

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FINOS DE CARVÃO DE SANTA CATARINA NA INJEÇÃO EM ALTO FORNO SIDERÚRGICO

Reginaldo Rosso MARCELLO¹, Magno DIAS¹, Nestor Cezar HECK², Eduardo OSÓRIO³

¹Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), Centro Tecnológico de Carvão Limpo (CTCL),
reginaldo.marcello@satc.edu.br, magno.oliveira@satc.edu.br;

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia (NTCm),
heck@ufrgs.br

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Laboratório de Siderurgia (LaSid),
osorio@ufrgs.br

RESUMO

O desenvolvimento das atividades industriais aliado ao constante aumento da população proporcionou um aumento da demanda energética. O carvão mineral brasileiro caracteriza-se por ser um combustível que possui alto teor de cinzas em sua constituição o que pode acarretar problemas quando submetidos a processos de conversão térmica. O presente artigo consiste em realizar a caracterização física, química e mineralógica dos finos de carvão da camada bonito e também das cinzas do carvão, assim como o estudo do comportamento térmico com auxílio da ferramenta termodinâmica computacional FATCSAGE 7.0. Esta ferramenta inclui a obtenção de quantidade de fases e cálculo da viscosidade da mesma. Os resultados deste estudo poderão contribuir para obtenção de características importantes que viabilizem a aplicação do carvão catarinense na siderurgia como combustível auxiliar no processo de injeção de carvão pulverizado (PCI). Foram obtidas as amostras bruta e beneficiada representativa de finos de carvão extraído da camada bonito. As amostras de carvão foram devidamente preparadas e fornecidas pela Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda (CRD) acompanhada de parte da caracterização química. A caracterização dos minerais e dos óxidos constituintes das cinzas foram feitas no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQUA) pertencente a Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). Na determinação dos óxidos constituintes adotou-se a análise quantitativa com a utilização da técnica de Espectrometria de fluorescência de raios-X e a análise mineralógica da cinza foi obtida através da Difração de raios-X. Os resultados obtidos da caracterização das cinzas foram utilizados como dados de entrada no software de simulação termodinâmica FACTSAGE[®] 7.0, afim de compreender o comportamento térmico da cinza e a viscosidade da escória obtida. A caracterização e a simulação foi supervisionada pelo Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia (NTCm) e o Laboratório de Siderurgia (LASID), ambos pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (UFRGS). Com os resultados deste estudo podemos dizer que a qualidade do carvão e a proporção de finos injetados, influenciam na composição e quantidade de fases e viscosidade da escoria líquida produzida no alto forno. Com o aumento da proporção de finos injetados ocorre elevação na viscosidade, podendo causar instabilidade no processo. Os resultados de simulação e caracterização apresentados são preliminares e precisam ainda ser validados e testados em uma bancada experimental de injeção de carvão pulverizado.

Palavras-chave – Cinzas de carvão, viscosidade, injeção de carvão pulverizado, alto forno.

ABSTRACT

The development of industrial activities coupled with the constant increase in population has led to an increase in energy demand. Brazilian coal is characterized by being a fuel that has high ash content in its constitution, which can cause problems when subjected to thermal conversion processes. The present article consists in the physical, chemical and mineralogical characterization of the coal fines of the bonito layer and also of the coal ash, as well as the study of the thermal behavior with the aid of the computational thermodynamic tool FACTSAGE[®] 7.0. This tool includes the obtaining of quantity of phases and calculation of the viscosity of the same one. The results of this study may contribute to obtain important characteristics that make feasible the application of the charcoal of Santa Catarina in the steel industry as an

auxiliary fuel in the process of pulverized coal injection (PCI). The crude and representative samples of coal fines extracted from the bonito layer were obtained. The coal samples were duly prepared and supplied by Industria Carbonífera Rio Deserto Ltda (CRD) accompanied by part of the chemical characterization. The characterization of the ash minerals and oxides were done at the Laboratório de Análises Químicas Ambientais (LAQUA) belonging to the Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). In the determination of the constituent oxides, the quantitative analysis was adopted using the X-ray fluorescence spectrometry technique and the mineralogical analysis of the ash was obtained by X-ray diffraction. The results obtained from the ash characterization were used as input data in the FACTSAGE® 7.0 thermodynamic simulation software, in order to understand the thermal behavior of the ash and the viscosity of the obtained slag. The characterization and simulation was supervised by the Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia (NTCm) and Laboratório de Siderurgia (LASID), both belonging to the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). With the results of this study we can say that the quality of the coal and the proportion of fines injected influence in the composition and quantity of phases and viscosity of the liquid slag produced in the blast furnace. With the increase of the proportion of fines injected occurs increase in viscosity, being able to cause instability in the process. The simulation and characterization results presented are preliminary and still need to be validated and tested on an experimental pulverized coal injection bench.

Key-words: Coal ash, viscosity, pulverized coal injection, blast furnace.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil que sempre representou uma das principais fontes de energia no mundo.

De acordo com dados da International Energy Agency (IEA, 2016), apesar do avanço do petróleo como principal fonte de energia global no século passado e, mais recentemente, do gás natural, o carvão mineral, ainda representa 28,6% da oferta total de energia primária no mundo, constituindo-se na segunda mais importante fonte de energia global.

Conforme World Coal Institute WCI (2008), o uso do carvão é favorecido também porque, ao contrário do petróleo e do gás natural, onde a maioria das reservas está no Oriente Médio e na antiga União Soviética, respectivamente, o carvão mineral é a fonte de energia fóssil mais bem distribuída política e geograficamente no mundo, além de ser a maior em termos de reservas.

As reservas carboníferas conhecidas no Brasil estão localizadas nos Estados do Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC) e Paraná (PR) e são estimadas em aproximadamente 32,3 bilhões de toneladas (RS - 89%; SC - 10%; PR - 1%), (ROHDE, MACHADO, 2016).

O índice de produção mineral brasileiro informado pelo (DNPM, 2016), que mede a variação na quantidade produzida, apresentou uma retração de 3,7% no primeiro semestre de 2016 quando comparado a igual período do ano anterior. A queda neste índice foi influenciada pela redução da produção, principalmente do minério de ferro e cobre; além do amianto, nióbio, grafita, fosfato, cromo,

caulim, manganês, potássio e magnesita. Por outro lado, o carvão mineral, níquel, ouro, zinco e o alumínio mostraram variações positivas da produção.

A matéria mineral associada ao carvão, e que não foi separada dele no processo de beneficiamento, constitui-se em um material inerte nos processos de gaseificação ou combustão direta do carvão. São as chamadas cinzas e, conforme o processo de gaseificação ou queima do carvão, apresentam-se sob diversas formas, a saber: escórias, cinzas de fundo e cinzas volantes. Ainda segundo os autores até o final da década a produção de cinzas não utilizadas e a serem, portanto, dispostas no ambiente ultrapassará os 5 milhões de toneladas/ano. (ROHDE, MACHADO, 2016).

De acordo com CGEE (2012), uma das maiores dificuldades para o desenvolvimento ou adequação de tecnologias para carvões brasileiros, é o desconhecimento das suas características. O carvão nacional Run of Mine (ROM), tanto de Santa Catarina como do Rio Grande do Sul, possuem elevados teores de matéria mineral (40-60%). Para utilização do carvão em processos siderúrgicos são requeridos baixos teores de cinzas, pois estas aumentam a quantidade de escória dos altos fornos e reatores diminuindo a produtividade, e incorporam elementos prejudiciais à qualidade do aço (S, álcalis, P), limitando a aplicação para esta finalidade.

A ausência de informações sobre as cinzas dos carvões nacionais quanto à sua viscosidade e o seu comportamento físico e químico resulta muitas vezes em operações de processos em condições de atmosferas e temperaturas inadequadas. Estas condições reduzem a eficiência de trocas térmicas,

além de contribuir para o aumento da taxa de corrosão e erosão nos reatores e, conseqüentemente, para a redução da sua vida útil.

Conforme CGEE (2008), existe possibilidades de aplicação de carvão não-coqueificável, mais barato, como fonte de energia e de gás redutor, nos processos siderúrgicos de redução direta e injeção de carvão pulverizado (PCI). As características dos carvões no que se refere principalmente à matéria volátil e às cinzas variam para cada um dos processos. Para a redução direta com redutor sólido se permite a utilização de carvões com altos teores de cinzas e voláteis. Já para a injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do alto-forno, o mesmo não deve possuir características aglutinantes e deve possuir restrições químicas (cinzas e enxofre) similares às do carvão coqueificável. Esta aplicação tem como função substituir uma parte do coque necessário para a produção de ferro-gusa, por carvão energético de menor custo.

Atualmente, o carvão mineral é um insumo importado em sua totalidade pela indústria siderúrgica brasileira, tanto para a produção de coque, quanto para injeção de finos nos altos-fornos. Este fato produz desvantagens competitivas para as siderúrgicas brasileiras. Porém, a situação de dependência total de carvões importados deste setor pode vir a ser modificada. Em termos da demanda de carvões, tem se observado o incremento da taxa de injeção de finos de carvão mineral não-coqueificável nos altos fornos. Considerando-se a disponibilidade de utilização de carvão mineral da região sul do país tem-se mostrado através de estudos a sua viabilidade para o processo de injeção pelas ventaneiras (CGEE, 2008).

Neste artigo será realizada a caracterização dos óxidos constituintes do carvão bruto e beneficiado da camada bonito, onde foi realizada a análise quantitativa com a utilização da técnica de Espectrometria de fluorescência de raios-X e a análise mineralógica da cinza foi obtida através da Difração de raios-X. Os resultados obtidos da caracterização das cinzas foram utilizados como dados de entrada no software de simulação termodinâmica FACTSAGE® 7.0 afim de compreender o comportamento térmico da cinza e da viscosidade da escória em diferentes condições de temperatura e atmosfera.

Com base no estudo será avaliada a possibilidade de utilização do carvão mineral da

região sul de Santa Catarina para aplicações em processo de fabricação do aço na indústria siderúrgica. Conhecendo-se as alterações no comportamento físico e químico e na viscosidade das escórias produzidas, será possível analisar a viabilidade a aplicação dos finos de carvão na injeção pelas ventaneiras dos altos fornos, com o objetivo de contribuir na melhoria da eficiência térmica do sistema e no aumento do rendimento do coque metalúrgico utilizado no processo de redução do aço.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado nas dependências do Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQUA) pertencente à Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), no Laboratório da Indústria Carbonífera Rio Deserto (CRD), no Laboratório de Siderurgia (LASID), e no Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia (NTCm) ambos pertencentes à Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

2.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

Inicialmente foi obtida uma amostra de finos de carvão mineral da camada bonito coletada após o processo de britagem inferior a 4,75 mm e que representa um lote de 3.000 toneladas correspondente a uma produção diária da Indústria Carbonífera Rio Deserto (CRD). A empresa forneceu as amostras de finos de carvão bruto e beneficiado juntamente com parte da caracterização química (% cinzas, matéria volátil, enxofre) num total de 25kg de amostra. A amostra de finos de carvão beneficiado foi obtida através do ensaio densimétrico na densidade de 1,50 g/cm³ em solução de líquido inorgânico. Esta amostra refere-se à fração flutuada nesta densidade (< 1,50 g/cm³).

Para a realização das análises químicas as amostras de finos de carvão bruto e beneficiado foram preparadas conforme estabelecido pela norma ASTM D2013/D2013M-12, (2016). Em seguida foi realizada a determinação da quantidade de cinzas das amostras conforme designado pela ASTM D3174-12, (2016) sendo que para esta análise foi necessário antes determinar o percentual de umidade higroscópica de acordo com a ASTM D3173-11, (2016). A determinação do percentual de matéria volátil foi realizada conforme estabelecido pela ASTM

D3175-11, (2016). O percentual de enxofre total foi determinado de acordo com a norma ASTM D5016-08, (2016). A realização do FSI (índice de inchamento livre) das amostras foi feita conforme designado pela norma ASTM D720/D720M-15, (2016). A determinação do percentual de carbono fixo foi realizada seguindo a norma ASTM D3172-13, (2016). A quantificação dos óxidos constituintes da cinza dos finos de carvão bruto e beneficiado foram feitos através da técnica de Espectrometria de fluorescência de raios-X com o equipamento modelo EDX-7000 da marca SHIMADZU conforme estabelecido pela norma ASTM D4326-13, (2016). As amostras foram antes tratadas termicamente durante 8h na temperatura de 780°C ao ar e submetidas a uma taxa de aquecimento de 15°C/min para eliminação da matéria carbonosa. A análise mineralógica das amostras de cinzas bruta e beneficiada foi realizada por difratometria de raios-X (DRX). Para esta análise as amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 780° C e 1200° C permanecendo em cada condição por 8h uma taxa de aquecimento de 15°C/min. Cada amostra calcinada foi compactada em um porta-amostra. As condições de análise foram: passo de 0,02°, tempo de passo de 0,6 segundos e intervalo de medida, em 2 θ de 4 a 70°. O equipamento utilizado foi o difratômetro marca SHIMADZU modelo XRD-6100 com radiação cobre K α (λ = 1,5418 Å), potência de 40 kV e 30 mA. Na interpretação dos resultados aplicou-se o “software” MATCH3 com o banco de dados Crystallography Open Database (COD) – Inorganic Compounds Reference.

2.2 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Como forma de prever o comportamento térmico dos finos de carvão mineral para aplicação em injeção no alto forno pelas ventaneiras juntamente com o ar pré-aquecido à 1200° C, foram realizadas simulações utilizando a ferramenta da termodinâmica computacional (software) denominada FACTSAGE 7.0. (2014). Os dados da análise da composição química dos óxidos que compõe as cinzas serviram como parte dos dados de entrada nas simulações de equilíbrio de fase e da viscosidade. Com os resultados obtidos foi possível identificar as fases cristalinas e amorfas das cinzas, bem como a interação das mesmas com a escória de alto forno. Foi também avaliada a influência das cinzas na viscosidade da escória do alto-forno.

A sequência das simulações termodinâmicas será apresentada abaixo.

2.2.1 SIMULAÇÃO DAS FASES PRESENTES NO ESTADO DE EQUILÍBRIO

A determinação das fases presentes no estado de equilíbrio termodinâmico foi feita através do módulo “EQUILIB”, disponível na ferramenta da termodinâmica computacional FACTSAGE 7.0. (2014). As massas dos elementos que compõem a cinza do carvão beneficiado foram inseridas no software juntamente com quantidades dos gases CO e CO₂, visando a obtenção de uma atmosfera redutora. Foram atribuídos os seguintes valores a esses gases: 1E⁴ mols para o CO₂ e 1E⁶ mols para o CO, como resultado obtém-se uma relação (CO₂/CO) = 1E⁻². Do banco de dados “FACTPS” foram selecionados os compostos adequados para as condições da simulação; para a fase gás foram selecionados somente os gases CO e CO₂. De bancos de dados “FTmisc” e “FToxid” foram selecionadas as seguintes fases: FTmisc-FeLQ, FTmisc-MATT, FToxid-SLAGA. Para a simulação levou-se em consideração uma faixa de temperatura de 1000°C até 1700°C, com incrementos de 50°C para o intervalo de temperatura estabelecido. Foi selecionada uma pressão de 1 atm. Na aquisição dos resultados desta simulação optou-se por separar as fases sólidas, ferro líquido e escória para melhor compressão dos resultados obtidos. Também foi empregado o mesmo procedimento para a mistura de composição de cinza de carvão beneficiado e escória de alto forno. Foi estabelecido a proporção de 8,6% da composição da cinza de carvão beneficiado e 91,4% da composição da escória de alto forno. Esta proporção foi definida considerando um alto forno que produz 300 kg de escória / ton de ferro-gusa. Deste total de escória estão contidos 25,81 kg de cinza de carvão (considerando o percentual de cinza do carvão beneficiado de 17,21%). A proporção de cinza e escória foi com base em uma taxa de injeção de carvão pulverizado de 150 kg por ton de ferro-gusa. E a taxa de consumo de coque nestas condições é cerca de 300 kg/ton de gusa. Os resultados obtidos na simulação foram exportados para uma planilha do EXCEL, o qual possibilitou a geração de gráficos.

2.2.2 SIMULAÇÃO DA VISCOSIDADE DA ESCÓRIA

Como forma de avaliar a influência da cinza do carvão beneficiado na viscosidade da escória do alto-forno em função da temperatura também foi utilizado o software FACTSAGE. Com o resultado do equilíbrio de fases obtido no módulo “EQUILIB”, foi selecionada a composição da fase escória líquida (Slag). Os valores foram normalizados e inseridos no módulo “VISCOSITY”. O intervalo de temperatura utilizado na simulação foi de 1500°C à 1800°C com incrementos de 50°C para o intervalo. Para o cálculo de viscosidade foi selecionada a opção “Melts”. Os resultados obtidos na simulação foram exportados para uma planilha do EXCECEL, o qual possibilitou a geração de gráficos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos com a caracterização química e mineralógica dos finos de carvão e a simulação termodinâmica.

3.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

Parte da análise química dos finos de carvão bruto e beneficiado está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química dos finos de carvão bruto e beneficiado

Parâmetro (%)	Carvão bruto	Carvão beneficiado (<1,50 g/cm³)
Umidade Higróscopica	0,60	1,05
Cinzas	49,48	17,21
Matéria Volátil	14,86	21,03
Carbono Fixo	35,65	61,76
Enxofre Total	2,37	2,58
Índice livre de Inchamento FSI	0,5	1,0
Recuperação	-	8,35

Com base nos resultados da Tabela 1 podemos dizer que a quantidade de cinzas e enxofre contido nos finos de carvão beneficiado estão acima do recomendado para aplicação em PCI. Pois conforme Barbieri, (2013), *apud* Caldeira, (2006) informa que os valores ideais para esta aplicação o percentual de cinzas é de 10% e de enxofre de 0,8%.

carbono fixo também está um pouco abaixo, pois o ideal que seja no mínimo de 68%. Como é uma prática na siderurgia é possível que sejam feitas misturas (*blends*) com carvões que estejam dentro das especificações necessárias. O índice livre de inchamento encontrado foi de 1,0. Este valor é adequado para PCI pois apresenta baixa propriedade aglutinante. No processo de PCI o carvão é injetado junto com o ar pré-aquecido à 1200° C sendo assim o carvão não deve aglutinar nas lanças, pois irá prejudicar a alimentação do sistema. Os perfis de inchamento livre de carvões obtidos por FSI segundo ASTM D720/D720M-15, (2016) estão compreendidos de 1,0 à 9,0. A composição dos óxidos constituintes das cinzas dos finos de carvão bruto e beneficiado estão disponíveis na Tabela 2 e foram analisados através da Espectrometria de fluorescência de raios-X conforme item 2.1.

Tabela 2 – Composição dos óxidos dos finos de carvão bruto e beneficiado

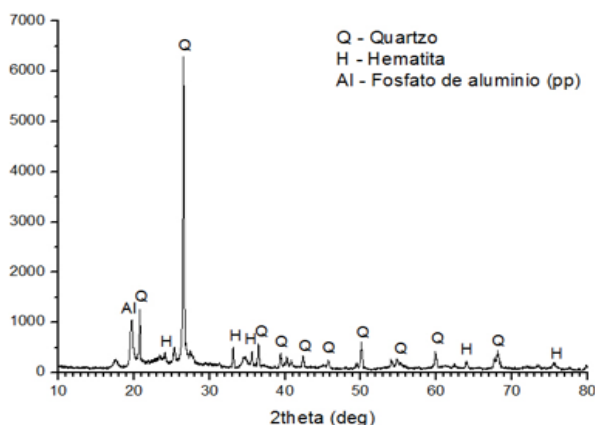
Óxidos (%)	Carvão bruto	Carvão beneficiado (<1,50 g/cm³)
SiO ₂	63,17	61,60
Al ₂ O ₃	22,75	22,69
MgO	2,19	1,40
CaO	1,00	1,42
K ₂ O	3,18	2,82
Na ₂ O	0,60	0,75
P ₂ O ₅	0,03	0,13
Fe ₂ O ₃	5,50	6,82
TiO ₂	0,81	1,24
SO ₃	0,77	1,12
Total	100	100

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 02 podemos dizer que as cinzas do carvão beneficiado tiveram um aumento na concentração de enxofre e redução na quantidade de óxido de silício. Estes resultados apresentam a presença de álcalis nas cinzas de carvão (K, Na). Conforme (SILVA, 2011) os álcalis de carvão produzem impactos bem conhecidos no alto forno, como a formação de cascão, ataque aos refratários, e degradação do coque. Podemos dizer que a soma das quantidades dos óxidos de sódio (Na) e potássio (K) para a cinza do carvão bruto foi de 3,78% já para a cinza de carvão

beneficiado foi de 3,57%, ou seja, houve uma redução de 0,21%.

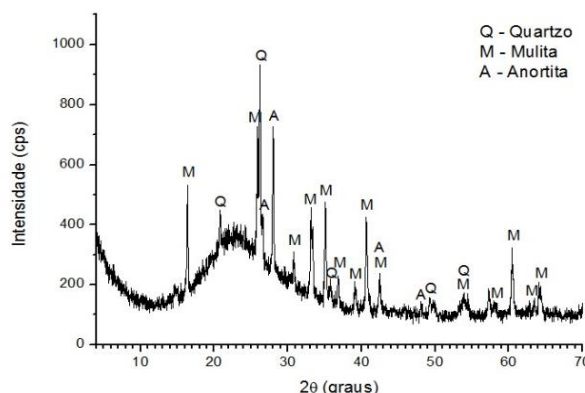
Os difratogramas que foram obtidos através da técnica de difração de raios-X conforme item 2.1 serão analisados a seguir. A Figura 1 refere-se à amostra de finos de carvão bruto tratada termicamente na temperatura de 780° C e a Figura 2 refere-se à mesma amostra, porém submetida à temperatura de 1200° C. Na Figura 1 é possível se identificar a presença de (03) fases cristalinas: quartzo, hematita, e (a possível presença de) fosfato de alumínio.

Figura 1: Difratoograma referente aos finos de carvão bruto após tratamento à 780° C.



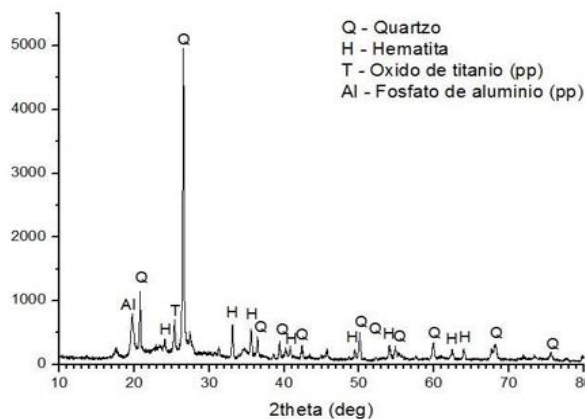
A Figura 2 a amostra de finos de carvão bruto apresentou modificação cristalina devido ao tratamento térmico. É possível verificar a elevação de fases amorfas devido ao alto *background* obtido neste difratograma. Neste caso foi possível identificar a presença de (03) três fases cristalinas: quartzo, mulita e anortita.

Figura 2: Difratoograma referente aos finos de carvão bruto após tratamento à 1200° C.



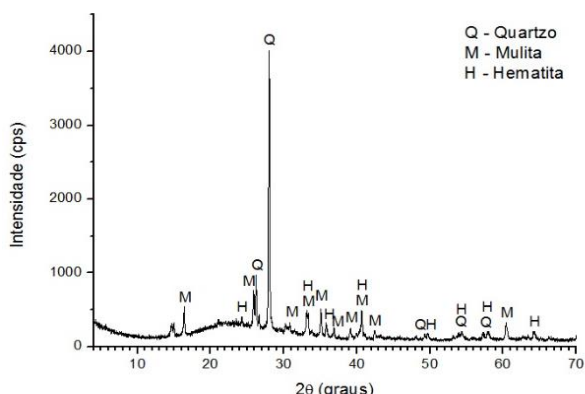
A Figura 3 apresenta o difratograma dos finos de carvão beneficiado tratado termicamente na temperatura de 780° C. Nesta condição é possível identificar a presença de quatro (04) fases cristalinas: quartzo, hematita, e possível presença de óxido de titânio e fosfato de alumínio.

Figura 3 : Difratoograma referente aos finos de carvão beneficiado após tratamento à 780° C.



A Figura 4 a amostra de finos de carvão beneficiado apresentou modificação cristalina devida à elevação da temperatura de tratamento. É possível verificar que apesar desta elevação não houve considerável aumento das fases amorfas como ocorreu para os finos de carvão bruto nas mesmas condições (Figura 2). Neste caso foi possível identificar a presença de (03) três fases cristalinas: quartzo, mulita e hematita.

Figura 4: Difrátograma referente aos finos de carvão beneficiado após tratamento à 1200° C.



Na sequência estão descritas as principais características físicas das fases cristalinas identificadas. Abaixo temos as fases encontradas nos mesmos.

a) Quartz

Mineral constituído pelos elementos químicos, silício (Si) e oxigênio (O). Sua fórmula química é SiO_2 , sendo que 46,74 % são de silício e 53,26% de oxigênio. Suas principais propriedades físicas são: densidade 2,62 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema trigonal, de classe trapezoidal (WEBMINERAL, 2017).

b) Hematita

Este mineral é constituído pelos elementos químicos, ferro (Fe) e oxigênio (O). Sua fórmula química é Fe_2O_3 , sendo que 69,94 % são de Fe e 30,06 % são de O. Suas principais propriedades físicas são: densidade 5,15 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema trigonal – hexagonal escalenoidal (WEBMINERAL, 2017).

c) Berlinita

Este mineral é constituído pelos elementos químicos, Alumínio (Al), Fosforo (P) e oxigênio (O). Sua fórmula química é AlPO_4 , sendo que 22,12 % são de Al, 25,40% de P e 52,48 % são de O. Suas principais propriedades físicas são: densidade 2,64 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema trigonal – Trapezoidal (WEBMINERAL, 2017).

c) Rutilo.

Este mineral é constituído pelos elementos químicos, titânio (Ti) e oxigênio (O). Sua fórmula

química é: TiO_2 , sendo que 59,94 % são de Ti e 40,06 % são de O. Suas principais propriedades físicas são: densidade 4,25 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema tetragonal – ditetragonal dipiramidal (WEBMINERAL, 2017).

d) Mulita

Este mineral é constituído pelos elementos químicos, alumínio (Al) silício e oxigênio (O). Sua fórmula química é: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, sendo que 38,0 % são de Al, 13,18 % de Si e 48,82 % são de O. Suas principais propriedades físicas são: densidade 3,05 g/cm³; possui estrutura cristalina composta pelo sistema dipiramidal ortorrômbico (WEBMINERAL, 2017).

e) Anortita

Este mineral é constituído pelos elementos químicos, cálcio (Ca), alumínio (Al), Silício (Si) e oxigênio (O). Sua fórmula química é: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, sendo que 14,13 % são de Ca, 18,97% são de Al, 20,75 são de Si e 46,14% são de O. Suas principais propriedades físicas são: densidade 2,73 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema pinacoidal triclinico (WEBMINERAL, 2017).

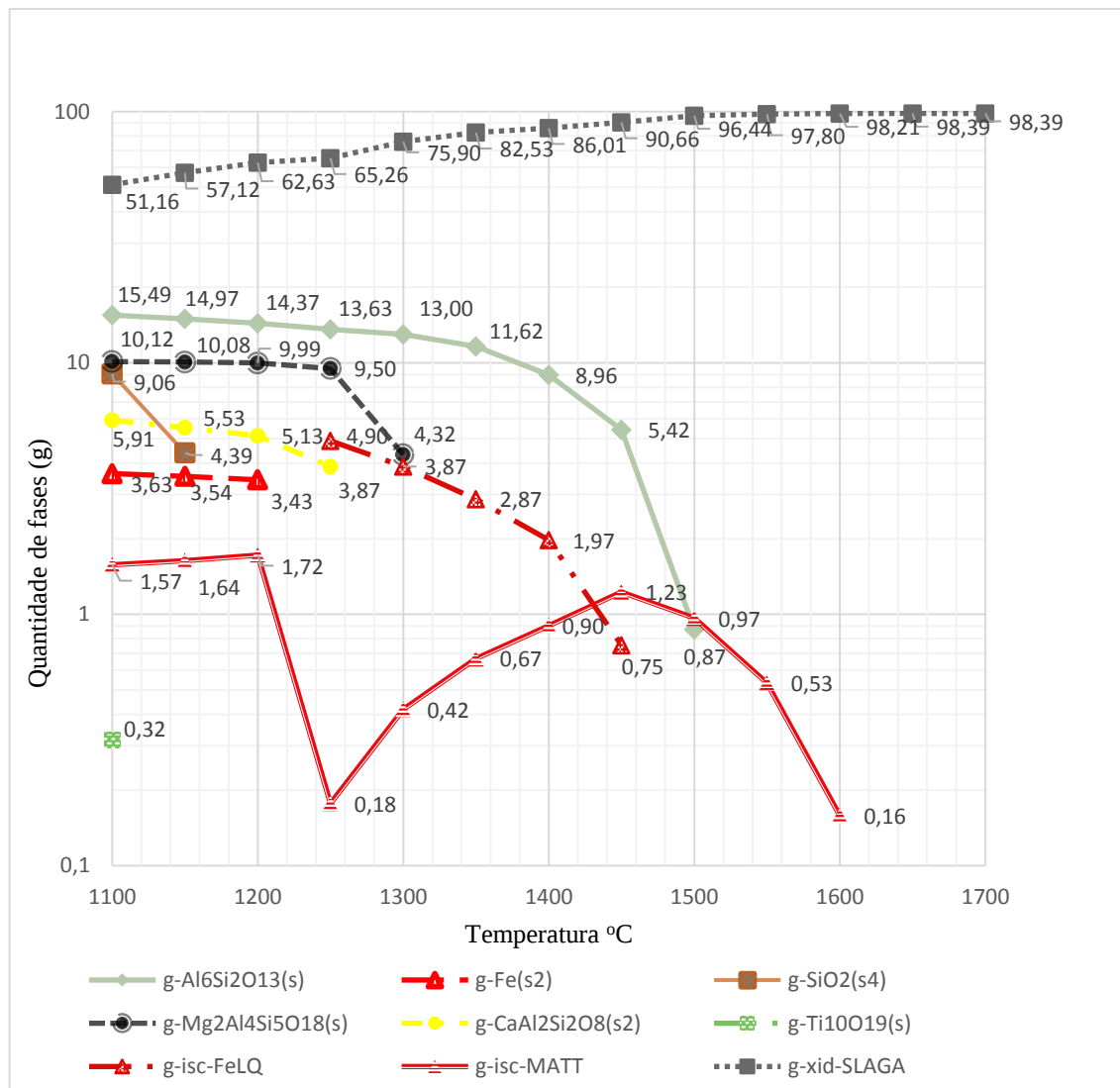
3.2 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Como forma de auxiliar na previsão do comportamento térmico dos finos de carvão mineral para a aplicação em PCI no alto forno, foram realizadas simulações utilizando a ferramenta da termodinâmica computacional FACTSAGE 7.0, conforme descrito no item 2.2. Na sequência temos os resultados referente a determinação das fases presentes no estado de equilíbrio termodinâmico e posteriormente a simulação da viscosidade da escória.

A composição do carvão beneficiado foi utilizada como dado de entrada para as simulações do comportamento térmico das cinzas.

3.2.1 SIMULAÇÃO DAS FASES PRESENTES NO ESTADO DE EQUILÍBRIO

Os resultados desta simulação foram obtidos conforme metodologia apresentada no item 2.2. A Figura 5 apresenta a variação da quantidade de fases referente a cinza de carvão beneficiado com relação CO_2/CO 1E⁻².

Figura 5: Quantidade de fases referente a cinza de carvão beneficiado com relação CO_2/CO 1E^{-2}


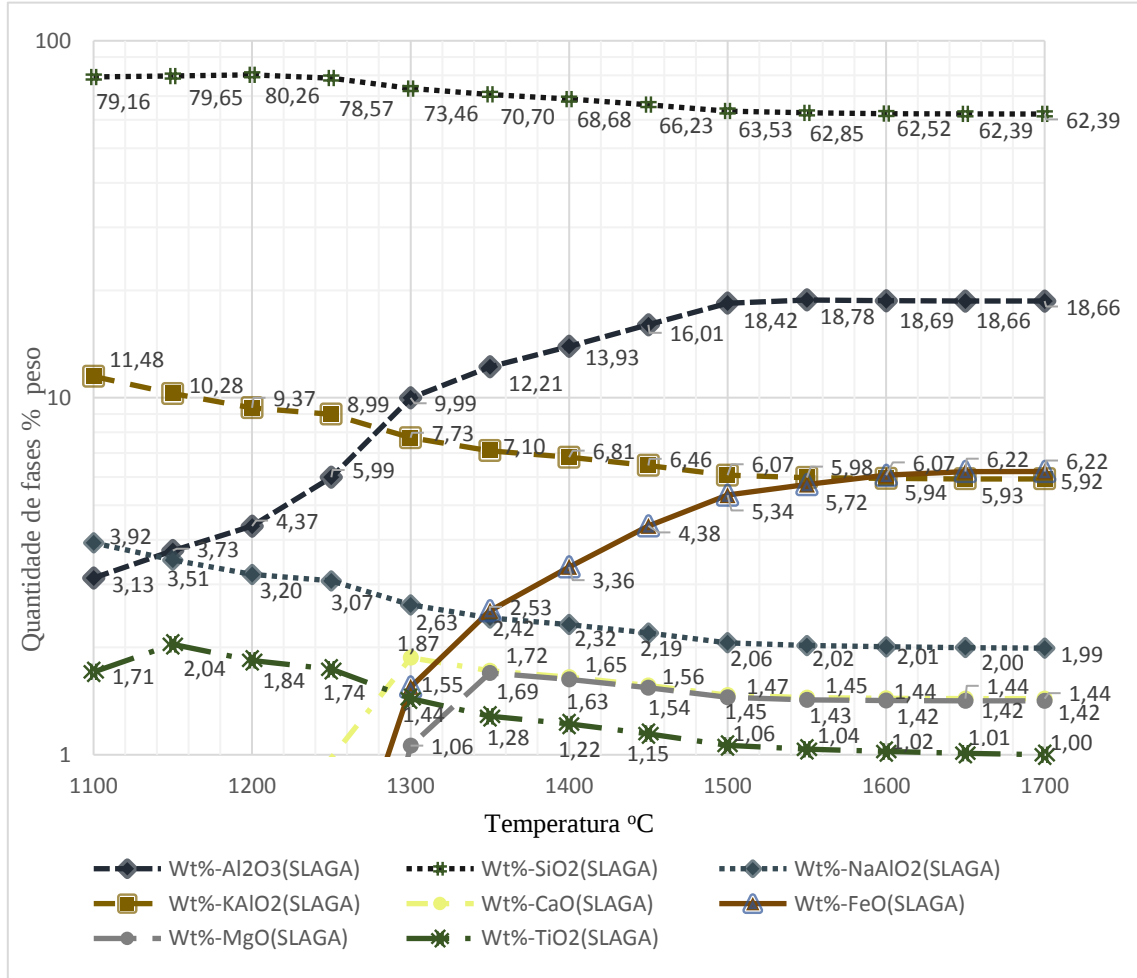
Conforme apresentado na Figura 5 podemos dizer que a fase escória [SLAGA] é predominante no intervalo de temperatura. Esta fase teve um aumento gradativo na quantidade à medida que a temperatura aumentou e as fases sólidas, consequentemente, foram solubilizadas pela fase escória com esta elevação. Ao compararmos o difratograma da cinza beneficiada após tratamento térmico na temperatura de 1200° C apresentado na Figura 4 com a Figura 5, dizemos que a fase sólida correspondente ao quartzo é a fase $[\text{SiO}_2(\text{s4})]$ que o banco de dados “pure solids” do software FACTSAGE 7.0 identifica como tridimita (h). Esta fase permaneceu estável até a temperatura de 1150° C com uma quantidade de 4,39g. Já a fase mulita identificada na Figuras 4, também está presente na Figura 5 através da fase $[\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}]$ onde apresenta a quantidade de 14,37g na temperatura de 1200° C. Esta fase permanece estável até a

temperatura de 1500°C. A fase anortita $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ está presente no intervalo de temperatura de 1100°C com quantidade de 5,91g à 1250°C com quantidade de 3,87g. Esta fase foi identificada somente no difratograma da Figura 2 que refere-se a amostra de finos de carvão bruto, porém não foi identificada na Figura 4 que refere-se a amostra de finos de carvão beneficiado. A fase hematita indicada no difratograma da Figura 4 apresentou-se na simulação da Figura 5 como sendo a fase $[\text{Fe}(\text{s2})]$ estável até a temperatura de 1200° C com quantidade de 3,43g. Esta diferença de fase se deve principalmente as diferentes condições atmosféricas onde na Figura 4 a cinza tratada termicamente permaneceu em condição oxidante já no gráfico da Figura 5 a simulação ocorreu em uma condição redutora, (relação CO_2/CO 1E^{-2}) na tentativa de aproximar-se da condição real do alto forno. O ferro também está presente na fase matte

[MATT] a qual é constituída de ferro e enxofre como pode ser visto na composição desta fase apresentada na Figura 8. A Figura 6 apresenta a composição da

escória referente a cinza de carvão beneficiado para as diferentes temperaturas.

Figura 6: Composição da escória referente a amostra de cinza de carvão beneficiado com relação CO_2/CO 1E^{-2}

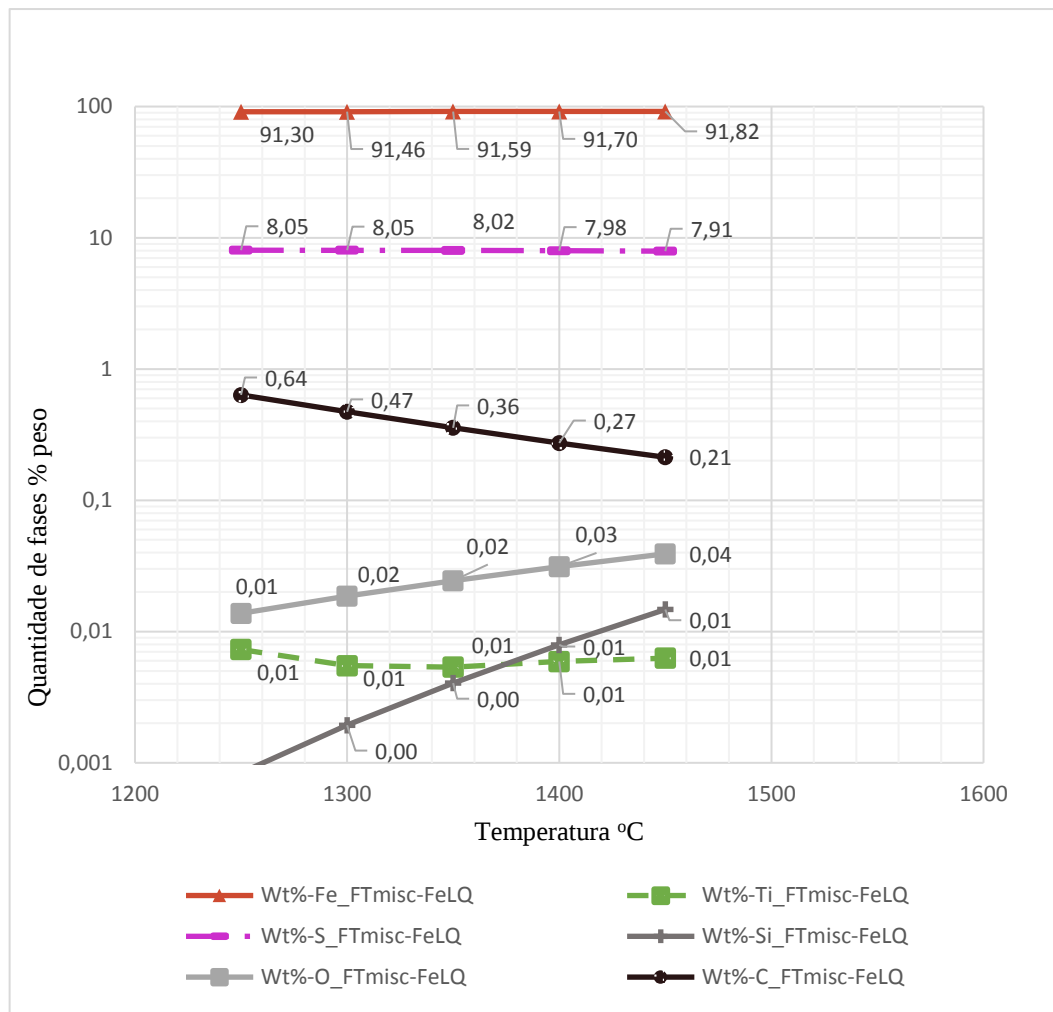


Conforme apresentado na Figura 6 podemos dizer que a fase escória [SLAGA] é constituída predominantemente por óxido de silício (SiO_2) no intervalo de temperatura de 1100°C à 1700°C . A quantidade deste óxido teve uma redução de 16,77% neste intervalo. Em paralelo a este fenômeno ocorreu uma redução de 5,26% do óxido de potássio e alumínio (KAlO_2) e de 1,93% do óxido de sódio e alumínio (NaAlO_2). A redução do teor de álcalis (K, Na) na escória é favorável ao funcionamento do alto forno pois reduz a possibilidade de formação de cascões, ataque aos refratários, e degradação do coque (SILVA, 2011)

O óxido de alumínio associado aos álcalis contribuiu para a elevação do óxido de alumínio livre sendo que este teve um acréscimo de 15,53% no intervalo de temperatura estudado.

A fase óxido de ferro (FeO) também aumentou sua quantidade na escória em 4,92% no intervalo de temperatura sendo a redução das quantidades de ferro sólido e líquido na Figura 5 contribuiu para a este aumento. A Figura 7 apresenta a composição do ferro líquido.

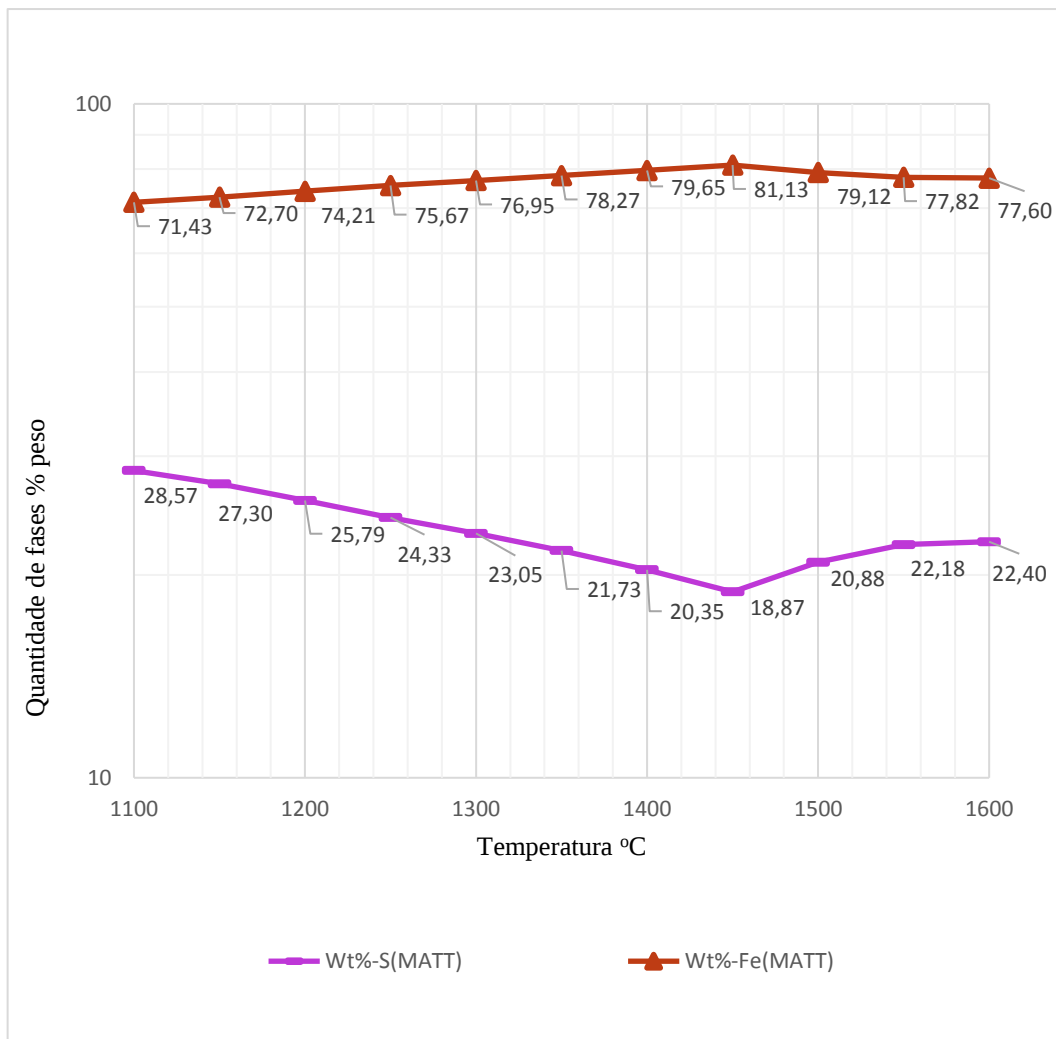
Conforme foi apresentado na Figura 5 a quantidade da fase ferro líquido teve início na temperatura de 1250°C com 5,13g e termina na temperatura de 1450°C com 0,75g. Neste intervalo de temperatura temos na Figura 7 a composição do ferro líquido obtida através do banco de dados FT misc-FeLQ. O elemento ferro [Fe-FeLQ] é o predominante na fase ferro líquido para o intervalo de temperatura variando de 91,30 à 91,82%.

Figura 7: Composição do ferro líquido referente a amostra de cinza de carvão beneficiado com relação CO_2/CO 1E^{-2}


O elemento enxofre [S-FeLQ] tem uma quantidade de 8,05% na temperatura de 1250°C e é reduzido para 7,91% na temperatura de 1450°C. A quantidade de ferro líquido não permanece estável acima da temperatura de 1450°C e contribui significativamente para a formação do óxido de ferro (FeO) na escória conforme Figura 6 iniciando em 1280° C e apresentou um acréscimo de 5,92% até a temperatura de 1700°C. O elemento carbono [C-FeLQ] tem uma quantidade de 0,64% na temperatura de 1250°C e é reduzido para 0,21% na temperatura

de 1450°C esta quantidade seria adequada para compor o aço.

A Figura 8 apresenta a composição da fase matte. A fase matte [MATT] é constituída de ferro [Fe-MATT] que a 1100° C possui quantidade de 71,43% de ferro e aumentando para 77,60% na temperatura de 1600°C. O enxofre teve consequentemente uma redução de 28,57% à 22,40% no mesmo intervalo de temperatura.

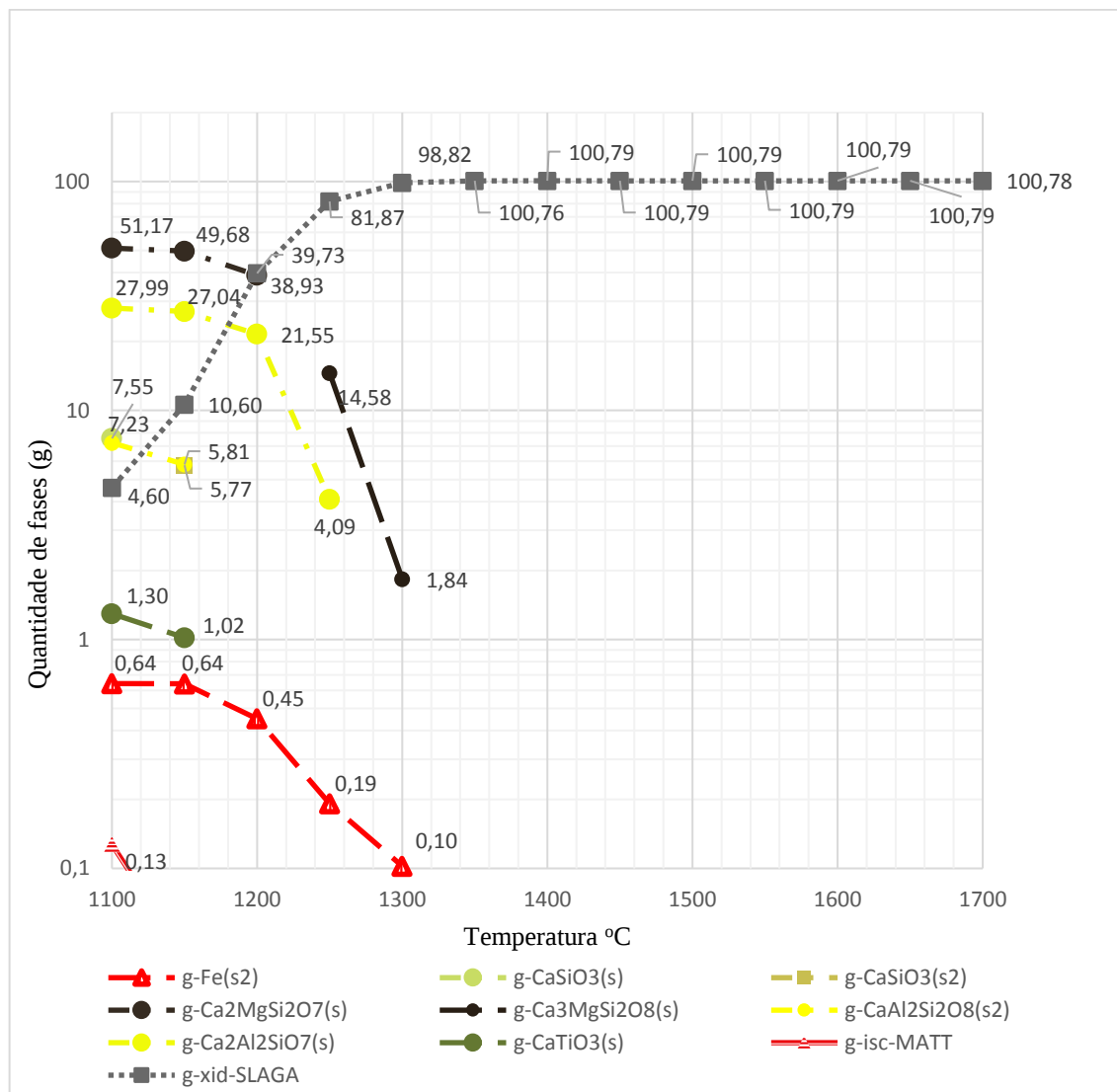
Figura 8: Composição da fase matte referente a amostra de cinza de carvão beneficiado com relação CO_2/CO 1E^{-2}


A Figura 9 é referente a quantidade de fase da mistura contendo a proporção de 8,6% da composição da cinza de carvão beneficiado e 91,4% da composição da escória de alto forno produzida conforme metodologia apresentada no item 2.2.1.

Conforme apresentado na Figura 9 podemos dizer que a fase escória [SLAGA] iniciou sua formação na temperatura de 1100°C com uma quantidade de 4,60g e teve um aumento acentuado a partir desta temperatura tornando-se a fase predominante a partir da temperatura de 1250°C possuindo uma quantidade de 81,87g. Esta fase continuou aumentando e manteve-se praticamente constante no intervalo de 1350°C à 1700°C com quantidade média de 100,78g. Conforme a temperatura aumentou as fases sólidas, conseqüentemente, foram solubilizadas pela fase escória. Acima de 1300°C permaneceu estável

somente a fase escória. Ao compararmos com a Figura 5 as fases sólidas contidas na cinza beneficiada permaneceram estáveis até a temperatura de 1600°C . A fase anortita $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ está presente no intervalo de temperatura de 1100°C com quantidade de 7,23g à 1150°C com uma quantidade de 5,77g. Ao compararmos com a Figura 5 esta fase também está presente porém em um intervalo de temperatura maior de 1100°C com quantidade de 5,91g à 1250°C com quantidade de 3,87g, estável em quantidades menores. A fase $[\text{Fe(s)}]$ permaneceu estável na temperatura de 1100°C com quantidade de 0,64g até a temperatura de 1300°C com quantidade de 0,10g. Ao compararmos com a Figura 5 esta fase é estável na temperatura de 1100°C com quantidade de 3,63g até a temperatura de 1200°C com quantidade de 3,43g. Não foi transformado em ferro líquido e foi antes absorvido pela fase em escória.

Figura 9: Quantidade de fases referente a mistura de 8,6% da composição da cinza de carvão beneficiado e 91,4% da composição da escória de alto forno com relação CO_2/CO 1E^{-2}



A Figura 10 apresenta a composição da escória referente a mistura com a proporção de 8,6% da composição da cinza de carvão beneficiado e 91,4% da composição da escória de alto forno em diferentes temperaturas.

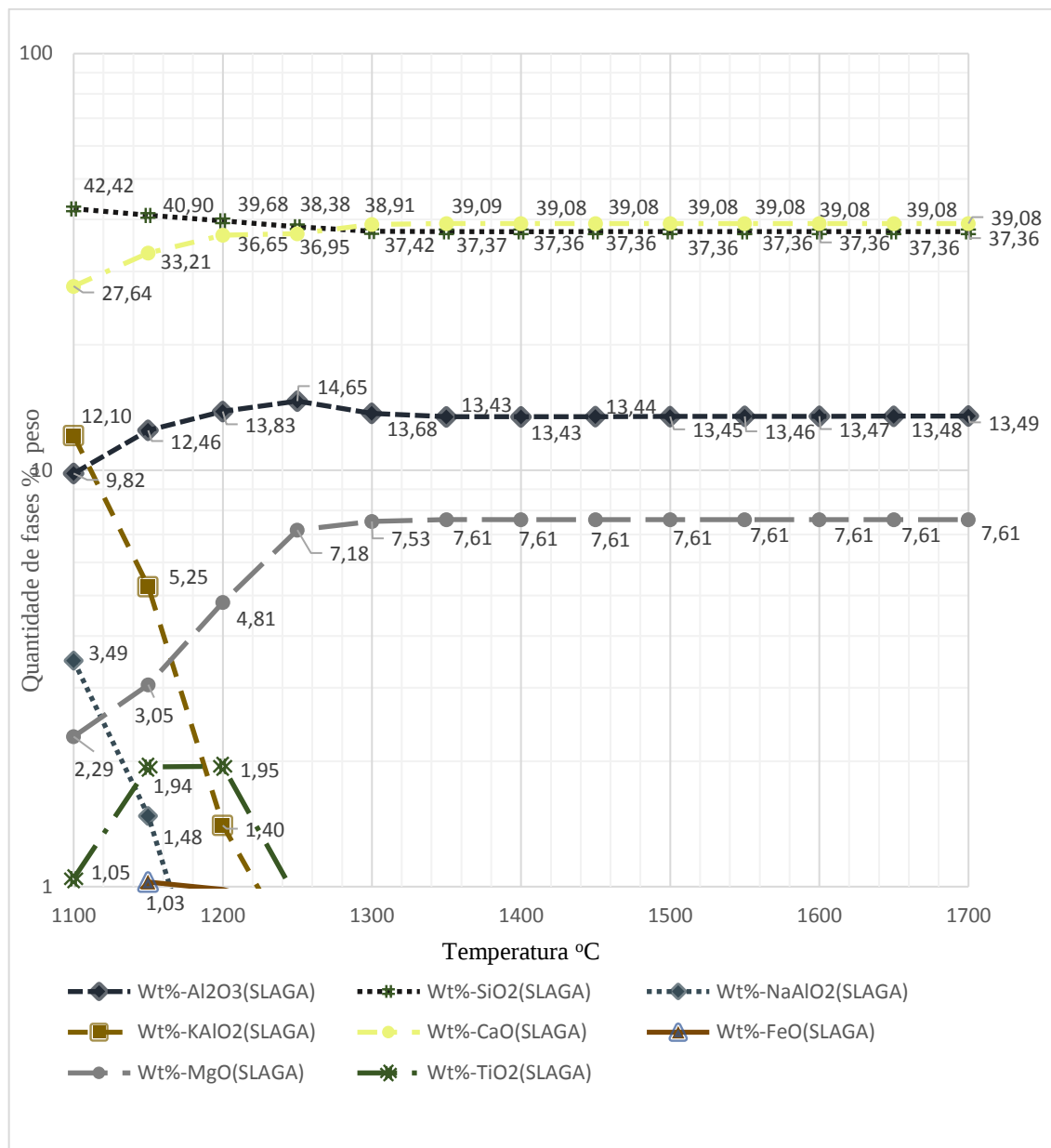
Conforme apresentado na Figura 10 podemos dizer que a fase escória [SLAGA] é constituída predominantemente pelos óxidos de silício (SiO_2) e cálcio (CaO) no intervalo de temperatura de 1100°C a 1700°C . A quantidade de SiO_2 teve uma redução de 5,06% neste intervalo. Já o CaO teve um aumento de 11,44%, isso favorece a redução da viscosidade do sistema. Também ocorreu uma redução de 11,10% do óxido de potássio e alumínio (KAlO_2) no intervalo de 1100°C e 1220°C , e ainda de 2,49% do

óxido de sódio e alumínio (NaAlO_2) no intervalo de 1100°C a 1160°C .

Conforme informado anteriormente redução do teor de álcalis (K, Na) na escória é favorável ao funcionamento do alto forno. O óxido de alumínio associado aos álcalis contribuiu para a elevação do óxido de alumínio livre sendo que este teve um acréscimo de 4,83% no intervalo de temperatura de 1100°C a 1250°C . A partir desta temperatura até 1700°C ocorreu uma redução de 1,16% deste óxido.

A quantidade de óxido de ferro (FeO) apresentou uma quantidade de 1,03% na temperatura de 1150°C e reduziu esta quantidade para menos que 1% em 1200°C .

Figura 10: Composição da escória referente a mistura de 8,6% da composição da cinza de carvão beneficiado e 91,4% da composição da escória de alto forno com relação CO_2/CO 1E^{-2}



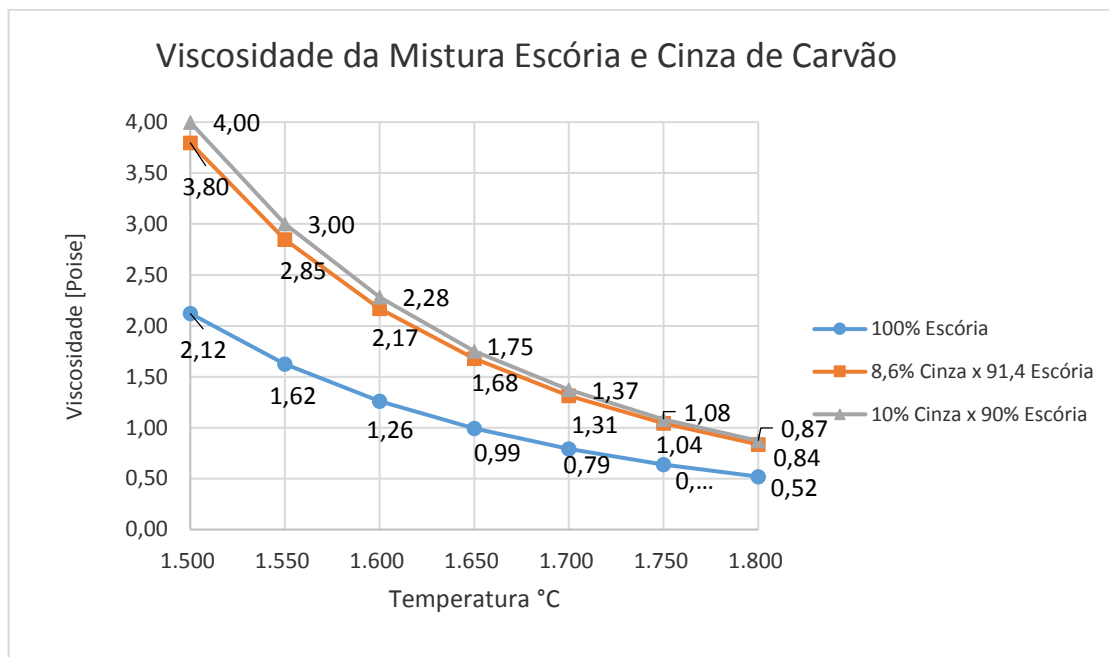
O óxido de magnésio, presente na escória, teve elevação na sua quantidade em 5,32% no intervalo de temperatura de 1100°C à 1700°C. Já o óxido de titânio apresentou uma quantidade de 1,05% na temperatura de 1100° C e aumentou para 1,95% em 1200° C e depois foi novamente reduzido para menos que 1% em 1250° C.

carvão beneficiado e escória de alto forno (100% escória; 8,6% de cinza e 91,4% escória e 10% de cinza e 90% escória). As simulações foram realizadas com base na metodologia apresentada no item 2.2.2.

3.2.2 SIMULAÇÃO DA VISCOSIDADE DA ESCÓRIA

Na Figura 11 apresenta o gráfico da viscosidade em diferentes proporções de cinzas de

Figura 11: Gráfico da viscosidade em diferentes proporções de cinzas de carvão beneficiado e escória de alto forno.



No gráfico da Figura 11 é possível verificar que a proporção de cinzas causa aumento na viscosidade da escória sendo mais significativa nas temperaturas mais baixas. A variação na proporção é uma analogia à quantidade de carvão injetado em PCI no alto forno. O aumento na viscosidade é devido a composição da escória da cinza de carvão beneficiado possuir quantidades de óxidos de silício e alumínio bem superiores quando comparado com a escória obtida pela mistura de cinza de carvão e escória de alto forno.

Conforme Allibert, (1995) as escórias são formadas por cátions e ânions resultantes de ionização de óxidos básicos e ácidos em solução líquida. Toda escória possui silicatos ou componentes formadores do complexo, que em um arranjo cristalino regular de grupos SiO_4^{4-} . A organização da rede, é formada de tal forma que um átomo de oxigênio participa ao mesmo tempo de dois tetraedros. Ainda segundo este autor o silício é um formador típico desta rede. Quando fundida, a sílica mantém seu arranjo cristalino em sua extensão, porem algumas ligações são rompidas, mas não são o suficiente para diminuir a viscosidade do liquido SiO_2 . Portanto, quanto menor a basicidade binária (relação $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$), da escória (menor a quantidade de íons), mais vítrea, e maior é seu grau de polimerização, com SiO_2 e Al_2O_3 contribuindo para altos valores de viscosidade. De forma contrária, alta

basicidade em escórias, devido ao comportamento iônico de componentes como CaO e MgO diminuem drasticamente a sua viscosidade. A viscosidade mais baixa é obtida com o índice de basicidade, $i = (\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$, igual a 1,35. Escórias com esta composição têm ponto de fusão mais baixo do que escórias de outra composição. Na Figura 10 que refere-se a mistura de cinza e escória esta relação possui valor de $i = 0,65$ na temperatura de 1100°C e $i = 0,92$ na temperatura de 1200°C , $i = 0,96$ em 1250°C e $i = 1,05$ nas temperaturas superiores.

A curva vermelha da Figura 11, representa a mistura contendo 8,6% de cinzas de carvão beneficiado com 91,4% de escória de alto forno. Nesta condição tem-se um aumento na viscosidade, podendo diminuir o desempenho na produção do alto forno. Porém essa condição prolonga a vida útil do coque, tendo em vista que a porcentagem injetada de finos auxilia no fornecimento de calor para o sistema.

5 CONCLUSÕES

Baseado nos dados de caracterização química e mineralógica da cinza e os dados obtidos através das simulações utilizando a ferramenta da termodinâmica computacional FACTSAGE 7.0, podemos concluir que a qualidade do carvão e a proporção de finos injetados, interfere diretamente na

viscosidade da escoria líquida. Com o aumento da proporção de finos injetados ocorre uma elevação na viscosidade, o que, podem interferir nas condições normais de operação de um alto forno.

A injeção de finos de carvão pulverizado é uma alternativa importante para aumentar o rendimento do coque siderúrgico e consequentemente redução dos custos de produção do ferro gusa. Com base na característica do carvão beneficiado catarinense proveniente da camada bonito pode ser utilizado em

misturas (*blends*) com outras qualidades de carvões para esta aplicação.

Os resultados de simulação e da caracterização apresentados são preliminares e precisam ainda ser validados e testados em bancada de injeção de finos.

6 REFERÊNCIAS

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3174-12**: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal: Vol. 05.06. West Conshohocken, PA United States 2016. p. 571-576.

_____. **ASTM D3173-11**: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : Vol. 05.06. West Conshohocken, PA United States 2016. p. 567-570.

_____. **ASTM D3175-11**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke: Vol. 05.06. West Conshohocken, PA United States 2016. p. 577-582.

_____. **ASTM D5016-08**: Standard Test Method for Total Sulfur in Coal and Coke Combustion Residues Using a High-Temperature Tube Furnace Combustion Method with Infrared Absorption: Vol. 05.06. West Conshohocken, PA United States 2016. p. 669-674.

_____. **ASTM D720/D720M-15**: Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal: Vol. 05.06. West Conshohocken, PA United States 2016. p. 494-499.

_____. **ASTM D3172-13**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke: Vol. 05.06. West Conshohocken, PA United States 2016. p. 565-566.

_____. **ASTM D4326-13**: Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence: Vol. 05.06. West Conshohocken, PA United States 2016. p. 636-639.

ALLIBERT, M. e V. D. Eisenhüttenleute, **Slag Atlas**, Düsseldorf: ed. VDEh. Verlag Stahleisen GmbH, 1995. 625p.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico**. Brasília, DF, 2008. 24p.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Roadmap Tecnológico para Produção, Uso Limpo e Eficiente do Carvão Mineral Nacional – Horizontes em 2022 e 2035**. Brasília, DF, 2012. 136p.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Informe Mineral. 1º / 2016**. Brasília, DF, 2016. 15p.

FACTSAGE®, software 7.0 Licensed to SATC-CTCL: The Integrated Thermodynamics Databank System. Developed by CRCT – ThermFact Inc. & GTT – Technologies, 2014.

MINERALOGY, Data Base: Disponível em: <http://www.webmineral.com>. Acesso em: mar. 2017.

ROHDE, G.M., MACHADO, C.S. **Quantificação das Cinzas de Carvão Fóssil Produzidas no Brasil** - Porto Alegre: Cientec, 2016. 40 p. – (Bol. Técnico; 36)

SILVA, GUILHEME L. R. **Otimização da Mistura de carvões na Produção de Coque Metalúrgico**. Dissertação de mestrado, UFOP – CETEC – UEMG. 2011. 118 p.

WCI - World Coal Institute. Submission by the World Coal Institute: **Carbon Dioxide Capture and Storage in Geological Formations as Clean Development Mechanism Project Activities**, WCI, London, 2008. 28p.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, Key World Energy Statistics. Paris, France, 2016. 80p.