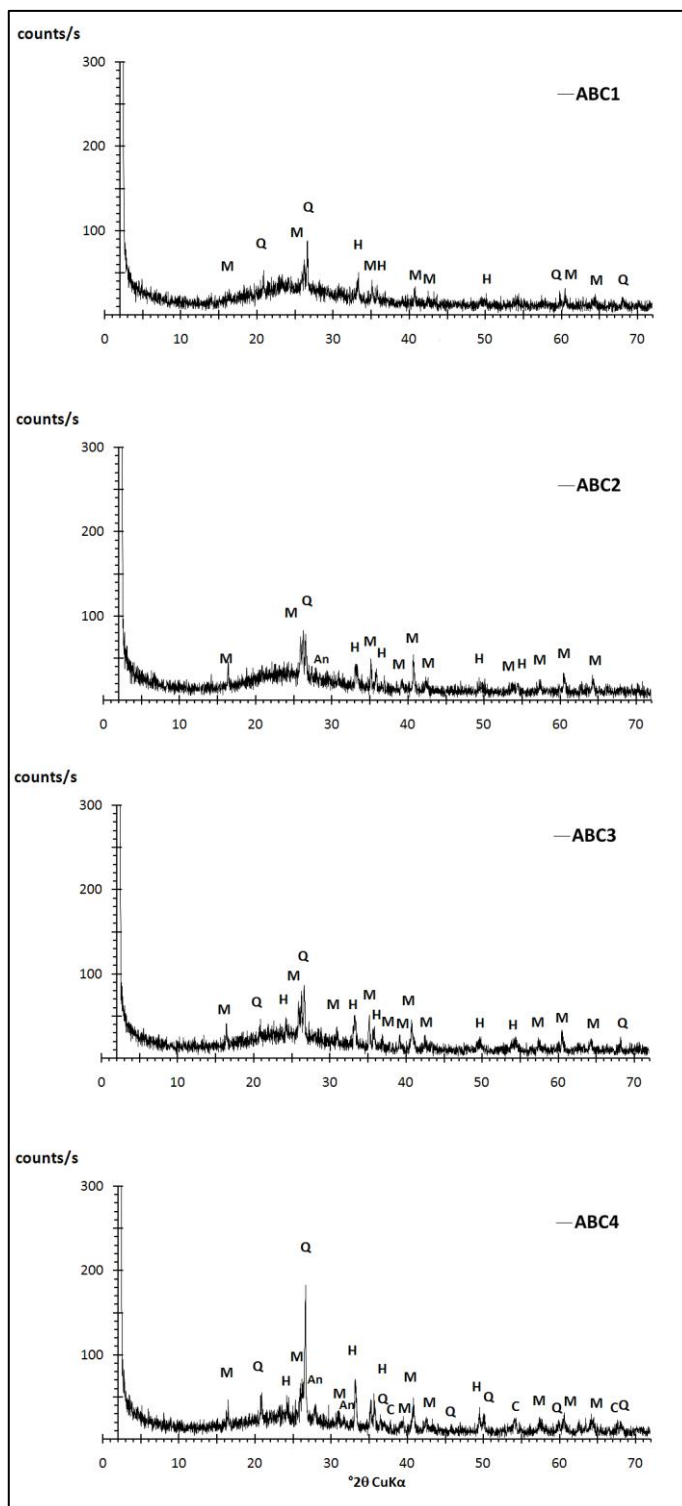


Figura 4.21 - Difratoqramas das cinzas das misturas de carvões “ABC”, aquecidas até 1240°C, a -325mesh. An = anortita; C= cal; H= hematita; M= mulita ; Q= quartzo.



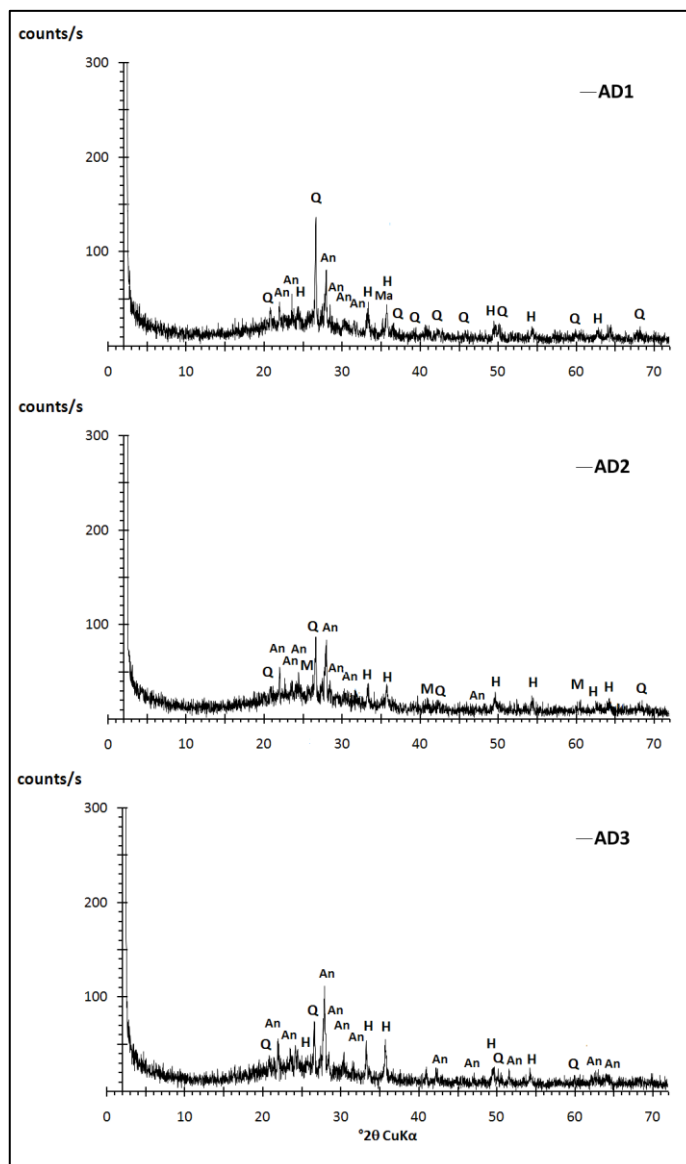


Figura 4.22 - Difractogramas das cinzas da série de misturas “AD”, aquecidas até 1240°C, a -325 mesh. An = anortita; H= hematita; Ma= magnetita; M= mulita; Q= quartzo.

A principal diferença entre as cinzas das misturas das séries “ABC” e “AD” é que as primeiras têm como fase majoritária, em temperaturas altas, a mulita e as últimas, a anortita.

#### 4.3.5 Resumo dos resultados de DRX

A tabela 4.8 apresenta o resumo dos minerais e fases cristalinas encontrados nas amostras dos carvões e das cinzas dos carvões e misturas de carvões estudados.

Tabela 4.8 – Resumo dos minerais e das fases cristalinas presentes nas amostras dos carvões e das cinzas dos carvões e das misturas de carvões

Amostra	Carvão	Cinzas de 800-850°C	Cinzas de 1240°C	Amostra	Cinzas de 800-850°C	Cinzas de 1240°C
A	Caolinita Quartzo	Ilita/Muscovita <u>Quartzo</u> Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado Plagioclasio	<u>Mulita</u> Quartzo Hematita	ABC3	Ilita/Muscovita Quartzo Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado Plagioclasio	Mulita Quartzo Hematita
B	Caolinita Ilita Quartzo Pirita	Ilita/Muscovita <u>Quartzo</u> <u>Hematita</u> Anidrita Sulfato de Al hidratado	<u>Mulita</u> Quartzo Hematita	ABC4	Ilita/Muscovita Quartzo Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado FeldspatoK*	Mulita Anortita Quartzo Hematita Cal
C	Caolinita Calcita Fluorapatita	Ilita Quartzo Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado Fluorapatita Plagioclasio Feldspato K* Mulita	<u>Mulita</u> Anortita Quartzo Hematita	AD1	Ilita/Muscovita Quartzo Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado	Anortita Quartzo Hematita
D	Caolinita Quartzo Calcita	Quartzo Hematita <u>Anidrita</u> Sulfato de Al hidratado Maghemita	<u>Anortita</u> Hematita Magnetita	AD2	Ilita/Muscovita Quartzo Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado Feldspato K*	Anortita Mulita Quartzo Hematita
ABC1	-	Ilita/Muscovita Quartzo Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado Plagioclasio	Mulita Quartzo Hematita	AD3	Quartzo Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado	Anortita Quartzo Hematita
ABC2	-	Ilita/Muscovita Quartzo Hematita Anidrita Sulfato de Al hidratado Fluorapatita	Mulita Anortita Quartzo Hematita	-	-	-

\*Feldspato K=Feldspato potássico

#### 4.4 Testes de fusibilidade de cinzas

##### 4.4.1 Temperaturas de fusibilidade das cinzas dos carvões

Segundo a norma DIN 51730, os testes de fusibilidade podem ser divididos em dois intervalos: o intervalo de amolecimento, entre a temperatura de deformação inicial (IT) e a de semi-esfera (HT) e o intervalo de fusão, entre a temperatura de semi-esfera (HT) e a de fluidez (FT). Este conceito foi adaptado para a análise das temperaturas de fusibilidade medidas conforme a norma da ASTM, embora seja conhecido (vide item da revisão bibliográfica) que existam diferenças entre essas metodologias que implicam em diferentes resultados quanto ao início do amolecimento.

A Figura 4.23 apresenta os resultados dos testes de fusibilidade das cinzas dos carvões. Comparando as cinzas dos carvões, observa-se que “A” e “B” iniciam o processo de amolecimento em temperaturas mais altas do que as cinzas “C” e “D”. As cinzas “D” apresentam a temperatura de fluidez mais baixa e as cinzas “C” a mais alta. Considerando a repetibilidade nos testes de  $\pm 30^{\circ}\text{C}$ , as cinzas “A” e “B” têm intervalos de amolecimento e fusão similares, com uma tendência das cinzas “A” apresentarem um intervalo mais amplo.

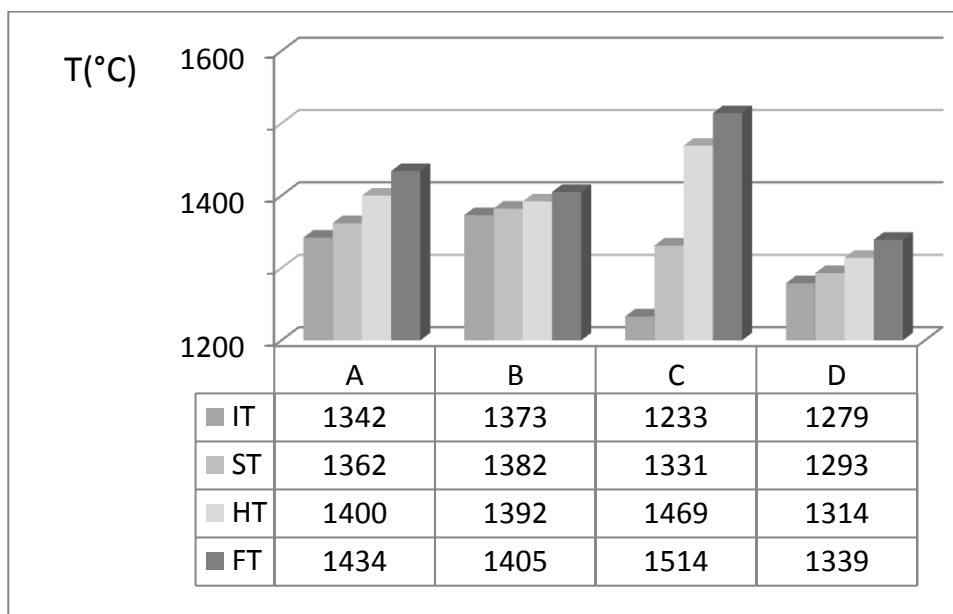


Figura 4.23 – Temperaturas de fusibilidade das cinzas dos carvões

As cinzas “A” aquecidas até 1240°C, resfriadas ao ar, foram fáceis de moer para a DRX, indicando pouca quantidade de líquido formado até esta temperatura. Segundo Vassilev et al.(1996), teores altos de quartzo e mulita tendem a elevar as temperaturas de fusibilidade. O amolecimento começa quando existe extensiva quantidade de líquido após o início da dissolução do quartzo (~1300°C). A maior quantidade de quartzo e a menor quantidade de cátions de Fe e de outros cátions básicos que difundem do líquido para a mulita levam a temperatura FT para 1.434°C.

Nas cinzas “B”, mais ricas em hematita, provavelmente a formação de mais espinélios ( $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{AlFe}_2\text{O}_4, \text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) retarda a formação de líquido (Vassilev, 1995) e o amolecimento inicia em temperatura mais alta. No entanto, a maior proporção de hematita nas cinzas tende a reduzir o intervalo de amolecimento e fusão (32°C) e a FT para 1405°C.

Nas cinzas do carvão “C”, as fases cristalinas presentes a 1.240°C são mulita, anortita, quartzo e hematita. A temperatura IT (1233°C) mais baixa dessas cinzas indica maior proporção de fases de mais baixo ponto de fusão (feldspato potássico, plagioclásio ácido, parte da ilita que reage com os álcalis). Entretanto, a quantidade maior de mulita e menor de quartzo estende o intervalo de amolecimento e fusão (281°C) até 1.514°C. Conforme Vassilev et al. (1995) a mulita, fase mais refratária do sistema, eleva mais as temperaturas HT e FT do que o quartzo.

As cinzas do carvão “D”, mais ricas em Ca e S, elementos fluxantes, apresentam a 1.240°C como fases cristalinas, a anortita, em maior proporção, hematita e magnetita. O quartzo no teste de 1240°C já foi assimilado no líquido. Deve-se ressaltar que a ST destas cinzas é menor que 1310°C. A transformação da fase mulita para anortita ocorre em menor temperatura, devido à decomposição de maior quantidade de anidrita. A difusão dos cátions de Fe e de outros cátions básicos da fase líquida na rede da anortita e/ou sua dissolução no líquido reduzem o intervalo de amolecimento e fusão (35°C) e a FT para 1.339°C.

#### 4.4.2 Temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas

A Figura 4.24 mostra as temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas “ABC”. Observa-se que as temperaturas de fusibilidade das cinzas “ABC1” são praticamente iguais das cinzas “A”. Nas cinzas “ABC2”, percebe-se que há um aumento da influência das cinzas “B” (com mais hematita e menos quartzo que “A”), em função do aumento das temperaturas IT, ST e HT ( $\geq 30$  °C) e uma redução do intervalo de fusão em relação a “ABC1”, mas com

temperaturas FT iguais. Nas cinzas “ABC3” e “ABC4”, verificam-se a maior influência da mulita e menor do quartzo nas temperaturas de fusibilidade, com a elevação das temperaturas ST, HT e FT.

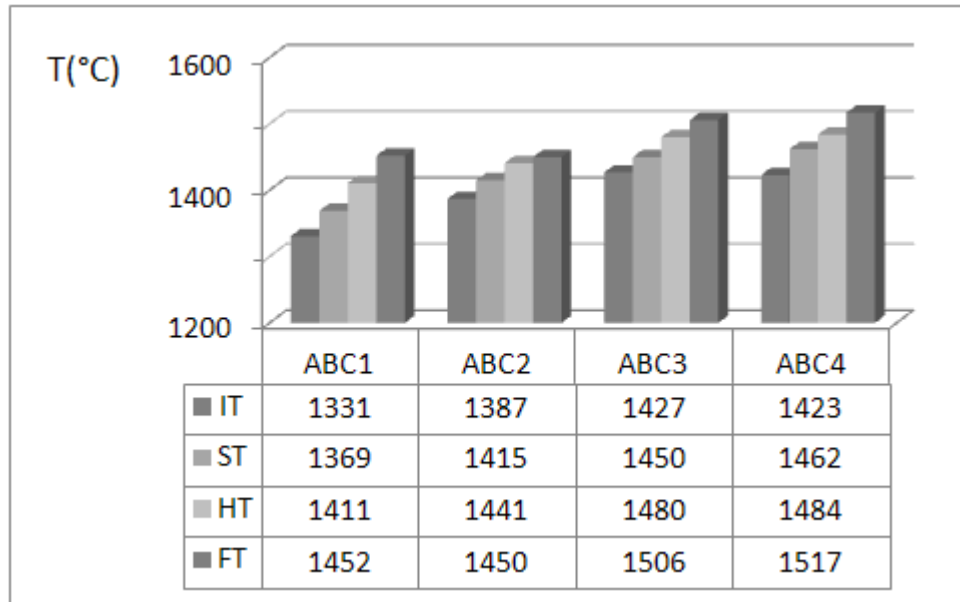


Figura 4.24 – Temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas “ABC”

Considerando a repetibilidade de  $\pm 30^{\circ}\text{C}$  nos testes de fusibilidade, as cinzas “ABC1” e “ABC2” têm temperaturas de fusibilidades próximas e menores que “ABC3” e “ABC4”, que possuem temperaturas de fusibilidade praticamente iguais. Salienta-se também que as FT das cinzas “ABC3” e “ABC4” são praticamente iguais as das cinzas “C”, embora o intervalo de amolecimento de “C” seja mais amplo.

É importante notar que a mudança na análise química das amostras “ABC” é relativamente pequena (Tabela 4.4 e 4.5) e, portanto, a composição mineralógica é mais importante na fusibilidade de cinzas do que a composição química.

Os resultados de fusibilidade das cinzas das misturas “AD”, na Figura 4.25, mostram que as temperaturas medidas são similares àquelas das cinzas “D”. Considerando a repetibilidade de  $\pm 30^{\circ}\text{C}$ , não existe diferença no comportamento dessas cinzas. Isto mostra a não aditividade das temperaturas de fusibilidade das cinzas em relação àquelas das cinzas dos carvões componentes. É interessante observar que as temperaturas ST das cinzas da série “AD” são menores que  $1310^{\circ}\text{C}$ . As cinzas “AD” aquecidas a  $1.240^{\circ}\text{C}$  têm como fases

principais anortita, hematita e quartzo, em proporções diferentes, enquanto as cinzas do carvão “A” apresentam mulita, hematita e quartzo e as cinzas “D”, anortita e hematita. As quantidades de Ca e Fe presentes nas cinzas “D” são suficientes para transformar parcial ou totalmente a mulita presente nas cinzas “A” em anortita, levando a dissolução das cinzas dessas misturas para regiões de temperaturas *liquidus* mais baixas. O estudo por MEV-EDS das cinzas sinterizadas poderá elucidar a formação e dissolução das fases, como indicado por Jak (2002).

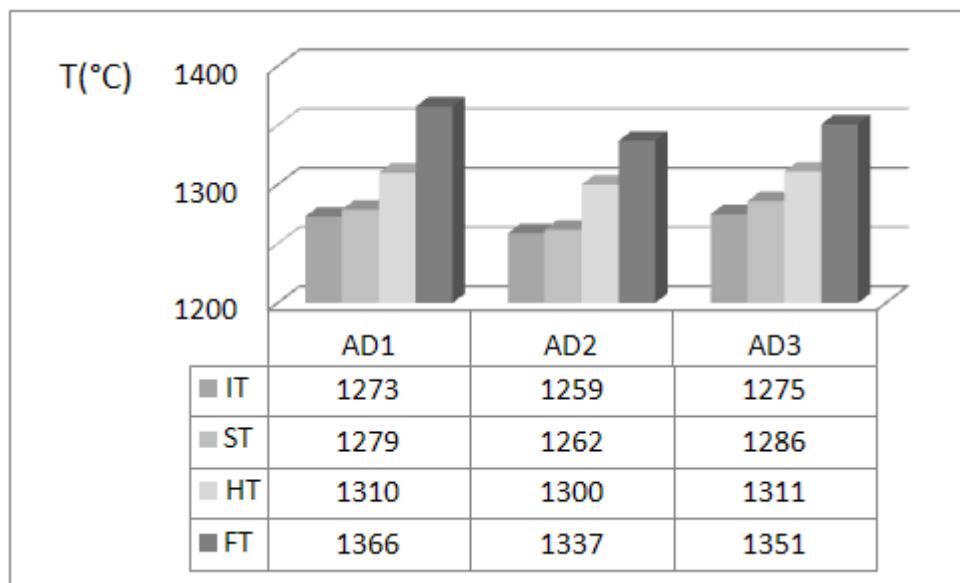


Figura 4.25 – Temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas “AD”

Comparando as misturas “AD” e “ABC”, observa-se que as primeiras se tornam líquidas em temperaturas inferiores devido à formação e maior proporção de anortita e as últimas fundem em temperaturas mais altas devido à maior proporção de mulita.

#### 4.5 Testes de viscosidade de cinzas

As curvas de viscosidade das cinzas de carvões e misturas em função da temperatura, apresentadas nessa seção, foram obtidas experimentalmente. Para o cálculo da viscosidade a uma determinada temperatura foi necessário o ajuste da curva pela equação de Fulcher. As constantes dessa equação para cada uma das amostras de cinzas se encontram no Apêndice II.

#### 4.5.1 Viscosidade das cinzas dos carvões

As curvas de viscosidade das cinzas dos carvões em função da temperatura, na Figura 4.26, mostram que as escórias líquidas das cinzas dos carvões têm diferentes tipos de comportamento. A análise dos dados foi realizada considerando que uma escória metalúrgica para fluir adequadamente deve ter uma viscosidade menor que 10 Pa.s.

As cinzas “A”, com a mais baixa basicidade ( $B = 0,14$ ), apresentam uma escória longa e viscosa em todo o intervalo de temperatura estudado, devido à grande quantidade de sílica presente, sem o teor necessário de cátions básicos para reduzir a quantidade de estruturas mais polimerizadas. Na temperatura de fluidez, a viscosidade é aproximadamente 111 Pa.s. As cinzas “B” têm uma escória de baixa viscosidade ( $<10$  Pa.s) a partir de  $1446^{\circ}\text{C}$ , em função da maior quantidade de óxidos básicos (principalmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), em comparação à amostra “A”. As cinzas “C” mostram viscosidades baixas ( $<10$  Pa.s) somente acima de  $1530^{\circ}\text{C}$  devido à presença de grande quantidade de mulita. Abaixo dessa temperatura, com o aumento da cristalização, aumenta rapidamente a viscosidade. As cinzas “D” apresentam as mais baixas viscosidades (0,3-5,7 Pa.s) entre as cinzas dos carvões no intervalo de temperatura testado. Isto se deve à alta concentração de óxidos básicos presentes (principalmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ ) para uma razão sílica/alumina relativamente baixa.

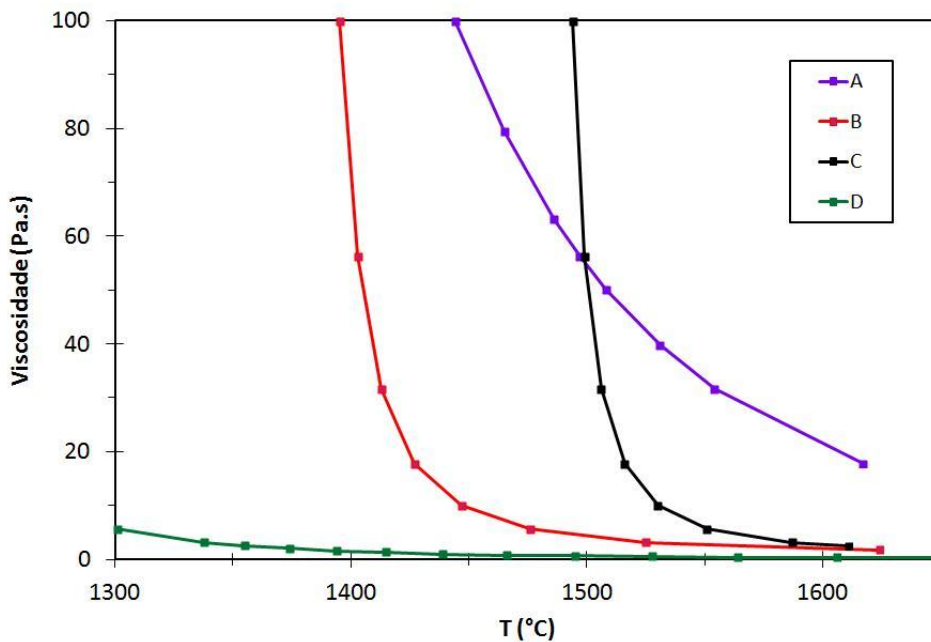


Figura 4.26 – Viscosidade das cinzas dos carvões

Comparando as cinzas dos carvões a 1500°C, verifica-se na Figura 4.26 que a escória das cinzas “A” e “C” têm mais alta viscosidade (55 Pa.s e 50 Pa.s, respectivamente) em função dos teores mais altos de Si e Al e de teores insuficientes de Fe, Ca e demais elementos alcalinos e alcalinos-terrosos, enquanto as escórias “B” e “D”, devido principalmente aos maiores teores de elementos básicos têm viscosidade baixa (< 10 Pa.s). A 1600°C, a escória “A” mantém uma viscosidade relativamente alta (21 Pa.s), enquanto as escórias “B”, “C”, “D” apresentam viscosidades inferiores a 3 Pa.s.

#### 4.5.2 Viscosidade das cinzas das misturas de carvões

A Figura 4.27 apresenta as curvas de viscosidade das cinzas das misturas “ABC” vs. temperatura, comparadas àquelas dos carvões componentes. A 1.500°C essas escórias são viscosas em função do mais alto teor de Al, que aumenta a temperatura de fluidez da escória.

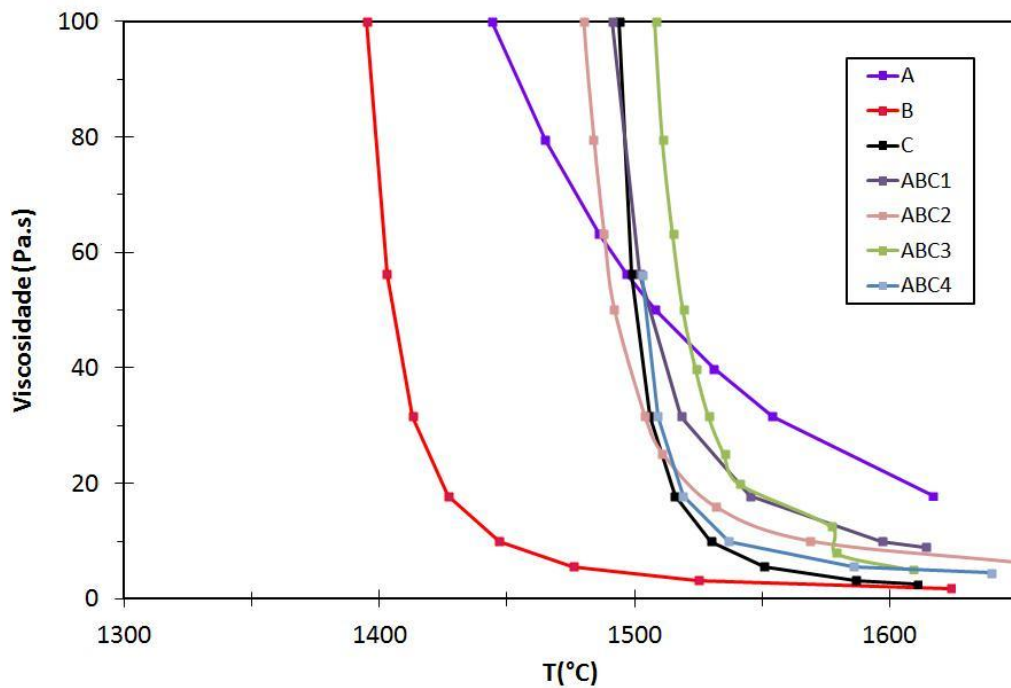


Figura 4.27 – Viscosidade das cinzas das misturas “ABC”

Para verificar a existência de diferenças significativas de viscosidade entre a série de escórias “ABC”, procedeu-se a análise estatística dos dados baseada na Tabela ANOVA, apresentada no Apêndice III. Considerando as temperaturas de 1500°C, 1550°C e 1600°C, para um nível de significância de 5%, não existe diferença significativa entre as viscosidades



das escórias da série “ABC” devido à composição química, pois o efeito da temperatura sobre a viscosidade (que inclui mudanças de estado físico e formação de fases) é muito grande em 1500°C e o erro considerado na análise tem a mesma ordem de grandeza que o efeito da composição química. Entretanto, na análise da variância das viscosidades “ABC” e “C” (de comportamento similar) em temperaturas de 1550°C, 1575°C e 1600°C, os efeitos da temperatura e da composição química na viscosidade foram significativos para um nível de significância de 5% (ver Apêndice III). Quanto ao efeito da temperatura, existe redução significativa da viscosidade de todas as cinzas analisadas no intervalo entre 1550°- 1600°C. Na temperatura de 1550°C, existem diferenças significativas ( $> 3,1$  Pa.s) entre as viscosidades das cinzas das misturas devido à composição química, exceto para “ABC1” e “ABC3”. Entretanto, em 1600°C, somente “ABC1” difere significativamente de “ABC3” e “ABC4”, possivelmente em função do maior teor de sílica, já que a basicidade varia pouco (0,01) e o teor de Al é praticamente constante. Entre 1550 e 1575°C, as viscosidades de “ABC1”, “ABC2” e “ABC3” diferem significativamente daquela de “C” e, em 1600°C, somente “ABC1” e “ABC2” diferem significativamente de “C”. Como os teores de óxidos básicos são 16,35 % em “ABC1”, 17,29 % em “ABC2” e 16,59 % em “C”, e o índice de basicidade varia somente 0,03, sugere-se que a menor relação sílica/alumina seja responsável pela menor viscosidade de “C” acima de 1550°C. Isto porque o Al forma ligações mais frágeis que o Si na rede de tetraedros, devido à necessidade de cátions básicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) para o balanceamento de carga (Mills, 1993). As diferenças de viscosidade entre as cinzas “C” e as cinzas “ABC4” não são significativas em todo o intervalo de temperatura de teste, como mostra a Figura 4.27 e a análise estatística realizada no intervalo de 1550-1600°C. Embora as composições químicas dessas cinzas sejam distintas (ver Tabelas 4.3 e 4.5), a temperatura de fluidez é praticamente a mesma, o teor de óxidos básicos é maior em “ABC4” (19,12%) do que em “C”, a basicidade varia pouco (0,02) e a razão sílica/alumina é maior em “ABC4” (1,77) do que em “C” (1,31). Este caso sugere que existe uma compensação de efeitos positivos e negativos sobre a viscosidade, os quais merecem estudos futuros mais aprofundados.

As curvas de viscosidade em função da temperatura das misturas “AD”, na Figura 4.28, mostram que são escórias longas, com comportamentos intermediários às cinzas dos carvões “A” e “D”. A queda da viscosidade de “AD1” para “AD3” se deve ao aumento da basicidade e ao decréscimo da razão sílica/alumina.

A análise estatística (Apêndice III) indica que para um nível de significância de 5%, tanto o efeito da temperatura, como o efeito da composição química é significativo sobre a variação da viscosidade das cinzas das misturas “AD” no intervalo de temperatura entre 1500-1600°C. Em 1500°C, existem diferenças significativas entre as viscosidades das escórias “AD1”, “AD2” e “AD3” devido à mudança de composição química. O efeito da temperatura e da composição sobre a viscosidade não é significativo para as cinzas “AD2” e “AD3” entre 1550°C e 1600°C.

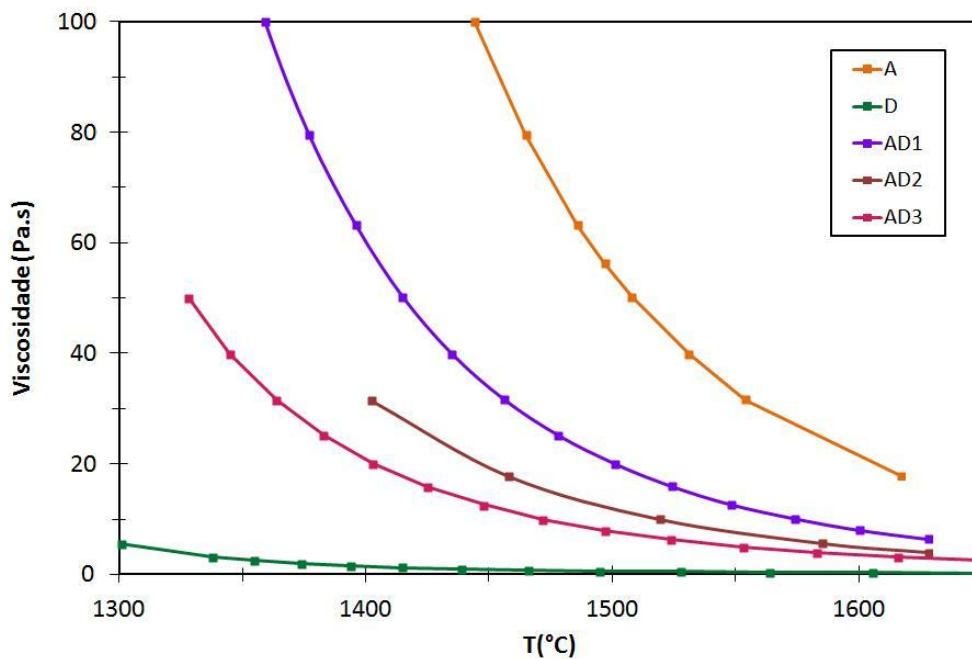


Figura 4.28 – Viscosidade das cinzas das misturas “AD”.

Comparando a viscosidade das escórias “ABC” e “AD” a 1.500°C, as primeiras apresentam viscosidades mais altas (185-35 Pa.s) em função dos maiores teores de Al e da mais baixa basicidade, enquanto as últimas mostram viscosidades mais baixas (20-7,7 Pa.s), devido principalmente à maior basicidade em cinzas com razões sílica/alumina mais altas. Em 1600°C, todas as escórias das misturas estudadas apresentam viscosidades baixas (<10 Pa.s). Entre as escórias das misturas, em 1600°C, existe diferença significativa somente entre as viscosidades das cinzas “ABC1” e “AD2” e “ABC1” e “AD3” devido à composição química, considerando um limite de decisão de 3 Pa.s.

#### 4.5.3 Viscosidade de cinzas e basicidade

A Figura 4.29 mostra a viscosidade das cinzas nas temperaturas de 1500°C e 1600°C em função da basicidade. Utilizou-se como unidade de medida da viscosidade o poise (p) para

uma melhor visualização do gráfico ( $1p = 10^{-1}$  Pa.s). Pelos modelos estatísticos de ajuste das curvas por regressão linear, os coeficientes de determinação  $R^2 = 0,65$  (para a curva de  $1500^{\circ}\text{C}$ ) e  $R^2 = 0,75$  (para a curva de  $1600^{\circ}\text{C}$ ) indicam que 65% e 75% das diferenças encontradas nos resultados de viscosidade podem ser explicadas por mudanças na basicidade. O coeficiente de correlação é negativo e da ordem de 0,81 e 0,87, respectivamente, o que indica uma boa correlação. Portanto, pode-se afirmar que o índice de basicidade calculado é adequado para as cinzas utilizadas nesse trabalho.

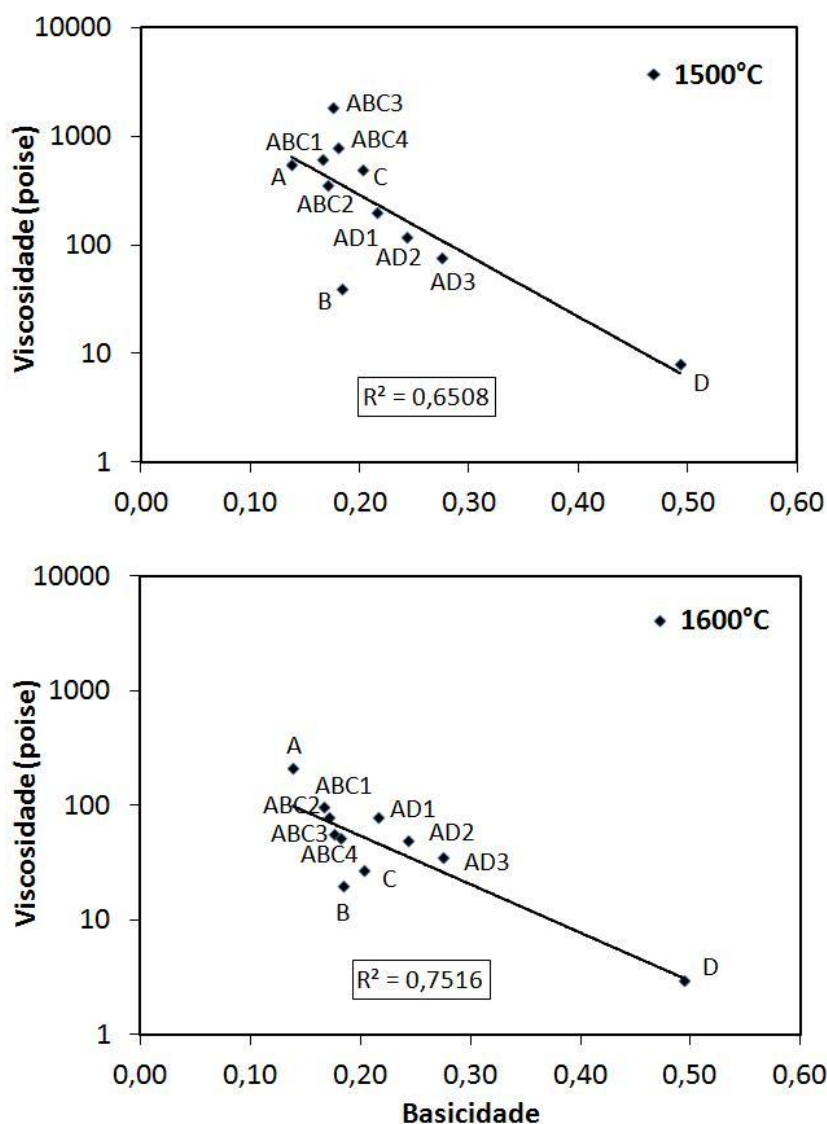


FIGURA 4.29 – Viscosidade vs. basicidade das cinzas a  $1500^{\circ}\text{C}$  e  $1600^{\circ}\text{C}$

Todavia, observa-se nos gráficos (Figura 4.29) que o ponto mais afastado da reta de ajuste é o das cinzas “B”, mais rica em Fe. Isto significa que o índice de basicidade calculado não é o mais adequado para as cinzas “B”. Para um cálculo mais preciso de basicidade, é

necessário considerar os teores dos íons férrico e ferroso das cinzas separadamente, que devem ser determinados pela técnica de Espectrometria de Mössbauer.

Excluindo dos modelos de ajuste os resultados de viscosidade da amostra “B”, verifica-se na Figura 4.30 uma grande melhora nos coeficientes de determinação ( $R^2= 0,85$  e  $R^2= 0,86$ , para as curvas de  $1500^\circ\text{C}$  e  $1600^\circ\text{C}$ , respectivamente) e, conseqüentemente, nos coeficientes de correlação ( $R=0,92$  e  $0,93$ , respectivamente).

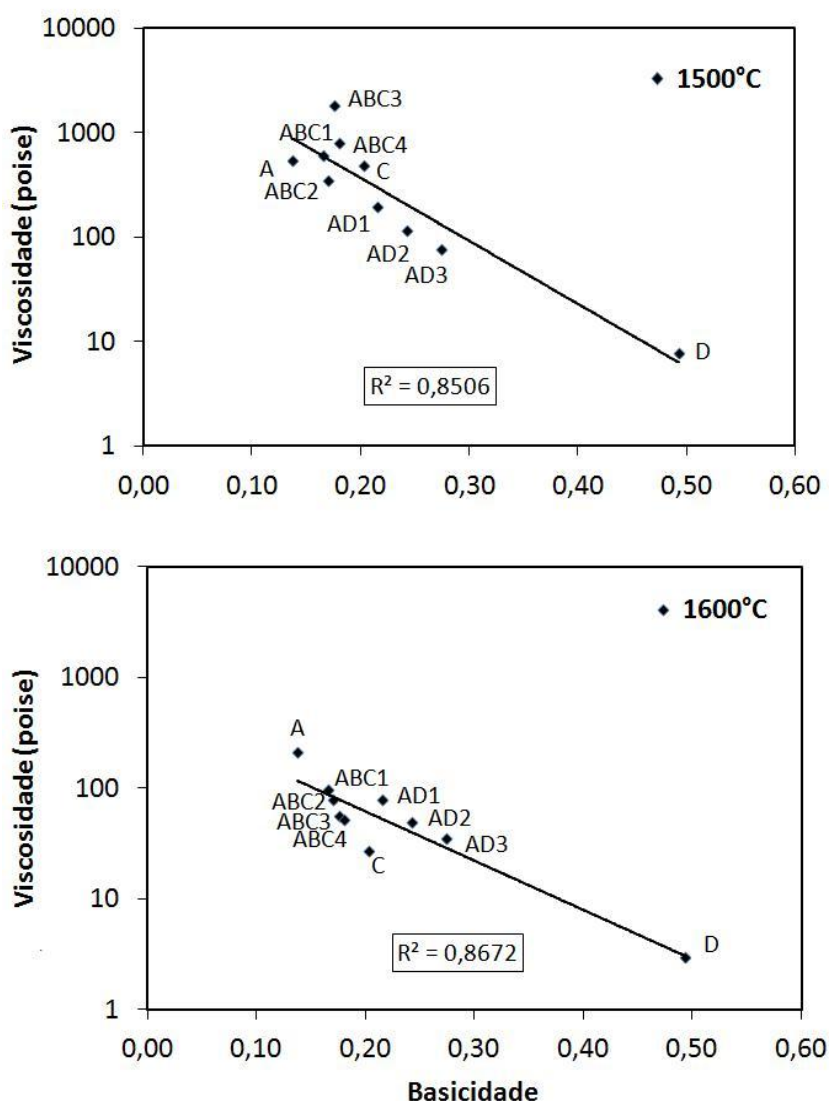


FIGURA 4.30 – Viscosidade vs. basicidade das cinzas a  $1500^\circ\text{C}$  e  $1600^\circ\text{C}$ , excluindo amostra “B”.

#### 4.6 Considerações finais

A caracterização da matéria mineral dos carvões e das misturas por meio da análise química das cinzas e da análise mineralógica dos carvões e das cinzas permitiu verificar a contribuição dos minerais do carvão aos vários elementos químicos constituintes das cinzas dos carvões. A quantificação dos principais minerais por DRX se tornaria possível com a preparação de cinzas em temperatura baixa (LTA), evitando assim a maioria das transformações dos minerais e a presença de grande quantidade de fase(s) amorfa(s) nos carvões e nas cinzas. Contudo, a análise qualitativa por DRX mostrou diferenças significativas entre as duas séries de cinzas “ABC” e “AD” no que se refere à formação das fases mulita e anortita durante o aquecimento das cinzas.

A não-aditividade no comportamento de fusibilidade das cinzas das misturas de carvões mostrou a necessidade da realização de testes de fusibilidade para as misturas empregadas no PCI de alto-forno. As misturas “AD” apresentaram temperaturas de esfera inferiores a 1300°C (temperatura do ar quente que entra pelas ventaneiras), podendo provocar entupimentos na saída da lança de injeção e no tubo de vento, sem o ajuste de posição da(s) lança(s).

Os testes de viscosidade mostraram diferenças no comportamento de viscosidade das cinzas com a temperatura devido às diferenças na razão sílica/alumina e na basicidade.

Os testes de caracterização das cinzas têm como objetivo futuro estabelecer parâmetros para criar uma equação de valor em uso para o PCI de alto-forno através de correlações com dados operacionais do alto-forno. A basicidade é um bom parâmetro para ser incluído nas limitações para as misturas de carvões utilizadas no PCI de alto-forno, por ser de fácil obtenção e ter boa correlação com a viscosidade. Para as cinzas das misturas de carvões utilizadas nesse trabalho, o índice de basicidade calculado, considerando todo o Fe na forma férrica, é uma boa aproximação. No entanto, para cinzas com teores altos de Fe, como as cinzas do carvão “B”, é necessário diferenciar o íon ferroso do férrico, para a obtenção de um índice de basicidade mais adequado.

Nas condições de temperatura, pressão, taxa de aquecimento e mudança drástica de atmosfera da zona de combustão do alto-forno ocorre uma dispersão das cinzas, uma vez que os álcalis, parte da sílica e parte do enxofre volatilizam na zona de combustão, enquanto os óxidos de ferro são reduzidos no interior das partículas de char. Nos limites da *raceway*, as

cinzas do carvão ainda reagem com a escória de rampa, com o metal ou com o coque. Portanto, ocorrem grandes modificações na escória formada na raceway se comparadas à escória formada pelas cinzas das misturas de carvões preparadas em laboratório.

A revisão bibliográfica indicou que, com a gaseificação da sílica na zona das ventaneiras e formação de SiO, parte do carbono do char (e do coque) é usado para a formação de SiC, e se em excesso, retira muito calor do sistema, uma vez que as reações do Si absorvem calor (Castro et al., 2011). Por outro lado, ocorre um aumento no teor de Al e na relação CaO/SiO<sub>2</sub> na escória formada na região, o que pode ser prejudicial ao escoamento da escória e à permeabilidade na zona do homem-morto, principalmente em taxas de injeção elevadas (Ichida et al., 2001). Uma forma de limitar a formação de SiO e SiC, é reduzir a atividade da sílica na região (Carpenter, 2006), utilizando misturas de carvões com teores menores de Si, sob a forma de quartzo, ou com maiores teores de Fe e Ca, para levar o Si para o metal líquido ou manter a sílica na forma de aluminossilicato de Ca, o que é possível segundo a análise termodinâmica realizada por Gustavsson (2005). Uma das vantagens de se utilizar misturas de carvões com maior basicidade na injeção de carvão é a possibilidade de obter uma basicidade mais adequada para a escória primária, de rampa e final, melhorando a permeabilidade na parte inferior do forno e tornando a operação mais suave (Babich, 2008). Portanto, a basicidade parece ser o melhor parâmetro das cinzas a ser delimitado para o PCI de alto-forno.

## 5 CONCLUSÕES

No comportamento de fusibilidade das cinzas, pode-se concluir que:

- as cinzas do carvão “C” mostram o mais longo intervalo de fusibilidade (281°C) e a maior temperatura de fluidez (1514°C) entre os carvões, em função da maior proporção de mulita, derivada de argilominerais, principalmente caolinita;
- as cinzas do carvão “A”, mais ricas em Si, apresentam uma temperatura de fluidez de 1434°C, que se deve a principalmente à presença de mulita e quartzo, em teor mais elevado;
- as cinzas do carvão “B” apresentam uma temperatura de fluidez de 1405°C, em função dos teores de quartzo e mulita, e da proporção relativamente alta de Fe, principalmente hematita, oriunda principalmente da pirita;
- as cinzas do carvão “D”, com teores de Fe, Ca e S relativamente altos, apresentam a menor temperatura de fluidez (1339°C), devido à formação da fase anortita, resultante da reação da anidrita e mulita, sendo a anidrita originada na reação dos minerais pirita e calcita;
- as cinzas das misturas “ABC” têm temperaturas de fluidez mais altas (1450-1517°C) que as misturas “AD” devido principalmente à grande proporção de mulita;
- as cinzas das misturas “AD” apresentam temperaturas de fusibilidades mais baixas (1337-1366°C), em função da formação de maiores proporções de anortita;
- as temperaturas de fusibilidades das misturas não foram aditivas em relação aos carvões componentes;

No comportamento de viscosidade das cinzas com a temperatura, conclui-se que:

- as cinzas “A” formam uma escória longa e viscosa até 1.600°C (21Pa.s, em 1600°C) devido à grande quantidade de sílica presente e a baixa basicidade;
- a escória “B” tem uma viscosidade baixa (< 10 Pa.s) a partir de 1.446°C, em função da maior quantidade de óxidos básicos presentes e da menor relação sílica/alumina, comparada a amostra A;
- a escória “C” mostra viscosidade baixa (< 10 Pa.s) somente acima de 1.530°C. Abaixo dessa temperatura, a viscosidade aumenta rapidamente devido à cristalização da mulita;

- a escória “D” apresenta viscosidade bem baixa (0,3-5,3 Pa.s) em todo o intervalo de temperatura medido (1300-1600°C), em função da mais alta basicidade e de uma relativamente baixa razão sílica /alumina;
- as misturas “ABC” têm uma viscosidade mais alta (185-35 Pa.s) a 1.500°C devido ao alto teor de Al e a uma baixa basicidade;
- as misturas “AD” mostram uma viscosidade mais baixa (20-7,7 Pa.s) a 1.500°C, em função da maior basicidade das cinzas;
- na temperatura de 1600°C, todas as cinzas das misturas apresentam viscosidades menores que 10 Pa.s;
- há uma boa correlação entre os resultados de viscosidade das cinzas e a basicidade calculada.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o prosseguimento da pesquisa e melhor compreensão do comportamento das cinzas dos carvões e misturas nas condições termocinéticas do alto-forno são apresentadas algumas sugestões:

- quantificação dos principais minerais das cinzas, utilizando a metodologia LTA e DRX;
- estudos de análise do Fe nas cinzas por Espectrometria de Mössbauer, visando à quantificação dos principais minerais nas cinzas e à obtenção de um índice de basicidade mais adequado para cinzas com altos teores de Fe;
- estudos por MEV-EDS para observação da formação e dissolução de fases no aquecimento de cinzas;
- realização de testes de fusibilidade e viscosidade das cinzas em atmosferas redutoras;
- estudos usando software termodinâmico das cinzas multicomponentes e das cinzas somente com os principais óxidos, visando estabelecer uma relação com a temperatura de fluidez das cinzas;
- estudos de modelos de viscosidade onde poderão ser testados os resultados obtidos neste trabalho e análise do comportamento de viscosidade das cinzas nas condições de atmosfera do alto-forno;
- estudos em software termodinâmico para estabelecer o que pode ocorrer com as cinzas do carvão e do coque da zona de gotejamento na zona de combustão até o limite com o homem-morto, variando a atividade do carbono, pressão e temperatura;
- estudos teóricos de viscosidade de misturas de cinzas de char de PCI de alto-forno e cinzas de coque da zona de gotejamento;
- testes de combustão do carvão em simulador da zona de combustão do alto-forno, visando estabelecer as fases que se formam no char e a influência dessas fases na eficiência de combustão.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL- OMARI, Y. *Influence of coal ash and process conditions on coal/char reactivity for PCI into BF*. Master of Engineering in School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2004.

ÁLVARO LÚCIO In: *Físico Química Metalúrgica*. Universidade Federal de Minas Gerais. 1981.V2 Cap 16 p 555-599

ARIYAMA, T. In: *Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation*. K.ISHII editor for JSPS and ISIJ. Pergamon. 2000. Cap 3 p 37-62

ASTM INTERNATIONAL *ASTM C 965-96(2007)*. Standard practice for measuring viscosity of glass above the softening point. West Conshohocken, 2007.

ASTM INTERNATIONAL *ASTM D 388-04*. Classification of Coal by Rank. West Conshohocken, 2004.

ASTM INTERNATIONAL *ASTM D 720-04*. Test Method for Free-Swelling Index of Coal. West Conshohocken, 2004.

ASTM INTERNATIONAL *ASTM D 1757-04*. Test Method for Sulfur in Ash from Coal and Coke. West Conshohocken, 2004.

ASTM INTERNATIONAL *ASTM D 2013-04*. Method of Preparing Coal Samples for Analysis. West Conshohocken, 2004.

ASTM INTERNATIONAL *ASTM D 2234-04*. Practice for Collection of a Gross Sample of Coal. West Conshohocken, 2004.

ASTM INTERNATIONAL *ASTM D 2492-04*. Test Method For Forms of Sulfur in Coal. West Conshohocken, 2004.

ASTM INTERNATIONAL *ASTM D 2798-04*. Test Method for Microscopical Determination of the Reflectance of Vitrinite in a Polished Specimen of Coal. West Conshohocken, 2004.

ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D4326-04*. Standard test method for major and minor elements in coal and coke ash by x-ray fluorescence. West Conshohocken, 2004.

ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D5016-08e1*. Standard test method for total sulfur in coal and coke combustion residues using a high-temperature tube furnace combustion method with infrared absorption. West Conshohocken, 2008.

ASTM INTERNATIONAL *ASTM D D7582-10*. Standard test methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Thermogravimetric Analysis. West Conshohocken, 2007.

BAGATINI, M. C. *Comportamento em altas temperaturas das cinzas de carvões para PCI em função da composição química e mineralógica*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Metalúrgica e de Minas- PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2007.

BAGATINI, M.C. et al. *Estudo de fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química e mineralógica*. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, 2007. V3, N° 4 p52-58

BAGATINI, M. C. et al. *The behaviour of coal ashes for PCI at high temperatures in relation to their chemical and mineralogical composition - experimental and computational analysis*. Ironmaking and Steelmaking 2009. V 36 N°8 p583-589

BABICH, A.; SENK, D.; GUDENAU, H.W.; MAVROMMATIS, K. *Ironmaking (Textbook)*. RWTH Aachen University, 2008.

BENNETT, P. & T FUKUSHIMA, T. *Impact of PCI Coal Quality on Blast Furnace Operations*. 12th ICCS. 2003.

BENNETT, P. & T FUKUSHIMA, T. In: *Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation*. ISHII, K., editor for JSPS and ISIJ. Pergamon. 2000. Cap 4 p 63-82

BROWN, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society Monograph N°5. Edited by G. W. Brindley and G.Brown, 1980. Cap.6 p361-409

BROWN, G.W.; BRINDLEY, G.W. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society Monograph N°5. Edited by G. W. Brindley and G.Brown, 1980. Cap.5 p305-359

BUSTIN, R.M.; CAMERON, A.; GRIEVE, D; KALKREUTH, W. *Coal Petrology - its principles, methods and applications*. Geological Association of Canada, Short Course Notes, 1989. V3 3.<sup>a</sup>ed

CARPENTER, A.M. *Use of PCI in blast furnaces*. IEA Clean Coal Centre 2006. ISBN 92-9029-432-9

CASTRO, J. A. & SILVA, A. J. *Modelo térmico bidimensional para a localização de zonas de reserva térmicas em altos-fornos*. XXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas. ABM. Santos, 1996. p589-606

CASTRO, J. A.; SILVA, A. J.; SASAKI, Y.; YAGI, J. *A six-phases 3-D model to study simultaneous injection of high rates of pulverized coal and char coal into the blast furnace with oxygen enrichment*. ISIJ International 2011. V8 p 748-758

DENO, T. In: *Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation*. ISHII, K., editor for JSPS and ISIJ. Pergamon. 2000. Cap. 10 p259-297

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN 51730-1998-04*. Testing solid fuels. Determination of fusibility of fuel ash. Berlin, 1998.

DUTRA, C.V. e GOMES, C.B. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. Ed.Edgard Blücher Ltda.1984. Cap.III p84-120

FORMOSO, M.L.L. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. Ed.Edgard Blücher Ltda. 1984. Cap.I p1-43

GUDENAU, H.W; SENK, D.; FUKADA, K.; BABICH, A.;FROEHLING,C. *Coke behaviour in the lower part of BF with high injection rate*. International BF Lower Zone Symposium,Wollong, 2002. p11-1a11-12

GUPTA, S. ET AL. *Minerals and iron-making reactions in blast furnaces*. Progress in Energy and Combustion Science 2008. V. 34 p155-197

GUPTA, S.K.; WALL, T.F.; CREELMAN, R.A.; GUPTA,R.P. *Ash fusion temperatures and the transformation of coal ash particles to slag*. Fuel Processing Technology 1998 V56 p33-43

GUSTAVSSON, J.; ANDERSSON, A.M.T.; JÖNSSON, P.G. *A thermodynamic study of silicon containing gas around raceway*. ISIJ International, 2005.V45 p662-668

HANSEN, L.A.; FRANDSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; SORENSEN, H.S. *Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion*. Thermochemica Acta 1999. V326 p105-117

HUGGINS, F.E. *Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal*. International Journal of Coal Geology 2002. V50 p169– 214

HUTNY, W. P.; LEE, G. K.; PRICE, J. T. *Fundamentals of coal combustion during injection into blast furnace*. Progress in Energy and Combustion Science 1991. V17 p373-395

HUTNY, W.P.; PRICE, J.T.; GRANDSDEN, J.F. *Evaluation of coals for blast furnace injection using a computer model*. Iron Conference Proceedings 1990. p323-330.

HUTNY, W.P.; GIROUX, L.; MCPHEE, J.A; PRICE, J.T. *Quality of coal for blast furnace injection*. Blast Furnace Injection Symposium. Cleveland, 1996.

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 2001. N°4 p325-332.

INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY ICCP. *International Handbook on Coal Petrology*. 1993 . 2° Suplemento 2ª ed

INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY ICCP. *Vitrinite Classification (ICCP System 1994)*. Aachen, Germany,1995.

INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY ICCP. *The new vitrinite classification (ICCP System 1994)*, Fuel 1998. V77 p. 349-358

INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY ICCP. *The new inertinite classification (ICCP System 1994)*, Fuel 2001. V80 p. 459-471

INTERNATIONAL STANDARD ISO 11760. *Classification of coals*. 2005. 1°ed

JAK, E. *Prediction of coal ash fusion temperatures with the F\* A\* C\* T\* thermo-dynamics computer package*. Fuel 2001. V81 N°13 p1655-1668

KALKREUTH, W.D. *Curso de Petrologia Orgânica*. Programa de Pós-graduação em Geociências (PGGEO). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

- KARR JR., C. *Analytical Methods for Coal and Coal Products*. Academic Press 1978. V1
- KHANNA,R.; MC CARTHY, F.; SUN,H.; SIMENTO,N.; SAHAJWALLA,V. *Dissolution of carbon from coal-chars into liquid iron*. Metallurgical and Materials Transaction B 2005. V36-B p719-729
- KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics*. John Wiley& Sons Inc., 1976.
- LU, L.; SAHAJWALLA, V.; KONG,C.; MCLEAN, A. *Chemical structure of chars prepared under conditions prevailing in the blast furnace PCI operation*. ISIJ International, 2002. V42 N°8 p816-825.
- MA, J. *Injection of flux into the blast furnace via tuyeres for optimizing slag formation*. ISIJ International 1999. V39 N°7 p697-704
- MACHADO, J.G.M.S. *Estudo da reatividade e combustão de carvões minerais, carvão vegetal e misturas*. Tese de Doutorado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Metalúrgica e de Minas- PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, 2009.
- MATHIESON, J. G.; TRUELOVE, J. S.; ROGERS, H. *Toward an understanding of coal combustion in blast furnace tuyere injection*. Fuel 2005. V 84 p 1229-1237
- MC CARTHY, F.; SAHAJWALLA, V.; HART, J. *Metal/char interaction during pulverized coal injection in a blast furnace*. Ironmaking Conference Proceedings 2002.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. JR. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press 1997. 2.ªed p204
- MILLS, K. *The influence of structure on the physico-chemical properties of slags*. ISIJ International 1993. V33N°1 p148-155
- NARUSE, I.; NAKAYAMA, K.; HIGUCHI, A.; KHAIRIL,. *Reaction behavior of coke lump in raceway of blast furnace with pulverized coal injection*. ISIJ International 2000. V40 N°8 p744-748
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD & TECHNOLOGY NIST. *Standard Reference Material 710a soda-lime-silica glass*. Gaithersburg, 1991.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD & TECHNOLOGY NIST. *Standard Reference Material 717a borosilicato*. Gaithersburg, 1996.
- ÖKVIST, L.S. *The melting properties of tuyere slags with and without flux injection into the BF*. ISIJ International 2001. V41 N°12 p1429-1436
- POHLMANN, J. G. *Avaliação da reatividade ao CO<sub>2</sub> de chars obtidos em atmosferas convencionais (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) e de oxí-combustão(O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) com vistas à aplicação no alto-forno*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Metalúrgica e de Minas- PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, 2010.

QUITES, E.E.C. *Redução de minério de ferro em altos-fornos*. In: Introdução a Siderurgia. ABM. São Paulo, 2007. Cap.03 p55-102

REIFENSTEIN, A.P.; KAHRAMAN, H.; COIN, C.D.A.; CALOS, N.J.; MILLER, G.; UWINS, P. *Behaviour of selected minerals in an improved ash fusion test: quartz, potassium feldspar, sodium feldspar, kaolinite, illite, calcite, dolomite, siderite, pyrite and apatite*. Fuel 1999. V78 p1449–1461

RIBEIRO, J. L.D; CATEN, T.C. *Projeto de Experimento*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção- PPGEP. Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS. Porto Alegre, 2010.

VASSILEV, S.V.; KITANOB, K.; TAKEDAB, K.S.; TSURUEB, T. *Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility*. Fuel Processing Technology. 1995. V45 p27-51

VASSILEV, S.V.; VASSILEVA, C.G. *Ocurrence, abundance and origin of minerals in coals and coals ashes*. Fuel Processing Technology, 1996. V48 p85-106

VIEIRA, M.C. B. *Caracterização da viscosidade aparente no estado semi-sólido e das propriedades mecânicas da liga AQA7075*. Tese de doutoramento de PPGEM /UFRGS, 2003.

WALL, T. F. et al. *Coal ash fusion temperature- New characterization techniques and implications for slagging and fouling*. Progress in Energy and Combustion Science 1998. V24 N°4 p345-53

WALL, T.F.; LIU, G.; WU, H.; ROBERTS, D.G.; BENFELL, K.; GUPTA, S.; LUCAS, J.A.; HARRIS, D.J. *The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification*. Progress in Energy and Combustion Science 2002. V28 p405–433.

WIKSTRÖM, J.; SIKSTRÖM, P.; SUNDSQVIST, L.; ZUO, G. International BF Lower Zone Symposium. Wollong, 2002. p18-1-18-14

WU, K.; DING, R.; HAN, Q.; YANG, S.; WEI, S.; NI, B. *Research on unconsumed fine coke and pulverized coal of BF dust under different PCI rates in BF at Capital Steel Co*. ISIJ International. 2010. V50 N°3 p390–395

YU, J.; LUCAS, J.A.; WALL, T.F. *Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: a review*. Progress in Energy and Combustion Science 2007. V33 p135-170.

ZHANG, L.; JAHANSHAHI, S.; HURST, H.J.; PATTERSON, J.H. *A predictive model for viscosity of molten coal ash slags*. Private communication from CSIRO. New South Wales, Australia, 2001.

## APÊNDICE I

### SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA

Para confirmar se a fase mineral ilita ainda se encontrava presente nas cinzas dos carvões preparadas a 800-850°C também foi analisada por DRX a fração de -2µm (fração argila). Na obtenção dessa fração, utilizou-se o método de separação da fração argilosa da não argilosa, baseado na Lei de Stokes. (Moore & Reynolds, 1997)

A Lei de Stokes (I-1) descreve a sedimentação de uma partícula esférica num fluido sob o efeito das forças de gravidade e da resistência do fluido devido à viscosidade. O balanço de forças define a velocidade final da partícula,  $V_F$  [cm/s], que é inversamente proporcional a viscosidade do líquido  $\nu$  [N.s/cm<sup>2</sup>] e proporcional à aceleração da gravidade,  $g$  [cm/s<sup>2</sup>], à diferença de densidade entre a partículas e o líquido,  $d_P - d_L$ , e ao quadrado do diâmetro da partícula,  $D^2$  [cm<sup>2</sup>], ou seja:

$$V_F = g(d_P - d_L) \frac{D^2}{18 \nu} \quad (I.1).$$

Como a velocidade da partícula pode ser expressa pela razão entre a altura,  $h$  [cm] e o tempo,  $t$  [s], o tempo de sedimentação da partícula pode ser calculado por:

$$t = \frac{18 \nu h}{g(d_P - d_L) D^2} \quad (I.2).$$

#### Metodologia

Uma amostra de 10g de cinzas foi colocada em 200ml de água destilada num becker. A amostra foi dispersada por ultrassom, durante 5 min, com uma pulsação de 3s e parada de 1s. A seguir, colocou-se a dispersão num recipiente de vidro, próprio para a sedimentação das partículas, adicionou-se água deionizada até atingir o volume de líquido demarcado no recipiente e 1,5 ml de floculante. Após a homogeneização da dispersão, mediu-se a temperatura para determinar a razão entre a densidade e a viscosidade da dispersão por meio de uma tabela.

O recipiente de vidro para a decantação possui um sifão fechado com rolha a uma altura 8cm abaixo da altura máxima da dispersão, por onde se retira a parte da dispersão que contém a fração argila, após o tempo de sedimentação por gravidade calculado pela Lei de Stokes. Desta forma, pode-se determinar a altura de queda da partícula num determinado intervalo de

tempo. O tempo de sedimentação de partículas de 2 $\mu$ m, com densidade 2,65, dispersas em água numa temperatura de 20°C, para ultrapassar a altura do sifão foi de 3h50min.

Após a retirada da dispersão com a fração argila do recipiente de decantação, a amostra foi colocada em estufa até a secagem. A amostra seca foi analisada por DRX.

Tabela I – Tempo de sedimentação por gravidade para diferentes tamanhos de partículas dispersas em água a 20°C. (densidade = 2,65). (Moore & Reynolds, 1997)

Diâmetro da partícula $\mu$ m	h	min	s
50	-	-	22
20	-	2	20
5	-	37	30
2	3	50	-



## APÊNDICE II

### TESTES DE VISCOSIDADE

Tabela II - Constantes da equação de Fulcher, determinadas a partir das curvas experimentais de viscosidade das cinzas em função da temperatura

CINZAS	A <sub>2</sub>	B	T <sub>0</sub>
A	-2,95	7144	245
B	0,76	143	1331
C	0,82	92	1451
D	-1,07	1075	919
ABC1	1,48	84	1436
ABC2	1,46	74	1432
ABC3	0,74	169	1433
ABC4	1,45	32	1478
AD1	-2,74	5832	343
AD2	-3,56	7875	103
AD3	-1,49	3004	610

Equação de Fulcher:

$$\log \eta = A_2 + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{II.1})$$

## APÊNDICE III

### ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE VISCOSIDADES DAS MISTURAS

PROJETO FATORIAL COM 2 FATORES (Ribeiro&Caten, 2010)

Análise da Variância (ANOVA): Fator Duplo sem Repetição

Variável Resposta: Viscosidade

Fator A: Temperatura

Fator B: Composição química

- Cinzas “ABC” no intervalo de 1500-1600°C:

#### RESUMO

Viscosidade (poise)	Composição química				
	ABC1	ABC2	ABC3	ABC4	SOMA
T=1500°C	620	353	1830	802	3605
T=1550°C	164	122	153	78	517
T=1600°C	98	80	56	52	286
SOMA	882	555	2039	932	4408

Viscosidade (poise)	Composição química				
	ABC1	ABC2	ABC3	ABC4	MÉDIAS
T=1500°C	620	353	1830	802	901
T=1550°C	164	122	153	78	129
T=1600°C	98	80	56	52	72
MÉDIAS	294	185	680	311	367

#### ANÁLISE DA VARIANÇA

Fonte da variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Médias Quadradas	Fcalculado	Ftabelado $\alpha = 5\%$
Temp (A)	1717072	2	858536	6,13	5,143253 S
Comp(B)	418159	3	139386	1,00	4,757063 NS
Interação(AB)	839793	6	139965		
Resíduo	0	0	0		
Total	2975024	11			

S: diferença significativa; NS:diferença não significativa

Como não existe repetição, a interação (AB) foi confundida com o erro (resíduo), uma vez que não deve ocorrer variação da composição química com a temperatura no intervalo de temperatura do teste de viscosidade.

Para um nível de significância de 5%, o efeito da temperatura sobre a viscosidade das cinzas “ABC” é significativo (S) no intervalo de temperatura entre 1500-1600°C. No que se refere ao efeito da composição química, não existe diferença significativa (NS) entre as viscosidades das escórias da série “ABC”, pois o erro considerado na análise (interação dos fatores AB) é da mesma ordem de grandeza do efeito considerado ( $F_{\text{calculado}} = 1$ ). Como o efeito da temperatura sobre a viscosidade é muito grande devido à mudança de estado (solidificação de grande quantidade de partículas) e à formação de fases em torno de 1500°C, resolveu-se realizar análise da variância em temperaturas mais altas.

*- Cinzas “ABC” comparadas às cinzas “C” no intervalo 1550-1600°C*

Utilizou-se então o intervalo de temperatura de 1550-1600°C, onde não há grande influência da mudança de estado sobre a viscosidade, para avaliar se existe diferença significativa entre os valores de viscosidade das escórias em relação à temperatura e à composição química. Nesta análise foram incluídos os resultados da escória “C” por esta possuir um comportamento similar.

**RESUMOS**

Viscosidade (poise)	Composição química					
	ABC1	ABC2	ABC3	ABC4	C	TOTAIS
T=1550°C	164	122	153	78	56	573
T=1575°C	121	95	85	60	36	397
T=1600°C	98	80	56	52	27	313
TOTAIS	383	297	294	190	119	1283

Viscosidade (poise)	Composição química					
	ABC1	ABC2	ABC3	ABC4	C	MÉDIAS
T=1550°C	164	122	153	78	56	115
T=1575°C	121	95	85	60	36	79
T=1600°C	98	80	56	52	27	63
MÉDIAS	128	99	98	63	40	86

## ANÁLISE DA VARIANÇA

Fonte da variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Médias Quadradas	Fcalculado	Ftabelado $\alpha = 5\%$
Temp (A)	7042,13	2	3521,07	11,3469	4,45897 S
Comp (B)	14125,73	4	3531,43	11,3803	3,83785 S
Erro (AB)	1861,87	8	310,31		
Total	23029,73	14			

A análise da variância mostra que tanto o efeito da temperatura e como efeito da composição química é significativo no intervalo entre 1550- 1600°C.

## COMPARAÇÃO MÚLTIPLA DE MÉDIAS

Considerando a variável viscosidade do tipo menor-é-melhor, os valores diferem significativamente entre si quando a diferença é maior que o limite de decisão, Ld:

$$\underline{Ld} \text{ (fator A)} = 3 \cdot \frac{\sqrt{MQR}}{\sqrt{bn}} \quad \text{(III.1)} \quad \text{e} \quad \underline{Ld} \text{ (fator B)} = 3 \cdot \frac{\sqrt{MQR}}{\sqrt{an}} \quad \text{(III.2)}$$

onde: MQR é a média quadrada ou variância do resíduo, a (=3) e b (=5), são os níveis testados dos fatores e n (=1) é o número de repetições.

## EFEITO DA TEMPERATURA (FATOR A)

Escória	Diferenças de viscosidade entre	Viscosidade	
		Comparação de valores para Ld = 24poise	
ABC1	1550-1575 °C	164 - 121 = 43	S
	1575-1600 °C	121 - 98 = 23	NS
	1550-1600 °C	164 - 98 = 66	S
ABC2	1550-1575 °C	153 - 85 = 68	S
	1575-1600 °C	85 - 56 = 29	S
	1550-1600 °C	153 - 56 = 97	S
ABC3	1550-1575 °C	122 - 95 = 27	S
	1575-1600 °C	95 - 80 = 15	NS
	1550-1600 °C	122 - 80 = 42	S
ABC4	1550-1575 °C	78 - 60 = 18	NS
	1575-1600 °C	60 - 52 = 8	NS
	1550-1600 °C	78 - 52 = 26	S
C	1550-1575 °C	56 - 36 = 20	NS
	1575-1600 °C	36 - 27 = 9	NS
	1550-1600 °C	56 - 27 = 29	S

EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FATOR B)

Temperatura	Diferenças de viscosidade entre	Viscosidade	
		Comparação entre valores para Ld = 31 poise	
1550 °C	ABC1-ABC2	164 - 122 = 42	S
	ABC1-ABC3	164 - 153 = 11	NS
	ABC1-ABC4	164 - 78 = 86	S
	ABC1-C	164 - 56 = 108	S
	ABC2-ABC3	153 - 122 = 31	NS
	ABC2-ABC4	122 - 78 = 44	S
	ABC2-C	122 - 56 = 66	S
	ABC3-ABC4	153 - 78 = 75	S
	ABC3-C	153 - 56 = 97	S
	ABC4-C	78 - 56 = 22	NS
1575°C	ABC1-ABC2	121 - 95 = 26	NS
	ABC1-ABC3	121 - 85 = 36	S
	ABC1-ABC4	121 - 60 = 61	S
	ABC1-C	121 - 36 = 85	S
	ABC2-ABC3	95 - 85 = 10	NS
	ABC2-ABC4	95 - 60 = 35	S
	ABC2-C	95 - 36 = 59	S
	ABC3-ABC4	85 - 60 = 15	NS
	ABC3-C	85 - 36 = 49	S
	ABC4-C	60 - 36 = 24	NS
1600 °C	ABC1-ABC2	98 - 80 = 18	NS
	ABC1-ABC3	98 - 56 = 42	S
	ABC1-ABC4	98 - 52 = 46	S
	ABC1-C	98 - 27 = 71	S
	ABC2-ABC3	80 - 56 = 24	NS
	ABC2-ABC4	80 - 52 = 28	NS
	ABC2-C	80 - 27 = 53	S
	ABC3-ABC4	56 - 27 = 29	NS
	ABC3-C	56 - 52 = 4	NS
	ABC4-C	52 - 27 = 25	NS

- Cinzas "AD" no intervalo 1500-1600°C

RESUMOS

Viscosidade (poise)	Composição química			
	AD1	AD2	AD3	TOTAIS
T=1500°C	200	120	77	397
T=1550°C	123	76	51	250
T=1600°C	79	50	35	164
TOTAIS	402	246	163	811

Viscosidade (poise)	Composição química			
	AD1	AD2	AD3	MÉDIAS
T=1500°C	200	120	77	132
T=1550°C	123	76	51	83
T=1600°C	79	50	35	55
MÉDIAS	134	82	54	90

### ANÁLISE DA VARIANÇA

Fonte da variação	SQ	Graus de liberdade	MQ	Fcalculado	Ftabelado $\alpha = 5\%$
Temp (A)	9254,89	2	4627,44	16,83	4,46 S
Comp(B)	9816,22	2	4908,11	17,85	4,76 S
Erro(AB)	1649,78	4	274,96		
Total	20720,89	8			

S: diferença significativa; NS: diferença não significativa

### COMPARAÇÃO MÚLTIPLA DE MÉDIAS

O limite de decisão  $L_d$  para a variável viscosidade é igual a 29 poise, tanto para o efeito da temperatura quanto para o efeito da composição química, pois  $a=b=3$  e  $n=1$ . Para valores maiores que  $L_d$ , a diferença entre os valores é significativa.

### EFEITO DA TEMPERATURA (FATOR A)

Composição Química	Diferenças de Viscosidade entre	Viscosidade	
		Comparação de valores para $L_d = 29$ poise	
AD1	1500-1550 °C	200 - 123 = 77	S
	1550-1600 °C	123 - 79 = 44	S
	1500-1600 °C	200 - 79 = 121	S
AD2	1500-1550 °C	120 - 76 = 44	S
	1550-1600 °C	76 - 50 = 26	NS
	1500-1600 °C	120 - 50 = 70	S
AD3	1500-1550 °C	77 - 51 = 26	NS
	1550-1600 °C	51 - 35 = 16	NS
	1500-1600 °C	77 - 35 = 42	S

EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FATOR B)

Temperatura	Diferenças de viscosidade entre	Viscosidade	
		Comparação de valores para $L_d = 29$ poise	
1500 °C	AD1 - AD2	$200 - 120 = 80$	S
	AD2 - AD3	$120 - 77 = 43$	S
	AD1 - AD3	$200 - 77 = 123$	S
1550 °C	AD1 - AD2	$123 - 76 = 47$	S
	AD2 - AD3	$76 - 51 = 25$	NS
	AD1 - AD3	$123 - 51 = 72$	S
1600 °C	AD1 - AD2	$79 - 50 = 29$	NS
	AD2 - AD3	$50 - 35 = 15$	NS
	AD1 - AD3	$79 - 35 = 44$	S