

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

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE CHAR E FINOS DE COQUE NO PÓ DE BALÃO
DO ALTO-FORNO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

André da Silveira Machado

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2011

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

QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE CHAR E FINOS DE COQUE NO PÓ DE BALÃO
DO ALTO-FORNO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

André da Silveira Machado
Físico

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

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
2011

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Banca Examinadora

Prof. Dr. André Sampaio Mexias - UFRGS

Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela - UFRGS

Dr. Wagner Viana Bielefeldt - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

*“Ao único Deus, ao nosso Salvador,
por Jesus Cristo nosso Senhor,
glória, majestade, domínio e poder,
antes de todos os séculos, agora e
para todo o sempre. Amém.”*

Judas 25

*Este trabalho é dedicado aos
amores da minha vida, Janaína
e Deborah, e a minha mãe e
meus irmãos.*

Agradecimentos

A Deus meu melhor amigo, doador da vida, que permitiu a realização deste trabalho.

A minha família que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Osório pela orientação e estímulo.

Ao Prof. Dr. Antonio Cezar Faria Vilela pela, confiança, incentivo e orientação.

Ao Prof. Dr. André Sampaio Mexias pelo apoio e disponibilidade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos colegas Wagner Bielefeldt, Ernesto Nadalon, Magda Galant François, Mauricio Bagattini, Paulo Schilling e Mirela Müller pela amizade, apoio e incentivo.

À colega Juliana Pohmann pela amizade e colaboração.

À colega Luiza Guiggi pelo apoio e pelas discussões durante a realização deste estudo.

Aos bolsistas Vanessa e Marcelo, que acompanharam boa parte deste trabalho.

Aos bolsistas Rodrigo, Luciano, Bruno, Jackson, Bruna, Michael e Júlia, pela contribuição na realização deste trabalho.

Ao M. Sc. Eng. Henriquison M. B. Reis da USIMINAS por ter realizado os ensaios no simulador e fornecido as amostras de char utilizadas neste trabalho.

Ao Sr. Otelo pelas análises de DRX.

Aos demais colegas do Laboratório de Siderurgia pela cooperação.

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE EQUAÇÕES	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvi
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 O Alto-forno	4
2.1.1 As zonas internas do AF	7
2.1.2 O perfil térmico do AF	8
2.1.3 Principais reações no interior do AF	9
2.1.3.1 Reações na zona de combustão	10
2.1.3.2 Reações de redução dos óxidos de ferro	10
2.2 A Injeção de combustíveis nas ventaneiras do AFs	11
2.2.1 Efeitos da injeção de carvão pulverizado no processo AF	12
2.2.2 Combustão do carvão pulverizado injetado em AFs	14
2.3 Difração de raios-X (DRX)	18
2.3.1 Cristalografia	18
2.3.2 A Radiação-X	19
2.3.3 Difração e interferência de RX	19
2.3.4 A técnica de DRX	21
2.3.4.1 A técnica da DRX do pó	21
2.3.4.2 Difratometros	21
2.3.4.3 Seleção de radiação monocromática	22
2.3.4.4 Alterações no padrão de difração por efeitos instrumentais e de preparação de amostras	23

2.3.5	Análise quantitativa via DRX	23
2.3.5.1	Quantificação de fases	25
2.3.5.2	Métodos de análise quantitativa	25
2.3.5.3	Tamanho de cristalitos	26
2.3.6	A estrutura cristalina dos materiais carbonosos	27
2.3.6.1	A aplicação da DRX no estudo dos materiais carbonosos ..	30
2.3.6.2	Parâmetros estruturais do carbono usando DRX	30
2.3.7	Quantificação dos finos de coque e char no pó de balão do AF	36
2.3.7.1	Quantificação por DRX	36
2.3.7.2	Quantificação por Microscopia ótica	37
2.3.7.3	Avaliação da estrutura carbonosa por espectroscopia Raman	38
2.3.8	Grafitização do Coque no AF	39
3	PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1	Matérias-primas	40
3.2	Metodologia — Fluxograma	40
3.3	Caracterização das matérias-primas	43
3.3.1	Preparação de amostras	43
3.3.2	Análise imediata	44
3.3.3	Análise elementar	44
3.3.4	Análise granulométrica	45
3.3.4.1	Separação granulométrica	45
3.3.4.2	Distribuição por tamanho de partícula	45
3.3.5	Espectrometria de fluorescência de raios-X — Composição química das cinzas	45
3.4	Uso de padrões de char e coque	46
3.5	Tratamento térmico do coque — grafitização	47
3.6	Desmineralização	49
3.7	Difração de raios-X — Caracterização das amostras e quantificação da estrutura carbonosa	50
3.7.1	Preparação das amostras para DRX	50
3.7.2	Calibração do alargamento de pico devido ao instrumental	50
3.7.3	Análise quantitativa — Padrões	52

3.7.4	Análise quantitativa — Tamanho de cristalito	53
3.7.5	Perfil do pico (002) do carbono e cálculo do parâmetro L_c	53
3.8	Quantificação das estruturas carbonosas no pó de balão	56
3.8.1	Curva experimental de calibração — Ch_{DTF} e CQ	56
3.8.2	Calibração experimental — Ch_{AB} e CQ_{PBs}	56
3.8.3	Cálculo do teor de char nos PBs	57
3.9	Grafitização do coque	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Caracterização das matérias-primas	58
4.1.1	Carvões e coque	58
4.1.2	Pós de balão	62
4.2	Tratamento térmico do coque	66
4.3	Desmineralização	66
4.4	Análise quantitativa por DRX	69
4.4.1	Padrões de carvão, char e coque	69
4.4.1.1	Estrutura do Carvão	69
4.4.1.2	Estrutura do Char	72
4.4.1.3	Estrutura comparativa dos padrões	75
4.4.2	Curvas de calibração	77
4.4.2.1	Curva experimental de calibração — misturas de char e coque	77
4.4.2.2	Calibração experimental — padrões de char e coque	78
4.4.3	Proporção de char e finos de coque nas amostras de PB	80
4.5	Zona de origem dos finos de coque gerados no AF — efeito da temperatura sobre a grafitização do coque	86
4.5.1	Tratamento térmico do coque — grafitização	86
4.5.2	Curva de calibração — tratamento térmico do coque e estrutura do carbono	88
4.5.3	Origem térmica dos finos de coque no AF	90
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
6	CONCLUSÕES	95

7 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
APÊNDICE A	110
APÊNDICE B	113
APÊNDICE C	114
APÊNDICE D	115
APÊNDICE E	116
APÊNDICE F	119
ANEXO A	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema mostrando o funcionamento de um AF e equipamentos auxiliares	4
Figura 2 – Zonas internas do AF	8
Figura 3 – Perfil térmico típico do AF operando a fluxo gasoso central	9
Figura 4 – Reações do carvão na zona de combustão	15
Figura 5 – Esquema ilustrativo do fenômeno de DRX	20
Figura 6 – Espectro de emissão de RX característico do cobre	22
Figura 7 – A formação estrutural dos sólidos	24
Figura 8 – Estrutura hexagonal da grafita	28
Figura 9 – Processo de ordenação da estrutura carbonosa com o aumento da temperatura, segundo modelo Marsh-Griffiths	29
Figura 10 – Desenho esquemático bidimensional das lamelas carbonosas mostrando diferenças nos alinhamentos relativos	29
Figura 11 – Perfil de intensidades de DRX para uma amostra de carvão desmineralizado e linhas da grafita	31
Figura 12 – Ilustração esquemática da estrutura simplificada do carvão	32
Figura 13 – Modelo bidimensional de uma macromolécula de carvão betuminoso	32
Figura 14 – Estrutura das transições do carvão ao char derivadas por modelamento molecular	33
Figura 15 – Perfil de intensidades de DRX para uma amostra de carvão e respectivos parâmetros estruturais obtidos por DRX	34
Figura 16 – Tamanho de cristalito carbonoso	35
Figura 17 – Fluxograma da metodologia utilizada	42
Figura 18 – Foto do forno elétrico resistivo LINN HT-2100	47
Figura 19 – Esquema do interior do forno elétrico resistivo LINN – HT2100	48
Figura 20 – Perfil térmico do forno elétrico resistivo	49
Figura 21 – Geometria de Bragg-Brentano do difratômetro Siemens D500	51
Figura 22 – Padrão de calibração e porta amostras utilizados na DRX	51
Figura 23 – Espectro de DRX da amostra padrão de LaB ₆	52
Figura 24 – Curva de intensidade normalizada, (I_e) do carvão CAB	53

Figura 25 – Representação esquemática do perfil da função <i>Split Pearson VII</i> com seis parâmetros	55
Figura 26 – Distribuição por tamanho de partícula da mistura CAB	60
Figura 27 – Massa de carbono por faixa granulométrica dos PBs	65
Figura 28 – Comparação entre os espectros de DRX e perfil do pico (002) do carbono para os espécimes das amostras PB-AC1 e PB-AC1d	68
Figura 29 – Intensidade reduzida, <i>I</i> (unidades atômicas) do perfil de DRX do carvão CAB	70
Figura 30 – Comparação da intensidade reduzida da figura de DRX dos carvões CA e CB, e perfis do pico (002) do carbono	71
Figura 31 – Comparação da intensidade reduzida (<i>I</i>) das figuras de DRX dos chars ChA e ChB	73
Figura 32 – Comparação da intensidade reduzida das figuras de DRX dos carvões e chars utilizados	74
Figura 33 – Comparação da intensidade reduzida do perfil do pico (002) do carbono das figuras de DRX dos padrões	76
Figura 34 – Perfil dos picos do carbono das figuras de DRX das amostras de char, coque e misturas, e valores de L_{002}	77
Figura 35 – Curva de calibração experimental %char * L_c	78
Figura 36 – Curva de calibração experimental %char * L_c para o PBs: PB-AP1 e PB-AP2	79
Figura 37 – Espectros de DRX das amostras de PBs e respectivos valores de L_{002} do carbono	80
Figura 38 – Espectro de DRX e perfil dos picos (002) do carbono para sete frações granulométricas dos PBs	81
Figura 39 – Comparação do espectro de DRX e perfil do pico (002) do carbono das amostras de coque: padrão e tratadas termicamente	86
Figura 40 – (a) Comparação entre o perfil de DRX do pico do carbono das amostras de coque, padrão e tratadas termicamente e uma amostra de grafita industria; (b) Correlação entre o tamanho do cristalito carbonoso do coque e a temperatura de tratamento térmico	89
Figura 41 – (a) Espectro de DRX e perfil dos picos do carbono para o coque padrão e amostras tratadas termicamente; (b) Espectro de DRX e perfil dos	

picos do carbono para as amostras de coque dos PBs	90
Figura 42 — Porcentagem de finos de coque nas amostras de PBs do AF e sua associação com diferentes zonas térmicas do AF	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Geração de PB e lama em kg/tgusa para várias taxas de PCI	6
Tabela 2 – Proporção de char nas amostras de pó de balão e lama	37
Tabela 3 – Valores de L_{002} das amostras de coque tratadas termicamente, das amostras de finos de coque dos PBs (250–450 μ m) e respectivas regiões de origem térmica	40
Tabela 4 – Zonas de temperatura do AF	57
Tabela 5 – Resultados das análises imediata e elementar dos carvões e coque	58
Tabela 6 – Distribuição granulométrica dos carvões. Carvões CA e CB in natura e mistura CAB cominuída abaixo de 75 μ m	59
Tabela 7 – Composição química das cinzas dos carvões e coque	61
Tabela 8 – Fases cristalinas presentes nos carvões	62
Tabela 9 – Teor de carbono e matéria inorgânica, e composição química da matéria inorgânica dos PBs	63
Tabela 10 – Distribuição granulométrica dos PBs	64
Tabela 11 – Perda de massa durante o tratamento térmico	66
Tabela 12 – Eficiência da desmineralização	67
Tabela 13 – Proporção de char nos PBs PB-AP1 e PB-AP2 obtidos de um AF a coque com PCI	84
Tabela 14 – Proporção de char e coque na matéria carbonosa dos PBs	85
Tabela 15 – Valores da distribuição <i>Pearson VII</i> para o perfil de DRX dos picos do carbono e tamanho de cristalito carbonoso (L_{002}) para as amostras de coque e de grafita industrial	88
Tabela 16 – Proporção e origem dos finos de coque no PB-AC1 (AF a coque sem PCI)	91

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação de oxidação do carbono	10
Equação 2 – Reação de gaseificação do carbono – Boudouard (<i>solution loss</i>)	10
Equação 3 – Reação total de conversão do carbono	10
Equação 4 – Reação de decomposição da umidade	10
Equações 5 a 7 – Reações de redução indireta	10
Equação 8 – Reação de redução direta	11
Equação 9 – Lei de Bragg	20
Equação 10 – Intensidade do feixe difratado	20
Equação 11 – Equação de Scherrer (tamanho de cristalito)	26
Equação 12 – Correção instrumental para o alargamento de linha devido ao efeito de cristalito pequeno	26
Equação 13 – Correção instrumental para o alargamento de linha devido ao efeito de cristalito pequeno de Warren	27
Equações 14 e 15 – Intensidade devido ao carbono cristalino (002) e amorfo	33
Equação 16 – Equação de Scherrer para as dimensões do cristalito carbonoso ..	34
Equação 17 – Distância interplanar	35
Equação 18 – Aromaticidade do carvão	35
Equação 19 – Fator de polarização	53
Equações 20 e 21 – Função <i>Pearson VII</i> de Elderton	54
Equação 22 – Função <i>Pearson VII</i> de Elderton – FWHM	55
Equações 23 e 24 – Função <i>Split Pearson VII</i>	55
Equação 25 – Equação de calibração das misturas char + coque	78
Equação 26 – Equação de calibração experimental %char x L_{002}	78
Equação 27 – Equação de calibração CQ_{TT} x L_{002}	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A_γ — área integrada abaixo da banda γ
- A_{002} — área integrada abaixo da banda (002)
- AF** — Alto-forno
- B — FWHM do pico (hkl)
- B_0 — FWHM do pico (hkl) do material padrão de calibração
- BOF/LD** — (*Basic Oxygen Furnace*): conversor básico a oxigênio
- bs** — base seca
- C_{ab} — átomos de carbono saturados
- C_{ar} — átomos de carbono aromáticos
- CP** — carvão pulverizado
- CQ** — coque padrão
- d — espaçamento interplanar
- DRX** — (*X-ray Diffraction*): difração de raios-X
- DTF** — (*drop tub furnace*): forno de queda livre
- EBF** — (*Experimental Blast Furnace*): Alto-Forno experimental
- EDS** — (*Energy Dispersive System*): Sistema de dispersão em energia
- f — aromaticidade
- FRX** — (*X-ray Fluorescence*): fluorescência de raios-X
- FWHM** — (*Full Width at Half Maximum*): largura total a meia-altura da intensidade máxima
- I — Intensidade reduzida de RX
- I_{am} — Intensidade reduzida de RX devido ao carbono amorfo
- ICDD** — *International Centre for Diffraction Data*
- I_{cr} — Intensidade reduzida de RX devido ao carbono cristalino
- I_e — Intensidade normalizada de RX (unidades eletrônicas)
- JCPDS** — *Joint Committee of Powder Standards*
- K — constante que depende do plano de reflexão (hkl)
- L_{002} — tamanho médio de cristalito carbonoso
- L_a — largura média de cristalito
- L_c — tamanho médio de cristalito
- MI** — matéria inorgânica
- n — número de camadas aromáticas

PB — pó de balão

PCI — (*Pulverized Coal Injection*): injeção de carvão pulverizado

PDF — *Powder Diffraction File*

PXRD — (*Powder X-ray powder Diffraction*): difração de raios-X do pó

QXRDA — (*Quantitative X-ray Diffraction Analysis*): metodologia de quantificação de parâmetros estruturais de materiais carbonosos por DRX.

RAFT — (*Raceway Adiabatic Flame Temperature*): Temperatura adiabática de chama na zona de combustão

RX — raios-X

SEM — (*Scanning Electronic Microscopy*): MEV — microscopia eletrônica de varredura

T — temperatura

TEM — (*Transmission Electronic Microscopy*): MET — microscopia eletrônica de transmissão

TT — Tratamento térmico

β — FWHM corrigido do pico (hkl)

γ — banda associada à reflexão (002) devido aos carbonos em cadeias abertas

λ — comprimento de onda de RX

θ — ângulo de difração (de Bragg)

θ_{hkl} — ângulo de Bragg do pico (hkl)

χ_A — fração de carbono amorfo

π — banda associada à reflexão (002) devido aos carbonos em cadeias aromáticas

RESUMO

A injeção de carvão pulverizado (PCI — *pulverized coal injection*) nos altos-fornos (AFs) é uma tecnologia utilizada pelas usinas siderúrgicas para aumentar a produtividade e diminuir o consumo de coque no AF. Nas últimas décadas as taxas de injeção de carvão pulverizado aumentaram na maior parte dos AFs. O principal problema associado à utilização de altas taxas de PCI é a geração de char (carvão incombusto) na zona de combustão. Este material percorre um caminho ascendente junto ao fluxo gasoso, podendo acumular-se e assim prejudicar a permeabilidade do AF. A presença, nas amostras sólidas recolhidas do gás de saída do AF, de altos teores de char pode ser o resultado da injeção de um carvão pulverizado com uma combustibilidade inadequada e de uma operação instável do AF. Portanto, conhecer a proporção de char que sai do AF contribuirá na seleção do tipo de carvão utilizado e na otimização da prática de PCI. Análises químicas das amostras de pó do AF revelam, sem distinguir, a presença de materiais carbonosos. A microscopia ótica foi utilizada para estudar estas amostras sólidas, mas apresenta certas limitações. A difração de raios-X (DRX) é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Ela também pode ser utilizada para quantificar as dimensões dos cristalitos (L_c , L_a , etc.) dos materiais carbonosos. Uma vez que a estrutura do coque é mais ordenada que a do char, seria possível quantificar a proporção destes materiais nas amostras de pó do AF através da DRX combinada a análises químicas. O objetivo principal deste trabalho foi identificar e quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no pó de balão (PB) do AF, por DRX e análise elementar de carbono. O efeito da temperatura sobre a grafitação do coque também foi avaliado, a fim de identificar a possível origem dos finos de coque gerados no AF. Três amostras de PB coletadas de um AF, uma em operação a coque e duas a PCI, foram selecionadas. Os pós foram fracionados e analisados quimicamente. Após, as frações destas amostras foram moídas, desmineralizadas e analisadas por DRX e análise elementar de carbono. Amostras de char produzidas em laboratório e respectivos carvões foram utilizados como padrões para a quantificação. Amostras de coque foram tratadas termicamente a diferentes temperaturas, sendo posteriormente analisadas por DRX. Este estudo mostrou que a DRX pode ser usada como técnica padrão para identificar as estruturas do char e do coque podendo ser utilizada para quantificar a proporção destes materiais carbonosos no pó de balão do AF. Além disto, observou-se que quanto maior a temperatura de tratamento térmico mais ordenada fica a estrutura cristalina do coque.

Palavras chave: char, finos de coque, difração de raios-X, injeção de carvão pulverizado, grafitação, alto-forno.

ABSTRACT

In a Blast Furnace (BF), Pulverized coal injection (PCI) is the most popular injection technology used worldwide to reduce coke consumption and to increase the productivity. In the last decades the PCI injection rates raised in the most of BFs. One of the problems during the PCI operation in BF is the unburnt char formation. Higher char levels in the BF stack could impact burden permeability. The off gas BF solid samples contain char, coke fines, metallic oxides, etc. The quantification of the carbonaceous materials content in these samples could be used to improve the PCI performance in operating BF. Chemical analysis in the BF dust samples reveal without differentiates some carbonaceous material. The optical microscopy was used to study these solid samples but with some restrictions. XRD (X-ray diffraction) is a standard means of characterizing the structure of materials. This technique has been utilized to determine the crystallite sizes (L_c , L_a , etc.), in carbonaceous materials. Since the coke structure is more ordered than the char structure, it would be possible to quantify the proportion of these materials in the off-gas BF samples by chemical analysis in combination with XRD. The aim of this work is to identify and quantify carbonaceous components (coal, char and coke fines) in the flue dust BF samples through the use of the XRD technique and ultimate analysis. Besides, the effect of temperature on coke graphitization will be studied aiming to identify the possible origin of coke fines in the BF dust. Four dusts collected in the off-gas BF, two at all coke and two at PCI operations, were selected for this investigation. The dusts were fractioned and chemically analyzed. After the fractions were grounded, demineralized and analyzed by ultimate analysis and XRD. Besides, were investigated the atomic structure of raw coals and its laboratory char, and raw coke and its laboratory heat-treated samples. This study has shown that the XRD technique could be used as a standard procedure to identify the char and coke structures and could be used to quantify the fines proportions of these carbonaceous materials in the BF flue dust. It was concluded that the bigger the annealing temperature the more ordered becomes the atomic coke structure.

Keywords: char, coke fines, X-Ray diffraction, pulverized coal injection, Blast Furnace, graphitization.

1 INTRODUÇÃO

O alto-forno (AF) é a principal tecnologia de redução mundialmente empregada para a produção de ferro-gusa, que posteriormente será convertido em aço. Este processo tem sofrido modificações através de melhorias que foram implantadas ao longo dos anos. A injeção de carvão pulverizado (Pulverized coal injection — PCI) nos AFs é uma tecnologia importante adotada pelas usinas siderúrgicas para diminuir o consumo de coque e aumentar a eficiência e produtividade dos AFs (Carpenter, 2006).

Nas últimas décadas, as taxas de injeção de carvão pulverizado têm aumentado na maior parte dos AFs, alcançando valores entre 150 e 220 kg/tgusa (Babich et al., 2008). O principal problema associado à utilização de altas taxas de PCI é a geração de char (carvão incombusto) na zona de combustão. Este material percorre um caminho ascendente junto ao fluxo gasoso, podendo acumular-se e assim prejudicar a permeabilidade do AF. A presença, nas amostras sólidas recolhidas do gás de saída do AF, de altos teores de char é resultado da injeção de um carvão pulverizado com uma combustibilidade inadequada e de uma operação instável do AF. Portanto, conhecer a proporção de char que sai do AF contribuirá na seleção do tipo de carvão utilizado e na otimização da prática de PCI (Sahajwalla et al., 2000).

Os particulados contidos nos gases de saída do AF são coletados no sistema de limpeza. Este sistema é constituído por um coletor de pó, também denominado balão (pó de balão — PB) e por um sistema de lavagem tipo *venturi* (lama). Os particulados no PB são constituídos basicamente de óxidos metálicos e materiais carbonosos (Mourão et al., 2007). A fração carbonosa é oriunda de finos de coque, char e em alguns casos, carvão não reagido (Ribas et al., 1999), cujo teor de carbono elementar pode atingir valores de até 70% (Sahajwalla e Gupta, 2005).

A identificação das partículas carbonosas encontradas no pó do AF não é trivial. Primeiro, porque a quantidade de char encontrado no pó pode ser relativamente pequena. Segundo, porque pequenas quantidades de char podem estar misturadas a grandes quantidades de finos de coque. Portanto, é essencial estabelecer um procedimento analítico padrão, eficiente e preciso que possa distinguir claramente o char do coque, uma vez que ambos são materiais carbonosos (Sahajwalla et al., 2000). Com essa técnica será possível também

identificar diferentes tipos de char e com isso estudar a eficiência de combustão de diferentes carvões em misturas para PCI (Sahajwalla et al., 2003). Enquanto a maior parte do coque carregado é consumido no AF, uma fração de finos de coque é levado com o gás de topo. Espera-se que a fração de coque no gás de topo seja inversamente relacionada à quantidade de coque consumida no forno. Portanto, a caracterização do coque contido no PB bem como sua origem térmica, relacionada à grafitização que o mesmo sofre no AF, são informações úteis para compreensão dos mecanismos de geração e consumo dos finos de coque no AF.

A microscopia ótica é uma técnica já utilizada para o estudo (Yamaguchi et al., 1995; Ribas et al., 1999) e quantificação (Wu et al., 2010) das partículas carbonosas do pó de AF. Contudo, o uso exclusivo do microscópio ótico para identificar as partículas de char e de coque pode levar a resultados ambíguos. A principal dificuldade para uma análise quantitativa destas amostras está relacionada ao pequeno tamanho destas partículas e a possibilidade de algumas delas estarem recobertas com cinza e/ou álcalis e cloretos precipitados. Esta limitação imposta à microscopia ótica pode ser superada com o uso da técnica de DRX, pois seu feixe é altamente energético, podendo penetrar nas partículas e identificá-las mesmo se elas estiverem mascaradas por cinzas. Além disso, a DRX possibilita a identificação de partículas da ordem de nanômetros, enquanto que a microscopia ótica identifica somente as maiores que um micron (Unsworth e Roberts, 1991; Sahajwalla et al., 2000).

O desenvolvimento de uma metodologia aplicada à quantificação do teor de char carregado no pó do AF constitui-se em um procedimento ainda não estabelecido nas usinas siderúrgicas brasileiras. A utilização da metodologia desenvolvida por Sahajwalla e seu grupo de trabalho (2005) requer uma série de estudos complementares.

O presente trabalho reporta-se aos seguintes objetivos:

Objetivo geral – Identificar e quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no PB do AF utilizando a técnica de DRX. Esta etapa se subdivide nos seguintes objetivos específicos:

- Realizar a caracterização das amostras de carvões (PCI), PBs e coque;
- Estabelecer uma metodologia de utilização da DRX como técnica apropriada para distinguir os componentes carbonosos do PB (lama) do AF;

— Produzir curvas de calibração a partir das amostras de char produzidas em laboratório e amostras de finos de coque identificadas em granulometria específica nos PBs;

— Identificar e quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no PB do AF.

Objetivo secundário – Identificar a zona de origem dos finos de coque gerados no AF através do efeito da temperatura sobre a grafitização do coque.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Alto-Forno

O processo AF é uma tecnologia já estabelecida e provida de extensa literatura. Baseado nos textos de Mourão et al. (2007), Babich et al. (2008) e Rizzo (2009) será apresentado um resumo e aspectos mais relevantes deste equipamento.

O processo de AF a coque domina o cenário mundial de produção de ferro-gusa líquido para a produção de aço. Este predomínio tem se estabelecido em função das contínuas inovações estabelecidas nesse processo, com aumento de produtividade, redução do *fuel rate* (quantidade de combustível gasto em kg por tonelada de gusa produzido) e diversificação no uso de redutores com destaque para o processo PCI.

O AF é considerado o reator mais complexo da siderurgia, ele opera como um reator contínuo em contracorrente e tem como função produzir ferro-gusa líquido a 1500°C sob certa composição química (Fe 92 – 95%, C 3,5 – 5% e outros elementos). A Figura 1 apresenta um esquema do funcionamento de um AF e apresenta as suas principais partes enumeradas.

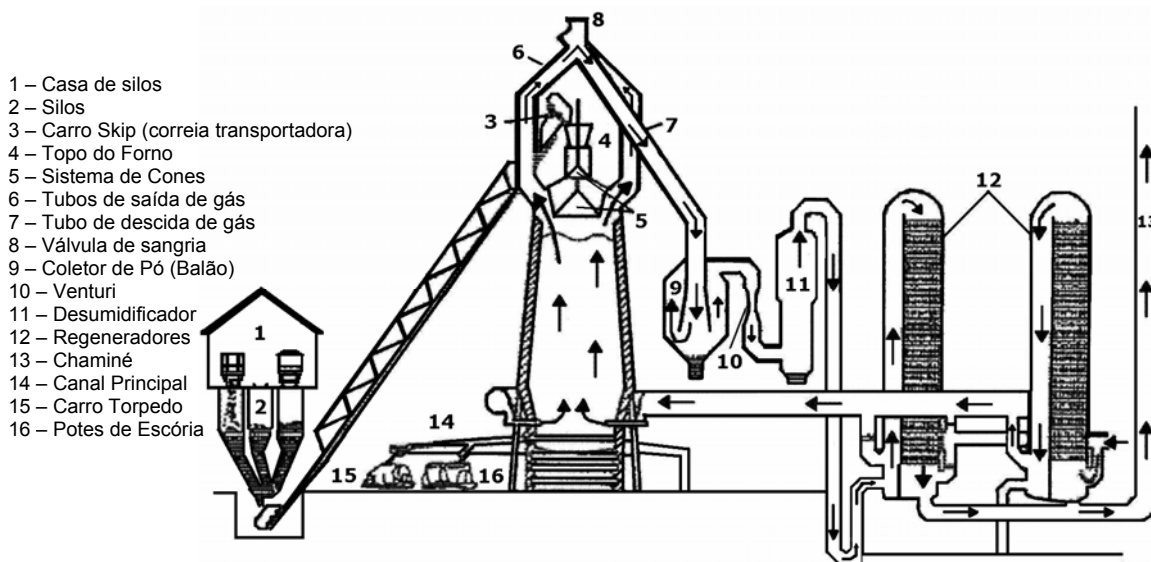


Figura 1 – Esquema mostrando o funcionamento de um AF e equipamentos auxiliares (Mourão et al., 2006)

No topo do forno as matérias-primas sólidas (minério, coque e fundentes) são carregadas em camadas alternadas. Estes materiais são dispostos de forma a garantir a permeabilidade da carga (granulometria e homogeneidade adequadas)

permitindo que os gases redutores ascendentes reduzam e aqueçam a carga de forma homogênea e eficaz.

A carga sólida do AF desce pela ação da gravidade. Ela é composta de:

a) minérios de ferro: são carregados em composições de minério granulado e principalmente sinter e/ou pelotas, com composição química predominante de hematita (Fe_2O_3).

b) combustível sólido: coque metalúrgico (90% C, < 10% cinza, 0,5 – 1% S): o coque é o produto obtido da pirólise do carvão metalúrgico a aproximadamente 1.000°C . No AF o coque realiza três funções: (i) térmica — fonte de calor, através da sua reação com o sopro de ar quente na região das ventaneiras; (ii) química — fornecimento de carbono e monóxido de carbono (CO) para redução dos óxidos a ferro metálico; (iii) física — sustentação da carga por um leito poroso, através do qual os gases ascendentes e o fluxo descendente de metal e escória fundidos podem fluir. Nas zonas inferiores do forno o coque é o único material sólido presente. O coque também possui a função de carburar o gusa.

c) fundentes: são os materiais adicionados à carga para reter as impurezas do minério e do coque (escorificar) e produzir uma escória de baixo ponto de fusão (1600°C). Normalmente são óxidos ou carbonatos principalmente calcário (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$).

O tempo de descida da carga sólida até a base do forno, onde serão coletados os produtos é de cerca de 6 a 8 horas. AFs podem operar por vários anos sem interrupção e apenas parar em caso de manutenção ou remodelamento.

Na parte inferior do forno, na região das ventaneiras, é injetado ar aquecido proveniente dos regeneradores ($1000 - 1300^\circ\text{C}$). Este sopro pode ser enriquecido com oxigênio e algum combustível carbonoso. Praticamente todos os AFs brasileiros que injetam combustíveis auxiliares, utilizam carvão pulverizado (CP).

Os gases produzidos na zona de combustão resultantes da combustão do coque (e combustível injetado) atingem temperaturas superiores a 2000°C . Estes gases ascendem no AF, fornecendo calor e reduzindo o minério, e ao chegarem ao topo apresentam uma temperatura média entre $100 - 250^\circ\text{C}$. O gusa e a escória são separados por diferença de densidade no canal principal. O gusa é coletado em carros torpedos e destinado para a aciaria. A escória é drenada em potes ou transformada em material granulado por meio de jato de água a alta pressão, e então comercializada.

- **Pó de AF**

O gás que deixa a goela do AF (chamado gás de AF) arrasta consigo partículas finas da carga normalmente menores que 1 mm na taxa de 5 – 28 g/Nm³. Ao sair do AF os gases passam primeiro pelo coletor de pó (denominado balão), onde, devido ao alargamento da seção, perdem velocidade e depositam as partículas mais grosseiras (6 – 17 kg/tgusa). O PB é drenado por um sistema de válvulas na parte inferior e é normalmente enviado para a sinterização. O gás que deixa o coletor (0,15 g/Nm³ de pó) passa por um sistema de lavagem tipo venturi, com jatos d'água para remoção da lama (3 – 5 kg/tgusa) em espessadores, e finalmente por um desumidificador onde grande parte da umidade é retida por um sistema de chicanas. Após limpo e desumidificado, parte do gás gerado é direcionado para os regeneradores (normalmente de 3 a 4) e o restante vai para um gasômetro, de onde é distribuído para a usina.

Os particulados no pó do AF (PB e lama) são constituídos basicamente de óxidos metálicos e materiais carbonosos (Mourão et al., 2007). Tipicamente a fração inorgânica do PB é constituída de: 70 – 85% de Fe₂O₃, 9 – 10% de SiO₂, 4 – 6% de CaO, 2 – 5% de Al₂O₃ e outros óxidos minoritários. A fração carbonosa é oriunda de finos de coque, char (produto sólido da desvolatilização do carvão em temperatura e atmosfera controladas; Marsh, 1997) e em alguns casos, carvão não reagido, sendo que o teor de carbono elementar pode atingir valores de até 70% (Gupta et al., 2003).

A utilização de altas taxas de PCI aumenta o conteúdo carbonoso presente no pó e lama do AF (Carpenter, 2006). A identificação e quantificação destes materiais carbonosos podem ser utilizada como indicador para monitorar a operação de PCI (Sahajwalla et al., 2003).

A Tabela 1 apresenta os dados de geração de pó e lama, para várias taxas de PCI, obtidos experimentalmente num AF da Capital Steel Co. (Wu et al., 2010).

Tabela 1 — Geração de PB e lama em kg/tgusa para várias taxas de PCI (Wu et al., 2010)

Item	Dados (kg/tgusa)					
PCI	135	150	170	185	195	200
PB	13,78	10,08	16,21	16,18	18,77	18,85
Lama	9,18	7,23	10,81	10,79	12,51	12,56

Devido a sua composição, o PB normalmente é reutilizado, em usinas integradas, na sinterização. A lama, entretanto, em função dos elevados teores de zinco (elemento cumulativo, que provoca cascões no AF) é geralmente descartada ou comercializada para clientes externos da usina siderúrgica (Rizzo, 2009). Várias pesquisas têm sido feitas com o intuito de reaproveitar os materiais contidos no pó e na lama do AF, tais como: o aproveitamento da lama para a indústria cimenteira, separação magnética do Fe e separação do conteúdo carbonoso por células ou colunas de flotação (Das et al., 2006); produção de pelotas com resíduos ferrosos (Robinson, 2005); produção de pigmentos óxidos de ferro (Shen, et al., 2010); recuperação de zinco (Zeydabadi et al., 1997); injeção de PB nas ventaneiras do AF (Nolasco, et al., 1998).

2.1.1 As zonas internas do AF

O AF é desenhado de forma a facilitar as reações químicas de redução do minério em gusa líquido. O corpo principal do AF é composto da goela, cuba, ventre, rampa e cadinho, assim definidos em função da geometria e da função de cada região.

Quando em operação o AF apresenta cinco zonas características internas (Figura 2). Estas zonas foram definidas com base em estudos de congelamento e dissecação realizados na década de 1970 no Japão, sondagens realizadas em AFs em funcionamento e outros estudos.

As características principais de cada zona interna são:

- Zona granular: nesta zona, o minério e o coque mantêm a sua configuração em camadas, tais como foram carregados, ou seja, em camadas alternadas de coque e de minérios. Nesta região a redução do minério ocorre apenas no estado sólido;
- Zona coesiva ou de amolecimento e fusão: é constituída de camadas de coque e camadas coesivas alternadas. As camadas coesivas consistem de minério de ferro semifundido, praticamente impermeáveis ao fluxo gasoso, que passará pelas chamadas janelas de coque;
- Zona de gotejamento: esta região contém coque na forma sólida, em cujos interstícios gotejam o gusa e a escória. Esta zona é dividida em duas subzonas: a região de coque ativo, que compreende a porção de coque que rola em direção às ventaneiras para ser queimado, e a região de coque

inativo ou estagnado (“homem-morto”), cujo coque é consumido basicamente pela incorporação de carbono ao gusa, durante a descida das gotas de gusa para o cadinho.

— Zona de combustão: é uma região parcialmente vazia em frente às ventaneiras, devido à elevada energia cinética do sopro de ar quente. À medida que as partículas de coque circulam, vão sendo queimadas gerando gás redutor e energia. O CP é injetado diretamente na zona de combustão junto com o sopro de ar quente;

— Cadinho: é preenchido com coque granulado por cujos interstícios se depositam o gusa e a escória, que se separam em duas camadas por diferença de densidade. No cadinho ainda ocorrem importantes reações entre as fases metálicas e escorificada, tal como a dessulfuração do gusa.

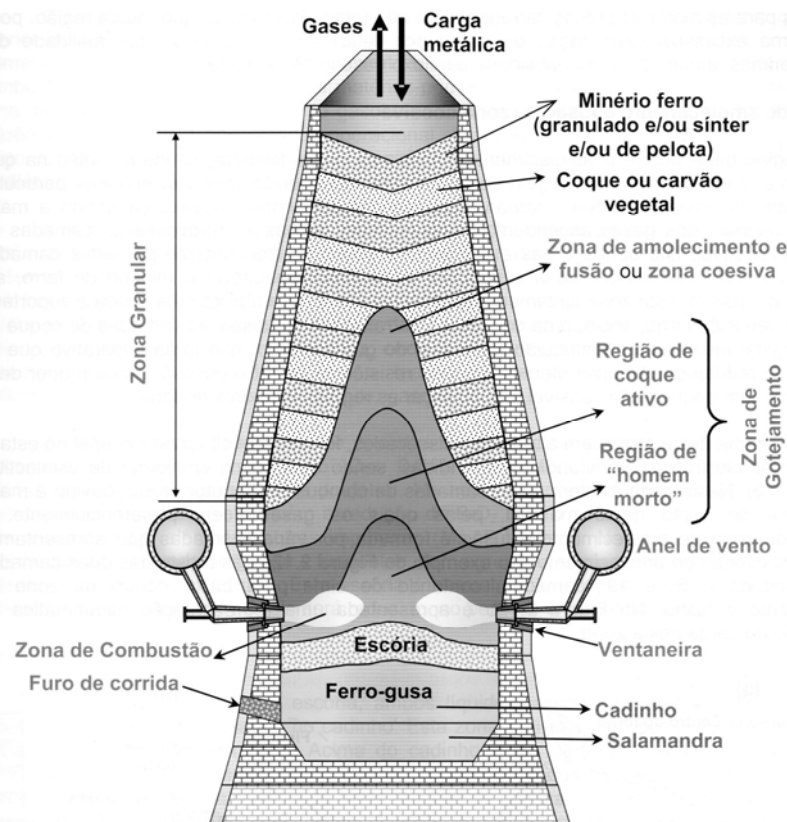


Figura 2 — Zonas internas do AF, (Rizzo, 2009)

2.1.2 O perfil térmico do AF

O ar quente injetado através das ventaneiras na parte inferior do AF promove a combustão do coque gerando calor e grande volume de gases. Estes gases partem da região das ventaneiras a temperaturas em torno de 2.100°C e chegam ao

topo do forno a uma temperatura entre 100 e 250°C. Os gases ascendem no forno através dos vazios existentes entre as partículas e transferem calor para a carga, que desce em contracorrente.

A Figura 3 apresenta, na forma de isoterma, um perfil térmico típico das temperaturas no interior do AF, para uma operação caracterizada por fluxo gasoso central.

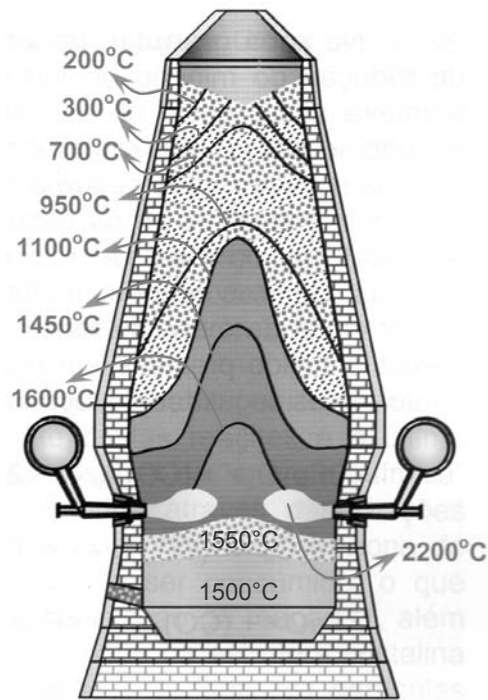


Figura 3 – Perfil térmico típico do AF operando a fluxo gasoso central (Rizzo, 2009)

A carga fria carregada no topo, à medida que desce para as regiões inferiores do AF, vai sendo aquecida pela corrente de gases. Do topo do AF até o cadinho, as temperaturas das regiões do forno vão aumentando, até passar por um máximo em frente das ventaneiras, onde está ocorrendo a combustão do coque. Em função das reações do processo, observa-se, que existe uma região de pouca variação de temperatura, denominada de Zona de reserva térmica (entre aproximadamente 700 e 950°C).

2.1.3 Principais reações no interior do AF

O AF é um reator químico em contracorrente. Centenas de reações químicas ocorrem no processo de AF, porém algumas são fundamentais para a compreensão do seu funcionamento, como será descrito a seguir.

2.1.3.1 Reações na zona de combustão

- Reações do coque em frente das ventaneiras:

i – Reação de oxidação do carbono:



ii – Reação de gaseificação do carbono — Boudouard (*solution loss*):



iii – Reação total de conversão do carbono (1+2):



A reação de Boudouard (ou *solution loss*) é fortemente endotérmica, ela produz CO, o principal gás redutor do processo AF. A Reação 3 representa a reação total de conversão do carbono na zona de combustão.

A zona de combustão tem possivelmente a forma de uma elipse. Sua profundidade aumenta com o aumento do volume e velocidade do sopro. Um aumento no diâmetro da ventaneira reduz a profundidade da zona de combustão. A zona de combustão se estende entre 1,5 – 2,5 m além da ponta das ventaneiras.

- Decomposição da umidade

O ar soprado contém ainda umidade cuja decomposição se dará segundo a Reação 4:



A umidade do ar soprado é utilizada operacionalmente para exercer melhor controle sobre a temperatura de chama, em função do seu efeito refrigerante.

2.1.3.2 Reações de redução dos óxidos de ferro

O AF pode ser dividido em duas zonas, podendo ser tratado como composto por dois reatores distintos:

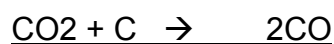
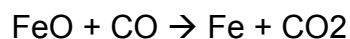
- Zona de preparação — localiza-se na parte superior do forno, nela o carbono do coque praticamente não reage. Neste reator em contracorrente ocorre a secagem, pré-aquecimento e pré-redução da carga pelos gases ascendentes;
- Zona de elaboração — é um reator em contracorrente ainda mais complexo, onde o carbono do coque reage com o CO₂ restituindo o poder redutor do gás através da reação de Boudouard.

i – Reações de redução indireta:



As reações de redução indireta ocorrem quando os óxidos de ferro reagem com o monóxido de carbono. A redução indireta é levemente exotérmica.

ii – Reação de redução direta:



Esta reação ocorre quando o óxido de ferro é reduzido diretamente ou com consumo de carbono. A redução direta é altamente endotérmica.

As reações de redução dos óxidos Fe_2O_3 (hematita) e Fe_3O_4 (magnetita) com o CO ocorrem no AF em faixas de temperatura de 600 a 900°C e a redução do FeO (wustita) ocorre em faixas de temperatura de 950°C +/- 100°C. Uma comparação entre as reações 7 e 8 mostra que a redução direta é econômica em termos de gás redutor, mas resulta em um déficit térmico. Para suprir a energia consumida pela reação direta, fortemente endotérmica, uma quantidade extra de carbono deverá ser queimada nas ventaneiras, a qual irá produzir uma quantidade extra de CO. Todo esse excesso de CO irá passar pelo forno sem ser usado. Por outro lado, para produzir os gases redutores para a redução indireta, uma quantidade extra de carbono deverá também ser queimada, a qual gerará energia desnecessária. Portanto um balanço adequado entre as necessidades térmicas e redutoras, ou entre outras palavras, entre a redução direta e indireta, deve ser mantido com o objetivo de assegurar um mínimo consumo de coque. O percentual de redução direta num AF com operação a coque fica em torno de 50%, já com o uso de injeção de combustível auxiliar este valor cai para algo em torno de 20 – 30% (Babich et al., 2008).

2.2 A Injeção de combustíveis nas ventaneiras dos AFs

As primeiras patentes referentes à injeção de combustíveis auxiliares pelas ventaneiras dos AFs surgiram no século 19 (mevus.iehk.rwth-aachen.de). Somente nos anos de 1960 que a injeção de carvão tornou-se uma realidade industrial. Inicialmente os combustíveis mais utilizados eram o óleo e o Gás natural. Após a crise do petróleo, nos anos de 1970, difundiu-se a utilização do PCI. Atualmente, o carvão é o principal combustível injetado nos AFs. Seu custo é menor do que o do gás natural e óleo e seu fornecimento é mais estável. O CP não reduz a temperatura

de chama do forno tanto quanto o óleo e o gás natural, o que permite maiores taxas de injeção (Carpenter, 2006).

A evolução da técnica de PCI aumentou a taxa de substituição do coque. Atualmente, já são empregadas taxas de injeção superiores a 200 kg por tonelada de gusa líquido (kg/tgusa), o que representa 40% da taxa total de redutores (Carpenter, 2006). No Brasil a técnica de PCI foi adotada pelas indústrias siderúrgicas na década de 1990 e as taxas utilizadas estão em torno de 120 a 150 kg/tgusa (IBS, 2010). Estudos também foram feitos quanto a utilização do carvão nacional (Gomes et al., 2004), e misturas deste com biomassa e carvões importados para PCI (Osório et al., 2006 e Machado et al., 2009, 2010). Além do gás natural, óleo e carvão pulverizado, gás da coqueria e gás de aciaria LD/BOF (*Basic oxygen furnace* — conversor básico a oxigênio) são ocasionalmente injetados (Babich et al., 1999). A injeção extra de alguns resíduos sólidos e materiais não combustíveis tem se tornado atraente devido aos benefícios trazidos ao processo e vantagens econômicas e ambientais (Senk et al., 2006). De acordo com Babich et al. (2002), a injeção de combustíveis fósseis é limitada devido à queda da temperatura de chama, problemas no homem-morto e zona coesiva. A co-injeção, isto é a injeção simultânea de dois ou mais tipos de combustíveis, também é praticada por algumas siderúrgicas alcançando considerável redução no consumo de coque (Babich et al., 2008).

2.2.1 Efeitos da injeção de carvão pulverizado no processo AF

Praticamente todos os AFs brasileiros, que usam injeção de combustíveis auxiliares, utilizam o carvão mineral (ou vegetal) pulverizado. A maior parte dos sistemas de injeção utiliza CPs com fração de 70 – 80% abaixo de 75 µm (Carpenter, 2006). O CP é injetado diretamente na zona de combustão através das ventaneiras, juntamente com o ar quente, que pode ser enriquecido com oxigênio. O carvão injetado absorve calor, desvolatiliza-se e inicia a combustão logo que deixa a lança de injeção, provendo calor e gases redutores, duas das três funções básicas do coque (Mourão et al., 2007).

O processo PCI tornou-se uma tecnologia padrão de aperfeiçoamento do processo AF. Ela tem como objetivo básico a substituição de parte do coque carregado, proporcionando a redução dos custos na produção do gusa. Carpenter

(2006) enumera os seguintes benefícios econômicos e operacionais do uso do PCI nos AFs:

- redução de custos pela substituição de coque por carvões não coqueificáveis;
- extensão do tempo de vida das coquearias;
- aumento de produtividade;
- grande flexibilidade na operação AF;
- melhora na qualidade e teor de silício do gusa;
- redução das emissões atmosféricas na planta.

As usinas siderúrgicas objetivam injetar a máxima quantidade possível de CP, porém altas taxas de injeção, sobretudo superiores a 150 kg/tgusa, provocam alterações significativas nos parâmetros operacionais do AF. Segundo Mourão et al. (2007), à medida que a taxa de injeção aumenta, há uma maior geração de carvão incombusto (*char*) e elevação da energia cinética do sopro, causando:

- variações no formato e instabilidade da zona de combustão;
- redução da permeabilidade do coque nas vizinhanças da zona de combustão;
- aumento da degradação do coque na zona de combustão;
- variações na distribuição de temperatura da zona de combustão.

Além destes fenômenos, altas taxas de PCI produzem: redução significativa do *coke rate* (quantidade de coque gasto em kg por tonelada de gusa produzido); queda da temperatura adiabática de chama; decréscimo da taxa de transferência de calor; alto conteúdo carbonoso no PB e lama do AF, entre outros (Carpenter, 2006).

Segundo Carpenter (2006) as questões técnicas integradas a altas taxas de PCI (> 180 kg/tgusa) podem ser divididas naquelas associadas com:

- o desempenho do carvão na zona de combustão;
- o carvão incombusto (*char*);
- o comportamento do coque.

Uma operação estável do AF depende da distribuição regular do fluxo gasoso ascendente e do livre fluxo do gusa e escória até o cadinho. Portanto, manter a permeabilidade do forno é vital para se obter uma operação estável e de alta produtividade no AF (Carpenter, 2006). AFs operando a altas taxas de PCI requerem certas contramedidas operacionais, tais como (Deno e Okuno, 2000):

- aumento na temperatura de sopro para elevar a temperatura adiabática de chama na zona de combustão;
- aumento no teor de oxigênio no sopro para melhorar a combustão do carvão e reduzir o volume de sopro;
- melhorias nas propriedades do carvão, coque e minério;
- mudanças no *design* e arranjo das lanças de injeção;
- mudanças na distribuição de carga buscando melhorar a permeabilidade do leito.

2.2.2 Combustão do carvão pulverizado injetado em AFs

Um grande esforço tem sido feito no sentido de alcançar altas taxas de PCI (250 kg/tgusa). Porém, existem certas dificuldades técnicas associadas à injeção de CPs. O curto tempo de residência [20 ms (Hutny, 1991)] do carvão na zona de combustão resulta numa insuficiente combustão deste material. A altas taxas de injeção, acima de 200 kg/tgusa, cerca de 50% do carvão é queimado na frente das ventaneiras (Beppler, 1992), já o resíduo carbonoso remanescente (*char*) deixará a zona de combustão, podendo acumular-se em diferentes regiões do AF, causando problemas operacionais (Sahajwalla, et al., 2003). Os chars podem ser identificados através do uso da microscopia ótica, sendo classificados de acordo com o seu material constituinte (derivado da composição maceral do carvão) ou através de sua estrutura (Menendez et al., 1993). As classificações mais simples diferenciam a estrutura dos char em três tipos: cenosferas (cascas ocas de carbono e cinzas), redes (*networks*) e estruturas sólidas (Unsworth e Roberts, 1991; Alvarez et al., 1997).

A combustão do carvão na zona de combustão é um parâmetro importante, pois afeta a quantidade de carvão que pode ser injetada. Para os AFs operarem eficientemente a altas taxas de PCI é necessário manter a quantidade de char incombusto abaixo de razoável limite. Acredita-se que a maior parte do char incombusto seja gradualmente consumido dentro do forno a baixas taxas de PCI. Porém, com o aumento das taxas de injeção, uma quantidade crescente de char deixará o AF carregado pelos gases ascendentes. A eficiência da combustão do carvão injetado pode influenciar a quantidade de char incombusto presente nos gases de saída do AF (Sahajwalla et al., 2003).

A combustão do carvão no AF ocorre sob condições severas: altas temperaturas (1400 a 2200°C), elevada pressão (cerca de 450 kPa) e tempos de residência curtos (10 a 40 ms). A distância entre a saída da lança de injeção e a parede da zona combustão é de cerca de 0,7 a 2,0 m (Carpenter, 2006). O tempo de residência das partículas de carvão dentro do sistema lança de injeção — ventaneira — zona de combustão é o mais curto comparado a qualquer outro forno queimador de CP (Hutny et al., 1996).

A Figura 4 mostra alguns passos do processo de combustão do carvão e como varia a composição dos gases na zona de combustão.

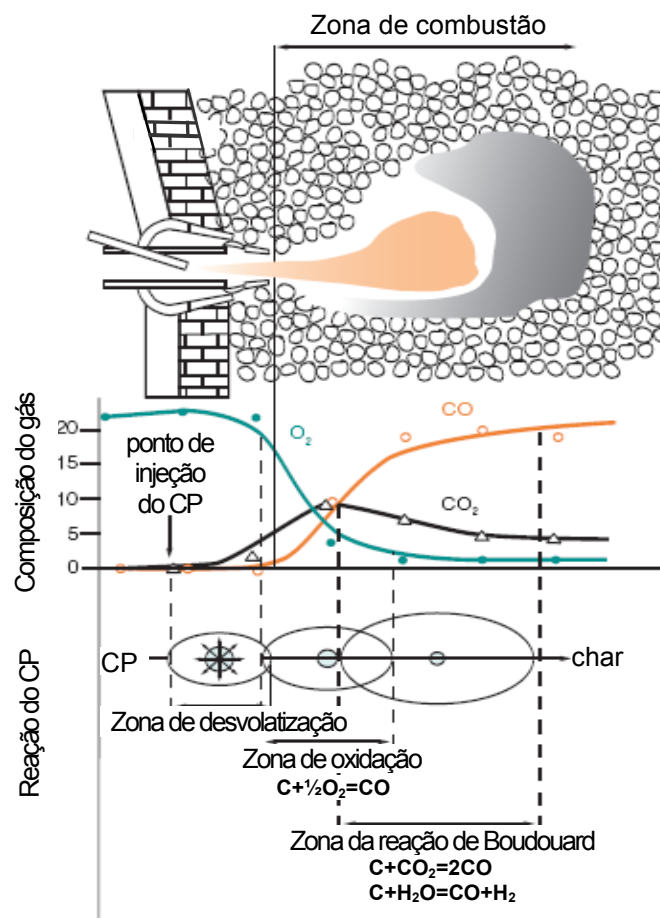


Figura 4 – Reações do carvão na zona de combustão. AF com taxa de PCI de 190 kg/tgusa (Kamijou e Shimizu, 2000)

A maior parte do oxigênio é consumido próximo ao nariz da ventaneira, enquanto atmosferas ricas em CO₂ e CO são produzidas respectivamente no meio e no fim da zona de combustão. Observa-se no esquema (Fig. 4) que a combustão do carvão (oxidação) ocorre dentro de uma curta distância na zona de combustão. O

processo de combustão do CP pode ser dividido nas seguintes etapas básicas, algumas das quais são sobrepostas (Carpenter, 2006): aquecimento da partícula, desvolatilização (pirólise), ignição e queima dos voláteis, combustão parcial do char residual por O_2 e gaseificação do char residual por CO_2 e H_2O (Fig. 4).

As partículas de carvão são rapidamente aquecidas quando entram em contato com o sopro e ar aquecido e enriquecido em oxigênio. A taxa de aquecimento é determinada pelas condições operacionais, em torno de $10^5 - 10^6$ °C/s. A temperatura do sopro é tipicamente 1000 – 1200°C e a velocidade do sopro é de cerca de 180 – 250 m/s (Carpenter, 2006).

A desvolatilização das partículas de carvão (pirólise) é um processo de liberação dos voláteis sob altas temperaturas. Neste processo são produzidos voláteis não-condensáveis (gases), voláteis condensáveis (alcatrão), e char carbonoso. A desvolatilização do carvão inicia dentro das ventaneiras e leva cerca de 2 – 20 ms (Hutny et al., 1991; Yeh et al., 2002).

A ignição e combustão dos voláteis dura poucos milissegundos e produz principalmente CO_2 e H_2O (Wu, 2005).

As reações com o char ocorrem em duas etapas. Na primeira etapa dá-se a combustão parcial do char residual pelo oxigênio. A combustão do char contribui com a maior parte do calor liberado durante a combustão. Este é um processo mais lento que o da combustão dos voláteis. Na segunda etapa ocorre a gaseificação do char residual por CO_2 e H_2O , produzindo CO e H_2 . Esta é a etapa mais lenta de todo o processo e ocorrerá principalmente fora da zona de combustão (Carpenter, 2006).

Segundo Carpenter (2006), a eficiência da combustão, e portanto, a quantidade de material incombusto transportado para fora da zona de combustão, depende de vários fatores, incluindo: as propriedades do carvão, a composição de gás e temperatura do sopro, e o design do sistema de injeção. Experimentalmente verificou-se que o aumento da temperatura do sopro, o controle da umidade do sopro, e o enriquecimento com O_2 são medidas efetivas para melhorar a eficiência da combustão do CP na zona de combustão (Yamaguchi, 1992; Zhang e Bi, 2003). Porém, alguns parâmetros operacionais só podem ser alterados até certo limite tecnológico. Por outro lado, uma vez que os carvões possuem diferentes propriedades de combustão uma considerável melhora pode ser atingida na queima através de uma seleção apropriada dos mesmos. As propriedades comumente usadas para avaliar carvões para PCI são (Carpenter, 2006): matéria volátil, teor de

carbono e hidrogênio, poder calorífico, umidade, cinzas, composição das cinzas, fusibilidade das cinzas, enxofre e moagem. Outras propriedades importantes são a combustibilidade do carvão e as características de assimilação das partículas de char.

A oxidação do char contribui para a maior parte do calor liberado durante a combustão. Ao contrário da combustão dos voláteis, que difundem em direção a uma atmosfera rica em oxigênio (grande área de reação), o oxigênio para a reação do char deve ser transportado para uma superfície de partículas relativamente pequenas. Como resultado, a oxidação do char é um processo lento. As partículas de char passam por uma série de zonas gasosas, reagindo com O_2 na zona de oxidação próxima ao nariz das ventaneiras e com CO_2 , na zona de gaseificação (Fig. 4). A formação da estrutura dos chars durante a desvolatilização de CPs e suas termopropriedades são analisadas detalhadamente no trabalho de Yu et al., 2007.

A reatividade do char é influenciada por fatores como: área superficial (porosidade), matéria mineral, estrutura resultante e condições operacionais. As propriedades químicas e físicas do char são dependentes das propriedades dos respectivos carvões, (Carpenter, 2006). Em geral, a reatividade do char aumenta com o teor de matéria volátil, embora existam exceções devido à morfologia do char produzido. A composição de macerais também pode influenciar a reatividade da combustão (Kalkreuth et al., 2005).

Lu et al. (2002) relacionaram a reatividade do char à sua estrutura química (atômica). Os autores empregaram uma análise quantitativa por DRX dos principais parâmetros da estrutura carbonosa do carvão. Verificou-se que a estrutura do char se torna mais ordenada durante a pirólise e a combustão, e que este ordenamento estrutural do char seria o responsável pela perda da reatividade intrínseca durante a combustão. De acordo com Carpenter (2006) esta técnica pode ser usada para prever o desempenho do char e ajudar a aperfeiçoar o processo PCI.

O desempenho da combustão dos carvões pode ser aumentado devido aos efeitos catalíticos dos minerais do carvão ou retardado pela excessiva concentração de minerais (Méndez et al., 2003).

As medidas para intensificar a combustão do carvão na região ventaneira/zona de combustão, e com isso aumentar as taxas de PCI, incluem (Carpenter, 2006):

— aumento do teor de oxigênio nas ventaneiras;

- ajuste da temperatura e umidade do sopro;
- o pré-aquecimento do CP;
- o uso de misturas de carvões;
- a adição de aditivos ao carvão (resíduos ferrosos, resíduos plásticos, e a co-injeção de gás natural e outros combustíveis gasosos).

A maioria das siderúrgicas atualmente injeta misturas de carvões a fim de melhorar a combustibilidade. Entretanto, o desempenho de combustão das misturas é mais complexo do que para o carvão individual. Um carvão com alto teor de voláteis é mais combustível. Por outro lado um carvão baixo volátil possui maior conteúdo energético. Uma mistura de alto e baixo volátil irá sofrer combustão em diferentes temperaturas e tempos e irá queimar em diferentes taxas. Além disso, podem ocorrer interações entre os carvões, complicando o predito comportamento de combustão da mistura (Carpenter, 2006).

2.3 Difração de raios-X (DRX)

2.3.1 Cristalografia

Após o advento da DRX a cristalografia passou a concentrar-se primariamente no estudo do arranjo atômico nos materiais cristalinos, e a definição de um cristal como um grupo de materiais nos quais os átomos estão arranjados numa estrutura periódica de translação tridimensional (Buerger, 1956). A ordenada distribuição dos átomos num material cristalino (cristal) é conhecida como estrutura cristalina (rede cristalina). A rede cristalina define as dimensões da célula unitária e o arranjo periódico do espaço, ela contém planos de alta densidade atômica. Uma célula unitária representa a menor unidade estrutural de um cristal. Ela possui lados paralelos aos eixos cristalinos e sua exata repetição tridimensional ao longo desses eixos gera a rede espacial do respectivo cristal (Jenkins e Snyder, 1996).

É importante reconhecer que nem todos os sólidos são cristalinos ou ordenados, alguns são amorfos, sem nenhuma regular organização dos átomos (Percharsky e Zavalij, 2003).

Connolly (2010) enumera três aspectos da cristalografia como os mais importantes para a compreensão e interpretação básica de dados da DRX:

- convenções de descrição de rede, célula unitária, planos de rede, espaçamento interplanar (d) e índices de Miller;

- estrutura cristalina e elementos de simetria;
- a rede recíproca.

2.3.2 A Radiação-X

Os raios-X (RX) foram descobertos por Röntgen em 1895 (Röntgen, 1898). Em 1912, Max von Laue (Dinebier e Billinge, 2008) descobriu a difração dos RX, que estes são radiações eletromagnéticas. Quando um feixe de fótons de RX incide sobre uma amostra podem ocorrer três fenômenos que estão associados a três importantes métodos de RX: *absorção* — técnica de absorção (análise radiográfica), *fluorescência* — espectrometria de FRX (fluorescência de RX) e *espalhamento* — DRX.

A análise de DRX requer uma fonte coerente e monocromática de RX com comprimento de onda conhecido. Os RX são produzidos quando um feixe de elétrons altamente energéticos atinge o ânodo alvo de um tubo de RX. Neste processo, elétrons de orbitais eletrônicos inferiores (do ânodo) são ejetados, com uma subsequente transição de elétrons entre orbitais atômicos e emissão de um espectro de RX chamado característico (Jenkins e Snyder, 1996). Na cristalografia são utilizados RX com comprimento de onda entre 0,01 – 0,5 nm. Os Tubos de RX com ânodo de cobre são os mais comumente usados para a DRX de materiais inorgânicos (Percharsky e Zavalij, 2003).

2.3.3 Difração e interferência de RX

A DRX é um caso especial de espalhamento coerente, onde os fótons de RX incidentes colidem com os elétrons fracamente atraídos nos orbitais atômicos exteriores, e os fótons espalhados interferem entre si (Jenkins e Snyder, 1996). Quando um feixe de fótons de RX monocromático incide sobre uma rede cristalina ele será espalhado pelos elétrons atômicos (Figura 5).

Os centros de espalhamento encontram-se numa rede tridimensional, e poucas direções podem difratar. Para que haja uma interferência construtiva é necessário que os raios difratados estejam em fase entre si, o que corresponde a uma diferença de caminho $2d \cdot \sin(\theta)$ [MLN — Fig. 5], entre ondas interferentes, de um número inteiro de comprimentos de onda ($n\lambda$).

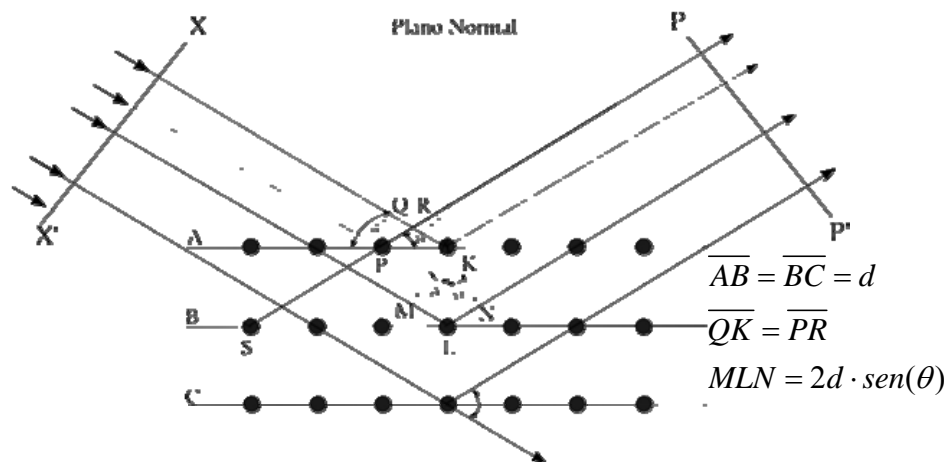


Figura 5 – Esquema ilustrativo do fenômeno de DRX (Heinburg, 2007)

A DRX por cristais pode ser descrita pela Lei de Bragg (W.L. Bragg, 1912 apud Dinebier e Billinge, 2008) apresentada na Equação 9,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta)_{hkl} \quad (9)$$

onde: n é a ordem de difração (normalmente considera-se $n = 1$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância entre os planos atômicos (interplanar) da rede cristalina e θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração entre os raios incidentes e a rede cristalina, e hkl é o índice de Müller (Jenkins e Snyder, 1996).

A partir da equação de Bragg pode-se calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo. Os espaçamentos interplanares dependem somente da dimensão das células unitárias dos cristais enquanto que a intensidade dos raios difratados é função da localização dos átomos na célula unitária.

- Intensidade do feixe difratado

Os fatores que afetam a intensidade dos picos de difração podem ser classificados em três grupos (Jenkins e Snyder, 1996):

- i – fatores estruturais (estrutura do cristal);
- ii – fatores relacionados a espécime;
- iii – fatores instrumentais.

Segundo Percharsky e Zavalij (2003) a intensidade integrada dos RX difratados em certa reflexão, para a difratometria do pó (item 2.3.4.1) pode ser expressa pela seguinte equação,

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad (10)$$

onde: K é o fator de escala, p_{hkl} é o fator de multiplicidade, L_{θ} é o fator de Lorentz, P_{θ} é o fator de polarização, A_{θ} é o fator de absorção, T_{hkl} é o fator de orientação preferencial, E_{hkl} é o fator de extinção e F_{hkl} é o fator de estrutura.

2.3.4 A técnica de DRX

A DRX permite caracterizar os materiais analisando os arranjos atômicos na rede cristalina. Em geral ocorre uma linha difratada para cada conjunto de planos cristalinos. A figura de difração é tipicamente apresentada na forma de um gráfico que relaciona a intensidade das linhas difratadas em função do ângulo de difração (ou espaçamento interplanar). Uma vez que cada material ordenado é formado por um único arranjo e número de átomos (célula unitária), estes apresentarão difratogramas únicos. Assim, a figura de difração será formada por uma série de difratogramas superpostos, um para cada fase da amostra. As fases podem ser identificadas comparando os difratogramas a padrões catalogados (Jenkins e Snyder, 1996).

2.3.4.1 A técnica da DRX do pó

A DRX analisa espécimes mono ou multifases, na forma de monocristais, policristais ou qualquer material constituído de um ordenado arranjo de átomos. As amostras policristalinas são utilizadas na técnica conhecida como *método do pó*, desenvolvida por Debye e Scherrer em 1916 (Cullity, 1967). O método da DRX do pó (PDRX — *Powder X-ray diffraction*) utiliza espécimes na forma de pós microcristalinos (1 – 50 μm de diâmetro) com orientação aleatória. A incidência de um feixe de radiação monocromática na espécime irá produzir um padrão de círculos concêntricos (Dinebier e Billinge, 2008).

2.3.4.2 Difratômetros

A partir de 1920 desenvolveram-se as primeiras técnicas para aplicação do método do pó. Sendo as mais conhecidas a câmara de Debye-Scherrer, a de Guinier e a de Gandolphi. Estas técnicas utilizam um filme para a coleta dos dados. Os difratômetros de RX desenvolveram-se na década de 1950, e foram automatizados na década de 1980. Estes equipamentos apresentam inúmeras vantagens como facilidade na preparação, posicionamento de amostras e rapidez e precisão na coleta de dados por meio de um detector de RX (Percharsky e Zavalij, 2003).

Atualmente a geometria mais utilizada nos difratômetros é a de Bragg-Brentano. Um difratômetro de pó é essencialmente um equipamento que permite

varrer uma faixa de valores θ , rotando o detector de fótons a duas vezes (2θ) a velocidade angular da espécime para manter a condição de geometria necessária. Na DRX cada ângulo de pico corresponderá a certo espaçamento interplanar d (Jenkins e Snyder, 1996).

2.3.4.3 Seleção de radiação monocromática

O propósito básico da monocromatização da radiação difratada é a obtenção experimental de uma figura de difração a partir de um único comprimento de onda (Jenkins e Snyder, 1996). A Figura 6 apresenta o espectro de emissão de RX característico de uma fonte de cobre: contínuo, linhas características principais e comprimento de onda mínimo de radiação branca (Percharsky e Zavalij, 2003).

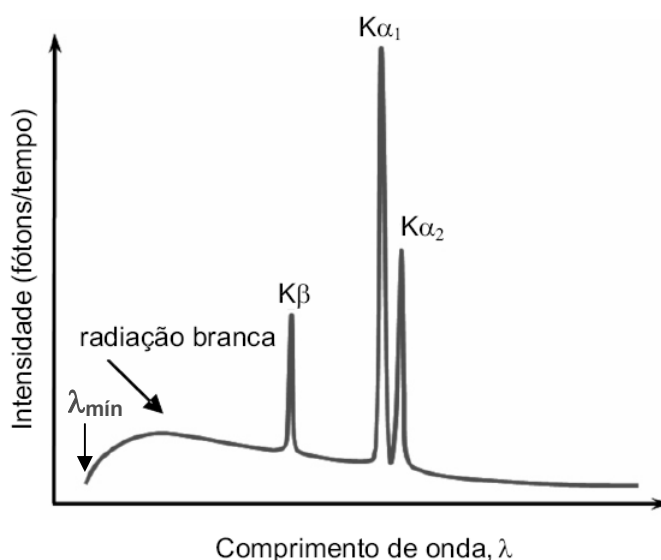


Figura 6 – Espectro de emissão de RX característico do cobre. A intensidade do contínuo e a separação do duplete α_1/α_2 encontram-se exageradas (Percharsky e Zavalij, 2003)

Problemas podem ocorrer no tratamento de dados por causa da natureza policromática dos raios difratados e por causa da variabilidade na dispersão angular do difratômetro. Os métodos empregados para a obtenção de radiação monocromática podem ser de natureza instrumental ou computacional. A radiação produzida nos tubos de RX, com fonte de cobre, inclui principalmente $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta$. A análise de DRX geralmente utiliza a radiação $K\alpha_1$. A radiação $K\beta$ é normalmente removida pelo uso de um filtro, monocromador ou detector seletivo de energia.

Os monocromadores, normalmente de grafita pirolítica, são os filtros mais utilizados para remover a radiação $K\beta$, o contínuo e a radiação devido à fluorescência da amostra (Jenkins e Snyder, 1996).

A radiação $K\alpha_2$ é removida durante o processamento dos dados da DRX (Percharsky e Zavalij, 2003). Para a remoção digital da radiação $K\alpha_2$ pode-se utilizar métodos como o de Rachinger (1948), Ladel et al. (1975) ou correções mais recentes como o método de Dong et al. (1999).

2.3.4.4 Alterações no padrão de difração por efeitos instrumentais e de preparação de amostras

Conforme Jenkins e Snyder (1996) três parâmetros são de especial interesse dentre a gama de informações fornecidas pela figura de difração:

- A posição dos picos de difração;
- A intensidade e forma dos picos;
- A distribuição de intensidade como função do ângulo de difração.

A preparação da espécie é o maior determinante da qualidade dos dados da DRX que podem ser obtidos de uma amostra em pó. Para uma boa visualização de todos os picos de difração, o pó deve possuir um grande número de cristalitos orientados aleatoriamente ao feixe de raios incidente. Define-se *amostra* como o material fornecido para a análise e *espécime*, a porção da amostra quando preparada para a análise. Na preparação da espécie objetiva-se que ela seja representativa da amostra e que forneça dados similarmente representativos, que respondam a questões específicas sobre a amostra. Não há uma forma padrão de preparação de espécimes para a difração do pó. Como regra geral, o tempo e o esforço empregados não deverá ser maior do que o requerido pelo propósito da análise (Connolly, 2010).

Segundo Connolly (2010) muitos erros sistemáticos da difração podem estar diretamente relacionados às condições da espécie. O autor identifica os seguintes fatores como responsáveis pelos erros sistemáticos em difratômetros: divergência axial, superfície da espécie, diferença de composição entre espécie e amostra, deslocamento da amostra, transparência da espécie, espessura da espécie, não homogeneidade das partículas e orientação preferencial.

2.3.5 Análise quantitativa via DRX

Para a maioria das amostras, o objetivo principal da análise de DRX é identificar as fases cristalinas presentes — análise qualitativa. A DRX também pode ser empregada para a determinação do teor de diferentes fases em amostras

multifases ou para identificar certas características de uma fase, como estrutura cristalina ou dimensão e forma de cristalitos — análise quantitativa (Connolly, 2010).

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

A Figura 7 ilustra como os átomos se unem em quantidade, tipo e arranjo, formando células unitárias. Se as células unitárias possuírem arranjo uniforme (*macrostress*) as linhas de difração apresentaram picos agudos; se elas possuírem arranjos não uniformes (*microstress*) as linhas de difração serão alargadas.

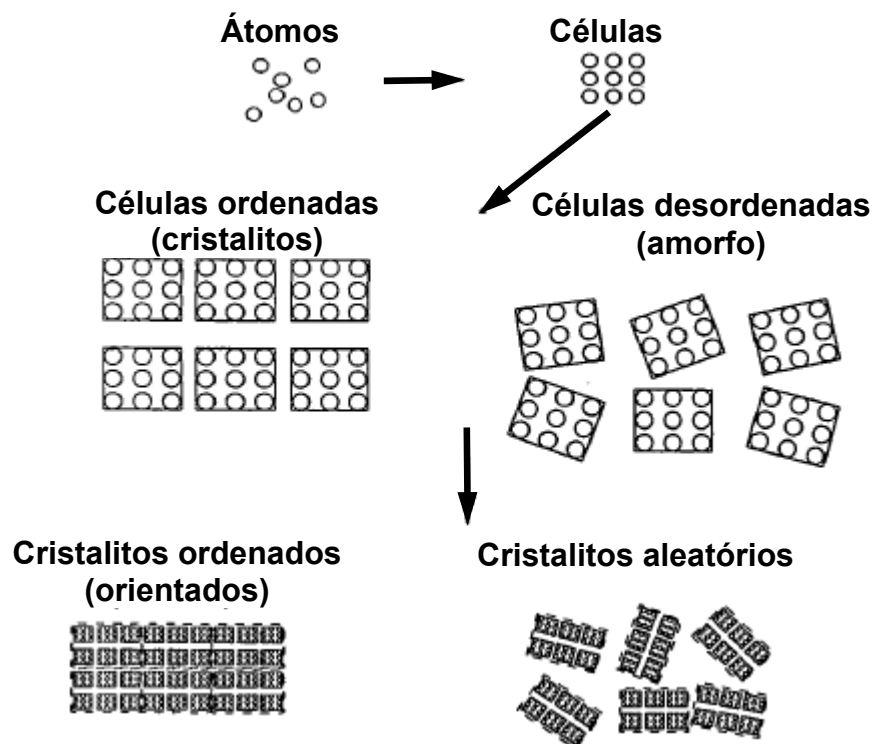


Figura 7 – A formação estrutural dos sólidos (Jenkins e Snyder, 1996)

Um cristalito compreende um número de células sistematicamente agrupadas para formar um domínio de difração coerente. Se as células não são idênticas, mas mostram variação nas posições atômicas, o material é chamado amorfo. Uma amostra cristalina apresenta células individuais altamente organizadas. A espécime

é formada por um grande número de cristalitos. Quanto a DRX, deseja-se um arranjo completamente aleatório dos cristalitos individuais na espécime, evitando o efeito da orientação preferencial (Jenkins e Snyder, 1996).

2.3.5.1 Quantificação de fases

Conforme Jenkins e Snyder (1996) as intensidades dos picos difratados estão sujeitas a uma variedade de erros aleatórios e sistemáticos, que podem ser classificados em quatro categorias: dependentes da estrutura cristalina, dependentes do instrumental, dependentes da espécime e dependentes da análise dos dados.

Considerando uma fase ou seleção de fases, todos os termos dependentes da estrutura não variam, e neste caso não influenciarão no procedimento quantitativo. Não havendo mudanças no funcionamento do difratômetro seu efeito pode ser também ignorado. Somente os erros de caráter randômico associados à observação devem ser considerados, desde que o difratômetro utilizado seja calibrado com amostras puras nas mesmas condições das análises. O maior problema na análise quantitativa de amostras multifases são os fatores dependentes da amostra, principalmente os relacionados à dimensão e distribuição de partícula e efeitos de absorção (Jenkins, 2000).

Segundo Connolly (2010) a aplicação eficiente dos métodos quantitativos requer: cuidados na preparação da amostra, boa qualidade de dados, conhecimento da amostra que está sendo estudada e identificação das possíveis fontes de erros experimentais.

2.3.5.2 Métodos de análise quantitativa

Os métodos de análise quantitativa por DRX desenvolveram-se propriamente a partir da sistematização proposta por Alexander e Klug (1948), que forneceu a base teórica para os efeitos da absorção nas intensidades difratadas em amostras de pó (Jenkins e Snyder, 1996). Os principais métodos que consideram os efeitos da absorção e utilizam, em geral, as intensidades integradas de um pico difratado são apresentados a seguir:

- método do padrão interno (Alexander e Klug, 1948, apud Klug e Alexander, 1974);
- método da adição (Lennox, 1957, apud Snyder e Bish, 1989);
- método do padrão externo, com sobreposição de picos (Copeland e Bragg, 1958, apud Klug e Alexander, 1974);

— método do padrão interno RIR (*reference intensity ratio*) (Chung, 1974; apud Jenkins e Snyder, 1996);

— método da adição-difração (Klug e Alexander, 1974; Smith et al., 1979; apud Snyder e Bish, 1989).

A falta de padrões comerciais, e efeitos como orientação preferencial, microabsorção, granulação da amostra, entre outros, representam substanciais dificuldades adicionais para se obter resultados quantitativos dentro de intervalos de precisão e exatidão aceitáveis, fazendo com que as técnicas de análises quantitativas por DRX não sejam amplamente utilizadas (Kahn, 2010).

Recentemente, com a utilização de computadores mais potentes, desenvolveu-se o método de Rietveld (1969), que permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas. Com base nesta metodologia, estabeleceu-se um procedimento de análise quantitativa, com reconhecida precisão, que considera todo o espectro da difração, gerando um difratograma calculado a partir das informações das estruturas cristalinas das fases presentes e as suas proporções relativas. O método gera um ajuste entre o difratograma real e o calculado com a minimização do resíduo através de mínimos quadrados (Jenkins e Snyder, 1996).

2.3.5.3 Tamanho de cristalitos

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

O alargamento de pico (β) pode ser relacionado às dimensões do cristalito (L_{hkl}) através da Equação (11) empírica derivada por Scherrer (1918):

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (11)$$

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

O valor de β_{hkl} pode ser calculado pela Equação 12:

$$\beta_{hkl} = (B - B_0) \quad (12)$$

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

Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho de cristalito e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana o valor de β_{hkl} pode ser calculado pela Equação 13, dada por Warren (1941):

$$\beta_{hkl} = \sqrt{B^2 - B_0^2} \quad (13)$$

Outro fator que deve ser considerado no cálculo do tamanho de cristalito é a não monocromaticidade da radiação utilizada. A contribuição da linha $K\alpha_2$ deve ser eliminada na análise dos dados de difração.

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

A determinação do tamanho médio de cristalito pela técnica de DRX recebe muitas críticas, uma vez que a FWHM dos picos difratados dependem tanto da cristalinidade quanto do diâmetro médio dos nanocristais (Dinebier e Billinge, 2008). Zhang *et al.* (2003) estudaram diferentes formas de determinar o diâmetros médios dos cristalitos por DRX. Os autores compararam a precisão dos métodos empregados com resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os métodos de cálculo utilizados foram: o método das integrais de amplitude, o método de Warren-Averbach e a Equação de Scherrer. Os autores concluíram que a equação de Scherrer é a que melhor se aproxima do observado por MET.

2.3.6 A estrutura cristalina dos materiais carbonosos

A PDRX estabeleceu-se como a técnica mais capaz e poderosa para medir a estrutura cristalina da grafita, fornecendo dados como: a distância interplanar (d_{hkl}), os parâmetros de rede (a e c) e as dimensões de cristalito (L_a e L_c) (Wang e Jones, 2008). A análise quantitativa por DRX aplicada a amostras de carvão pode fornecer

três parâmetros estruturais: fração de carbono amorfo (χ_A), aromaticidade (f_a) bem como o tamanho de cristalito e sua distribuição (L_a , L_c , d_{002} , ρ_n) (Lu et al., 2001).

Os átomos de carbono na grafita estão organizados em anéis ordenados no sistema hexagonal. O conjunto desses anéis ordenados forma lâminas conhecidas como grafeno, que, por sua vez, estão empilhadas no sentido paralelo ao eixo cristalográfico (Fig. 8). Os átomos de carbono no plano dos grafenos, ou basal, apresentam uma forte ligação covalente tipo C — C.

As ligações entre os planos basais são fracas. Estes planos são mantidos unidos em paralelo por forças de Wan der Waals, que podem ser mecanicamente rompidas, dando a grafita sua característica de maciez e lubricidade.

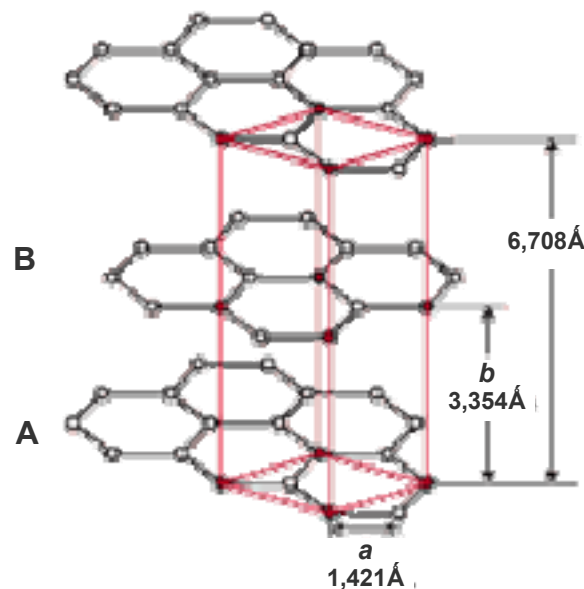


Figura 8 – Estrutura hexagonal da grafita, onde a é a distância C—C, b é a distância interplanar (d_{002}) e **A**, **B** são grafenos (Edwards, 1989)

Quanto à microestrutura, os materiais carbonosos também apresentam estruturas do tipo hexagonal formando lâminas (lamelas carbonosas). Os principais constituintes dos materiais carbonosos podem ser divididos em: estruturas mais ordenadas, ou gráficas, onde há um alto grau de anisotropia, e menos ordenadas onde geralmente a estrutura é isotrópica. O grau de organização da estrutura carbonosa (processo de carbonificação — *rank*) pode ser alterado devido à ação da temperatura (Figura 9), do tempo ou outro tipo de acréscimo de energia (Edwards, 1989).

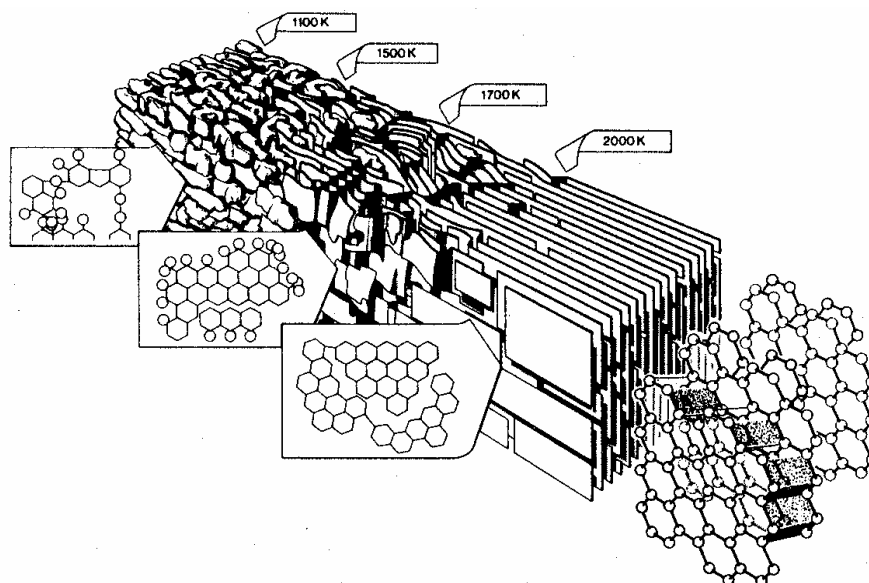


Figura 9 – Processo de ordenação da estrutura carbonosa (processo de carbonificação — *rank*) com o aumento da temperatura, segundo modelo Marsh-Griffiths (Edwards, 1989)

Quanto maior for o grau de empacotamento das lamelas (Figura 10), maior será a altura do cristalito (L_c) e mais ordenada será a estrutura (Marsh e Menéndez, 1989).

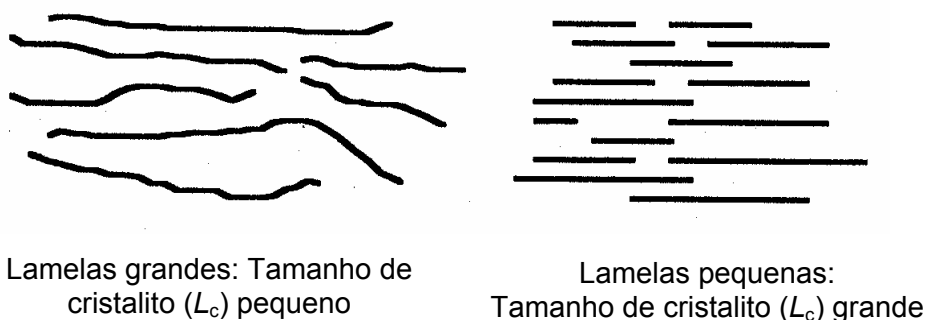


Figura 10 – Desenho esquemático bidimensional das lamelas carbonosas mostrando diferenças nos alinhamentos relativos (Marsh e Menéndez, 1989)

Segundo Mill (2000) no processo de carbonificação, a estrutura molecular do carvão torna-se cada vez mais estável e compacta pela formação de grande proporção de estruturas de anéis multi-aromáticos e menor número de cadeias abertas. Neste processo ocorre um aumento no teor de carbono, decréscimo no teor de O (oxigênio) e pequena mudança no teor de H (hidrogênio).

2.3.6.1 A aplicação da DRX no estudo dos materiais carbonosos.

A DRX é uma estabelecida técnica não-destrutiva, que possui boa reprodutibilidade. Ela usa uma quantidade relativamente grande da amostra e coleta a maior parte das intensidades espalhadas da espécime examinada. Portanto as propriedades fornecidas pela DRX representam uma média da amostra antes do que propriedades locais. Isto é muito importante no estudo de materiais como o carvão, que são inerentemente heterogêneos (Lu et al., 2001).

A primeira análise quantitativa por DRX de materiais carbonosos foi conduzida por Warren (1941). Nesse trabalho, ele sugeriu um modelo estrutural denominado redes de camadas randômicas (*random layer lattices*), que se aplica aos materiais formados por camadas não-ideais como o negro de fumo (*carbon black*). Através desse modelo Warren derivou as equações de intensidade para o perfil das linhas das bandas de difração devido às redes de camadas randômicas e aplicou com êxito suas equações a quatro diferentes tipos de carvão (1942). Franklin (1950) e Alexander e Sommer (1956) realizaram análises sistemáticas de DRX em amostras de carvão e negro de fumo. Ergun conduziu uma análise quantitativa das intensidades espalhadas por carvões e seus produtos destilados (Ergun, 1958) e fez uma revisão nos estudos de DRX para a estrutura dos materiais carbonosos (Ergun, 1959; 1967). Wertz e seu grupo de trabalho desenvolveram uma técnica de análise de DRX para caracterizar quantitativamente a matéria mineral (Wertz, 1990) e a matriz carbonosa em amostras de carvões (Wertz, 1998).

Lu et al. (2001) estabeleceram uma análise quantitativa por DRX aplicada a amostras de carvão. Neste trabalho investigou-se a estrutura ultrafina dos carvões através dos perfis de intensidade de DRX. Foram calculados os parâmetros estruturais das amostras de carvão estudadas e sugeridas algumas correlações entre os parâmetros estruturais e certas características químicas destas amostras.

2.3.6.2 Parâmetros estruturais do carbono usando DRX

- Análise quantitativa — estrutura simplificada do carbono por DRX

A Figura 11 apresenta o perfil de intensidades de DRX para uma amostra de carvão desmineralizado e as linhas (002) e (hkl) da grafita. A banda (002) do carvão é extremamente fraca e difusa se comparada a da grafita. As bandas bidimensionais (10) e (11) localizam-se próximas às linhas (100) e (110) da grafita (Lu et al., 2001).

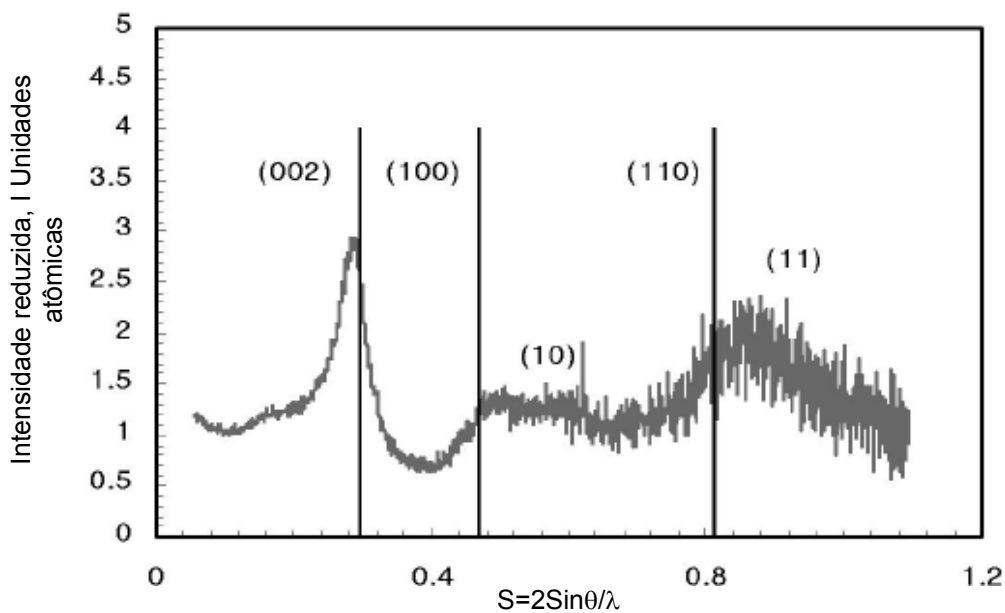


Figura 11 - Perfil de intensidades de DRX para uma amostra de carvão desmineralizado e linhas da grafita (Lu et al., 2001)

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

- O carvão contém uma estrutura cristalina tipo grafitica, porém extremamente pequena, e apresenta três picos difusos na DRX. Os carbonos cristalinos possuem uma estrutura intermediária entre os estados grafitico e amorfo, chamada estrutura turbostrática ou estrutura de redes de camadas aleatórias;
- O carvão também possui uma quantidade de material altamente desordenado, chamado carbono amorfo. O carbono amorfo contribui, de forma constante sobre todo o espectro de difração, apenas com a intensidade do *background*.
- A assimetria do pico (002) sugere a existência de outra banda (γ) ao lado esquerdo da banda (002). Esta banda provavelmente representa uma estrutura saturada, como a de cadeias abertas ligadas as extremidades dos cristalitos carbonosos;
- A elevada intensidade na faixa de baixo ângulo do espectro ocorre devido ao espalhamento interpartículas por partículas compactas [banda (20)] e espalhamento de baixo ângulo por fendas, microporos e outras heterogeneidades presentes na amostra de carvão.

Portanto, pode-se considerar que o carvão possui dois tipos de estruturas carbonosas, ou seja, carbono cristalino (estrutura turbostrática) e carbono amorfo (não aromático) responsável pelo *background*. Os cristallitos do carvão são extremamente pequenos e contém uma quantidade significativa de cadeias abertas em suas extremidades (Fig. 12a). Estes pequenos cristallitos podem ser ligados por cadeias abertas para formar a tão chamada *macromolécula* (Figura 13), com o carbono amorfo preso em seu interior (Fig. 12b e c), (Lu et al., 2001).

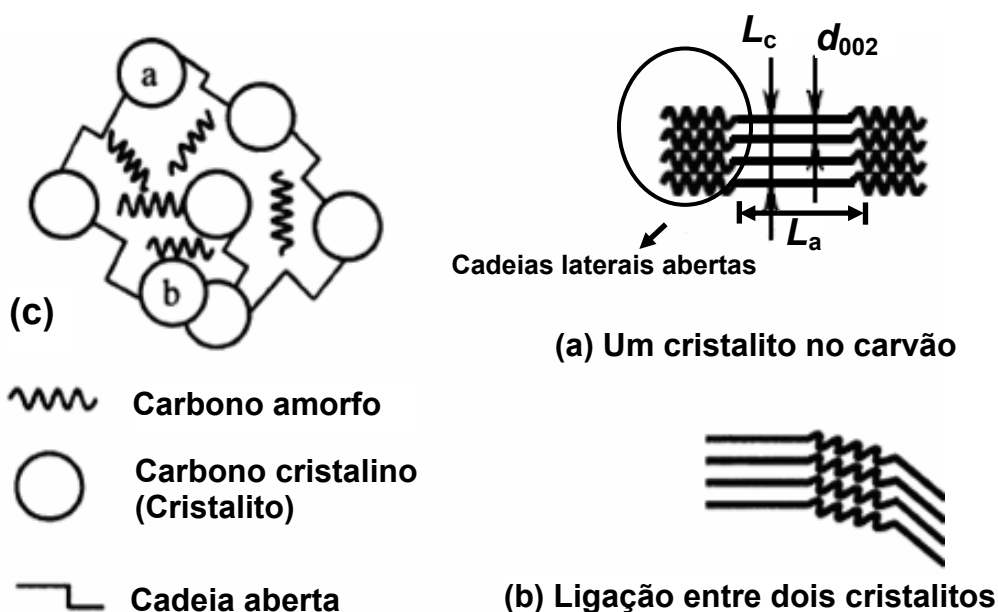


Figura 12 – Ilustração esquemática da estrutura simplificada do carvão (Lu et al., 2001)

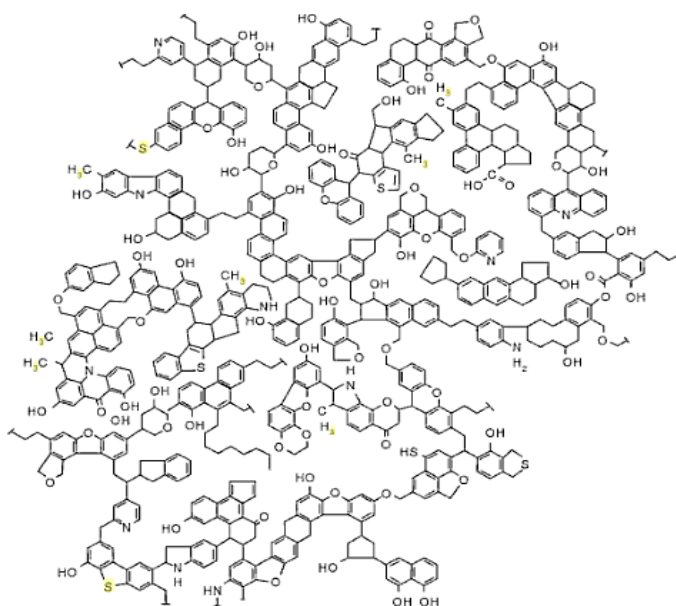


Figura 13 – Modelo bidimensional de uma macromolécula de carvão betuminoso (Shinn, 1984)

A Figura 14 apresenta um modelo das estruturas de transição ocorridas no carvão até a geração do respectivo char, a 1050°C. Nesta figura verifica-se a estrutura turbostrática típica destes materiais carbonosos (Mathews et al., 2010).

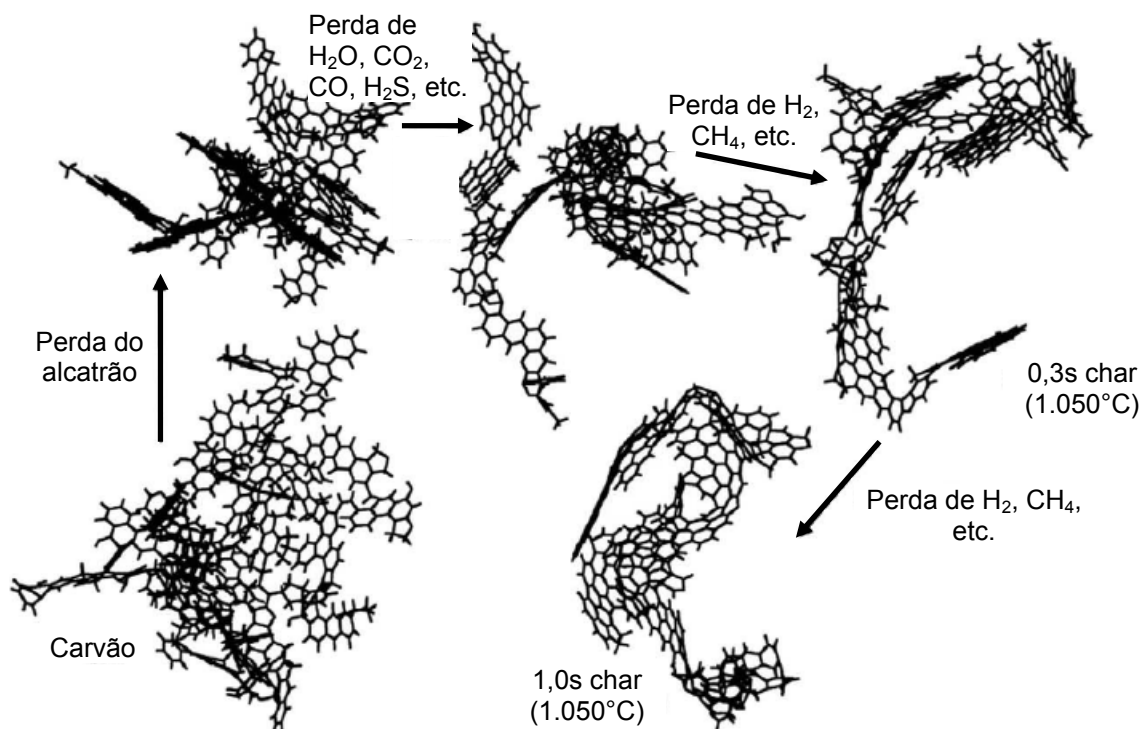


Figura 14 – Estrutura das transições do carvão ao char derivadas por modelamento molecular (Mathews et al., 2010)

A Figura 15 apresenta o perfil de intensidades de DRX, em unidades atômicas (Lu et al., 2001), para uma amostra de carvão desmineralizada e respectivos parâmetros estruturais obtidos por DRX: fração de carbono amorfo, dimensões de cristalito, distância interplanar e aromaticidade. Estes parâmetros são descritos a seguir:

- Fração de carbono amorfo - χ_A

No espectro de DRX de uma amostra desmineralizada de carvão (Fig. 15), a intensidade reduzida em unidades atômicas (I) pode ser expressa como a soma das intensidades devido ao carbono nas formas cristalina (I_{Cr}) e amorfa (I_{am}), (Equação 14):

$$I = I_{Cr} + I_{am} \quad (14)$$

Considerando a reflexão (002) a Equação 14 torna-se então:

$$I = I_{002} + I_{am} \quad (15)$$

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

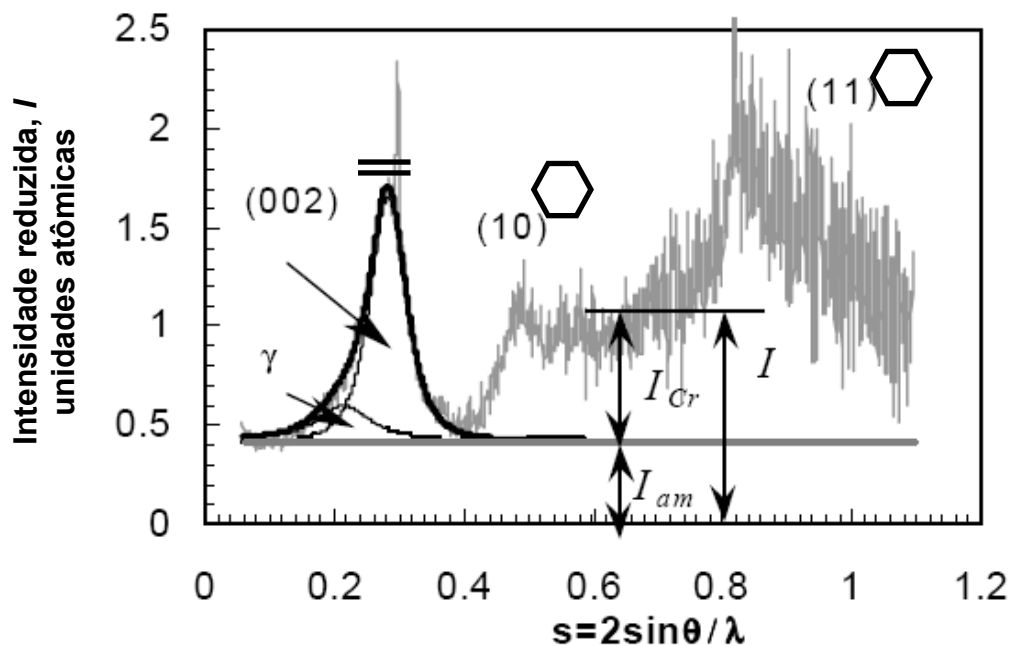


Figura 15 – Perfil de intensidades de DRX para uma amostra de carvão e respectivos parâmetros estruturais obtidos por DRX (Sahajwalla et al., 2003)

- Tamanho de cristalito carbonoso — L_c e L_a (Figura 16)

As dimensões do cristalito carbonoso podem ser representadas pela altura média de empilhamento (L_c) e pelo diâmetro médio de empilhamento (L_a). Para cristalitos que não sofreram distorção ou tensão na rede, estas medidas podem ser calculadas pela expressão empírica derivada por Scherrer (1918), Equação 16:

$$L_{a/c} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

onde: λ é o comprimento de onda dos RX incidentes (Å). Para a radiação de cobre ($\text{Cu } K\alpha_1$) o valor de λ é de 1,54060 Å; K é um fator de escala, uma constante que depende do plano de reflexão — 0,89 para a banda (002) e 1,84 para a banda (11) (Lu et al., 2001); β_{hkl} é o alargamento de linha devido ao efeito de cristalito pequeno em radianos e θ é o ângulo da posição do pico, em graus.

O valor de L_c representa uma média de bilhões de cristalitos na amostra em nível nanométrico, portanto, fornece dados estatisticamente confiáveis. A medida do valor de L_c é altamente reproduzível, podendo envolver erros menores que 0,1 Å (Sahajwalla et al., 2000).

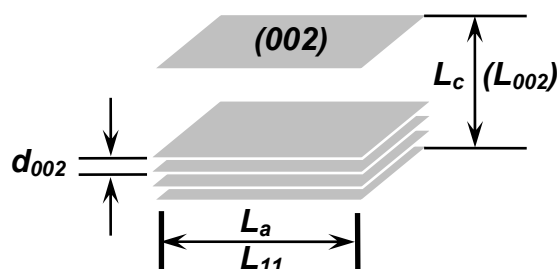


Figura 16 – Tamanho de cristalito carbonoso

- Distância interplanar — d_{002} (Fig. 16)

A distância interplanar (d_{002}) é calculada pela Lei de Bragg, sendo para a banda (002) igual à Equação 17

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)_{002}} \quad (17)$$

- Aromaticidade do carvão — f_a

A aromaticidade (f_a) é usada para descrever a razão entre os átomos de carbono em cadeias abertas e anéis aromáticos. Teoricamente a banda (002) é simétrica, a aparente assimetria do primeiro pico (002) sugere a existência de outra banda (γ) no seu lado esquerdo. A reflexão (002) corresponde ao espaçamento das camadas de anéis aromáticos, enquanto (γ) é associada com o a distância de empacotamento de estruturas saturadas tais como cadeias abertas (Ergun, 1959). Teoricamente, a área abaixo dos picos (002) e (γ) devem ser respectivamente iguais ao número de átomos aromáticos (C_{ar}) e átomos de carbono saturados (C_{ab}), (Yen et al., 1961). A aromaticidade pode ser matematicamente definida pela Equação 18:

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{ab}} = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{\gamma}} \quad (18)$$

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

Lu et al. (2001) identificaram que em média os cristalitos dos carvões consistem de 2 – 4 camadas aromáticas, enquanto uma amostra de grafita sintética de alta pureza apresenta em torno de 70 camadas. O diâmetro de cristalito dos carvões é mais ou menos o mesmo para todos os carvões em torno de 6 Å e o valor de d (distancia interplanar) para carvões de alto *rank* aproxima-se ao valor da grafita (3,36 – 3,37 Å).

A extensão do ordenamento dos materiais carbonosos varia grandemente dependendo do material. A grafita comumente possui valores de L_c em torno de 250 Å. Os Carvões possuem L_c variando em torno de 4 – 15 Å (uma vez que o L_c está associado ao *rank* do carvão, alguns antracitos podem apresentar valores de L_c tão grandes quanto 20 Å), os chars possuem valores de L_c de 7 – 20 Å (McCarthy, 2004).

2.3.7 Quantificação dos finos de coque e char no pó de balão do AF

2.3.7.1 Quantificação por DRX

Os estudos desenvolvidos por Sahajwalla e seu grupo de trabalho (Sahajwalla e Gupta, 2005) culminaram no desenvolvimento de uma metodologia de quantificação de parâmetros estruturais de materiais carbonosos por DRX (*Quantitative X-ray Diffraction Analysis* — QXRDA). Esta metodologia baseou-se em estudos preliminares de DRX aplicados a materiais carbonosos.

O método QXRDA, associado à análise elementar de carbono, foi empregado pelos autores na quantificação dos materiais carbonosos (char e finos de coque) presentes nas amostras sólidas nos gases de saída do AF. Tal quantificação foi possível porque a matéria orgânica presente no pó do AF (PB e lama) é constituída basicamente por char (oriundo dos carvões utilizados no PCI) e por finos de coque, materiais que possuem distintos graus de organização cristalina (L_c). O coque apresenta uma estrutura cristalina mais organizada que a do char — maior tamanho de cristalito (maior L_c).

A quantificação dos finos de coque e char presentes no PB do AF, desenvolvida pelos autores, baseou-se nas seguintes etapas principais (Sahajwalla e Gupta, 2005):

- Preparação de chars em DTF (*drop tub furnace* — forno de queda livre) a partir dos carvões utilizados no PCI;
- Separação dos PBs estudados em sete faixas granulométricas;
- Separação de amostras da faixa (250 – 450 μm) dos PBs, utilizadas como padrão de finos de coque (CQ_{PB});
- Preparação de misturas a partir dos padrões de char e coque (CQ_{PB}) para as curvas de calibração ($\% \text{char} + \% \text{CQ}_{\text{PB}} \times L_c$);
- Análise do teor de carbono e cálculo do carbono total ($\% \text{C} \times \% \text{massa} / 100$) por fração granulométrica do PB;

- DRX das espécimes referentes as frações dos PBs e misturas das curvas de calibração;
- Análise matemática dos difratogramas e cálculo dos respectivos L_c ;
- Cálculo, a partir das curvas de calibração, das equações lineares %Char = $f(L_c)$;
- Cálculo do teor de coque e char, por fração de PB, relacionando o L_c das frações com as respectivas equações lineares e o carbono total da fração.

A Tabela 2 apresenta proporções de char estimadas em amostras de Pó (PB e lama) de três AFs operando com injeção de diferentes CP (Sahajwalla e Gupta, 2005).

Tabela 2 – Proporção de char em amostras de pó de balão e lama (Sahajwalla e Gupta, 2005)

Alto-Forno	Coque rate kg/tgusa	PCI rate kg/tgusa	Fração de char (%)	
			PB	Lama
AF A-I	320	165	5,72	12,29
AF A-II	336	161	0,98	9,11
AF B-I	383	108	5,52	15,13
AF B-II	330	173	3,05	9,70
AF C-I	306	145	3,28	5,30
AF C-II	296	140	10,43	20,03

Nesse trabalho, Shahajwalla e Gupta (2005) identificaram distintas proporções de char e coque para diferentes carvões injetados e que a proporção de char nas amostras de lama é maior do que nas amostras de PB. Quanto à lama verificou que possui alta proporção de finos (< 50 μ m) com multiespécies, tais como álcalis e cloretos precipitados.

2.3.7.2 Quantificação por Microscopia ótica

A microscopia ótica é uma técnica já empregada para o estudo das partículas carbonosas do pó do AF (Yamaguchi et al., 1995). No trabalho de Ribas et al. (1999) utilizou-se esta técnica para a identificação dos componentes carbonosos do PB e da lama do AF. Recentemente Wu et al. (2010) determinaram a porcentagem de finos de coque e carvão pulverizado (CP) não consumidos no AF, por meio de análise química elementar e microscopia ótica. Nesse trabalho os autores

identificaram seis estruturas para os finos de coque não consumidos, quatro estruturas para o CP não consumido e três tipos de óxidos (escória, substâncias ferrosas e substâncias transparentes). Segundo Shahajwalla et al. (2005) os constituintes da lama dificultam a quantificação do teor de char nestas amostras, se baseado em técnicas de microscopia ótica, e que tal dificuldade não constituiu problema para uma quantificação baseada nas análises de DRX e teor de carbono.

2.3.7.3 Avaliação da estrutura carbonosa por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman também tem sido empregada, complementarmente a DRX, para caracterizar a estruturas de amostras carbonosas. A técnica de espectroscopia Raman avalia os modos vibracionais e rotacionais das moléculas de uma amostra sobre a qual incide um feixe de luz monocromática de um laser. O feixe incidente sofre espalhamento inelástico após interagir com a amostra e a radiação espalhada tem energia (frequência) diferente da energia incidente. O espectro Raman é resultado da diferença de frequência entre as radiações incidente e espalhada. Distorções na rede cristalina, relacionadas a estresse ou deformação, afetarão o espectro Raman, uma vez que alteram os modos vibracionais e rotacionais. Esta técnica é especialmente sensível à detecção de formas de carbono do tipo grafita, pois a seção de choque para espalhamento Raman para átomos ligados em hibridização sp^2 é consideravelmente maior do que para sp^3 (Schrader, 1995).

Zickler et al. (2006) fizeram reconsiderações a respeito da relação entre a largura de cristalito carbonoso (L_a) determinado por DRX e espectroscopia Raman. Os autores verificaram que a correlação entre as técnicas não é válida para valores de $L_a < 2$ nm.

Kawakami et al. (2006) caracterizaram os efeitos do tratamento térmico na estrutura carbonosa do coque usando espectroscopia Raman e DRX. Nesse trabalho foi verificado a correlação entre as técnicas para o cálculo de L_a e a evolução de outros parâmetros como teor de carbono amorfo, L_c , fração de carbono grafitico, grafitico defeituoso e carbono aleatório. Os autores avaliaram que a combinação destas técnicas pode fornecer uma melhor compreensão do comportamento do coque na faixa de condições operacionais do AF.

Dong et al. (2007) avaliaram por Espectroscopia Raman, e validação por DRX, a evolução da estrutura carbonosa de amostras de coque retiradas de cinco diferentes zonas de temperatura de um AF a coque com PCI. Os autores buscaram

desenvolver um método analítico de caracterização de amostras de coque, char, alcatrão e fuligem formados durante a operação do AF, que pudesse auxiliar no monitoramento do desempenho do AF.

2.3.8 Grafitização do Coque no AF

Com a utilização de altas taxas de PCI, e conseqüente diminuição do *coke rate*, ocorre um decréscimo na espessura das camadas de coque na cuba e zona coesiva do AF e um aumento significativo no tempo de residência do coque na parte inferior do AF. Em função disso, além da reatividade, as propriedades mecânicas do coque, tais como, resistência em alta-temperatura, aumentam em importância, uma vez que uma menor quantidade de coque estará disponível para desempenhar suas funções químicas e mecânicas (item 2.1b) no AF. A caracterização do coque contido no PB e sua origem térmica, relacionada à grafitização que o mesmo sofre no AF, são informações úteis para compreensão dos mecanismos de geração e consumo dos finos de coque no AF (Gupta et al., 2005).

Os resultados do trabalho de Hilding et al. (2005) para um AF experimental (EBF – *experimental blast furnace*) indicam que a estrutura do carbono no coque torna-se mais ordenada, aumento no valor de L_{002} , a medida que este se move em direção a parte inferior do AF. Foi verificado pelos autores uma correlação linear entre o valor de L_{002} e a temperatura do coque no AF e que a grafitização do coque mostrou ter um forte efeito no seu comportamento de degradação.

Gupta et al. (2005) empregaram a QXRDA no estudo da estrutura atômica dos finos de coque no pó do AF e sua origem na operação do AF. Os autores avaliaram o efeito da temperatura de tratamento térmico sob três amostras de coque (L_{002}) utilizadas em três AFs. Os resultados foram comparados com o L_{002} do finos de coque, identificados em uma fração específica (250 – 425 μm , item 3.4), nas amostras de PBs coletadas nos respectivos AFs. Foram então identificadas as zonas térmicas de origem dos finos de coque nos AFs estudados (item 3.9). A tabela 3 sumariza os resultados desse trabalho, ela apresenta os valores de L_{002} para as amostras de coque nas temperaturas de tratamento térmico e no PB, e respectivas zonas térmicas do AF em que os finos de coque foram gerados. Nesse trabalho também foi avaliado o valor de L_{002} de amostras de coque retiradas na região das ventaneiras de um AF em operação. Foram encontrados valores de L_{002} de 4,4 a 6,2 nm.

Tabela 3 – Valores de L_{002} das amostras de coque tratadas termicamente, das amostras de finos de coque dos PBs (250 – 450 μm) e respectivas regiões de origem térmica (Gupta et al., 2005)

Item		Valores de L_{002} (nm)					Zona de temperatura
AF	CQ	1000°C	1200°C	1400°C	1600°C	CQ _{PBs}	
AF-A	CQ-A	1,810	1,966	2,688	4,243	1,983	1
AF-B	CQ-B	2,070	2,370	3,430	5,100	3,163	2
AF-C	CQ-C	1,465	1,852	2,985	4,607	2,763	2

Zona 1: <1200°C; Zona 2: 1200-1400°C; Zona 3: >1400°C

Monaghan et al. (2008) procuraram identificar a origem dos finos de coque amostrados na região do homem morto do AF. Nesse trabalho foi avaliado a evolução da dimensão de cristalito L_{002} em amostras coque tratadas termicamente e feito uma comparação aos valores de L_{002} de amostras de finos de coque retiradas na zona de combustão e homem morto. Os autores verificaram que o valor de L_{002} das amostras de finos de coque presentes no homem morto é mais compatível com as temperaturas da zona de combustão do que com as demais, indicando que boa parte destes finos de coque foi soprada junto com o ar aquecido da zona de combustão.

Embora a DRX seja a técnica mais empregada para avaliar a grafitação do coque, outras técnicas também têm sido empregadas complementarmente (Kawakami et al., 2006; Dong et al., 2007; Bernard et al., 2010).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Matérias-primas

Para o desenvolvimento da metodologia de identificação e quantificação dos materiais carbonosos presentes no pó de balão do AF foram analisados: amostras de carvões utilizadas no processo PCI e respectivos chars, uma amostra padrão de coque siderúrgico (CQ) e amostras de PB. Os carvões, chars e coques CQ e CQ_{PB} (item 3.4) foram utilizados como padrões para a quantificação. Os carvões utilizados neste trabalho identificados como CA e CB são importados e de origem australiana, sendo o CA um carvão médio volátil e o carvão CB um carvão baixo volátil. A mistura destes carvões (CAB) é utilizada no PCI, sendo processada industrialmente de forma a apresentar uma granulometria inferior a 75 µm (200 *mesh*). As amostras de PB foram coletadas no sistema de despoeiramento de um AF a coque. A amostra PB-AC1 foi obtida num AF a coque sem PCI e as demais PB-AP1 e PB-AP2 num AF a coque com PCI. O CQ utilizado neste trabalho foi produzido de acordo com os parâmetros operacionais de uma usina siderúrgica. Os carvões importados e respectivos chars, as amostras de PB e o CQ foram cedidas pela Usina Intendente Câmara (Grupo USIMINAS), situada em Ipatinga, Minas Gerais.

3.2 Metodologia — Fluxograma

A metodologia utilizada neste trabalho é apresentada no fluxograma da Figura 17. O fluxograma apresenta as rotas correspondentes aos dois principais objetivos traçados. A primeira rota, em preto, representa a metodologia utilizada para *Identificar e quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no PB do AF utilizando a técnica de DRX*. A segunda, em cinza, representa a metodologia para *Identificar a zona de origem dos finos de coque gerados no AF através do efeito da temperatura sobre a grafitização do coque*.

Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do Alto-Forno por Difração de raios-x

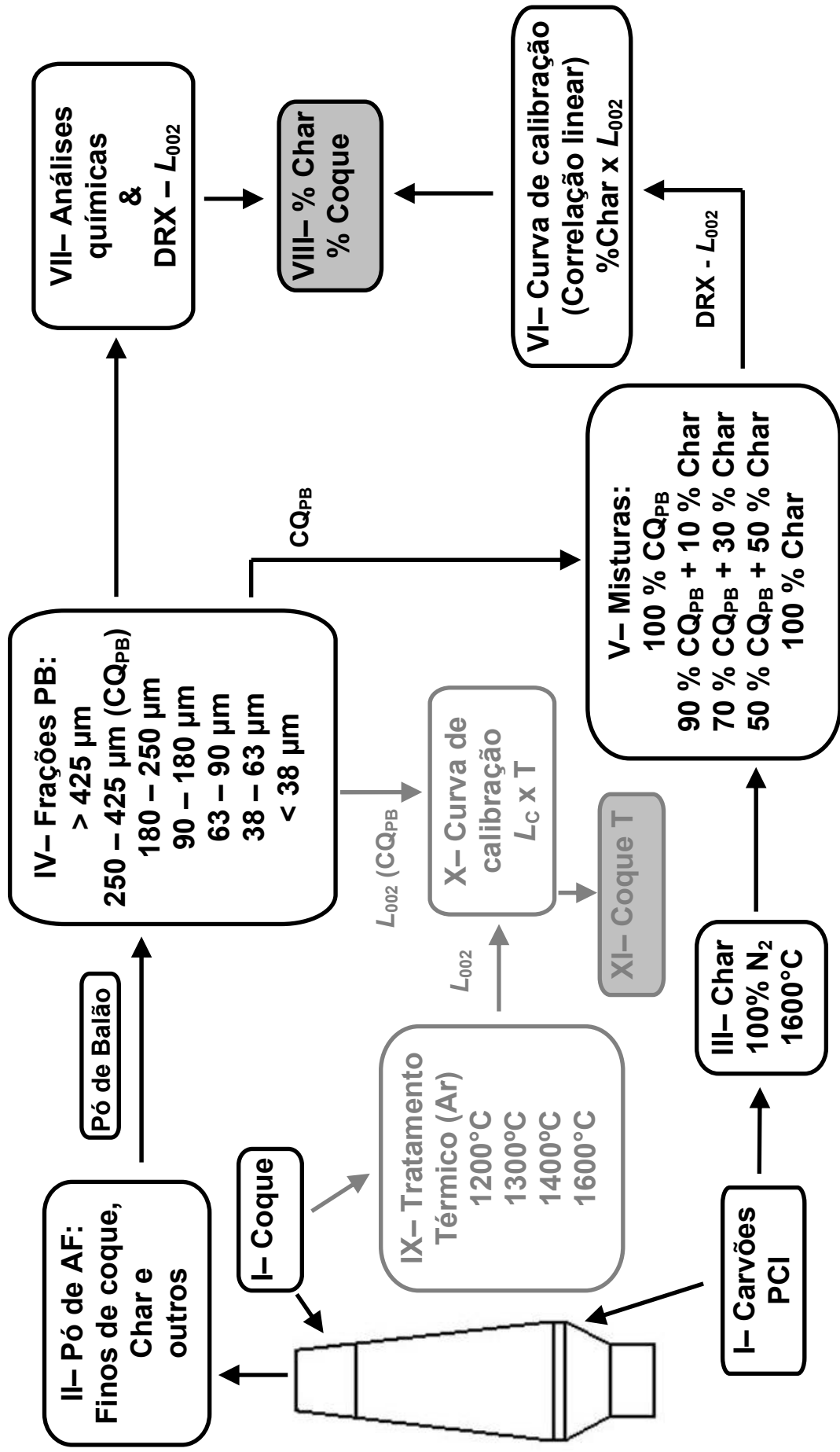


Figura 17 – Fluxograma da metodologia utilizada

- Descrição do fluxograma

De um AF a coque com PCI (I), foram coletadas amostras de PB (II) cuja matéria carbonosa é composta de char oriundo dos carvões injetados e finos do coque utilizado no processo. Dos carvões utilizados no processo PCI foram produzidas amostras de char em um simulador da zona de combustão (III). As amostras de PBs foram fracionadas em sete faixas granulométricas (IV) e foi identificada a faixa (250 – 425 μm) como a que melhor representa, em termos de grafitização, os finos de coque gerados e não consumidos no AF. A partir do char gerado em laboratório e da fração do PB representativa dos finos de coque do AF, foram produzidas misturas padrão (V) para a geração de uma curva de calibração (correlação linear: %char x L_{002}) (VI). Foram realizadas análises químicas (teor de carbono, desmineralização e DRX – L_{002}) de todas as frações dos PBs (VII). E finalmente, utilizando a curva de calibração (correlação linear), o carbono total e o valor de L_{002} de cada fração dos PBs, foram identificados os teores de char e coque nos PBs estudados (VIII).

Espécimes de uma amostra do coque utilizada no AF foram tratadas termicamente, em atmosfera inerte de argônio, a temperaturas entre 1200 – 1600°C, (IX). Com o L_{002} dessas espécimes foi construída uma curva de calibração (L_{002} x T) relacionando o efeito da temperatura sobre a grafitização das espécimes do coque (X). A partir dessa curva de calibração e do L_{002} da fração representativa dos finos de coque dos PBs (CQ_{PB}) foi identificado a zona de origem dos finos de coque gerados no AF (XI).

3.3 Caracterização das matérias-primas

Para uma completa caracterização das amostras os seguintes ensaios foram realizados: análise imediata, análise elementar, distribuição granulométrica, composição química das cinzas e DRX. A seguir serão dados mais detalhes de cada etapa da caracterização.

3.3.1 Preparação de amostras

As etapas de preparação das amostras para a caracterização química e metodologia proposta foram as seguintes: homogeneização da amostra original, quarteamento e acondicionamento para análises e ensaios (ASTM D 2013).

A cominuição inicial das amostras de carvão e coque, até granulometria inferior a 250 μm (60 mesh), foi realizada num moinho orbital. A cominuição a granulometrias inferiores a 75 μm (200 mesh) e 45 μm (325 mesh) foram realizadas manualmente em grau de ágata. Cabe salientar que a preparação (cominuição) de amostras deve ser feita com cuidado, pois a elevação de temperatura e o processo mecânico podem acarretar distorções na estrutura cristalina das mesmas, alterando as medidas de cristalito (Connolly, 2010).

Todos os espécimes representativos das amostras foram previamente homogeneizados, devidamente acondicionadas e destinados aos ensaios. A preparação das amostras foi realizada no LASID (Laboratório de Siderurgia) e a cominuição em moinho orbital (de cilindros) foi realizada no LAPROM (Laboratório de Processamento Mineral), ambos, laboratórios do Centro de Tecnologia da UFRGS.

3.3.2 Análise imediata

A análise imediata consiste na determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, sendo os resultados expressos normalmente em base seca (ASTM D 5142). O procedimento analítico utilizado está descrito em detalhes nas normas citadas. Foi realizada a análise imediata dos carvões minerais e coque utilizados e analisado o teor de umidade e matéria inorgânica dos PBs. Estas análises foram realizadas no LASID – UFRGS.

3.3.3 Análise elementar

A análise elementar consiste na determinação dos principais elementos presentes no carvão, isto é, carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. O teor de oxigênio é calculado normalmente pela diferença em relação a 100%. Alguns equipamentos modernos já analisam o oxigênio diretamente. Os resultados são dados em base seca, e o procedimento analítico detalhado pode ser encontrado nas normas ASTM D 5373 e ASTM D 4239. São reconhecidas três formas de ocorrência do enxofre no carvão mineral: enxofre orgânico, enxofre pirítico e o enxofre sulfático. O enxofre determinado na análise elementar é o enxofre total. Foi realizada a análise elementar dos carvões e coque e a análise do teor de carbono dos PBs e respectivas frações em um equipamento da marca Elementar no LASID – UFRGS.

3.3.4 *Análise granulométrica*

As amostras de PBs foram fracionadas nas faixas granulométricas identificadas como importantes para a análise quantitativa. Também avaliou-se o perfil de distribuição granulométrica destas amostras e das amostras de carvões e coque.

3.3.4.1 *Separação granulométrica*

Frações quarteadas das amostras de PB foram separadas granulometricamente num agitador eletro-mecânico de acordo com a seguinte sequência de peneiras: 425, 250, 180, 90, 63 e 38 μm , formando um total de sete faixas granulométricas: < 38, 38 – 63, 63 – 90, 90 – 180, 180 – 250, 250 – 425 e > 425 μm (relação massa — granulometria). Estas frações foram escolhidas de acordo com a literatura utilizada (Gupta et al., 2005). Frações quarteadas das amostras de PB, carvões e coque também foram separadas mecanicamente a 425 μm para posterior análise por distribuição de tamanho de partícula. A separação granulométrica foi realizada no LASID – UFRGS e o equipamento utilizado foi um agitador eletro-mecânico da marca A Bronzinox.

3.3.4.2 *Distribuição por tamanho de partícula*

Espécimes dos PBs, carvões e CQ, com granulometria inferior a 425 μm , foram dispersas numa solução de água-etanol. Por difração de laser sobre a dispersão avaliou-se de forma cumulativa o tamanho das partículas para as amostras. Esta análise fornece uma distribuição estatística dos resultados, que são apresentados na forma de gráfico e tabela de dados (relação volume — granulometria). Os parâmetros principais desta análise são os seguintes: DM (diâmetro médio), e D10, D50 e D90 (que indicam, respectivamente, que 10%, 50% e 90% das partículas estão abaixo de certa granulometria em μm). A avaliação da distribuição por tamanho de partícula foi feita pelo LAPROM – UFRGS. O equipamento utilizado foi um granulômetro a laser da marca Cilas, modelo 1064, que apresenta faixa de detecção de 0,04 – 500 μm .

3.3.5 *Espectrometria de fluorescência de raios-X — Composição química das cinzas*

A determinação da composição química das cinzas dos carvões e da matéria inorgânica dos PBs foi feita através da técnica de FRX. Para a análise da composição das cinzas, os pós de balão, carvões e coques foram submetidos em um forno mufla à temperatura de 850°C com isoterma de duas horas. As cinzas são

fundidas com tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) a 1200°C por 5 min. Depois são resfriadas rapidamente em contato com um cilindro de cobre. A amostra é diluída em fundente com o objetivo de eliminar efeitos do tamanho de grão e o efeito da matriz. Os RX primários ao incidir na amostra excitam os elementos presentes na mesma, então estes elementos emitem radiação secundária (fluorescente) a qual passa pelo cristal analisador onde é difratada e identificada. Os elementos (Fe, Si, Ca, Al, S, Mg, Mn, K, Zn, P, Ti e Na) são determinados e expressos na forma de óxidos. Todos os PBs, carvões e coque foram analisados por esta técnica para a determinação dos elementos majoritários. A análise de FRX foi realizada no Espectrofotômetro de FRX *Axios Advanced, PANalytical - Philips*, do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Eng. de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP (EPUSP).

3.4 Uso de padrões de char e coque

O char presente nas amostras de pó do AF (PB e lama) foi gerado na zona de combustão do AF a partir dos carvões utilizados no PCI. Uma vez que a fração carbonosa presente nestas amostras é constituída essencialmente por finos de coque e char, faz-se necessário a obtenção de padrões destes materiais a fim de estabelecer-se a metodologia de quantificação proposta. De acordo com Sahajwalla e Gupta (2005), o cálculo do teor de char nos PBs pode ser influenciado pela acurácia das medidas, e a escolha dos padrões de char e coque usados na calibração, sendo mais crítico a escolha dos padrões de coque.

Os padrões de char ChA, ChB e ChAB foram gerados em laboratório, no simulador da zona de combustão da Usina Intendente Câmara. Estes padrões foram produzidos com os carvões utilizados no PCI, e em condições semelhantes às encontradas na zona de combustão. O equipamento utilizado possui dois fornos, um para o pré-aquecimento do oxigênio até a temperatura aproximada de sopro no AF (1100°C) e outro para simular as condições térmicas na zona de combustão (1600°C) (Reis et al., 2003; Machado, 2009). As amostras de char utilizadas foram produzidas em atmosfera inerte de N_2 a fim de prover material suficiente para as análises.

Os padrões de coque empregados corresponderam ao coque padrão utilizado na usina (CQ) e a uma fração específica dos PBs (250 – 425 μm — CQ_{PB}). A fração granulométrica 250 – 425 μm dos PBs foi escolhida para representar os finos de

coque gerados no AF em função de apresentar estrutura composta unicamente por coque e possuir o maior valor de L_{002} entre as faixas granulométricas dos PBs (Sahajwalla e Gupta, 2005).

3.5 Tratamento térmico do coque — grafitização

Quatro espécimes do CQ foram tratados termicamente para avaliar o efeito da temperatura sobre a grafitização deste material e identificar a possível origem dos finos de coque gerados no AF. O tratamento térmico foi realizado sob atmosfera inerte de argônio (Ar) no forno elétrico resistivo HT-2100-Vac-Graphit-Special da LINN High Therm, localizado no LASID – UFRGS. Esse forno possui uma resistência de tubo de grafita e pode chegar até temperaturas de 2100°C (temperatura de operação 1950°C). Carbono ou grafita são empregados como tubos de resistência devido a sua estabilidade térmica. Na figuras 18 e 19 podem ser vistos respectivamente o forno elétrico resistivo com seu sistema de controle e uma vista em corte do forno com seus principais componentes.



Figura 18 – Foto do forno elétrico resistivo HT-2100-Vac-Graphit-Special da LINN High Therm — LASID – UFRGS

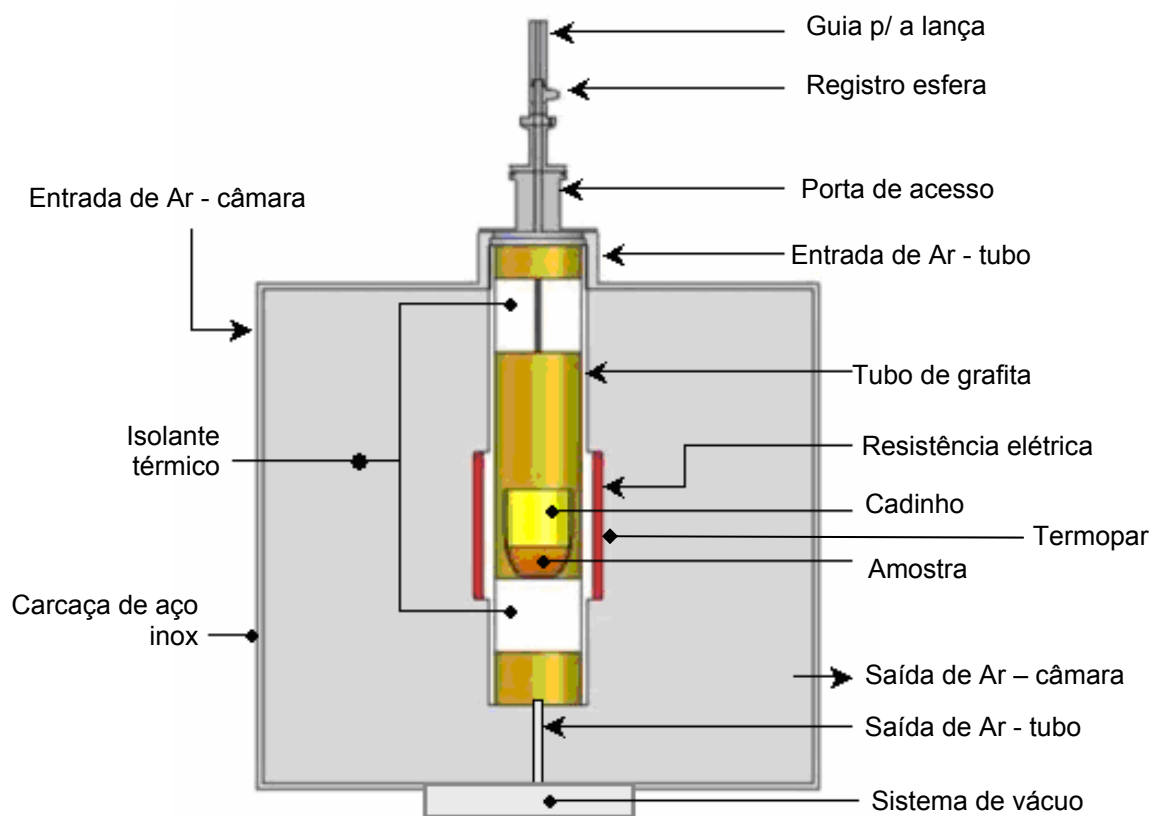


Figura 19 – Esquema do interior do forno elétrico resistivo LINN – HT2100

A Figura 20 apresenta o perfil térmico do forno resistivo elétrico. Os espécimes do CQ foram colocados no forno a temperatura ambiente. O aquecimento do forno procedeu-se a uma taxa de 5 °C/min da $T_{amb.}$ até as temperaturas finais previstas de: 1.200, 1.300, 1.400 e 1.600°C (pré-estabelecidas levando em consideração o perfil térmico do forno). Os espécimes permaneceram nas temperaturas finais por uma hora, provendo tempo suficiente para a estabilização do estado de grafitização.

Segundo Gupta et al. (2005) a temperatura de tratamento térmico de amostras de coque possui grande influência nos valores de L_{002} comparado ao tempo de tratamento térmico. Os autores identificaram 30min como um tempo razoável para este procedimento. Após o tratamento térmico os espécimes foram resfriados, sob atmosfera inerte até a temperatura ambiente, sendo então retirados do forno.

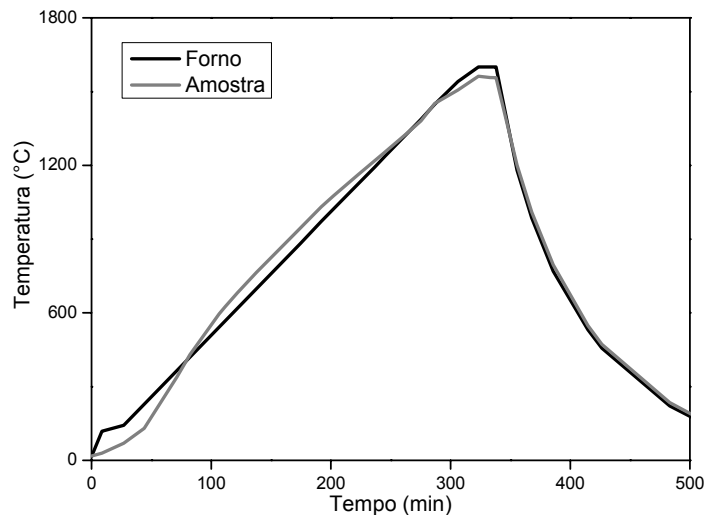


Figura 20 – Perfil térmico do forno elétrico resistivo

3.6 Desmineralização

Espécimes representativos das amostras de carvão, PBs e coque estudadas foram desmineralizadas para minimizar o efeito da matéria mineral na análise quantitativa via DRX. Dentre os minerais presentes nas amostras carbonosas, a sílica apresenta o pico cristalino principal (101) sobreposto ao pico (002) do carbono, constituindo-se em um dos minerais mais interferentes à análise quantitativa proposta. A interferência da matéria mineral nas análises de DRX é mais acentuada nos PBs, sobretudo nas faixas de menor granulometria ($< 63 \mu\text{m}$), que apresentam menor conteúdo carbonoso. As amostras de char não foram desmineralizadas em função da pequena quantidade de material. Segundo Schoening (1983) amostras de carvões não desmineralizadas, com baixo teor de cinzas, proporcionam pequenos erros no cálculo dos parâmetros estruturais por DRX.

Para a desmineralização adotou-se o procedimento utilizado por Lu et al. (2001) para a análise quantitativa via DRX aplicada a carvões. As seguintes etapas foram seguidas:

- As amostras foram cominuídas até $75 \mu\text{m}$ (200 mesh), a fim de maximizar o tratamento químico de desmineralização;
- As amostras foram pesadas e dispersas em soluções concentradas de HCL (36.5%); 30 mL de solução para cada 5 g de amostra;
- As misturas foram agitadas manualmente a cada 30 min, por 3 h, à temperatura de $50 - 60^\circ\text{C}$. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água

destilada quente (para que o HCl presente nos poros do carvão também fosse eliminado) e secas a temperatura ambiente por 24 horas;

— As amostras tratadas com HCl foram passadas numa peneira de 75 μm (200 mesh) (para desmanchar as partículas aglomeradas durante o processo) e então pesadas e dispersas em soluções concentradas de HF (48%); 30 mL de solução para cada 5 g de amostra;

— As misturas foram agitadas manualmente a cada 30 min, por 3 h, à temperatura de 50 – 60°C. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada quente e secas a temperatura ambiente por 24 horas;

— As amostras tratadas quimicamente foram então cominuídas a 45 μm (325 mesh) para a DRX.

Algumas amostras foram secas em estufa sob temperatura inferior a 40°C e por um período aproximado de 24 h. Este procedimento foi realizado no LASID – UFRGS.

3.7 Difração de raios-X — Caracterização das amostras e quantificação da estrutura carbonosa

A DRX foi a principal técnica empregada para a identificação e quantificação do teor de char e finos de coque presentes no PB do AF. Ela também foi utilizada para caracterizar as fases cristalinas das amostras estudadas.

A metodologia de quantificação utilizada foi baseada na diferença de estrutura carbonosa entre o char e os finos de coque. Esta técnica envolveu os seguintes passos:

3.7.1 Preparação das amostras para DRX

As amostras foram moídas em gral de ágata a fim de que os grãos estivessem numa granulometria abaixo de 45 μm (325 mesh), proporcionando uma boa estatística de dados. As análises de DRX foram realizadas num difratômetro SIEMENS modelo D 500 (Figura 21), que utiliza um tubo de radiação Cu $K\alpha$ [(2 $k\alpha_1$ (1,54060Å) + 1 $K\alpha_2$ (1,54439Å))/3] sob tensão e corrente elétrica de 40 kV e 17,5 mA. Estas análises foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

O difratômetro utilizado possui um filtro monocromador de grafita para remover a radiação $K\beta$, contínuo e radiação devido à fluorescência da amostra. Os

espectros de DRX foram corrigidos eletronicamente quanto à radiação $\text{K}\alpha_2$ pelo método de Ladel et al. (1975).

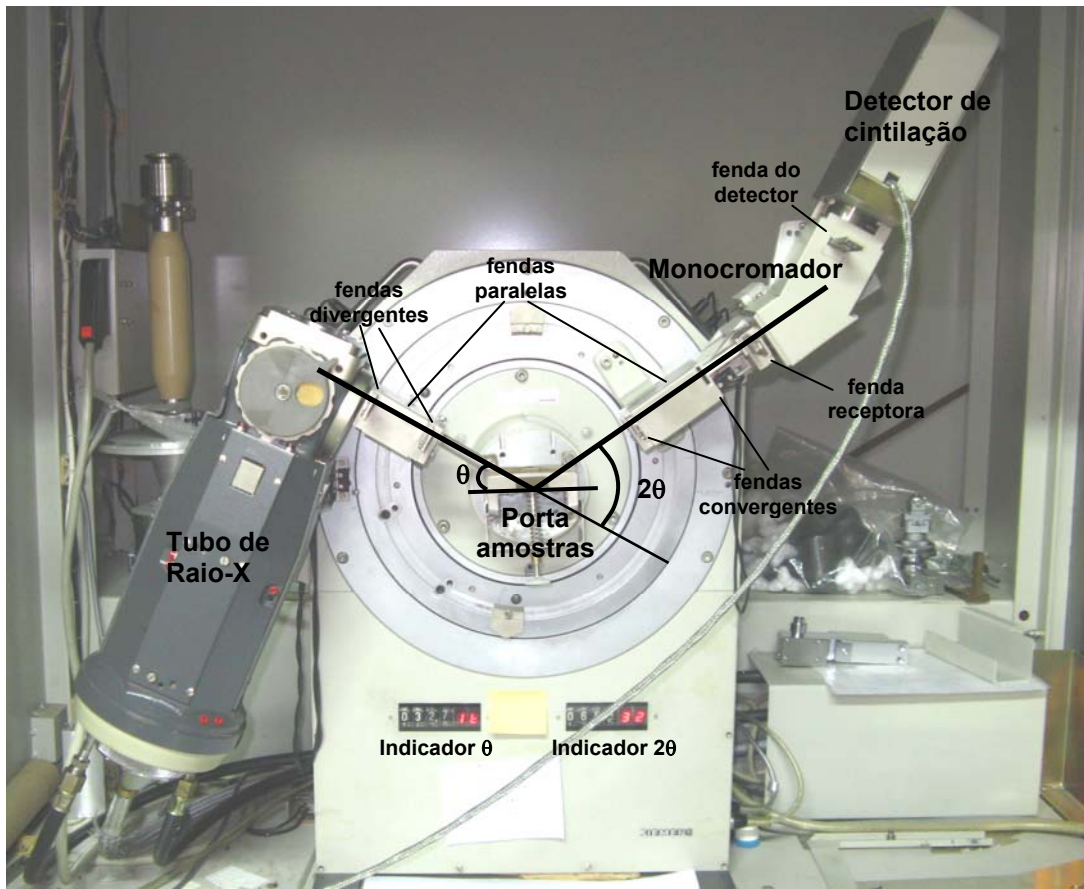


Figura 21 – Geometria de Bragg-Brentano do difratômetro Siemens D500 — IF-UFRGS

A Figura 22 apresenta o padrão de hexaboreto de lantânio (LaB_6) e os porta-amostras de vidro amorfo utilizados na DRX das amostras estudadas. As amostras de char, obtidas em pequena quantidade, foram analisadas no porta-amostras (B).

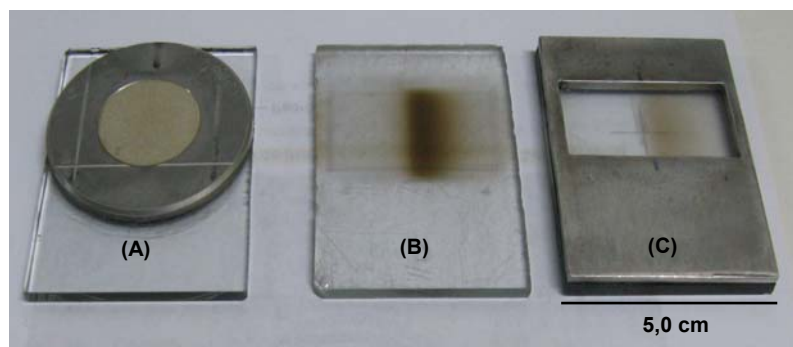


Figura 22 – Padrão de calibração e porta amostras utilizados na DRX: (A) Padrão de LaB_6 ; (B) Porta-amostras de vidro amorfo para pequenas quantidades de amostra; (C) Porta-amostras de vidro amorfo

3.7.2 Calibração do alargamento de pico devido ao instrumental

A Figura 23 apresenta o espectro de DRX de uma amostra padrão de LaB_6 (Fig. 22a) realizada no difratômetro utilizado. Este padrão foi empregado para a calibração quanto ao alargamento de pico e assimetria devidos ao instrumental (Fig. 21).

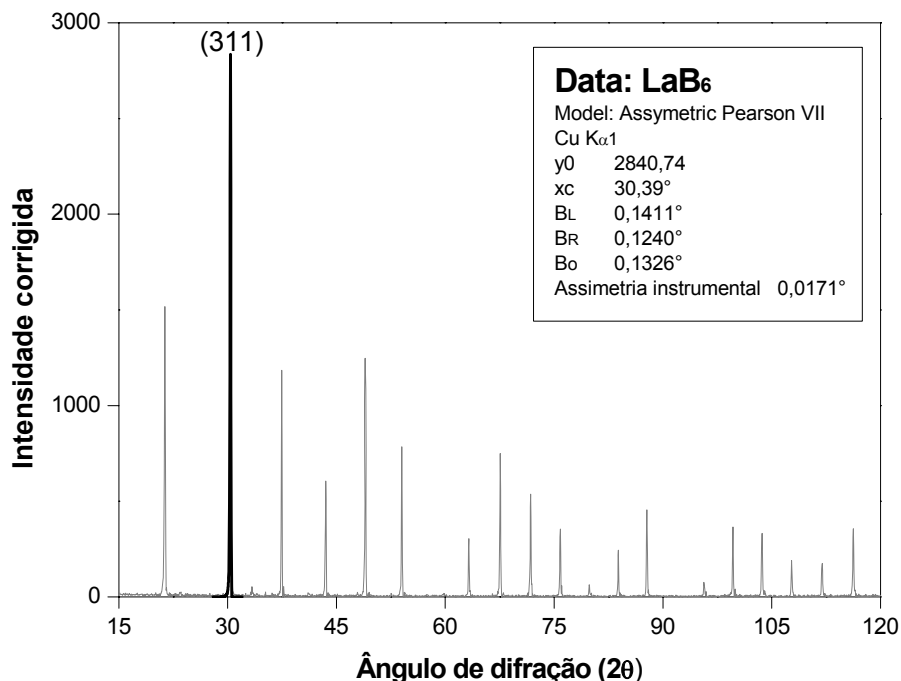


Figura 23 – Espectro de DRX da amostra padrão de LaB_6

Em destaque vê-se o pico (311) do LaB_6 utilizado para a calibração. Este pico está localizado em um (2θ) de 30,39°, bem próximo ao pico (002) do carbono. A largura devido ao instrumental (B_0) foi de 0,1326° e assimetria instrumental foi de 0,0171°.

3.7.3 Análise quantitativa — Padrões

Os espécimes representativos dos PBs, carvões, chars e CQ foram analisadas em ângulos de varredura de 5 – 115° (2θ), num passo de 0,05°, com intensidades registradas por 1 s em cada passo.

A identificação das fases das amostras de carvões e coque foi realizada através do programa X-Pert 1.1b da Philips.

Para a análise qualitativa e quantitativa de diversos parâmetros estruturais das amostras carbonosas, bem como, a comparação do espectro entre diferentes carvões e chars, foi utilizada a metodologia apresentada por Lu et al. (2001).

As intensidades observadas na DRX (Cu $K\alpha_1$) dos padrões foram inicialmente corrigidos quanto a polarização (Equação 19; Franklin, 1950), gerando curvas de intensidade observada em unidades arbitrárias.

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta * \cos^2 2\theta m)}{(1 + \cos^2 2\theta m)} \quad (19)$$

onde: P é o fator de polarização, 2θ é o angulo de difração e $2\theta m$ é o angulo de difração do monocromador de grafita ($26,56^\circ$).

Em função dos muitos fatores aleatórios que podem afetar uma curva de intensidade observada ela não pode ser usada diretamente para análises quantitativas nem para comparação de espectros de diferentes carvões (Lu et al., 2001). Assim as curvas de intensidade observada foram (Figura 24):

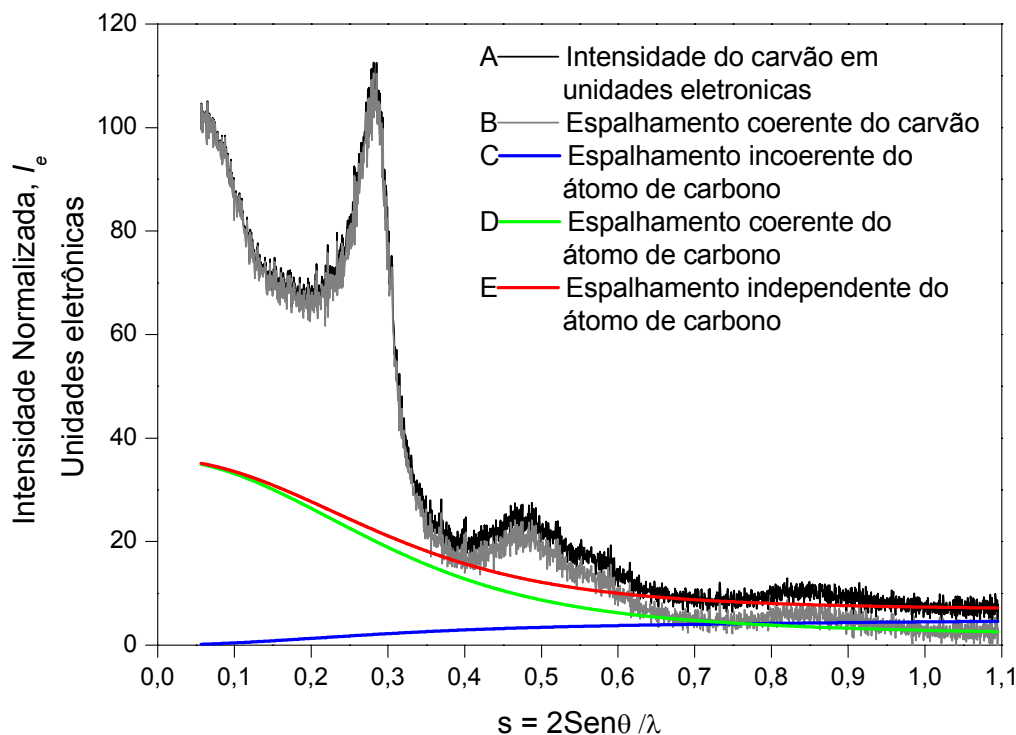


Figura 24 – Curva de intensidade normalizada, (I_e) do carvão CAB

i – normalizadas a unidades eletrônicas (I_e), curva A, fitando-as à curva teórica de espalhamento independente do átomo de carbono (curva E = D + C; Hajdu, 1972) em valores superiores de (2θ);

ii – O espalhamento incoerente do carbono (curva C) foi então subtraído da curva de intensidade normalizada (curva A) para obter a curva de espalhamento coerente para o carvão (curva B = A – C);

iii – A curva de intensidade reduzida do carvão em unidade atômicas (I) pode então ser derivada dividindo o espalhamento coerente para o carvão (curva B) pelo espalhamento coerente do átomo de carbono (curva D) [$I = (A - C) / D$].

As curvas reduzidas a unidades atômicas foram então sujeitas a uma série de tratamentos matemáticos (item 3.7.5) para a obtenção das dimensões dos cristalitos e estudo comparativo de parâmetros como cristalinidade, aromaticidade e teor de carbono amorfo.

3.7.4 Análise quantitativa — Tamanho de cristalito

Os espécimes desmineralizados das frações dos PBs, e amostras de coque foram analisadas em ângulos de varredura de 10 – 40° (2θ), num passo de 0,05°, com intensidades registradas por 4 s em cada passo.

As curvas de DRX foram sujeitas a correção linear de background e a uma série de tratamentos matemáticos (item 3.7.5) para o cálculo do tamanho de cristalito.

3.7.5 Perfil do pico (002) do carbono e cálculo do parâmetro L_c

Para o ajuste do perfil do pico assimétrico (002) do carbono e obtenção dos respectivos B (FWHM) e θ foi utilizada a função distribuição *Pearson VII* na sua forma assimétrica (*split*). A função *split Pearson VII* (Figura 25) constitui-se numa das funções mais adequadas para ajuste de perfis assimétricos de difração.

A função *Pearson VII* foi descrita originalmente por Elderton et al. (1969) como:

$$y = y_0 \left(1 + \frac{(x - x_c)^2}{b^2} \right)^{-m} \quad (20)$$

$$y_0 = \frac{N}{b\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m-0.5)} \quad (21)$$

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

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

$$B = 2b\sqrt{2^{1/m} - 1} \quad (22)$$

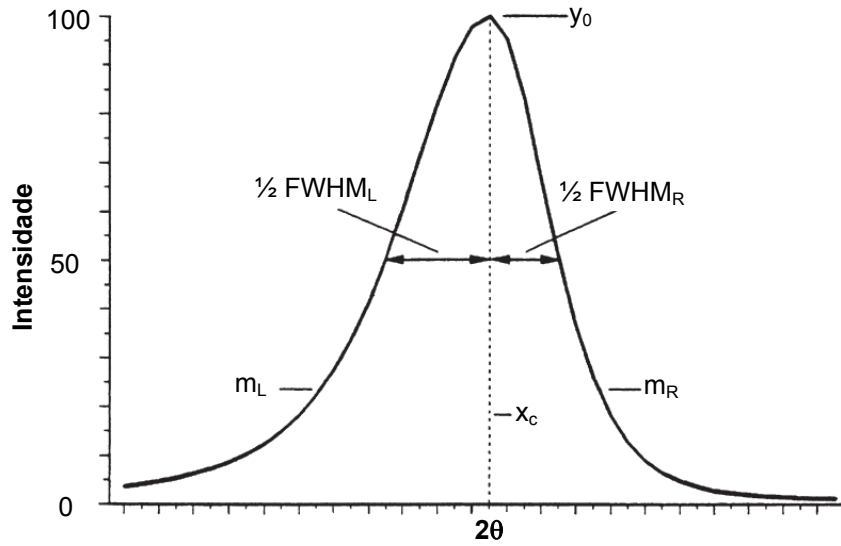


Figura 25 – Representação esquemática do perfil da função split Pearson VII com seis parâmetros: comuns — posição do pico 2θ (x_c) e altura de pico y_0 ; separados — meia alturas FWHM e parâmetros de forma m (Dinebier e Billinge, 2008)

A função *Split Pearson VII* é descrita usando uma combinação de duas funções individuais para descrever cada lado da distribuição (Equação 23).

$$y_i = \left\{ \begin{array}{l} \frac{N_L}{b_L \sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(m_L)}{\Gamma(m_L - 0.5)} \left[1 + \frac{(x - x_c)^2}{b_L^2} \right]^{-m_L}, \text{ para } x < x_c \\ \frac{N_R}{b_R \sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(m_R)}{\Gamma(m_R - 0.5)} \left[1 + \frac{(x - x_c)^2}{b_R^2} \right]^{-m_R}, \text{ para } x \geq x_c \end{array} \right. \quad (23)$$

A intensidade integrada total da distribuição é dada como:

$$I_{hkl} = \frac{N_L + N_R}{2} \quad (24)$$

O alargamento de pico devido ao instrumental foi calibrado com um padrão de LaB_6 . Foi utilizado o pico (311) do LaB_6 para o cálculo de B_0 (FWHM), sendo esse o

mais intenso e mais próximo ao pico (002) do carbono, de FWHM B . Para esta calibração foi utilizada a Equação dada por Warren (item 2.3.5.3):

$$\beta_{002} = \sqrt{B^2 - B_0^2}$$

O valor da altura média de cristalito carbonoso — L_{002} (L_c do pico (002) do carbono) foi calculada utilizando-se a Equação de Scherrer (item 2.3.6.2):

$$L_{002} = \frac{K\lambda}{\beta_{002}\cos\theta}$$

Foram utilizados no tratamento matemático os softwares X'pert 1.1 e OriginPro 7.5.

3.8 Quantificação das estruturas carbonosas no pó de balão

3.8.1 Curva experimental de calibração — Ch_{DTF} e CQ

Utilizando-se uma amostra de char, obtido a 1200°C e 100% N_2 num forno DTF (*drop tube furnace* — forno de queda livre; equipamento que pode produzir char em condições semelhantes às aquelas em que este material carbonoso é gerado no AF), produzido no INCAR (*Instituto Nacional del Carbón* — Espanha), e uma amostra de CQ, produziu-se uma curva de calibração (%Char x L_c). A curva foi gerada a partir dos valores de L_{002} e teor de char em misturas com as seguintes proporções: 100%CQ; 90%CQ + 10% Ch_{DTF} ; 70%CQ + 30% Ch_{DTF} ; 50%CQ + 50% Ch_{DTF} ; 100% Ch_{DTF} . Esta curva foi utilizada para verificar a efetividade, em termos de precisão, do método utilizado.

3.8.2 Calibração experimental — $ChAB$ e CQ_{PBS}

Para a quantificação do teor de char e finos de coque nos pós estudados foi realizada uma calibração utilizando apenas amostras representativas dos padrões de char e coque ($ChAB$ e CQ_{PBS}). Não se utilizou misturas em função da pouca quantidade de char disponível. De acordo com Sahajwalla e Gupta (2005), e baseado no fato de que as medidas de DRX apresentam alto nível de acurácia (provavelmente maior do que os erros experimentais na produção e homogeneização de misturas), as equações de calibração foram obtidas por interpolação linear considerando apenas os valores de L_{002} representativos de 100% de char e 100% de finos de coque.

3.8.3 Cálculo do teor de char nos PBs

A quantificação dos teores de char e finos de coque, para os PBs em estudo, foi obtida comparando-se, para cada faixa granulométrica, o conteúdo carbonoso, o L_{002} da respectiva faixa e a equação de calibração (Eq. 26). O conteúdo carbonoso das frações do PBs foi calculado levando-se em conta o teor de carbono das frações e a distribuição granulométrica dos PBs.

3.9 Grafitização do coque

Foi construída uma curva de calibração, a partir dos dados de L_{002} e temperatura (T) dos espécimes do CQ tratadas termicamente. A construção desta curva teve como objetivo estimar a que temperatura (região) no AF foram gerados os finos de coque presentes nos PBs estudados. Para isto, identificou-se, conforme a literatura (Gupta et al., 2005), a temperatura na curva de calibração equivalente ao L_{002} da fração do PBs constituída apenas por coque ($250 - 425 \mu\text{m} \rightarrow \text{CQ}_{\text{PB}}$).

A fim de estabelecer uma correlação entre a origem térmica dos finos de coque presentes no PB com os espécimes do CQ tratadas termicamente, considerou-se, de acordo com a literatura, as seguintes zonas de temperatura do AF (Tabela 4):

Tabela 4 – Zonas de temperatura do AF (Sahajwalla e Gupta, 2005)

Faixa de temperatura	Zona de temperatura do AF
< 1200°C	Zona 1 — zona granular
1200 – 1400°C	Zona 2 — zona coesiva
> 1400°C	Zona 3 — região inferior a zona coesiva

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Carvões e coque

Os resultados da análise imediata e elementar para os carvões e o coque padrão (CQ) utilizados na quantificação dos elementos carbonosos (char e finos de coque) presentes nos PBs do AF são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises imediata e elementar dos carvões e coque

Análise imediata (% _{obs})	CA	CB	CAB	CQ
Matéria volátil	24,46	14,42	19,04	1,21
Cinzas	9,43	11,34	10,74	9,61
Carbono fixo	66,11	74,24	70,22	89,18
Análise elementar (% _{obs})				
Carbono	75,92	76,84	76,82	90,17
Hidrogênio	6,26	5,60	5,69	1,17
Nitrogênio	1,72	1,64	1,70	1,48
Enxofre total	0,53	0,71	0,60	0,77
Oxigênio	6,14	3,87	4,45	—

bs = base seca

Os carvões CA e CB são classificados segundo a norma ASTM D388 como carvões betuminosos médio e baixo voláteis, respectivamente. Eles apresentam teores de cinza próximos aos 10% e alto teor de carbono elementar, em torno de 76%. As propriedades do carvão CAB (preparado para PCI a partir da mistura dos carvões CA e CB) apresentaram, como esperado (Carpenter, 2006), propriedades aditivas para todas as análises realizadas.

O teor de matéria volátil obtido para a mistura ficou em torno de 20%. Os carvões baixo voláteis (BV) fornecem uma maior taxa de substituição de coque (kg coque economizado / kg carvão necessário para substituição), menor volume de gás de topo (gás de menor poder calorífico), menor redução gasosa do minério de ferro e

menor eficiência de combustão comparada aos carvões alto voláteis. Os carvões alto voláteis (AV) geralmente possuem uma combustibilidade superior e produzem chars mais reativos, e também geram uma maior quantidade de gases redutores. A geração de um elevado volume de gases pode causar problemas relacionados à pressão das ventaneiras. As reações endotérmicas de decomposição da matéria volátil diminuem a RAFT (Temperatura adiabática de chama na zona de combustão). Os carvões médio voláteis são geralmente indicados como a solução ótima para injeção em AFs. Misturas de carvões baixo e alto voláteis podem otimizar as características positivas dos carvões empregados (Carpenter, 2006).

O teor de 10,74% de cinzas do CAB ficou próximo a faixa <10%, indicada para PCI (Juniper, 2000). Com a utilização de altas taxas de PCI, os carvões injetados tornam-se a maior fonte de cinzas e outros elementos prejudiciais ao AF. Uma melhor produtividade e menores custos operacionais podem ser obtidas com carvões com baixo teor de cinzas (Carpenter, 2006).

O CQ apresentou teor de cinzas semelhante ao dos carvões (9,61%) e alto teor de carbono elementar (90,17%). O teor de enxofre das amostras foi inferior a 0,9%. O teor de enxofre de um combustível é de suma importância para o processo AF, uma vez que praticamente todo o enxofre contido no ferro-gusa é proveniente do carvão, (Osório e Vilela, 2002). A presença de elevados teores de enxofre no carvão aumenta o custo de produção do gusa devido ao processo de dessulfuração (Carpenter, 2006).

O resultado obtido nas análises de distribuição por tamanho de partícula para os carvões (Figuras 1 a 3, APÊNDICE A) é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Distribuição granulométrica dos carvões. Carvões CA e CB in natura e mistura CAB cominuída abaixo de 75 μm

Amostra	D10% (μm)	D50% (μm)	D90% (μm)	DM% (μm)
CA	7,15	65,61	244,88	100,16
CB	6,38	62,88	221,56	91,02
CAB	2,65	23,77	70,02	30,90

Os carvões CA e CB possuem distribuição granulométrica semelhante com cerca de 50% das partículas abaixo de 65 μm , aproximadamente 90% das partículas abaixo de 240 μm e diâmetro médio de 100 e 91 μm respectivamente. A amostra CAB apresentou uma granulometria média de 31 μm

A Figura 26 apresenta o gráfico da distribuição por tamanho de partícula da mistura de carvões CAB. Esta amostra foi cominuída numa unidade industrial de PCI.

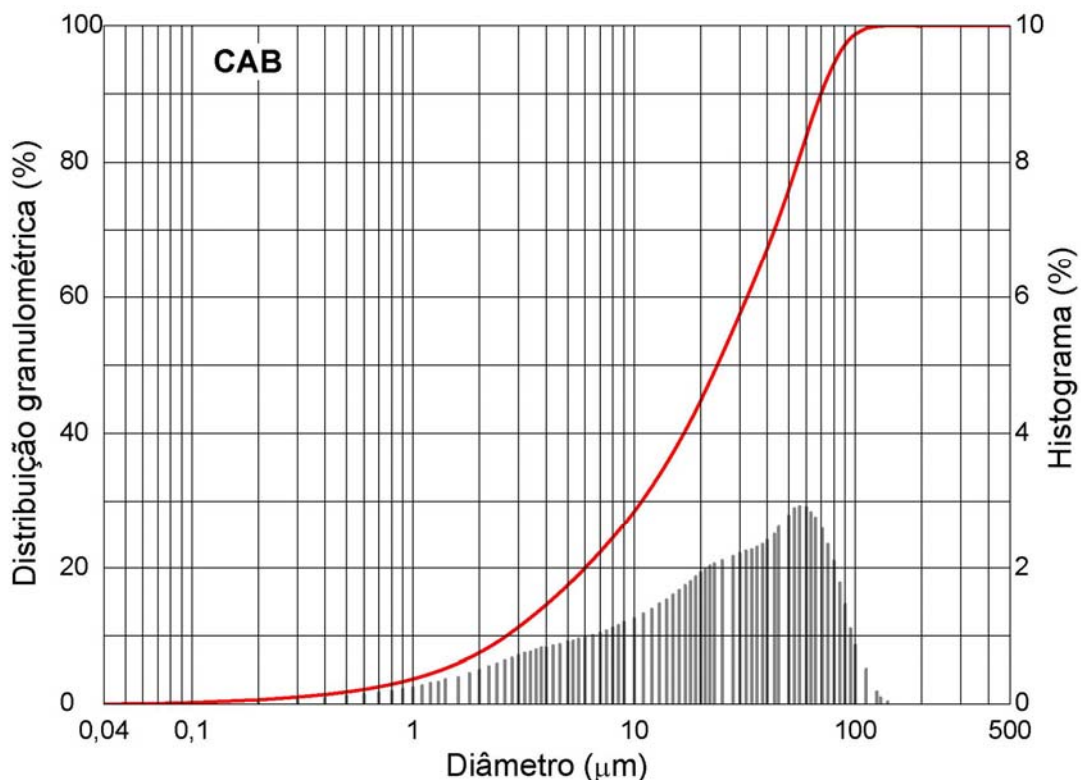


Figura 26 – Distribuição por tamanho de partícula da mistura CAB

Pode ser visto na Figura 26 que 90% das partículas do CAB estão abaixo de 70 μm , uma cominuição um pouco superior a média utilizada pela maior parte dos sistemas de PCI, que utilizam aproximadamente 70 – 80% da amostra abaixo de 75 μm (Carpenter, 2006). Verifica-se que a amostra possui certa dispersão em granulometria e praticamente não apresenta amostra em granulometrias superiores a 150 μm . Em função da sua distribuição granulométrica, os chars resultantes da amostra CAB provavelmente não apresentarão granulometria superior a 250 μm no AF, como indicado por Sahajwalla e Gupta (2005).

O resultado da composição química das cinzas dos carvões e do CQ é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química das cinzas dos carvões e coque

Composição das cinzas (%)	CA	CB	CAB	CQ
Cinza	9,48	11,34	10,74	9,81
SiO ₂	46,00	50,14	48,15	52,20
Al ₂ O ₃	25,19	26,73	25,99	31,40
Fe ₂ O ₃	14,61	9,03	11,71	6,85
CaO	4,12	3,91	4,01	2,60
MgO	1,69	1,53	1,60	0,81
K ₂ O	1,22	1,04	1,13	1,24
Na ₂ O	0,21	0,41	0,31	0,54
MnO	0,14	0,09	0,11	0,09
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,03
TiO ₂	1,24	1,33	1,28	1,58
P ₂ O ₅	1,64	1,55	1,60	1,10
SO ₃	1,20	0,78	0,98	0,36
P.F.*	2,75	3,46	3,12	1,20
Basicidade	0,32	0,22	0,27	0,15

P.F. = perda ao fogo a 1000°C

Basicidade = $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ (Pronobis, 2005)

As amostras de carvão e o CQ apresentam composição majoritária de SiO₂ e Al₂O₃ nas cinzas (superior a 70% da composição), indicando um caráter ácido das mesmas. A basicidade (óxidos básicos / óxidos ácidos) das cinzas dos carvões foi inferior a 0,32. As cinzas do CQ apresentaram basicidade 0,15. O teor total de álcalis (Na₂O+K₂O) ficou em torno de 1,5% para os carvões e de 1,8% para o CQ. Os compostos com sódio e potássio podem contribuir pra a degradação do coque e dos refratários do forno (Carpenter, 2006). O teor de P₂O₅ ficou em torno de 1,5% para as amostras de carvão e 1,1% para o CQ. O fósforo afeta a qualidade dos produtos siderúrgicos (Juniper, 2000). O teor de enxofre, outro elemento indesejado na

produção do aço, foi de aproximadamente 1% para os carvões e de 0,36% para o CQ.

A identificação das fases cristalinas dos carvões por DRX pode ser vista na Tabela 8. Os respectivos espectros de DRX encontram-se no APÊNDICE B, Figuras 1 e 2.

Tabela 8 – Fases cristalinas presentes nos carvões

Fase	Fórmula	CA	CB	CAB
Quartzo	SiO ₂	X	X	X
Caulinita	(Al ₂ Si ₂ O ₇ .2H ₂ O)	X	X	X
Ilita	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (SiAl ₄)O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]	X	X	X
Hematita	Fe ₂ O ₃	X		X
Siderita	FeCO ₃	X	X	X
Pirita	FeS ₂	X		X

A identificação das fases cristalinas presentes nos carvões é prejudicada pela presença dos picos amorfos da matéria carbonosa, principalmente o pico (002) do carbono. A técnica de DRX apresenta níveis de detecção mínimos não inferiores a valores entre 2,5 e 5% (Willard, 1981).

As amostras apresentaram quatro fases contendo ferro. As fases quartzo, caulinita, ilita e siderita foram os minerais comuns aos carvões. O quartzo é o arranjo mais comum da sílica e está presente, de uma forma geral, na matéria mineral dos carvões de 30 a 60% (Al-Omari, 2005). A caulinita é um silicato de alumínio hidratado (Ward e Taylor 1996). A ilita é a fase mineral argilosa contendo potássio mais expressiva e pode corresponder a até 25% de toda matéria mineral do carvão (Al-Omari, 2005).

4.1.2 Pós de balão

Os resultados das análises de teor de carbono e composição química da matéria inorgânica (MI) dos PBs são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Teores de carbono e matéria inorgânica, e composição química da MI dos PBs.

Componente	PB-AC1 (% _{bs})	PB-AP1 (% _{bs})	PB-AP2 (% _{bs})
Carbono	38,91	43,57	36,66
MI	59,97	57,06	61,60
Fe ₂ O ₃	38,22	34,56	37,58
SiO ₂	11,60	10,49	11,40
Al ₂ O ₃	2,83	2,82	3,08
CaO	2,50	3,12	3,23
SO ₃	1,27	1,17	1,30
MgO	1,17	1,01	1,18
TiO ₂	0,54	0,40	0,47
K ₂ O	0,40	0,59	0,49
MnO	0,32	0,43	0,37
P ₂ O ₅	0,25	0,39	0,31
ZnO	0,18	0,35	0,34
Na ₂ O	0,14	0,39	0,37
P.F.	0,55	1,32	1,36

bs = base seca; MI = matéria inorgânica; P.F.= perda ao fogo a 1000°C

Os PBs apresentaram teor de carbono entre cerca de 37 a 44%. O PB-AP1 e o PB-AP2 são provenientes de um AF a coque com PCI. O PB-AP1 apresentou, entre os pós estudados, o maior teor de carbono elementar, cerca de 44%. O PB-AP2 apresentou o maior teor de MI (61,60%) e menor teor de carbono elementar (36,66%). O PB-AC1 é oriundo de um AF a coque sem PCI. Ele apresentou composição de carbono elementar e MI, intermediário aos demais PBs. Sahajwalla e Gupta (2005) encontraram teores de carbono de 30 a 70% em amostras de pós de AF estudadas. O carbono presente nas amostras de PB (e lama) é considerado oriundo de finos de coque, char incombusto (Sahajwalla et al., 2000) e em alguns casos carvão não reagido (Ribas et al., 1999 e Wu et al., 2010).

Os óxidos de ferro (Fe₂O₃) compõem a maior parte da MI dos PBs, compondo entre 30 a 40% dos PBs estudados. Outros óxidos encontrados em maior proporção são SiO₂, Al₂O₃ e CaO. A proporção de ZnO nos PBs ficou abaixo de 0,35%. Os

baixos teores de ZnO nos PBs permitem normalmente a reutilização deste material na planta de sinterização, já os teores elevados de ZnO na lama inviabilizam sua utilização direta no processo siderúrgico (Rizzo, 2009).

A distribuição granulométrica dos PBs obtido na análise de distribuição por tamanho de partícula é apresentado nas Figuras 4 a 6, APÊNDICE A.

A Tabela 10 apresenta o resultado da separação granulométrica dos PBs estudados. Para as três amostras, a maior parte das partículas está distribuída nas frações intermediárias. A faixa 90 – 180 μm apresentou a maior concentração em massa, entre 35 – 40%, seguida pela faixa 180 – 250 μm , com uma média de 20% da amostra. Uma quantidade insignificante de amostra foi encontrada na fração menor que 38 μm , menos que 2,1% dos PBs estudados.

Tabela 10 – Distribuição granulométrica dos pós de balão

Frações (μm)	PB-AC1 (%)	PB-AP1 (%)	PB-AP2 (%)
<38	2,09	1,16	0,87
38–63	8,91	10,01	10,06
63–90	10,49	10,74	10,16
90–180	40,66	39,16	35,13
180–250	21,34	22,14	19,23
250–425	10,81	10,34	11,88
>425	5,70	6,44	12,66

O teor de carbono das frações dos PBs, obtido por análise elementar é apresentado na Tabela 1, APÊNDICE C.

As amostras de PBs PB-AC1, PB-AP1 e PB-AP2 apresentaram respectivamente cerca de 39%, 44% e 37% de conteúdo carbonoso (Tab. 9). A Figura 27 compara a distribuição do conteúdo carbonoso presente em cada fração granulométrica das amostras de PBs. O conteúdo carbonoso foi calculado levando-se em consideração o teor de carbono (Tabela 1 — APÊNDICE C) e a composição mássica de cada fração (Tab. 10).

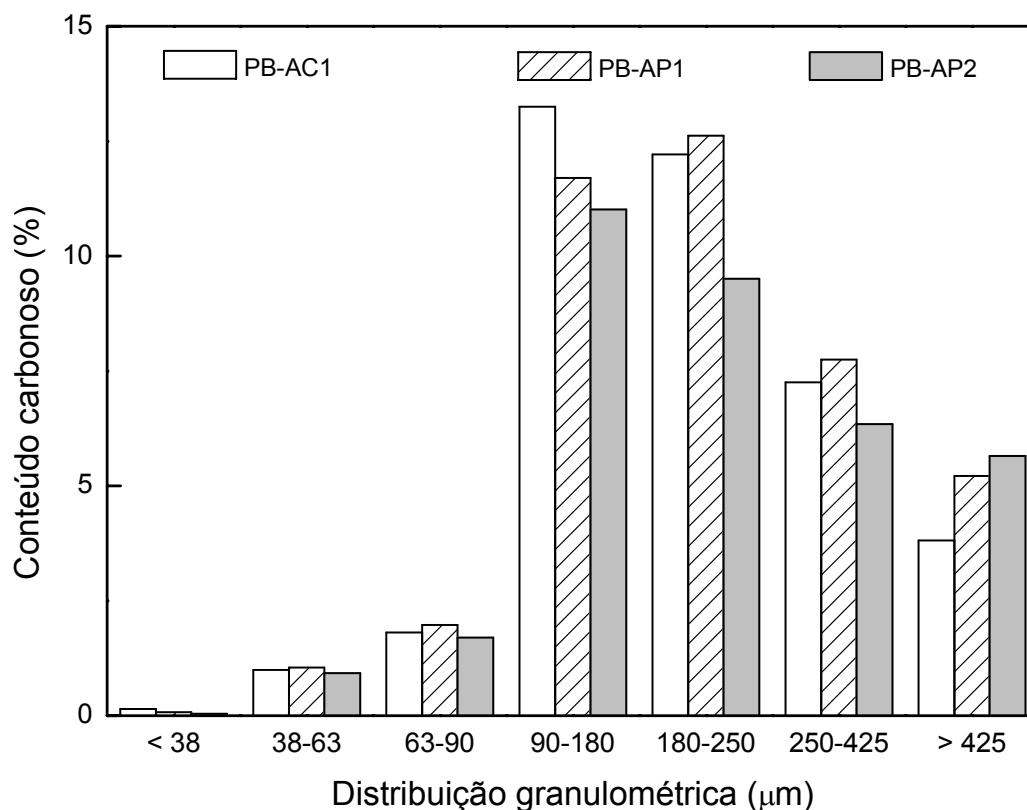


Figura 27 – Massa de carbono por faixa granulométrica dos PBs

Observa-se na Fig. 27 que as frações de maior granulometria ($> 90 \mu\text{m}$) apresentaram os maiores conteúdos de carbono. Para os pós PB-AC1 e PB-AP2 a maior concentração de carbono foi encontrada na faixa $90 - 180 \mu\text{m}$, com cerca de 13 e 11% de carbono, respectivamente. Para o PB-AP1 o maior conteúdo de carbono foi encontrado na faixa $180 - 250 \mu\text{m}$, com cerca de 13%. A proporção de carbono nas amostras menores que $63 \mu\text{m}$ foi insignificante, inferior a 1%. Verificou-se também que o carbono total é igualmente distribuído entre grupos de amostras menores ou maiores que $250 \mu\text{m}$, exceto para o PB-AC1.

Entre as três amostras, a máxima variação do conteúdo carbonoso ocorreu nas partículas de pó com granulometria maior que $90 \mu\text{m}$. Isto implica que as maiores diferenças na proporção do total de finos de coque em diferentes amostras de PBs estão principalmente relacionadas aquelas com granulometria superiores a $90 \mu\text{m}$.

Sahajwalla e Gupta (2005) encontraram distribuições de conteúdo carbonoso semelhantes, nas frações das amostras de PB estudadas. Segundo os autores, os elevados teores de carbono encontrados nas frações de maior granulometria,

superiores a 180 μm , estão associados a uma maior geração de finos de coque nas mesmas. As frações dos PBs com granulometria superior a 250 μm foram consideradas pelos autores como compostas exclusivamente deste material carbonoso.

4.2 Tratamento térmico do coque

As curvas de aquecimento referentes aos ensaios de grafitização das amostras de coque são apresentadas nas Figuras 1 a 4, APÊNDICE D. A Tabela 11 apresenta a quantidade de amostra utilizadas nos ensaios de grafitização e a perda de massa envolvida no processo.

Tabela 11 – Perda de massa durante o tratamento térmico

Amostra	Tratamento térmico		
	M_{inicial} (g_{bs})	M_{final} (g_{bs})	Δm ($\%_{\text{bs}}$)
CQ _{1200°C}	30,20	29,95	0,80
CQ _{1300°C}	29,45	28,79	2,25
CQ _{1400°C}	30,54	29,20	4,38
CQ _{1600°C}	30,06	28,60	4,88

M = massa; bs = base seca

A perda de massa no tratamento térmico do coque está relacionada basicamente a liberação do carbono amorfo como volátil, devido à extensiva decomposição térmica, e a liberação dos carbonos alifáticos presos a estrutura aromática, além dos demais elementos voláteis associados (Lu et al., 2002; Hilding et al., 2005).

4.3 Desmineralização

A Tabela 12 apresenta a eficiência do método de desmineralização utilizado neste trabalho.

Tabela 12 – Eficiência da desmineralização

Amostra	Desmineralização		
	MI _{inicial} (% _{bs})	MI _{final} (% _{bs})	Eficiência (%)
CA	9,43	0,26	97,2
CB	11,34	0,73	93,6
CAB	10,74	0,68	93,7
PB-AC1	59,77	4,84	91,9
PB-AP1	57,06	3,69	93,5
PB-AP2	61,60	3,93	93,6

MI = matéria inorgânica; bs = base seca

A eficiência da desmineralização foi, em média, de 94% para os carvões e PBs. A desmineralização da amostra de carvão CA apresentou a maior eficiência, com um valor aproximado de 97%. Os teores finais de MI para os carvões foram inferiores a 1%. A desmineralização da amostra PB-AC1 apresentou a menor eficiência, cerca de 92%. Os teores finais de MI para os PBs ficaram em torno de 4 a 5%. Lu et al. (2001), encontraram valores de MI inferiores a 1% em amostras de carvões estudadas. As amostras de PBs são formadas por inúmeros compostos químicos e apresentaram um teor de MI em torno de cinco vezes maior do que o dos carvões. Apesar da eficiência na desmineralização ter sido quase equivalente a dos carvões, o teor final de cinzas nos PBs ainda causarão, em relação aos picos do carbono, leves distorções nas figuras de difração (Fig. 37 e 38). Um aumento no volume dos ácidos empregados no processo poderia compensar a maior quantidade de cinzas nos PBs, já que a metodologia empregada foi baseada no tratamento químico de carvões. Outra alternativa seria a utilização de um procedimento mais adequado a estes materiais.

Conforme Steel et al. (2001), o HCl dissolve essencialmente todo o Ca, Mg e Fe que estão presentes como carbonatos, sulfatos e fosfatos. Essencialmente nenhum Si é extraído da matéria mineral usando HCl e muito pouco do Ca, Mg e K os quais estão presentes em compostos de silicatos de alumínio são dissolvidos. Nem todo o ferro é dissolvido com HCl devido a permanência da pirita, que é inerte

na presença desse ácido (Steel et al., 2001). O HF é um ácido extremamente efetivo para dissolver grande parte dos minerais presentes no carvão (Wu e Steel, 2007).

As amostras de PB contêm pequenas proporções de char. Portanto, a obtenção de amostras ricas em carbono constitui o primeiro passo para a análise quantitativa deste material carbonoso. A desmineralização possibilitou a retirada de grande parte da matéria inorgânica, principalmente a sílica cujo pico principal (101) no espectro de difração se sobrepõe ao pico (002) do carbono. Este tratamento permitiu estabelecer uma análise quantitativa via DRX das amostras estudadas (L_{002}), sobretudo nas frações inferiores dos PBs que apresentam pouco conteúdo carbonoso.

A Figura 28 apresenta uma comparação entre os espectros de DRX e perfil do pico (002) do carbono para dois espécimes da amostra PB-AC1, um espécime representativo do pó original e outro deste desmineralizado (PB-AC1_d).

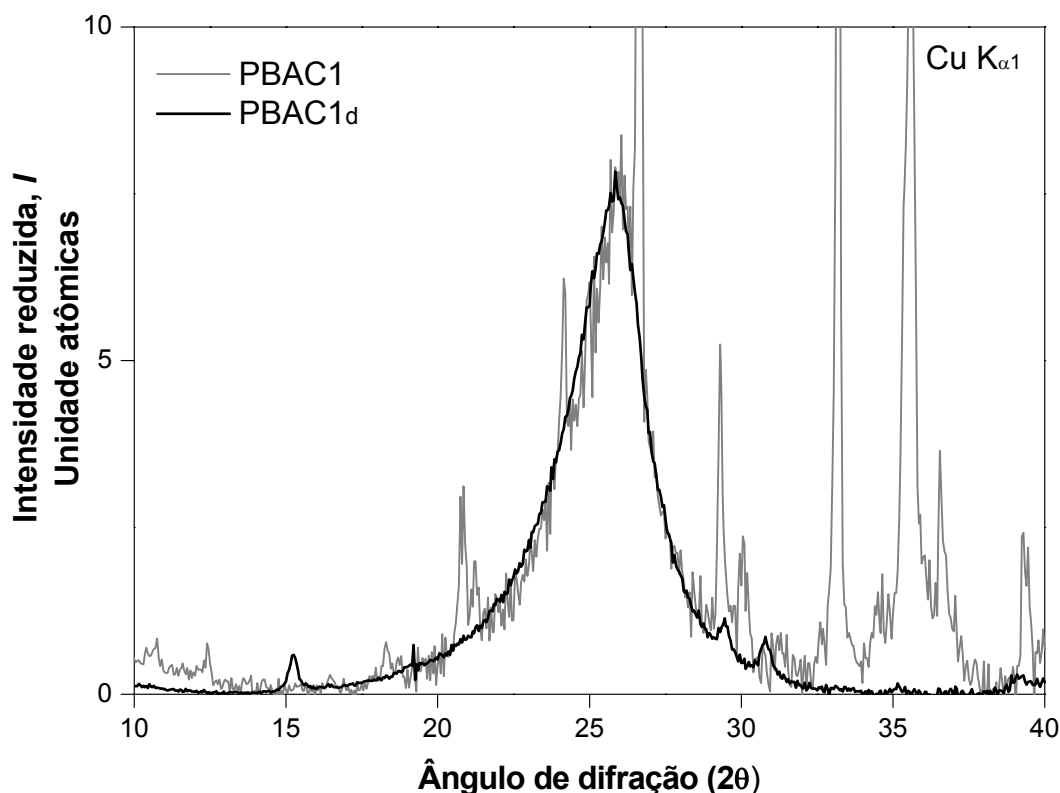


Figura 28 – Comparação entre os espectros de DRX e perfil do pico (002) do carbono para os espécimes das amostras PB-AC1 e PB-AC1_d (desmineralizada), intensidades reduzidas (I) e normalizadas

Percebe-se que ambas as figuras de difração possuem aproximadamente o mesmo perfil de difração para o pico (002) do carbono. A análise quantitativa da amostra não desmineralizada apresenta um maior grau de dificuldade, incerteza ao cálculo das dimensões cristalinas, sobretudo na identificação do pico central e *background* e também no ajuste das curvas de interpolação.

A superposição de vários picos das fases constituintes das amostras sobre o pico (002) do carbono agrava ainda mais a análise quantitativa de espécimes não desmineralizados. Sobre a banda 002 ocorre a superposição do pico da sílica, que normalmente apresenta-se bem pronunciado nas amostras de carvão.

No trabalho de Sahajwalla e Gupta (2005), as amostras fracionadas de PBs foram submetidas a uma separação magnética para enriquecer o conteúdo carbonoso e assim melhorar a acurácia das medidas de DRX. Porém, segundo os autores, a separação magnética de fases metálicas nas frações menores do pó apresenta grande dificuldade. Esta dificuldade no enriquecimento em carbono das frações de menor granulometria não foi verificada no tratamento químico utilizado, que embora mais trabalhoso em termos de processo, se mostrou mais eficaz considerando os espectros de DRX apresentados.

4.4 Análise quantitativa por DRX

4.4.1 Padrões de carvão, char e coque

4.4.1.1 Estrutura do Carvão

A Figura 29 mostra uma curva típica de intensidade reduzida em unidades atômicas (I) do espectro de DRX da amostra de carvão CAB e os picos principais da grafita.

O espectro de difração do carvão CAB apresentou, em relação ao carbono, o pico principal (002), relacionado com o tamanho médio de cristalito (L_c) e dois picos bidimensionais (10) e (11), associados à largura média de cristalito (L_a) do carbono. A Fig. 29 também mostra o *background* e as linhas de difração da grafita [(002), (100) e (110)]. Os picos de difração apresentados pelo carbono da amostra CAB localizam-se próximos aos picos principais da grafita, porém apresentam intensidades inferiores e formato amorfo.

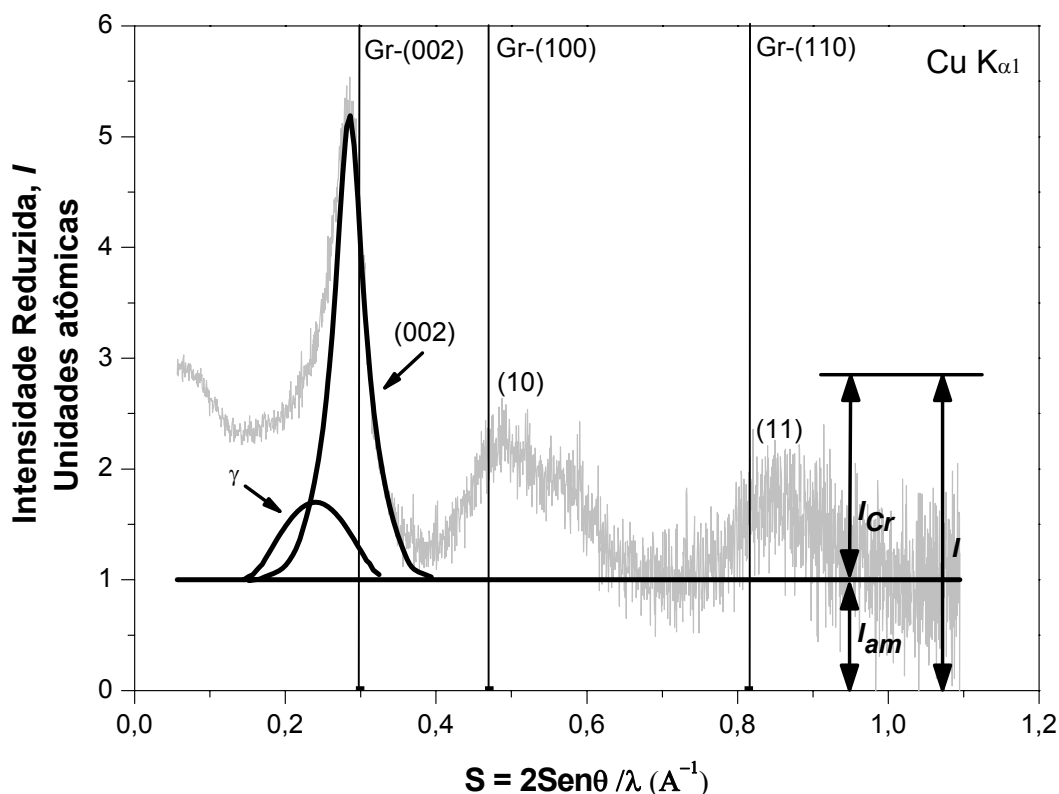


Figura 29 – Intensidade reduzida (I) do perfil de DRX do carvão CAB (θ e λ são respectivamente o ângulo e o comprimento de onda dos RX incidentes; I_{Cr} e I_{am} são respectivamente as Intensidades reduzidas de RX devido ao carbono cristalino e amorfo)

Verifica-se uma assimetria, teoricamente não esperada, para o pico (002) do carbono na amostra CAB. De acordo com Lu et al. (2001), esta assimetria resulta do fato deste pico ser composto por duas bandas: à esquerda a banda (γ) formada por cadeias abertas que interligam as estruturas aromáticas, e à direita a banda (002) formada pelos planos aromáticos. Segundo os autores, as bandas que compõem o pico (002) estão relacionadas à aromaticidade da amostra carbonosa. Quanto mais simétrico for a banda (002) mais aromática é a estrutura cristalina do carvão. Watanabe et al. (2002) calcularam a aromaticidade de amostras de carvão bruto e tratado termicamente por meio de deconvolução do pico (002) em duas bandas (γ) e (π), considerando para estas os ângulos de 20° e 26° respectivamente.

Quanto ao *background*, Lu et al. (2001) consideraram que os carvões possuem dois tipos de estruturas carbonosas:

Carbono cristalino (I_{Cr}) — uma estrutura intermediária entre os estados grafita e amorfo, chamada de estrutura turbostrática ou de redes de camadas aleatórias (*random layer lattices*) assim definidas por Warren (1941);

Carbono amorfo (I_{am}) — formado por qualquer carbono não aromático, ou não ligando anéis aromáticos, que somente contribui para a intensidade do *background* (Item 2.3.6.2).

A Figura 30 mostra a intensidade reduzida (I) dos espectros de DRX dos carvões CA e CB. O carvão CAB apresentou um perfil de pico (002) do carbono intermediário aos carvões CA e CB, sendo omitido a título de clareza.

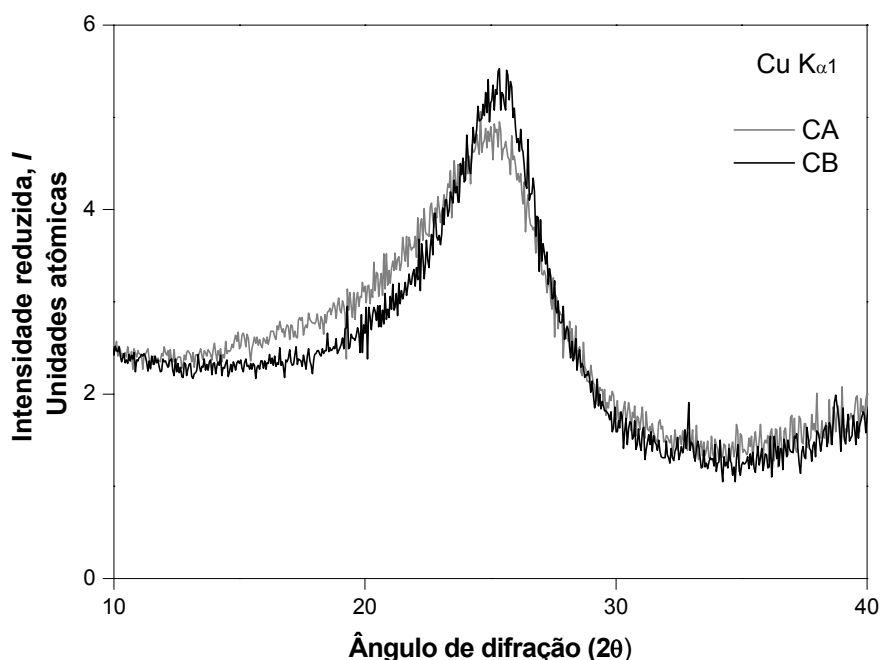


Figura 30 – Comparação da intensidade reduzida da figura de DRX dos carvões CA e CB, e perfis do pico (002) do carbono

Os carvões CA, CAB e CB apresentaram L_{002} de 1,11 nm, 1,27 nm e 1,32 nm respectivamente, indicando que o carbono no carvão CB, que possui maior *rank*, apresenta uma maior organização cristalina. Obteve-se para a mistura de carvões CAB um L_{002} intermediário. Este valor de altura média de cristalito está relacionado à composição do L_{002} dos carvões CA e CB, uma vez que este parâmetro estrutural é aditivo. Como esperado, verifica-se para os carvões estudados que quanto maior o *rank* do carvão maior será o seu valor de L_{002} . Lu et al. (2001) observaram que os cristalitos em diferentes carvões possuem a mesmo tipo de estrutura turbostrática, que a altura de cristalito (L_c) dos carvões aumenta com o *rank*, enquanto que o

diâmetro do cristalito (L_a) permanece praticamente constante. Logo, no processo de carbonificação há um aumento predominante na altura dos cristalitos do carvão.

A Fig. 30 mostra que embora o pico principal do carbono (002) seja assimétrico ele torna-se mais simétrico com o aumento do *rank*: CA → (CAB) → CB. Portanto, verifica-se para os carvões estudados, que o aumento do *rank* está associado a um aumento de aromaticidade (Lu et al., 2001). Segundo Mill (2000), no processo de carbonificação, a estrutura molecular do carvão torna-se cada vez mais estável e compacta pela formação de grande proporção de estruturas de anéis multi-aromáticos e menor número de cadeias abertas.

Análises de RMN (NMR - Nuclear Magnetic Resonance) em carvões de diferentes *rank* confirmaram o crescimento das estruturas aromáticas durante a carbonificação (Axelson, 1985). De acordo com Gupta et al. (2006), a aromaticidade apresenta uma forte relação com a razão H/C do carvão e, em geral, os carvões de menor *rank* são menos cristalinos e mais reativos. Portanto, a reatividade do carvão geralmente decresce com o aumento do *rank* ou decréscimo da matéria volátil.

A menor área de *background* abaixo dos picos da figura de DRX sugere que o carvão CB possui uma menor proporção de carbono amorfo, seguido pelos carvões CAB e CA. Portanto, presume-se que o aumento do *rank* está associado a uma diminuição no teor de carbono amorfo (Lu et al., 2001). Usando a teoria da DRX (Ergun, 1959 e 1967), o teor de carbono amorfo pode ser estimado por uma correlação para o pico (002) do carbono, como detalhado no trabalho de Lu et al. (2001).

4.4.1.2 Estrutura do Char

A Figura 31 mostra a intensidade reduzida (I) dos espectros de DRX dos chars ChA e ChB produzidos num simulador da zona de combustão (1600°C, 100%N₂) a partir dos carvões CA e CB. O ChAB não foi apresentado na figura por motivo de clareza, uma vez que apresentou, como esperado, um espectro intermediário aos demais.

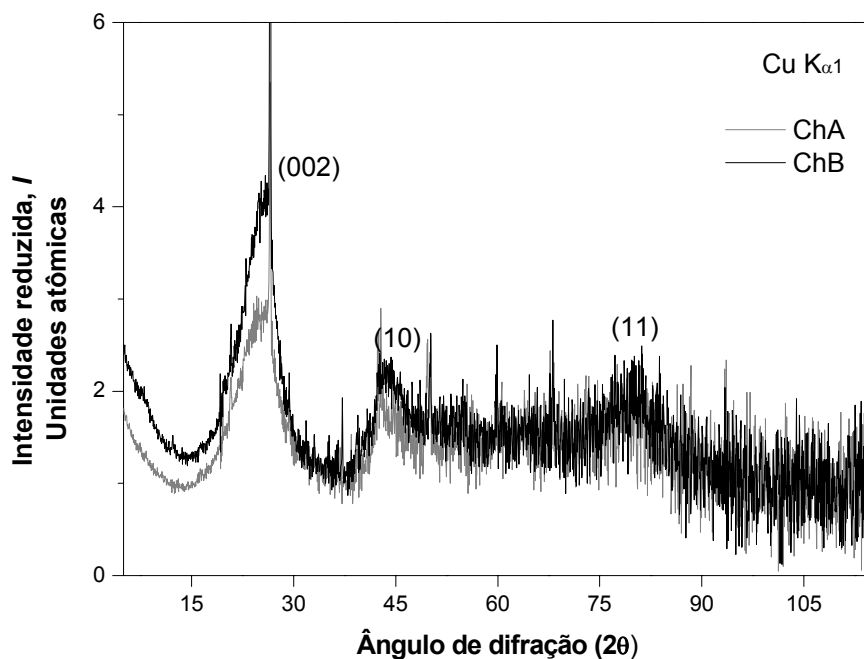


Figura 31 – Comparação da intensidade reduzida (I) das figuras de DRX dos chars ChA e ChB

As amostras apresentaram figuras de difração semelhantes quanto ao tipo de estrutura cristalina. Os três picos principais do carbono, para esse tipo de material carbonoso, aparecem destacados no espectro de difração.

O L_{002} dos chars ChA, ChAB e ChB foi de 1,22, 1,32 e 1,37 nm respectivamente, indicando uma maior organização cristalina do carbono no char ChB, originário de um carvão de maior *rank* (CB), seguido do ChAB e ChA.

O char ChB apresentou uma menor proporção de carbono amorfo (menor *background*) e maior aromaticidade (simetria do pico (002)), seguido pelos chars ChAB e ChA. Portanto, para as amostras de char estudadas, verificou-se que os parâmetros como dimensão de cristalito (L_{002}), aromaticidade e teor de carbono amorfo ordenaram-se conforme o *rank* dos carvões de origem. Estes resultados então de acordo com Sahajwalla e Gupta (2005). Os autores constataram que o *rank* relativo de amostras de char, segundo parâmetros estruturais do carbono como o L_{002} , não mudam quando comparados ao *rank* baseado na estrutura carbonosa dos carvões, dos quais se originaram.

Podem ser comparados na Figura 32 os espectros de DRX das amostras de char e respectivos carvões de origem. As medidas de L_{002} dos espécimes de char estudados foram prejudicadas pela quantidade insuficiente de amostra. Espera-se, em função disto, que seja mais significativa a influência do material do porta-

amostras nos espectros de difração de RX das amostras de char. Em tais casos, uma difração em branco (porta-amostras vazio) deve ser considerada, a fim de se verificar sob quais ângulos de varredura o material do porta-amostras não se apresenta perfeitamente amorfo (Connolly, 2010).

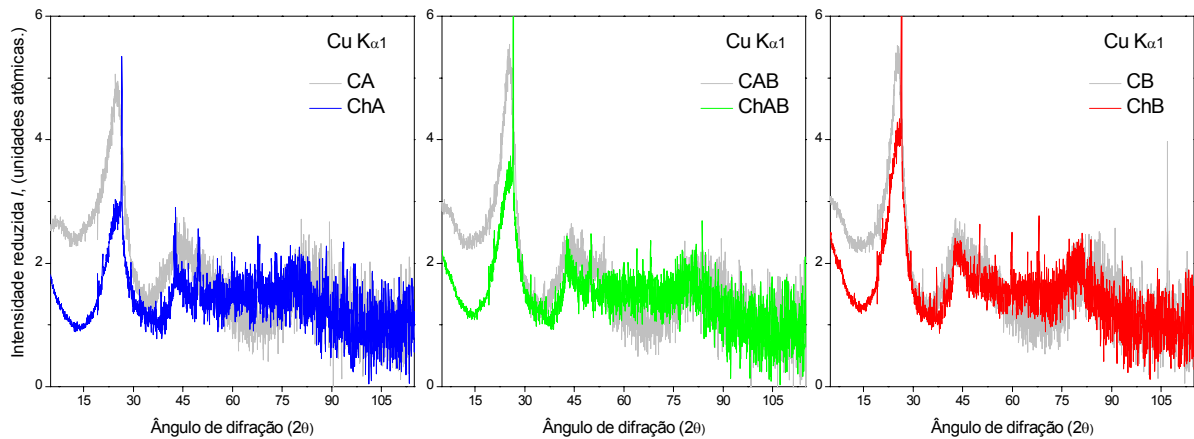


Figura 32 – Comparação da intensidade reduzida das figuras de DRX dos carvões e respectivos chars utilizados: CA – ChA, CAB – ChAB e CB – ChB

Os valores de L_{002} das amostras de char foram um pouco maiores quando comparados aos carvões de origem. Segundo Lu et al. (2001), a organização do carbono no char pode ser um pouco maior comparada a dos carvões originários. Geralmente, o processo de geração do char a partir de um carvão causa um aumento no grau de ordenamento do carbono, conhecido como tratamento térmico (McCarthy, 2004). Porém a distinção na estrutura do carbono se tornará cada vez menor entre os chars à medida que forem gerados a temperaturas maiores (Sahajwalla e Gupta, 2005).

Qualitativamente pode-se avaliar que as amostras de char apresentaram menor teor de carbono amorfo (menor *background*) comparado aos carvões dos quais foram gerados (Fig. 32). Al-Omary (2004) encontrou resultados semelhantes para amostras de char estudadas. Segundo Lu et al. (2002), quanto maior for a temperatura a que o carvão é submetido maior quantidade de carbono amorfo será liberado na forma de voláteis devido a extensiva decomposição térmica. Este processo resultará numa menor concentração de carbono amorfo no char em função do aumento da temperatura.

As amostras de char apresentaram valores crescentes, segundo o *rank* dos carvões originais, para a fração de carbono cristalino com estrutura aromática. Segundo Lu et al. (2002), o pico (002) do carbono torna-se mais simétrico com o aumento da temperatura, porque uma maior quantidade de carbonos alifáticos (γ), que não apresentam forte ligação química com anéis aromáticos, desprende-se da estrutura dos cristalitos. Como resultado, obtém-se uma a estrutura mais aromática.

Observou-se que os padrões de char utilizados (gerados em atmosfera inerte de 100%N₂) apresentaram um pequeno ordenamento na estrutura cristalina em relação aos carvões de origem. Estes valores foram um pouco menor do que os valores obtidos na literatura para chars gerados em DTF, sob pirólise e atmosfera parcialmente inerte (N₂ + O₂) (Sahajwalla e Gupta, 2005). Segundo Lu et. al. (2002), chars que sofreram, além da pirólise, combustão parcial apresentam menor teor de carbono amorfo e maior aromaticidade. Isto ocorre porque além do efeito do tratamento térmico (pirólise) a organização cristalina do char pode ser aumentada devido a um efeito conhecido como *organização oxidativa*. A fração de carbono amorfo e em cadeias abertas é mais reativa ao gás que o carbono nos cristalitos, sendo por isso seletivamente removido, permanecendo então mais carbono em anéis aromáticos — *ordenamento oxidativo*. Portanto, como os chars utilizados foram gerados em atmosfera inerte obteve-se apenas grafitação devido ao efeito da temperatura — *ordenamento térmico*.

Segundo Sahajwalla e Gupta (2005), estima-se que a proporção de carbono cristalino deva aumentar com o *rank* do carvão, com o tratamento térmico (aumento de temperatura) e também com as reações oxidativas (associadas ao *burnout* — eficiência da combustão), e que estes parâmetros normalmente exercem efeitos adversos na reatividade do char.

4.4.1.3 Estrutura comparativa dos padrões

A Figura 33 mostra de forma comparativa o perfil dos picos (002) do carbono das figuras de DRX dos padrões de char e coque utilizados: ChAB, CQ, CQ_{PB-AC1}, CQ_{PB-AP2} e CQ_{PB-AP1}. Também são apresentados os respectivos valores de L_{002} . Os espectros de DRX dos padrões ChAB, CQ e CQ_{PBs} são apresentados nas Figuras 1 a 5, APÊNDICE E.

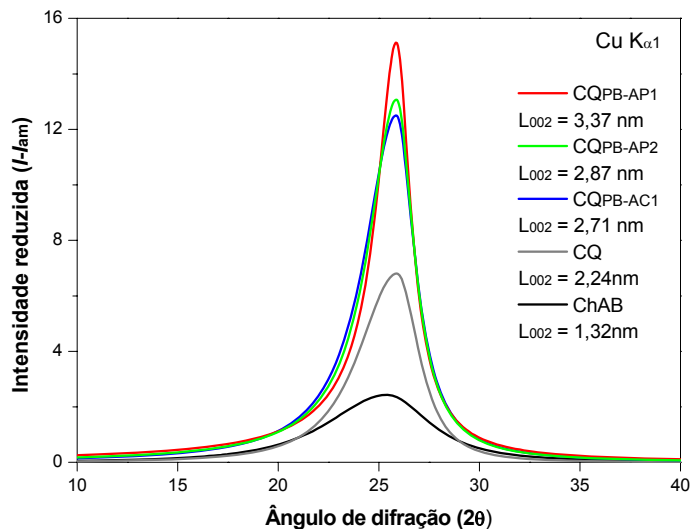


Figura 33 – Comparação da intensidade reduzida (subtraído o *background* — contribuição devido ao carbono amorfo) do perfil do pico (002) do carbono das figuras de DRX dos padrões: ChAB, CQ, CQ_{PB-AC1}, CQ_{PB-AP1} e CQ_{PB-AP2}, e valores de L_{002} ;

As amostras apresentaram diferentes dimensões para o pico (002) do carbono, sobretudo na intensidade e largura, indicando distintos graus de grafitação (L_{002}). A extensão do ordenamento dos materiais carbonosos varia grandemente dependendo do material (McCarthy, 2004). Sabe-se que quanto menor for a largura (FWHM) do pico (002) do carbono maior será a altura média dos cristalitos (representada pelo maior valor de L_{002}) e mais organizada será a estrutura.

A diferença no valor do L_{002} foi mais acentuada entre a amostra de char e as demais. A amostra ChAB apresentou o pico (002) com a maior largura, menor L_{002} (1,32 nm) e, portanto, possui uma estrutura menos organizada que a das amostras de coque.

As amostras representativas de coque, oriundas da fração 250 – 425 μm dos PBs (CQ_{PBs}), apresentaram valores de L_{002} (2,63, 2,83 e 3,37 nm) maiores que o do coque padrão (2,24 nm). Essas amostras possuem, portanto, uma estrutura cristalina mais organizada que a do coque de origem (CQ). Isto é um indicativo do histórico térmico dessas amostras, de que elas sofreram grafitação no processo AF. A avaliação do estado de grafitação das estruturas carbonosas dos finos de coque, e conseqüente região de origem no AF, será visto com mais detalhes no item 4.5.3.

A razão entre o L_{002} das amostras de CQ_{PBs} e o L_{002} da amostra padrão de char ChAB ficou entre cerca de 2,0 a 2,6 vezes. Uma vez que a fração carbonosa

presente nos PBs do AF é formada basicamente por char e finos de coque, materiais distintos quanto ao grau de organização cristalina, torna-se viável o emprego da metodologia de quantificação destes materiais carbonosos por DRX, a partir das diferenças de L_{002} entre o char e o coque, e suas misturas.

4.4.2 Curvas de calibração

4.4.2.1 Curva experimental de calibração — misturas de char e coque

O perfil dos picos (002) do carbono das figuras de DRX das amostras de char, coque e misturas utilizadas para a realização da curva de calibração experimental %Ch x L_{002} são apresentados na Figura 34. Os espectros de DRX destas amostras são mostrados nas Figuras 1 a 5, APÊNDICE F.

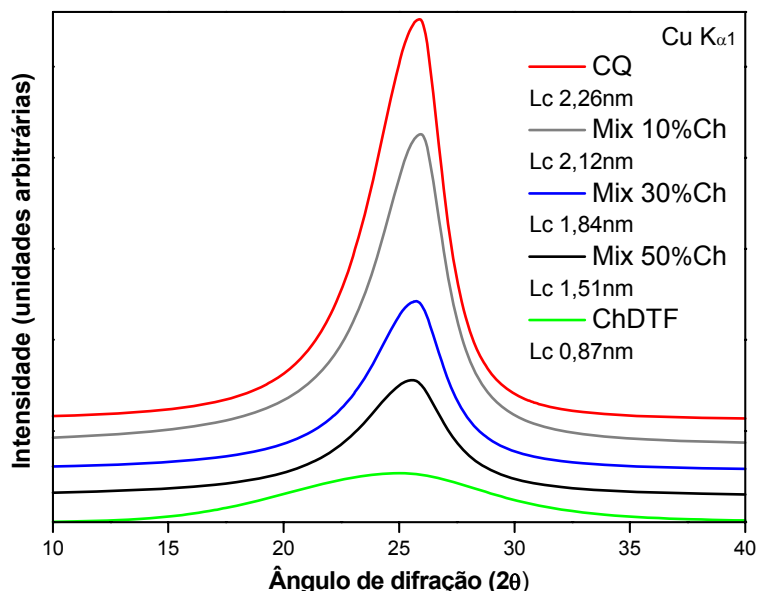


Figura 34 – Perfil dos picos (002) do carbono das figuras de DRX das amostras de char, coque e misturas com 10%, 30% e 50% de char, e valores de L_{002}

Ao analisarem-se os perfis do pico (002) do carbono da Figura 34, percebe-se que as amostras que possuem maior composição de coque apresentam picos mais estreitos e mais intensos. Quanto maior for o teor de coque na composição mais o L_{002} do pico (002) se aproxima do valor para o coque. O valor de L_c é uma medida estatística, que representa o tamanho médio de milhões de cristalitos (Shahajwalla et al., 2000). Portanto, misturas de char e coque apresentarão valores de L_{002} compatíveis com a proporção e valor de L_{002} dos seus constituintes.

A Figura 35 exibe a curva de calibração, plotada a partir dos dados de L_{002} e teor de char para as misturas de char e coque utilizadas, e a respectiva equação experimental de calibração.

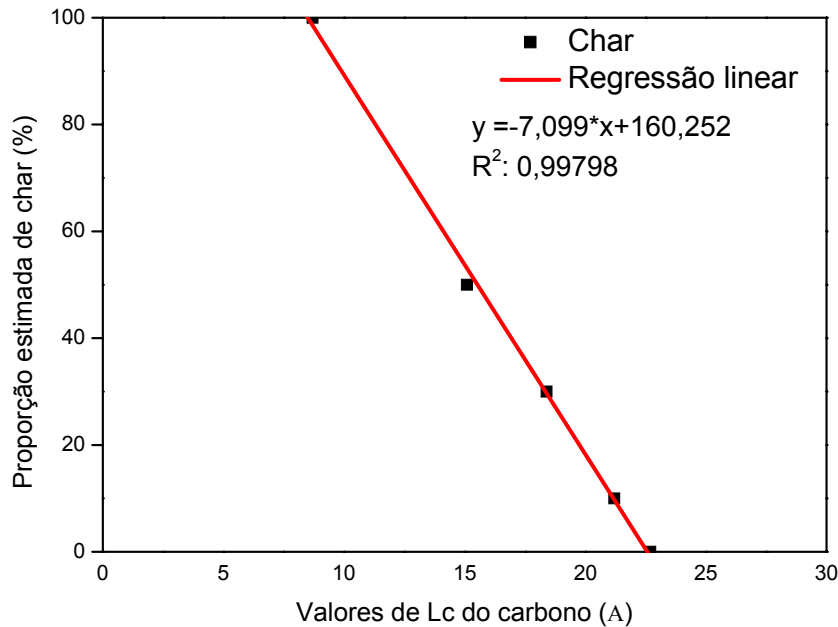


Figura 35 – Curva de calibração experimental %char * L_{002}

Foi observado, de acordo com Sahajwalla e Gupta (2005), que há uma forte correlação linear entre os valores de L_{002} do char e as proporções de char nas misturas.

A Equação 25 descreve a interpolação matemática baseada no perfil da curva de calibração. A interpolação foi gerada a partir dos L_{cs} das amostras por meio de uma regressão do tipo linear

$$\%Ch = a(L_{002}) + b \quad (25)$$

onde: L_{002} é o valor medido do tamanho médio de cristalito carbonoso; %Ch é o respectivo teor de char da amostra; a e b são constantes da curva de calibração.

4.4.2.2 Calibração experimental — padrões de char e coque

A Equação 26 descreve a calibração experimental baseada na interpolação linear dos dados de L_{cs} das amostras padrão de char e coque:

$$\%Ch = m(L_{002}) + n \quad (26)$$

onde: L_{002} é o valor medido do tamanho médio de cristalito carbonoso; %Ch é o respectivo teor de char da amostra; m, n são constantes obtidas na interpolação dos dados.

A equação de calibração ($\% \text{char} * L_{002}$) é fundamental para a aplicação da metodologia proposta. Portanto, os padrões utilizados devem ser adequadamente representativos dos materiais carbonosos contidos no PB do AF.

A Figura 36 exibe o gráfico de duas retas referentes à calibração experimental, baseada nos dados de L_{002} dos padrões de char e coque, para os PBs PB-AP1 e PB-AP2. Também são apresentadas as respectivas equações de calibração, obtidas por interpolação linear dos dados.

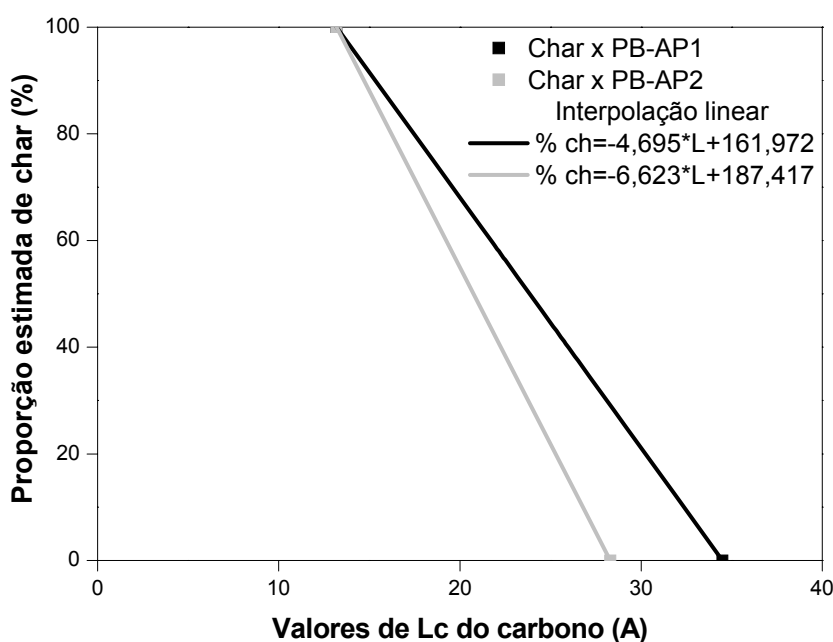


Figura 36 – Curva de calibração experimental $\% \text{char} * L_{002}$ para o PBs: PB-AP1 e PB-AP2, e respectivas equações experimentais de calibração obtidas por interpolação

As equações de calibração experimental $\% \text{char} * L_{002}$ para o PBs se mostraram distintas (Fig. 36), indicando que os finos de coque no processo AF, relativo aos PBs estudados, sofreram diferentes graus de grafitação, ou seja, estiveram submetidos a temperaturas distintas.

Conforme o item 4.4.2.1, há uma forte correlação linear entre os valores de L_{002} do char e as proporções de char nas misturas. Baseado neste resultado, e em função da reconhecida acurácia da DRX, foi viável a utilização apenas dos padrões de char e coque, sem a confecção de misturas, para a calibração experimental e quantificação dos materiais carbonosos no AF.

Não foi construída uma curva de calibração para o PB-AC1, uma vez que este PB foi obtido de um AF a coque sem PCI e, conseqüentemente, sem geração de char no processo.

4.4.3 Proporção de char e finos de coque nas amostras de PB

Os espectros de DRX das amostras de PBs e respectivos valores de L_{002} para o pico (002) do carbono são mostrados na Figura 37.

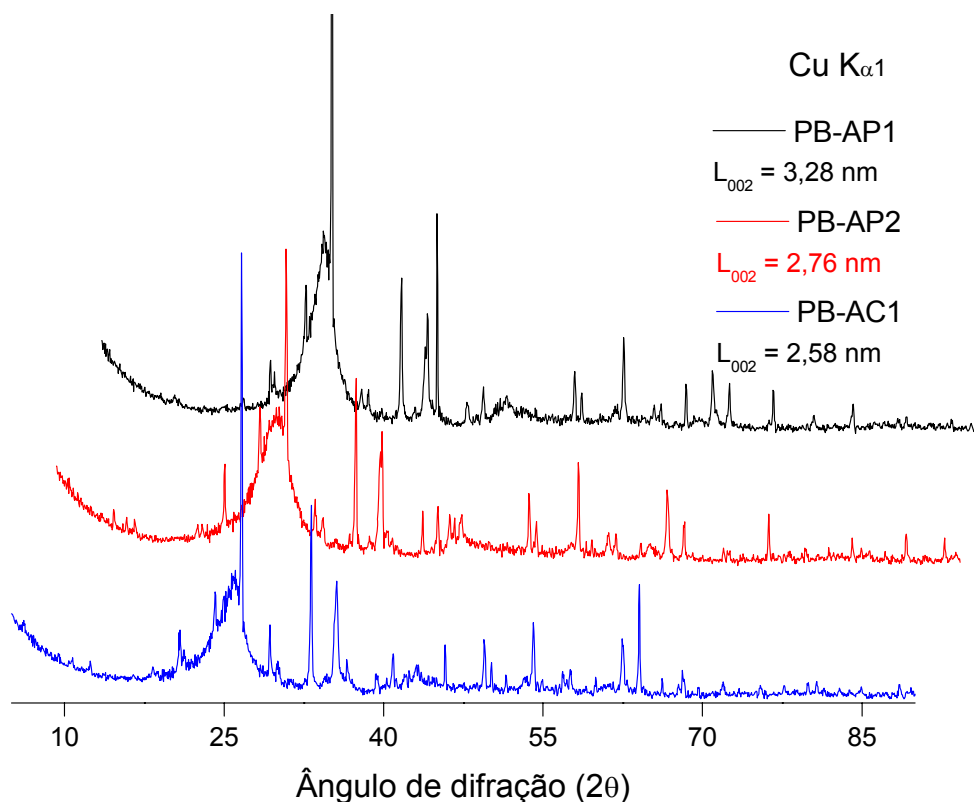


Figura 37 – Espectros de DRX das amostras de PBs e respectivos valores de L_{002} do carbono (offset de 10%)

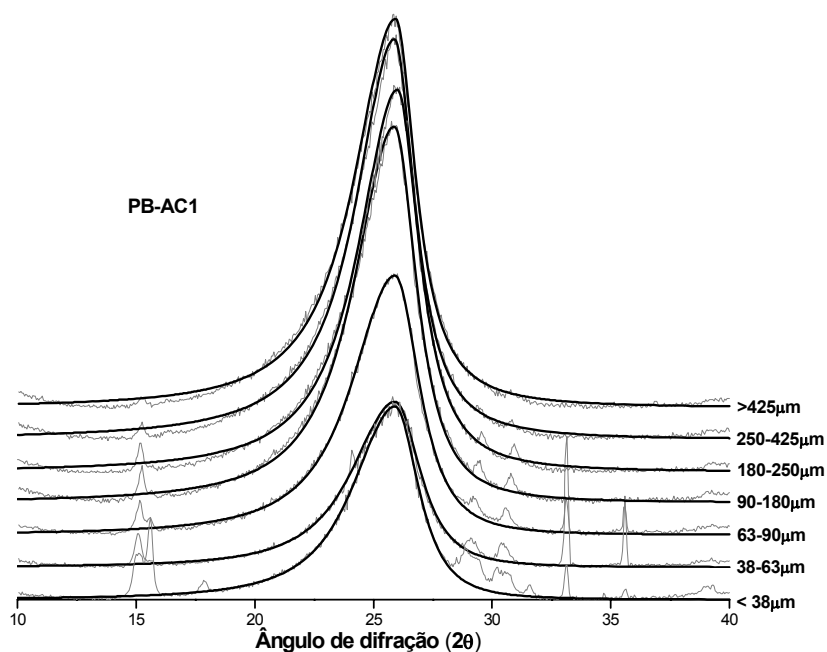
Os diferentes valores de L_c do pico (002) do carbono (L_{002}) das amostras de PB estão associados à composição carbonosa destas amostras e grafitação dos respectivos finos de coque constituintes.

A amostra PB-AC1 (AF a coque sem PCI) apresentou L_{002} de 2,58 nm. Portanto, espera-se que os valores de L_{002} das frações desta amostra sejam representativos deste tipo de material (item 4.5.3).

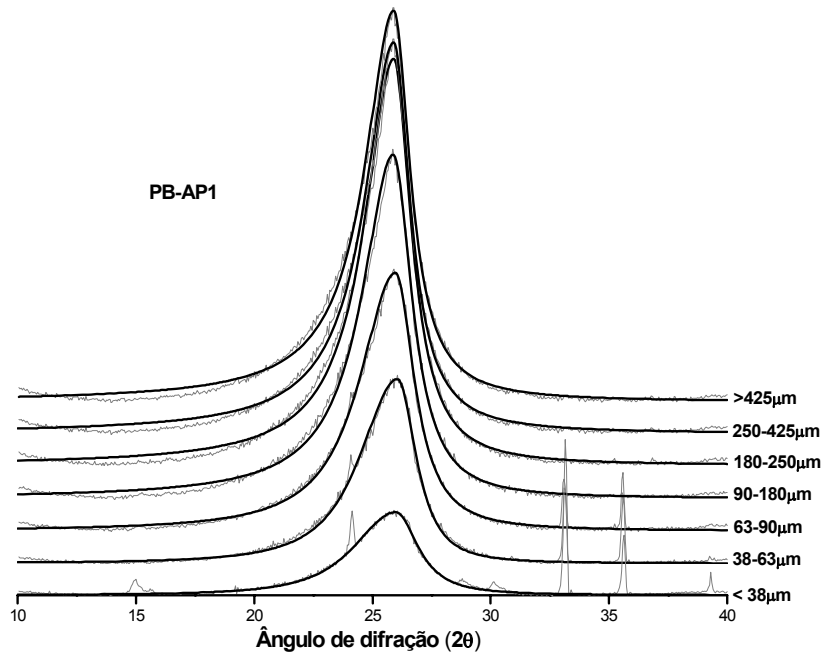
As frações do PB-AC1 apresentaram, como esperado, valores de L_{002} superiores ao do coque padrão (CQ) de 2,26 nm, em função da grafitação deste material no AF (Tab. 16).

As amostras PB-AP1 e PB-AP2 apresentaram L_{002} de 3,28 e 2,76 nm, respectivamente. Verifica-se para estas amostras, que foram obtidas num AF a coque com PCI, valores de L_{002} superiores ao CQ indicando composição majoritária de finos de coque. Apenas um estudo minucioso das frações granulométricas dos PBs poderá fornecer a real composição carbonosa (char/coque) destas amostras.

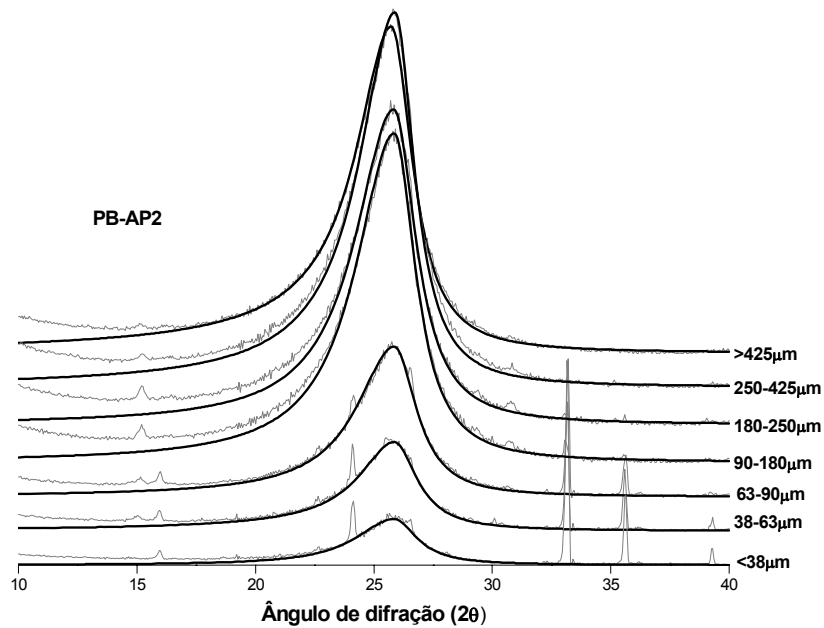
Os espectros de DRX e perfil dos picos (002) do carbono das frações granulométricas do PBs PB-AC1, PB-AP1 e PB-AP2 são apresentados na Figura 38.



(a)



(b)



(c)

Figura 38 – Espectro de DRX e perfil dos picos (002) do carbono para sete frações granulométricas dos PBs: PB-AC1 (a), PB-AP1 (b) e PB-AP2 (c), (Cu $K_{\alpha 1}$)

A comparação dos perfis do pico (002) do carbono das frações granulométricas dos PBs, na Fig. 38, revelou variações em relação à largura, intensidade e localização. Todos estes fatores estão relacionados ao grau de grafitação destas amostras.

A localização do pico (002) do carbono nas frações variou conforme o grau de grafitação. Amostras mais grafitizadas apresentaram valores crescentes para o ângulo 2θ do pico (002).

A largura e intensidade dos picos de DRX estão relacionadas à cristalinidade da amostra (Percharsky e Zavalij, 2003). Quanto mais organizada for a estrutura cristalina das amostras carbonosas, maior será o valor do tamanho médio de cristalito carbonoso (L_{002}). Como foi visto (item 2.3.6), a cristalinidade da estrutura do carbono pode ser calculada em função da largura dos seus picos de DRX. Picos mais estreitos representam um maior grau de ordenamento na estrutura cristalina carbonosa, representado por um maior valor de L_{002} (Gupta et al., 2003).

Há uma distinção entre as frações da amostra PB-AC1 (Fig. 38a) e as das demais quanto ao perfil dos picos (002) do carbono. A amostra PB-AC1 apresentou formato mais uniforme de pico, com pouca variação de largura e menor variação de intensidade. As frações desta amostra são constituídas exclusivamente por finos de coque e os valores de L_{002} obtidos estão relacionados diretamente ao processo de grafitação deste material no AF (Gupta et al., 2005).

As diferenças nos perfis do pico (002) do carbono, nas frações dos pós PB-AP1 e PB-AP2 obtidos em operação com PCI (Fig. 38b e c), resultam de distintos tamanhos de cristalitos (L_{002}) e indicam diferentes composições de char e coque. De forma geral, verificou-se para estes pós, que as frações de maior granulometria apresentaram picos mais intensos e mais estreitos. Portanto, estas frações são compostas majoritariamente por finos de coque. Já as frações de menor granulometria apresentaram picos cada vez mais largos, indicando uma composição crescente de char.

Sahajwalla e Gupta (2005) encontraram resultados semelhantes para os PBs analisados. Contudo, os autores não estudaram amostras de PBs com operação a coque e não obtiveram espectros de DRX com boa resolução para os espécimes das frações de menor granulometria ($< 63 \mu\text{m}$). Provavelmente, nestas frações de menor granulometria, o método utilizado de enriquecimento de carbono por separação magnética foi insuficiente, tendo em vista o baixo conteúdo carbonoso destas frações. No presente trabalho, todas as amostras estudadas por DRX foram previamente desmineralizadas, o que possibilitou uma clara interpretação do perfil do pico (002) do carbono, inclusive para as frações de menor granulometria.

A Tabela 13 fornece os valores de L_{002} , conteúdo carbonoso (carbono total — item 4.1.2) e a composição de char e coque para cada fração dos PBs PB-AP1 e PB-AP2 (AF a coque com PCI). Os teores de char e coque foram calculados a partir do valor de L_{002} dos padrões 100% de char (ChAB — 1,32 nm) e 100% de coque (CQ_{PB-AP1} — 3,37 nm; CQ_{PB-AP2} — 2,83 nm). As frações superiores a 250 μm foram consideradas, de acordo com Sahajwalla e Gupta (2005), como compostas unicamente por coque.

Tabela 13 – Proporção de char nos PBs PB-AP1 e PB-AP2 obtidos de um AF a coque com PCI

PB	Frações (μm)	L_{002} (nm)	Carbono total (%)	Teor de Char (%)	Teor de coque (%)
PB-AP1	< 38	2,55	0,08	0,03	0,05
	38 – 63	2,91	1,05	0,24	0,81
	63 – 90	2,93	1,98	0,42	1,56
	90 – 180	3,18	11,7	1,08	10,62
	180 – 250	3,32	12,62	0,31	12,31
	250 – 425	3,37	7,75	—	7,75
	> 425	3,12	5,22	—	5,22
	PB _{total}	3,28	40,4	2,08	38,32
PB-AP2	< 38	2,61	0,04	0,01	0,03
	38 – 63	2,63	0,93	0,12	0,81
	63 – 90	2,81	1,70	0,02	1,68
	90 – 180	2,67	11,01	1,17	9,84
	180 – 250	2,62	9,51	1,32	8,19
	250 – 425	2,83	6,34	—	6,34
	> 425	2,70	5,65	—	5,65
	PB _{total}	2,76	35,17	2,64	32,54

As frações dos PBs (PCI) apresentaram distintos valores de L_{002} , indicando diferentes composições de char e finos de coque. O L_{002} das frações do PB-AP1 variou entre 2,55 – 3,27 nm, e as do PB-AP2 entre 2,61 – 2,83 nm.

A fração 250 – 425 μm apresentou o maior valor de L_{002} para ambos os PBs; 3,2 nm para o PB-AP1 e 2,83 nm para o PB-AP2. Estes elevados valores de L_{002}

sugerem uma composição predominante de coque para esta faixa, como indicado pela literatura (Gupta et al., 2005).

A fração > 425 µm apresentou valor de L_{002} menor do que o esperado para uma faixa exclusiva de coque; 3,12 nm para o PB-AP1 e 2,70 nm para o PB-AP2. Segundo Gupta et al. (2005), a fração > 425 µm, também considerada como composta apenas por coque, normalmente apresenta L_{002} inferior ao da faixa 250 – 425 µm, indicando que sua estrutura se apresenta mais desorganizada, em relação a esta. Análises de MEV, realizadas por Sahajwalla e Gupta (2005), em frações de PBs, mostraram que a faixa acima de 450 µm apresenta morfologia distinta das demais; exibindo largos poros e aparentando ter sido exposta a condições de fluidez. Os autores acreditam que estas frações de finos de coque podem ter entrado em contato com a escória ou terem sofrido alguma gaseificação.

A fração < 38 µm apresentou o menor valor de L_{002} para ambos os PBs; 2,55 nm para o PB-AP1 e 2,61 nm para o PB-AP2. Estes menores valores de L_{002} indicam uma maior proporção de char nesta fração. Apesar da literatura (Shahajwalla e Gupta, 2005) ter identificado que as frações menores que 63 µm sejam compostas unicamente por char, para o pós em estudo isto não pôde ser confirmado. Dois fatos corroboram a não exclusividade de char nas frações de menor granulometria (< 63 µm): estas frações apresentaram valores de L_{002} muito superiores ao do char produzido em laboratório a partir dos carvões utilizados no PCI (ChAB — 1,32 nm); no PB-AC1, cuja composição carbonosa é oriunda apenas do coque utilizado no processo, foram encontrados teores de carbono nestas faixas granulométricas.

O teor total de finos de coque e char no PB-AP1 foi de 38,32% e 2,08%, respectivamente, e no PB-AP2 foi de 32,54% e 2,64%. A Tabela 14 apresenta estes resultados considerando somente a matéria carbonosa dos PBs.

Tabela 14 – Proporção de char e coque na matéria carbonosa dos pós de balão

Amostra	Char (%)	Coque (%)
PB-AP1	5,16	94,84
PB-AP2	7,51	92,49

O conteúdo carbonoso de char no PB-AP1 foi de 5,16% e no PB-AP2 foi de 7,51%. Considerando estes resultados, os parâmetros operacionais do AF em estudo, e um procedimento de análise semelhante para amostras de lama, seria possível calcular o teor de char incombusto por tonelada de gusa produzido.

Segundo Sahajwalla e Gupta (2005), a proporção de char residual nas amostras de PB (e lama) pode ser relacionada ao desempenho de combustão do CP injetado, que por sua vez, é influenciada pelas propriedades do carvão e condições operacionais do AF.

Não foram utilizadas amostras de lama neste trabalho, porque estas apresentam uma composição com granulometria mais concentrada na faixa dos finos, enquanto que amostras de PB apresentam uma distribuição granulométrica mais ampla, além disto, segundo Sahajwalla et al. (2003), entre diferentes carvões injetados a proporção de char gerada no AF e não consumida no processo pode ser suficientemente caracterizada utilizando apenas amostras de PB.

4.5 Zona de origem dos finos de coque gerados no AF — efeito da temperatura sobre a grafitação do coque

4.5.1 Tratamento térmico do coque — grafitação

A Comparação do espectro de DRX e perfis do pico (002) do carbono das amostras desmineralizadas de coque padrão utilizadas no estudo da influência da temperatura sobre a grafitação do coque, é apresentada na Figura 39.

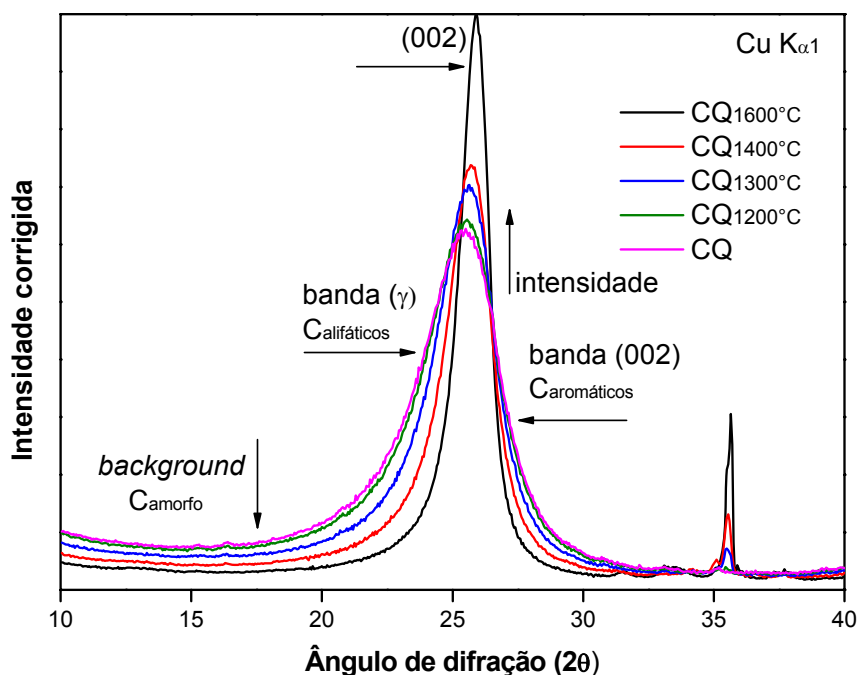


Figura 39 – Comparação do espectro de DRX e perfil do pico (002) do carbono das amostras de coque, padrão (CQ) e tratadas termicamente

As amostras de coque foram submetidas às temperaturas finais de tratamento térmico por tempo superior a 30 min e sob atmosfera inerte de argônio (Ar). Portanto, o processo de grafitização foi apenas de caráter térmico.

Verifica-se na Fig. 39 que o tratamento térmico modifica a estrutura cristalina do coque. Pode-se destacar a mudança em três aspectos: teor de carbono amorfo, aromaticidade e tamanho de cristalito.

A Fig. 39 mostra um decréscimo no *background* em função do aumento da temperatura. Como as amostras de coque foram previamente desmineralizadas, o *background* dos espectros de DRX destas amostras está associado ao teor de carbono amorfo das mesmas (Lu et al. 2001). Segundo Lu et al. (2002), o aumento de temperatura provoca a liberação do carbono amorfo como volátil, devido à extensiva decomposição térmica. Hilding et al. (2005) verificou um decréscimo no teor de carbono amorfo com o aumento do tamanho de cristalito (L_{002}) em amostras de coque retiradas de zonas quentes de um EBF.

A aromaticidade relaciona os teores de carbono aromático e alifático. Ela é calculada por uma relação entre as áreas integradas das bandas (γ) e (002). Qualitativamente pode-se verificar que houve um aumento significativo de aromaticidade das amostras. O aumento da temperatura de tratamento térmico diminuiu a banda associada aos carbonos alifáticos. Os carbonos alifáticos devem ter sido parcialmente liberados do coque na forma de voláteis ou agregados à estrutura aromática, aumentando a aromaticidade da amostra (Lu et al., 2002).

A Tabela 15 fornece os valores da distribuição *Pearson VII* para o perfil de DRX dos picos (002) do carbono e o valor calculado do tamanho de cristalito carbonoso (L_{002}) para as amostras de coque, padrão e tratadas termicamente, e uma amostra de grafita industrial.

As propriedades médias típicas da grafita industrial, utilizada como referência, estão apresentadas no ANEXO A.

Tabela 15 – Valores da distribuição *Pearson VII* para o perfil de DRX do pico (002) do carbono e tamanho de cristalito carbonoso (L_{002}) para as amostras de coque: padrão (CQ) e tratadas termicamente (100% Ar; 60 min), e para uma amostra de grafita industrial

Coque	2θ (°)	B_L (°)	B_R (°)	B_0 (°)	L_{002} (nm)
CQ	25,50	4,11	2,97	3,54	2,28
CQ _{1200°C}	25,60	3,95	2,71	3,33	2,42
CQ _{1300°C}	25,72	3,27	2,13	2,70	2,98
CQ _{1400°C}	25,80	2,47	1,66	2,07	3,91
CQ _{1600°C}	25,96	1,58	1,02	1,30	6,23
Grafita	26,30	0,72	0,36	0,54	15,32

A cristalinidade ou grau de ordenamento da estrutura do carbono pode ser avaliada pela forma do pico (002) do carbono. A análise dos espectros de DRX das amostras de coque tratadas termicamente mostra que o pico (002) do carbono se tornou mais estreito com o aumento da temperatura indicando um aumento substancial no grau de ordenamento das lamelas carbonosas. O valor de L_{002} aumentou cerca de três vezes para a amostra de coque tratada a 1600°C em relação à amostra padrão. As amostras de coque apresentaram valores crescentes de 2θ para o pico (002) do carbono com o aumento da temperatura do tratamento térmico. O valor de 2θ para o pico da amostra da grafita foi de 26,30°. A amostra da grafita apresentou L_{002} de 15,2 nm, aproximadamente 2,5 vezes o valor para o coque tratado a 1600°C. Com aumento da temperatura de tratamento térmico a estrutura do coque tende a uma estrutura mais gráfitica (Monaghan et al., 2008).

4.5.2 Curva de calibração — tratamento térmico do coque e estrutura do carbono

A Figura 40 apresenta o perfil de DRX do pico (002) do carbono para as amostras de coque e a correlação entre a altura do cristalito carbonoso (L_{002}) do coque e a temperatura de tratamento térmico. O perfil de DRX do pico (002) do carbono de uma amostra de grafita industrial (Anexo A) foi adicionado para comparação com o nível de grafitização das amostras de coque.

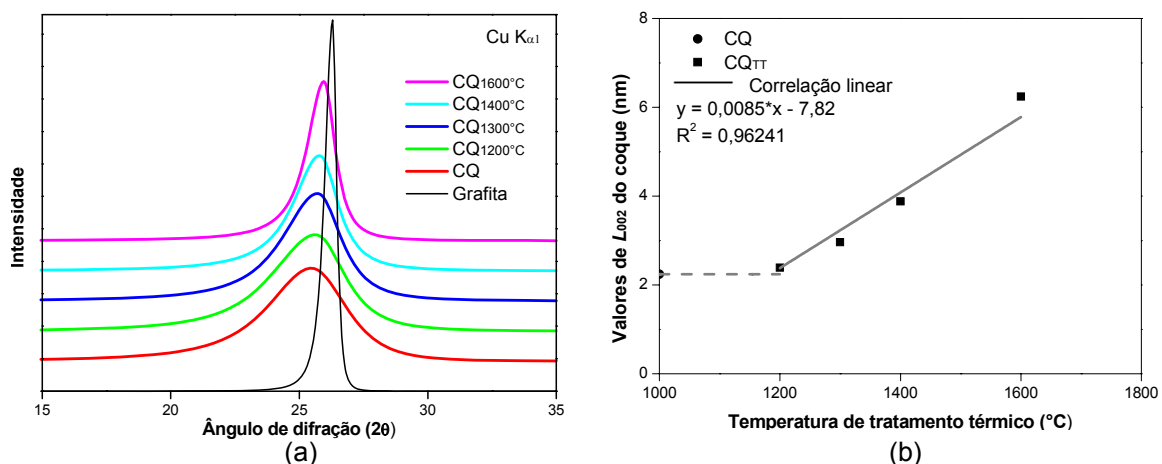


Figura 40 – (a) Comparação entre o perfil de DRX do pico (002) do carbono das amostras de coque, padrão (CQ) e tratadas termicamente e uma amostra de grafita industrial ($\text{Cu K}\alpha_1$); (b) Correlação entre o tamanho do cristalito carbonoso (L_{002}) do coque e a temperatura de tratamento térmico. A linha horizontal representa o L_{002} do coque padrão

A grafitação do coque cresce rapidamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico entre 1200 a 1600°C, como poder ser visto na Fig. 40. É conhecido que acima de aproximadamente 1100°C o coque grafitiza com o aumento da temperatura e que esta grafitação é irreversível (Monaghan et al., 2008). A linha horizontal (Fig. 40b) representa o L_{002} da amostra CQ. Segundo Gupta et al. (2005), o coque padrão pode ser considerado como tratado termicamente a temperatura de 1.000°C. Em conformidade com os autores, foi encontrada pouca variação no L_{002} do carbono no coque entre as amostras CQ e tratada a temperatura de 1200°C.

Uma correlação linear entre o tamanho do cristalito do carbono (L_{002}) e a temperatura de tratamento térmico pode ser estabelecida. Para temperaturas entre 1200°C a 1600°C, a correlação linear entre os dados da curva de calibração (L_{002} e T) é mostrada na Equação 27

$$L_{002} = a(T) + b \quad (27)$$

onde: T é a temperatura de tratamento térmico (°C); L_{002} é a altura média do cristalito do carbono no coque a respectiva temperatura (nm); a e b são constantes que dependem das propriedades do coque utilizado, tais como os minerais constituintes e a estrutura carbonosa (Sahajwalla e Gupta, 2005). Hilding et al. (2005) também verificaram uma correlação linear entre os valores de L_{002} e as zonas de temperatura, nas quais amostras de coque foram retiradas de um EBF em

operação, demonstrando o efeito dominante da temperatura sobre o tamanho de cristalito do coque.

Com o aumento da temperatura a estrutura cristalina do carbono no coque torna-se mais grafitica, com grandes valores de L_{002} . O carbono no coque possui estrutura cristalina mais próxima a da grafite comparada aos carvões e chars (Monaghan et al., 2008). Grafitas disponíveis comercialmente não são tipicamente 100% carbono. Elas (assim como os carvões) também contêm uma pequena porção de materiais óxidos (McCarthy, 2004).

Segundo Gupta et al. (2005), a temperatura é o fator preponderante na organização da estrutura cristalina do coque no AF. Fatores como gaseificação tem efeito insignificante comparados à temperatura.

4.5.3 Origem térmica dos finos de coque no AF

A grafitização do coque possui muitas implicações nas operações do AF, incluindo a cinética de gaseificação, a geração de finos e sua subsequente assimilação. O ordenamento estrutural do carbono no coque pode ser usado para estimar a temperatura de origem dos finos de coque no AF (Gupta et al., 2005).

O espectro de DRX e perfil dos picos (002) do carbono das amostras de coque padrão e tratadas termicamente, e amostras de coque dos PBs é apresentado na Figura 41 (a) e (b).

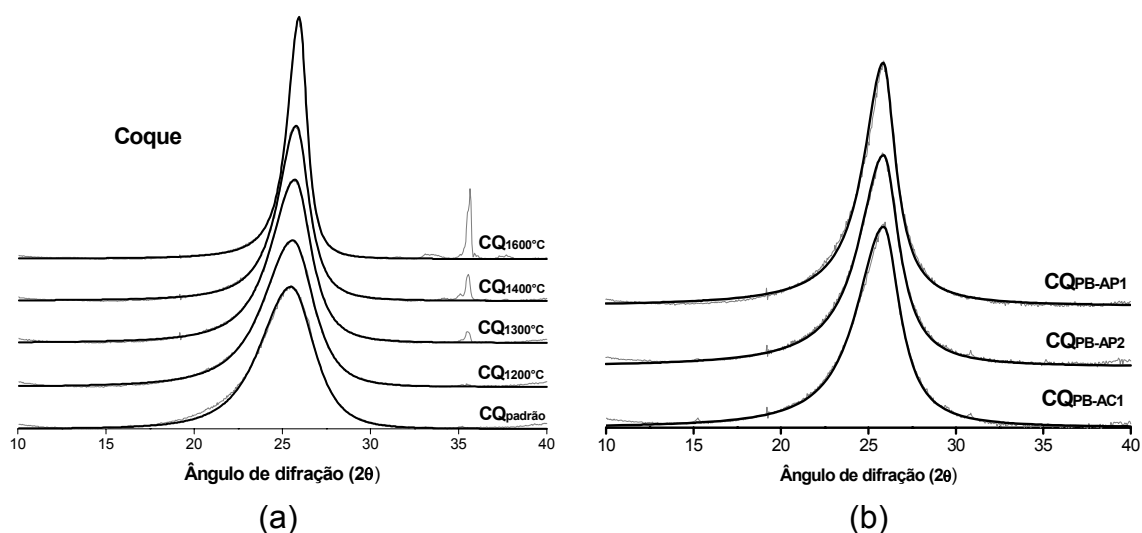


Figura 41 – a) Espectro de DRX e perfil dos picos (002) do carbono para o coque padrão (CQ) e amostras tratadas termicamente em atmosfera inerte (Ar); b) Espectro de DRX e perfil dos picos (002) do carbono para as amostras de coque dos PBs; (Cu $K_{\alpha 1}$)

Verifica-se uma semelhança entre perfis do pico (002) do carbono, para as amostras de coque tratadas termicamente em laboratório e as amostras grafitizadas no AF (CQ_{PBs}). A análise dos perfis dos picos (002) do carbono das amostras representativas dos CQ_{PBs} mostrou uma ordem crescente de grafitização do CQ_{PB-AC1} ao CQ_{PB-AP1}.

Preliminarmente pode-se dizer que os finos de coque em AFs operando exclusivamente a coque encontram-se menos grafitizados no PB. A avaliação de um maior número de amostras poderia confirmar esta constatação. Esta menor grafitização dos finos de coque poderia estar associada a uma maior geração destes em regiões de menor temperatura (Zona 1 e 2 — Tab. 4), podendo estar relacionado a uma menor qualidade do coque, a um coque mais reativo. AFs a coque com PCI demandam um coque de melhor qualidade, uma vez que o mesmo precisa atender as alterações causadas pelo processo PCI no AF (Carpenter, 2006). Outra possibilidade seria a de que os finos de coque gerados em regiões de maior temperatura (Zona 2 e 3 — Tab. 4) estariam sendo consumidos em maior quantidade no processo, já que os finos de coque não precisariam competir com o char pela reação de gaseificação com o CO (reação de Boudouard).

Comparando-se os dois conjuntos de amostras verifica-se que as amostras de coque advindas do AF apresentam um estado de grafitização superior ao do coque padrão (produzido a ~1000°C), porém inferior ao coque tratado a 1600°C.

A Tabela 16 fornece, para cada fração do PB-AC1, os valores de L_{002} , teor (carbono total — item 4.1.2) e zona de origem dos finos de coque.

Tabela 16 – Proporção e origem dos finos de coque no PB-AC1 (AF a coque sem PCI)

Item	Fração (μm)	L_{002} (nm)	Carbono total, Teor de coque (%)	Origem no AF, Zona (item 3.9)
PB-AC1	< 38	2,49	0,15	2
	38 – 63	2,40	1,00	2
	63 – 90	2,41	1,81	2
	88 – 180	2,60	13,25	2
	180 – 250	2,63	12,21	2
	250 – 425	2,71	7,25	2
	> 425	2,61	3,81	2
	PB _{total}	2,58	39,48	2

As frações granulométricas da amostra PB-AC1 apresentaram valores de L_{002} entre 2,40 e 2,71 nm, um pouco superiores ao CQ (2,28 nm). A fração 250 – 425 μm , como nos demais PBs, apresentou o maior valor de L_{002} entre as frações, 2,71 nm.

Com o emprego da Eq. (27) foi estimada a correlação entre a temperatura de tratamento térmico e a altura de cristalito carbonoso das espécimes do CQ tratadas termicamente: $L_{002} = 0,0085 \cdot T - 7,82$ (nm). A esta equação foram aplicados os valores de L_{002} dos finos de coque nos PBs (frações superiores a 250 μm nos PBs com AF a coque com PCI — Tab. 13 e frações do PB-AC1 oriundo do AF operando a coque sem PCI — Tab. 16) para monitorar a origem térmica dos finos de coque no AF. A Figura 42 compara a proporção dos finos de coque nos PBs e mostra as zonas térmicas do AF em que foram predominantemente gerados (Tab. 4).

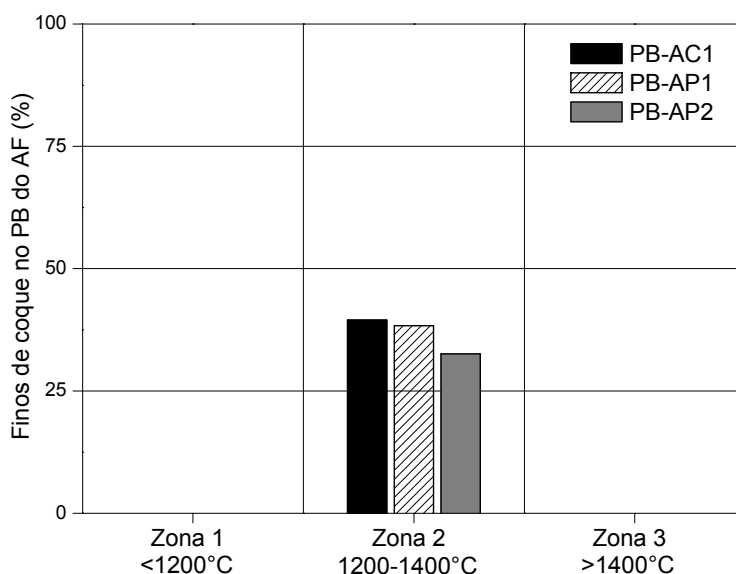


Figura 42 — Porcentagem de finos de coque nas amostras de PBs do AF e sua associação com diferentes zonas térmicas do AF

Os finos de coque presentes nos PBs estudados foram oriundos do mesmo coque padrão (CQ) utilizado na usina siderúrgica. Observou-se que os finos de coque gerados no AF, e dispostos nas amostras de PBs estudadas, se originaram predominantemente na zona coesiva do AF. Para o PB-AC1 uma pequena parcela (não apresentada no gráfico) provavelmente foi originada na zona granular, cuja composição apresentou L_{002} próximo ao da zona 1 (1200°C). Shahajwalla e Gupta (2005) encontraram, para três PBs estudados, dois com finos de coque originários da zona coesiva e um da zona granular. Segundo os autores, a maior parte dos finos

de coque gerados na zona 3 ($> 1400^{\circ}\text{C}$) provavelmente são consumidos ou concentrados no processo.

A estrutura do carbono no coque influencia na sua grafitização, reatividade e consequente conteúdo de finos no pó do AF. A grafitização do coque está relacionada ao seu comportamento de degradação no AF. A degradação do coque ocorre devido a efeitos químicos, mecânicos e térmicos. A estrutura do carbono no PB pode ser usada para distinguir e otimizar os efeitos da qualidade do coque nos mecanismos de geração de finos sob diferentes condições operacionais (Sahajwalla e Gupta, 2005; Hilding, 2005).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve por objetivo geral identificar e quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no PB do AF utilizando a técnica de DRX.

Para isto caracterizou-se amostras de carvões utilizadas no processo PCI, uma amostra de coque padrão e amostras de PB obtidas do AF em estudo. A partir das amostras de char, coque e PB estudadas e das diferenças de organização das estruturas carbonosas destes materiais (L_{002}) estabeleceu-se uma metodologia de utilização da DRX para quantificar os componentes carbonosos do PB. Para isto produziram-se curvas de calibração a partir das amostras desmineralizadas de char produzidas em laboratório e amostras representativas de finos de coque identificadas, em granulometria específica, nos PBs (250 — 425 μm).

As frações dos PBs (AF a coque com PCI) apresentaram valores de L_{002} superiores ao do CQ, indicando distintas composições de char e finos de coque. As frações de maior granulometria apresentaram composição majoritária de finos de coque. A fração 250 – 425 μm apresentou em todos os PBs o maior valor de L_{002} , sugerindo uma composição exclusiva de coque para esta faixa. Os valores de L_{002} das frações < 63 μm dos PBs (AF a coque com PCI), indicaram, ao contrário da literatura, uma composição não exclusiva de char.

O conteúdo carbonoso de char nos PBs (AF a coque com PC) estudados ficou entre 5 e 7,5%. Considerando os parâmetros operacionais do AF em estudo e uma análise conjunta de amostras de PB e lama, seria possível calcular o teor de char incombusto por tonelada de gusa produzido, informação que pode ser empregada na seleção do tipo de carvão utilizado e na otimização da prática de PCI.

Em relação a zona origem dos finos de finos de coque gerados no AF verificou-se que a grafitização do coque cresceu rapidamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico, que o valor do L_{002} aumentou cerca de três vezes para a amostra de coque tratada a 1600°C em relação à amostra padrão.

Observou-se que os finos de coque gerados no AF, e dispostos nas amostras de PBs estudadas, se originaram predominantemente na zona coesiva do AF. A caracterização do coque contido no PB bem como sua origem térmica, relacionada à grafitização que o mesmo sofre no AF, são informações úteis para compreensão dos mecanismos de geração e consumo dos finos de coque no AF.

6 CONCLUSÕES

No presente estudo, amostras de carvões utilizados na PCI e respectivos chars, amostras de coque padrão (CQ) e tratadas termicamente, e amostras de pós de balão foram caracterizadas quanto as suas propriedades químicas e estruturais. As amostras de char e o coque oriundo dos PBs foram utilizados como padrões para a quantificação por DRX.

Os resultados obtidos referentes à etapa de caracterização e preparação das amostras levaram às seguintes conclusões:

- O carvão CAB, resultante de misturas de carvões para PCI, apresentou 77% de carbono elementar, teor de cinzas em torno de 10% e distribuição granulométrica com certa dispersão, tendo cerca de 90% das partículas abaixo 75 μm .
- Os PBs apresentaram teores de carbono entre 37 e 44%. Quanto à distribuição granulométrica, apresentaram a maior parte das partículas distribuídas nas frações intermediárias, entre 90 – 250 μm , faixas que também apresentaram a maior concentração de carbono. Foi encontrado teor insignificante de carbono (<1%) nas frações de granulometria < 63 μm .
- A desmineralização possibilitou a retirada de grande parte da matéria inorgânica das amostras estudadas. Este tratamento permitiu estabelecer com maior precisão uma análise quantitativa por DRX (L_{002}), sobretudo nas frações de menor granulometria dos PBs, que apresentaram pouco conteúdo carbonoso.

Os resultados obtidos referentes à etapa da análise quantitativa por DRX levaram às seguintes conclusões em relação à estrutura dos padrões:

- Os carvões CA, CAB e CB apresentaram um tamanho médio de cristalito (L_{002}) de 1,11, 1,27 e 1,32 nm respectivamente, indicando para os carvões estudados que quanto maior o *rank* do carvão maior será o seu valor de L_{002} (maior organização cristalina).
- Os chars ChA, ChAB e ChB apresentaram em relação aos carvões dos quais se originaram: maiores valores de L_{002} (1,22, 1,32 e 1,37 nm respectivamente), maior aromaticidade e menor teor de carbono amorfo. Todas estas características ordenaram-se conforme o rank dos carvões de origem.

— As amostras dos padrões de char (ChAB) e coque apresentaram distintos graus de grafitação (L_{002}). A amostra de char, cuja estrutura cristalina é menos organizada que a do coque, apresentou o menor valor de L_{002} .

— Uma vez que a fração carbonosa presente nos PBs do AF, é formada basicamente por char e finos de coque, materiais distintos quanto ao grau de organização cristalina (razão entre os L_{002} superior a 2), torna-se viável o emprego da metodologia de quantificação destes materiais por DRX, a partir das diferenças de L_{002} entre o char e o coque, e suas misturas.

— As amostras representativas de coque, oriundas da fração 250 – 425 μm dos PBs (CQ_{PBs}), apresentaram valores de L_{002} de 2,63, 2,83 e 3,37 nm, maiores que o do CQ (2,24 nm). Portanto, essas amostras apresentam uma estrutura cristalina mais organizada do que originalmente possuíam. Isto é um indicativo do histórico térmico dessas amostras, de que elas sofreram grafitação no AF.

Os resultados obtidos referentes à etapa da análise quantitativa por DRX levaram às seguintes conclusões em relação à proporção de char e finos de coque nas amostras de PB:

— Foi observado, de acordo com a literatura, que há uma forte correlação linear entre os valores de L_{002} e as proporções de char em misturas contendo char e coque.

— A amostra PB-AC1, obtida num AF a coque sem PCI, apresentou L_{002} de 2,58 nm. Os valores de L_{002} das frações desta amostra apresentaram pouca variação sendo representativos de uma composição carbonosa exclusiva de coque.

— As amostras PB-AP1 e PB-AP2, obtidas num AF a coque com PCI, apresentaram L_{002} de 3,28 e 2,76 nm, respectivamente. Estes valores de L_{002} , superiores ao CQ, indicam composição majoritária de finos de coque nestes PBs.

— As diferenças nos perfis do pico (002) do carbono, nas frações dos pós PB-AP1 e PB-AP2, resultam de distintos tamanhos de cristalitos (L_{002}) e indicam diferentes composições de char e coque. As frações de maior granulometria apresentaram picos mais intensos e mais estreitos (maior L_{002}), sendo portanto compostas majoritariamente por finos de coque. Já as frações de menor granulometria apresentaram picos cada vez mais largos (menor L_{002}) indicando uma composição crescente de char.

— A fração 250 – 425 μm apresentou em todos os PBs o maior valor de L_{002} . Estes elevados valores de L_{002} sugerem, para os PBs (PCI), uma composição exclusiva de coque para esta faixa, como indicado pela literatura.

— Os valores de L_{002} das frações < 63 μm dos PBs (PCI) e os resultados do PB-AC1 (coque), indicaram, ao contrário da literatura, uma composição não exclusiva de char para estas frações.

— O teor total de finos de coque e char no PB-AP1 foi de 38,32% e 2,08%, respectivamente, e no PB-AP2 foi de 32,54% e 2,64%.

— O conteúdo carbonoso de char no PB-AP1 foi de 5,16% e no PB-AP2 foi de 7,51%. Considerando estes resultados, os parâmetros operacionais do AF em estudo, e um procedimento de análise semelhante para amostras de lama, seria possível calcular o teor de char incombusto por tonelada de gusa produzido.

Os resultados obtidos referentes à etapa da análise quantitativa por DRX levaram às seguintes conclusões em relação à zona de origem dos finos de coque gerados no AF — efeito da temperatura sobre a grafitização do coque:

— A grafitização do coque cresceu rapidamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico entre 1200 a 1600°C. O valor de L_{002} aumentou cerca de três vezes para a amostra de coque tratada a 1600°C em relação à amostra padrão.

— Em conformidade com a literatura, foi encontrada pouca variação no estado de grafitização (L_{002}) do carbono entre as amostras de coque padrão e tratada a temperatura de 1200°C.

— Uma correlação linear entre o tamanho do cristalito do carbono (L_{002}) e a temperatura de tratamento térmico pode ser estabelecida.

— Preliminarmente pode-se dizer que os finos de coque em AFs operando exclusivamente a coque encontram-se menos grafitizados no PB.

— Observou-se que os finos de coque gerados no AF, e dispostos nas amostras de PBs estudadas, se originaram predominantemente na zona coesiva do AF.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A quantificação dos teores de char e finos de coque no PB do AF constitui-se numa importante fonte de dados para a avaliação da combustibilidade dos carvões injetados, seleção do tipo de carvão utilizado, otimização da prática de PCI, e estimativa da geração e consumo dos finos de coque no AF.

Em função da distribuição de char e finos de coque apresentada pelos PBs estudados, para uma análise quantitativa mais imediata dos teores destes materiais carbonosos nos PBs do AF, sugerem-se os seguintes experimentos:

— Determinar o teor de char e finos de coque a partir de uma separação granulométrica restrita a três frações:

- < 250 μm : char + finos de coque;
- 250 – 425 μm : CQ_{PB} (padrão para os finos de coque);
- > 250 μm : finos de coque

— Comparar os resultados com a separação em sete faixas granulométricas.

— Avaliar a possibilidade de realizar a DRX das três frações propostas, sem prévia desmineralização, uma vez que todas as frações possuirão suficiente teor de carbono.

— Avaliar, neste caso, a melhoria nas DRX utilizando apenas uma separação magnética (Sahajwalla e Gupta, 2005).

— Determinar o teor de char e finos de coque em amostras de lama do AF.

— Verificar através de MEV a presença de finos de coque nas frações de granulometria inferior a 63 μm nas amostras de PBs e lama do AF.

— Determinar o teor de char incombusto e finos de coque por tonelada de gusa produzido a partir dos parâmetros operacionais do AF em estudo e teores encontrados no pó e na lama do AF.

Quanto à avaliação da geração e consumo dos finos de coque no AF sugerem-se os seguintes experimentos:

— Realizar a coleta de amostras de coque em diferentes isotermas do AF;

— Avaliar a evolução do L_{002} em função da temperatura coque no AF e comparar o estado de grafitização das mesmas com amostras tratadas termicamente em laboratório e sob diferentes composições gasosas.

Quanto à geração de padrões de char em condições semelhantes às encontradas no AF sugerem-se os seguintes experimentos:

— Gerar amostras de char em forno de queda livre (DTF) e simulador da zona de combustão, a partir de carvões nacionais e importados;

— Avaliar a grafitização das amostras de char geradas nos simuladores e identificar aquelas que mais se aproxima do char gerado nas condições operacionais dos AFs.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, L.; E.; SOMMER, E.C. Systematic analysis of carbon black structures, **Journal of Physical Chemistry**, v. 60, p. 1646–9, 1956.

ALEXANDER, L.; KLUG, H. P. X-ray diffraction analysis of crystalline dusts. **Analytical Chemistry**, v. 20, p. 886–894, 1948.

ALVAREZ, D. Unbiased Methods for the Morphological Description of Char Structures, **Fuel**, v. 76, n. 13, p.1241–1248, 1997.

ASTM D388 – Standard Classification of Coals by Rank, 2004.

ASTM D2013 – Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis, 2007.

ASTM D4239 – Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods, 2008.

ASTM D5142 – Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures, 2009.

ASTM D5373 – Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, 2007.

AXELSON, D. E. Solid State Nuclear Magnetic Resonance of Fossil Fuels: An Experimental Approach. **Multiscience Publications Limited**, Canada, 1985.

BABICH, A.; YAROSHEVSKII, S.; FORMOSO, A.; ISIDRO, A.; FERREIRA, S.; CORES, A.; GARCIA, L. Increase of Pulverized Coal Use Efficiency in Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 36, n. 10, p. 1250-1258, 1996.

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

BABICH, A.; SENK D.; GUDENAU H. W.; FORMOSO A.; MENENDEZ, J. L.; KOCHURA, V. Experimental Modeling and Measurements in the raceway when injecting auxiliary substances. In: Proc. Int. Blast Furnace Lower Zone Symposium, Wollongong, Australia, p. 25–27, 2002.

BABICH, A.; SENK, D.; GUDENAU, H. W.; MAVROMMATIS, K. Mainz GmbH, Aachen, **Ironmaking**, 2008.

BEPPLER, E. Requirements on the Coke Properties, Especially When Injecting High Coal Rates. In: **Ironmaking Conference Proceedings**, p. 171–184, 1992.

BERNARD, S.; BEYSSAC, O.; BENZERARA, K.; FINDLING, N.; TZEVEKTOV, G.; BROWN Jr., G. E. XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. **Carbon**, 48, 2506-16, 2010.

BUERGER, M.; J. New single-crystal structure analysis. **Acta Crystallographica**, n. 9, 1956.

CARPENTER, A. M. **Use of PCI in blast furnaces**. CCC/116, London, UK: IEA Clean Coal Centre, 66 p. 2006.

CONNOLLY, J. R. Introduction to X-ray diffraction. Department of Earth and Planetary Sciences, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico, 2010.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA, 1967.

DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, P. S. R.; MISRA, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, p. 40-57, 2007.

DENO, T.; OKUNO, Y. Introduction - high rate PCI operation in Japan. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. Pergamon, p. 1–14, 2000.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction theory and practice**. The Royal Society of Chemistry, 2008.

DONG, C.; CHEN, H.; WU, F. A new Cu Ka₂-elimination algorithm. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, 168-73. 1999.

DONG, S.; PATERSON, N.; DUGWELL, D. R.; KANDIYOTI, R. Characterization of Core-drilled Cokes in a Working Blast Furnace. In: **International Conference on Coal Science and Technology**. Nottingham, 2007.

EDWARDS, I. A. S. Structure in carbons and carbon forms. In: HARRY, M. (Ed.). **Introduction to Carbon Science**. London, Butterworths, p. 1–30, 1989.

ELDERTON, W P.; JOHNSON, N L.; Systems of Frequency Curves. **Cambridge University Press**, p. 77–9, Cambridge, 1969.

ERGUN, S. Graphitelike layers in coals and high vacuum distillation products. **Fuel**, n. 37, p. 365–9, 1958.

ERGUN, S.; TIENSUU, VH. Interpretation of the intensities of X-rays scattered by coals. **Fuel**, n. 38, p. 64–78, 1959

ERGUN, S. X-ray study of carbon. In: Walker, P. L. (Ed). **Chemistry and Physics of Carbon**, New York, p. 211–88, 1967.

ERGUN, S. **Chemistry and Physics of Carbon**, v.. 3, New York, 1968.

FRANKLIN, R. E. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon. **Acta Crystallographica**, n. 3, p.107–21, 1950.

GOMES, M. L. I.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F.; KALKREUTH, W.; BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D. Evaluation of combustion and properties of south brazilian coal and high rank coals for use in PCI. In: 2nd International Meeting on Ironmaking and 1st International Symposium on Iron Ore, Vitória, p. 169–179, 2004.

GUPTA, S.K.; SAHAJWALLA, V.; AL-OMARI, Y.; SAHA-CHAUDHURY, N.; RORICK F.; HEGEDUS, G.; CHAUBAL, P.; BURGO, J.; BEST, M.; HYLE, F. Atomic Structure of Coke Fines in Blast-Furnace Dust and Their Origin in Operating Blast Furnaces. In: IRONMAKING CONFERENCE, 62. Proceedings. Warrendale: ISS, p. 841–853, 2003.

HAJDU, F. Revised parameters of the analytic fits for coherent and incoherent scattered X-ray intensities of the first 36 atoms. **Acta Crystallographica**, A28, p. 250, 1972.

HEINBURG, T. **Thermal Biophysics of membranes**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2007.

HILDING, T.; GUPTA, S.; SAHAJWALLA, V.; BJÖRKMAN, B.; WIKSTRÖM, J. O. Degradation behaviour of a high CSR coke in an experimental Blast Furnace:

Effect of carbon structure and alkali reactions. **ISIJ International**, v. 45, n. 7, p. 1041–1050, 2005.

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

HUTNY, W. P.; GIROUX, L.; MACPHEE, A.; PRICE, J. T. Quality of coal for blast furnace injection. In: AISE. Blast Furnace Injection Symposium, Cleveland, p. 1–32, 1996.

IBS: INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, 2010.

Informação disponível em Meveus.iehk.rwth-aachen.de. Acesso em junho de 2010.

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

JENKINS, R. X-ray Techniques: Overview. In **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. R.A, Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, p. 13269–13288, 2000.

JUNIPER, L. Thermal coal technology. A manual for Australian coal. Brisbane, Qld, Australia, Department of Mines and Energy, QTHERM Program, 186 p., 2000.

KAHN, H. PMI2201 - Técnicas de Caracterização de Materiais: Difração de raios-X. USP — Escola Politécnica, São Paulo, 2010.

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

KAMIJOU T.; SHIMIZU M. PC combustion in blast furnace. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. Oxford, UK, Pergamon - Elsevier Science, p 63–82, 2000.

KAWAKAMI, M.; KANBA, H.; SATO, K.; TAKENAKA, T.; GUPTA, S.; CHANDRATILLEKE, R. SAHAJWALLA, V. Characterization of thermal annealing effects on the evolution of coke carbon structure using Raman

spectroscopy and X-ray diffraction. **ISIJ International**, v. 46, n. 8, PP. 1165-70, 2006.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**, Second Edition, John Wiley, p. 966, 1977.

LADELL, J.; ZAGOFSKY, A. & PEARLMAN, S. **Journal of Applied Crystallography**, n. 8, p. 499–506, 1975.

LU, L SAHAJWALLA, V.; KONG, C. H.; HARRIS, D. Quantitative X-ray Diffraction Analysis and its Application to Various Coals. **Carbon**; 39: p.1821–33, 2001.

LU, L.; SAHAJWALLA, V.; KONG, C.; MCLEAN, A. Chemical structure of chars prepared under conditions prevailing in the blast furnace PCI operation. **ISIJ International**, v. 42(8), p. 816–825, 2002.

MACHADO J. G. M. S. Estudo de Reatividade e Combustão de Carvões Minerais, Carvão Vegetal e Misturas. Porto Alegre, 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

MACHADO, J. G. M. S.; OSORIO, E; VILELA, A. C. F. Reactivity of brazilian coal, charcoal, imported coal and blends aiming to their injection into blast furnaces. **Materials Research.**, v.13, n. 3, p. 287-292, 2010.

MARSH, H.; MENÉNDEZ, R. Mechanisms of formation of isotropic and anisotropic carbons. In: MARSH, H. (Ed.). **Introduction to carbon Science**. London: Butterworths, p. 37–73, 1989.

MARSH, H. Introduction to carbon technologies. Publicaciones de la Universidad de Alicante. Spain, 1997.

MATHEWS, J. P.; VAN DUIN, A. C. T.; CHAFFEE, A. L. The utility of coal molecular models, **Fuel Process, Technol**, 2010.

MÉNENDEZ, L.B.; BORREGO, A. G.; MARTINEZ-TARAZONA, M.R.; MENÉNDEZ R. Influence of petrographic and mineral matter composition of coal particles on their combustion reactivity. **Fuel**, v. 82, p. 1875–1882, 2003.

- MENENDEZ, R., et al. Microscopy Study of Inertinite-Rich Coals and their Pyrolysis Chars, In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COAL SCIENCE, 7, Banff Proceedings, 1993.
- MILL, C. J. Tese: Pyrolysis of Fine Coal Particles at High Heating Rate and Pressure. School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry. University of New South Wales, Sidney, Australia, 2000.
- MONAGHAN, B. J.; NIGHTINGALE, R.; DALY, V.; FITZPATRICK, E. Determination of thermal histories of coke in blast furnace through X-ray analysis. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 35, n. 1, p. 38–42, 2008.
- MOURÃO, M. **Introdução a siderurgia**, ABM, São Paulo, 2007.
- NOLASCO, P. J. S.; PINTO Jr, O. T.; FERREIRA, C. R.; ASSIS, P. S. Aproveitamento de resíduos sólidos durante a injeção de carvão pulverizado em Altos-Fornos. In: XXIX Seminário de Redução de Minério de Ferro da ABM, Belo Horizonte, MG, p. 197–208, 1998.
- OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Utilização do carvão na siderurgia. Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização. Cadernos de planejamento e gestão ambiental 2. Feplan, p. 149–171, 2002.
- OSÓRIO, E.; GOMES, M. L. I.; VILELA, A. C. F.; KALKREUTH, W.; DE ALMEIDA, M.; BORREGO, A.; ALVAREZ, D. Evaluation of petrology and reactivity of coal blends for use in pulverized coal injection (PCI). *International Journal of Coal Geology*, v. 68, p. 14–29, 2006.
- PERCHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer, 2003.
- PRNOBIS, M. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. **FUEL**, 85, p. 474–480, 2006.
- RACHINGER, W. A. A Correction for the alpha-1 alpha-2 Doublet in the Measurement of Widths of X-Ray Diffraction Lines. **Jour. Sci. Inst.** 25, 254. 1948.
- REIS, H. M. B.; SESHADRI, V.; CASTRO, J. B. De, ULHÔA, M. B. Influência do rank e da composição maceral de carvão pulverizado na eficiência de combustão no raceway do alto-forno. In: XXXIII Seminário de Redução de Minério de

Ferro e Matérias-Primas e IV Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro da ABM, Ouro Preto, MG, p. 467–476 , 2003.

RIBAS, M. A.; OSÓRIO, E.; KALKREUTH, W.; VILELA, A. C. F. Identificação do char no pó de coletor do alto-forno através de técnicas de microscopia. In: XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro. Belo Horizonte, p. 543–552, 1999.

RIETVELD, H. M. **Journal of Applied Crystallography**, 2, p. 65–71, 1969.

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

ROBINSON, R. High temperature properties of by-product cold bounded pellets containing blast furnace flue dust. **Thermochimica Acta**, 432, p. 112–123, 2005.

RÖNTGEN, W. C. On a New Kind of Rays, **Ann. Physik Chemie**, 64, p.1–11, 1898.

SAHAJWALLA, V.; KONG, C. H.; CHAUBAL, P. C.; VALIA, H. S. Determination of proportions of coal char and coke fines in the off-gas blast furnace samples. **Iron & Steelmaker**, v. 27, n. 5, p. 69–72, 2000.

SAHAJWALLA, V.; GUPTA, S. K.; AL-OMARI, Y.; SAHA-CHAUDHURY, N.; RORICK F.; HEGEDUS, G.; CHAUBAL, P.; BURGO, J.; BEST, M.; HYLE, F. Combustion Characteristics of Pulverized Coals and Char Released in Blast Furnace Off-Gas. In: IRONMAKING CONFERENCE, 62, 2003. Proceedings. Warrendale: ISS, p. 775–785, 2003.

SAHAJWALLA. V.; GUPTA, S. PCI coal combustion behavior and residual coal char carryover in the blast furnaces of three American steel companies during pulverized coal injection (PCI) at high rates. TRP report 0033, Washington, DC, USA, American Iron and Steel Institute, Technology Roadmap Program Office, 95 p., 2005.

SCHERRER, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **Math.-Phys.** 2, p. 96–100, 1918.

SCHOENING, F. R. L. X-ray structure of some South African coals before and after heat treatment at 500 and 1000°C. **Fuel**, v. 62, p.1315–20, 1983.

SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy – Methods and Applications**. VCH, Weinheim - Germany, 1995.

SENK, D.; GUDENAU, H. W.; GEIMER, S.; GORBUNOVA, E. Dust Injection in Iron and Steel Metallurgy, **ISIJ International**, V. 46, No. 12, p. 1745–1751, 2006.

SHEN, L.; QIAO, Y.; GUO, Y.; TAN, J. Preparation of nanometer-sized black iron oxide pigment by recycling of blast furnace flue dust. **Hazardous Materials** 177, p. 495-500, 2010.

SHINN, J. H. From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure . **Fuel**, 63, p.1187–1196, 1984.

SNYDER, R. L.; BISH, D. **Quantitative Analysis by Xray Powder Diffraction**, Mineralogical Society of America, Washington D.C, 1989.

STEEL, K. M.; BESIDA, J.; O'DONNELL, T. A.; WOOD, D. G. Production of Ultra Clean Coal - Part I - Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids, **Fuel Processing Technology**, v. 70 (3), p. 171–192, 2001.

UNSWORTH, J. F.; ROBERTS, P. T. **The Influence of Organic Components on Combustion Performance Coal Science and Technology**, Amsterdam, v. 19, p. 75–92, 1991.

WANG, L.; JONES, L. E. X-Ray Diffraction of Nuclear Graphite. School of Engineering, Alfred University, Alfred, 2008.

WARREN, B. E. X-ray Diffraction Randon Layer Lattices. **Physical Review**. v. 59, n. 9, p. 693–698, 1941.

WERTZ, D. L. X-ray analysis of the Argonne premium coals. Use of absorption / diffraction methods. **Energy Fuels**, 4, p. 442–447, 1990.

WERTZ, D. L. X-ray scattering analysis of the average polycyclic aromatic unit in Argonne premium coal 401. **Fuel**, 77, p. 43–53, 1998.

WILLARD, H. Instrumental methods of analysis. 6 ed. California: Wadsworth Publishing Company Belmont, 1030 p, 1981.

- 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**, V.. 50, No. 3, p.390–395, 2010.
- WU, Z. Fundamentals of pulverised coal combustion. CCC/95, London, UK, IEA Clean Coal Centre, 36 p., 2005.
- WU, Z.; STEEL, K. M. Demineralization of a UK bituminous coal using HF and ferric ions. **FUEL** 86, 2007.
- YAMAGATA, C. et al. Fundamental study on combustion of pulverized coal injected into coke bed at high rate. **ISIJ International**, v. 32, n. 6, p. 725–732, 1992.
- YAMAGUCHI, K.; UENO, H.; TAMURA, K. Maximum injection rate of pulverized coal into blast furnace through tuyere with consideration of unburnt char. **ISIJ International**, v. 32, n. 6, p. 716–724, 1992.
- YAMAGUCHI, K.; UENO, H.; MATSUNAGA, S.; KALKIUCHI, K.; AMANO, S. Test on High-rate Pulverized Coal Injection Operation at Kimitsu No 3 Blast Furnace. **ISIJ International**, v. 35, n. 2, p. 148–155, 1995.
- YEH, C. M.; HO, C. K.; DU, S. W.; CHOU, C. S.; HSU, C. H. The development of pulverized coal injection lance with air cooling in no.3 blast furnace. In: 61st ironmaking conference, proceedings, Nashville, TN, USA, p.10–13, 2002.
- YEN, T. F.; ERDMAN, J. G.; POLLACK, S. Investigation of the structure of petroleum asphaltene by X-ray diffraction. **Analytical Chemistry**, v. 33, p. 1587–1594, 1961.
- YU, J.; LUCAS, J. A.; WALL, T. F. Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 135–70, 2007
- ZEYDABADI, B. A.; MOWLA, D.; SHARIAT, M. H.; KALAJAHI, J. F. Zinc recovery from blast furnace flue dust. **Hydrometallurgy**, v. 47, p. 113–125, 1997.
- ZHANG, S.; BI, X. Theoretical consideration of problems relating to high coal rate injection into blast furnaces. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, p. 467–474, 2003.

ZHANG, Z.; ZHOU, F.; LAVERNIA, E. J. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 24, p. 1349–1355, 2003.

ZICKLER, G. A.; SMARSLY, B; GIERLINGER, N.; PETERLIK, H.; PARIS, O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 44, p. 3239–3246, 2006.

APÊNDICE A — Distribuição granulométrica das amostras de carvões e PBs

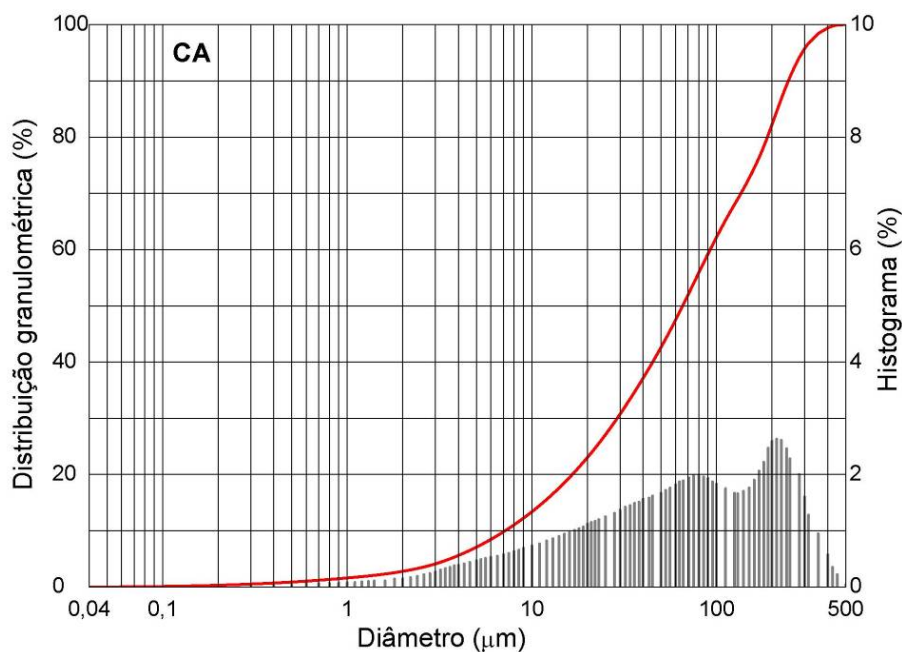


Figura 1 – Distribuição granulométrica do carvão CA

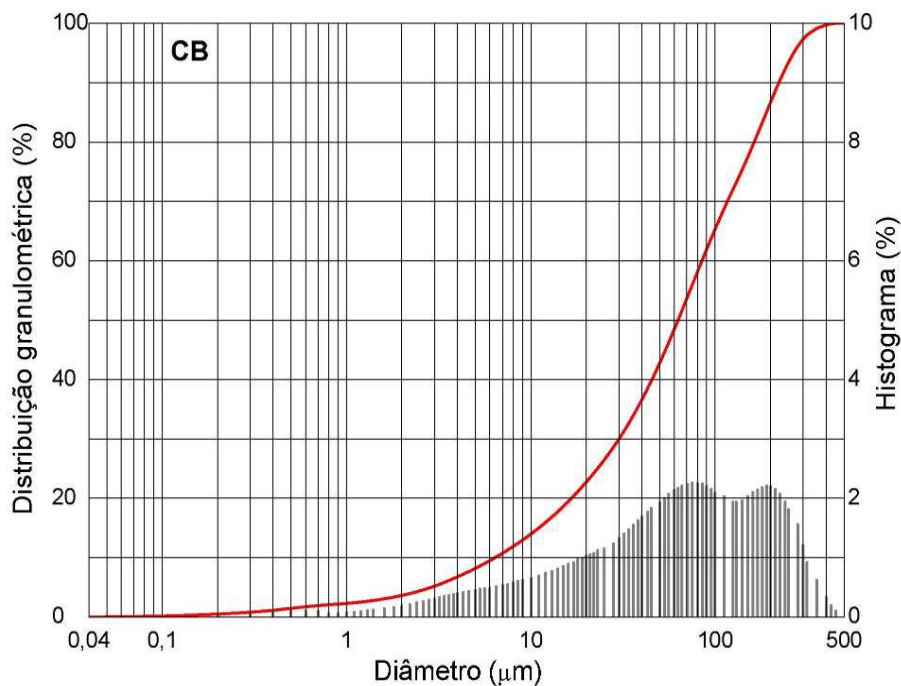


Figura 2 – Distribuição granulométrica do carvão CB

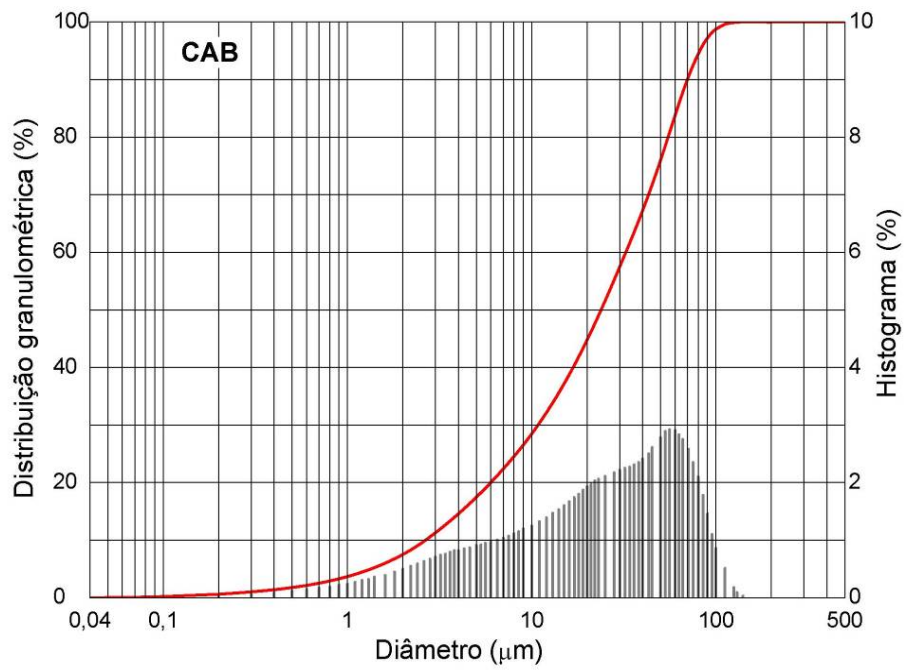


Figura 3 – Distribuição granulométrica da mistura CAB

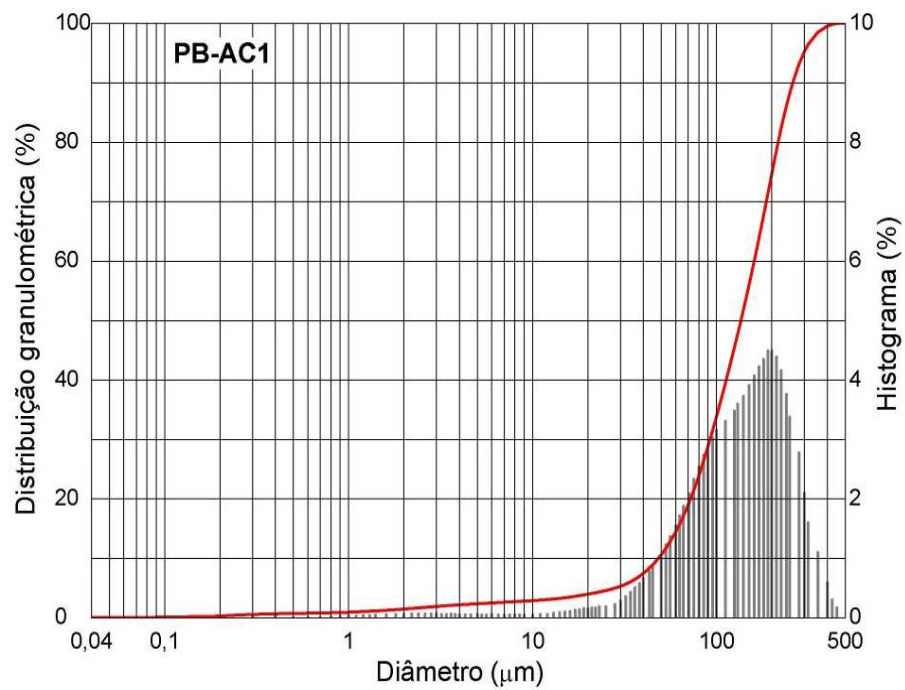


Figura 4 – Distribuição granulométrica do PB-AC1

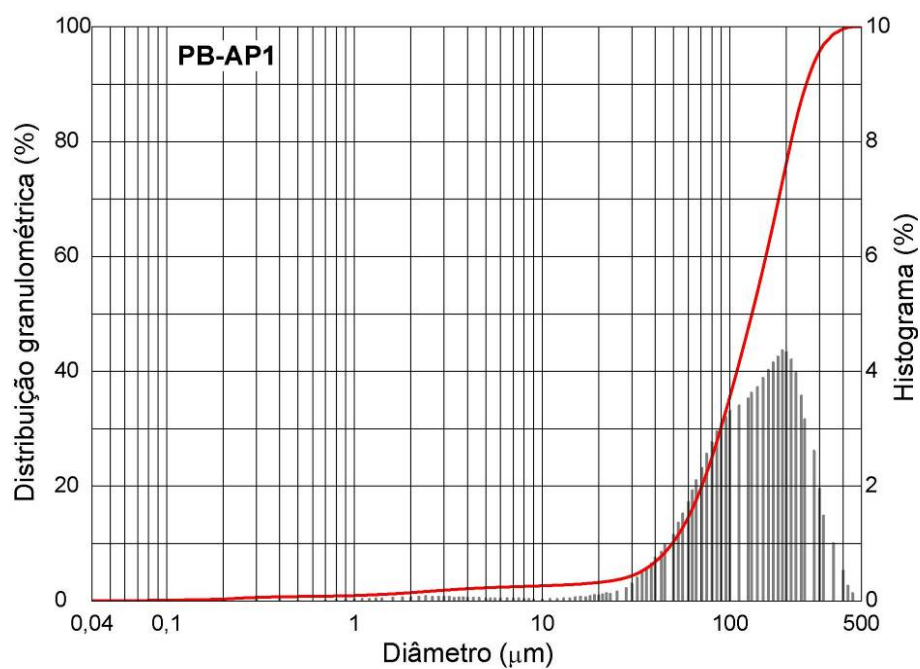


Figura 5 – Distribuição granulométrica do PB-AP1

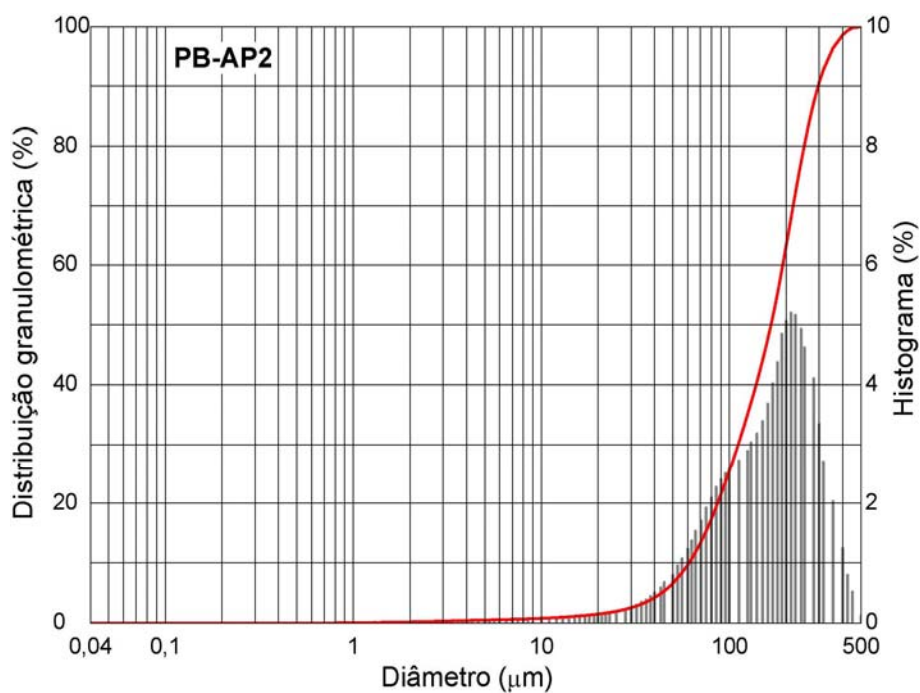


Figura 6 – Distribuição granulométrica do PB-AP2

APÊNDICE B — Espectro de DRX dos carvões

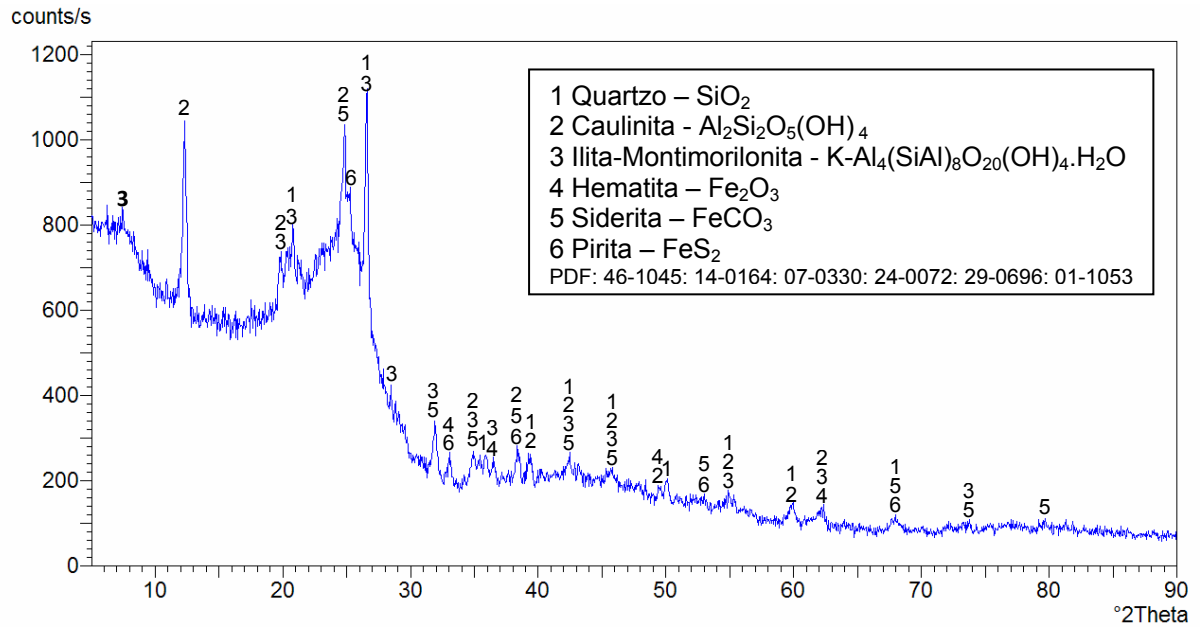


Figura 1 – Espectro de DRX do carvão CA (Cu $K\alpha$)

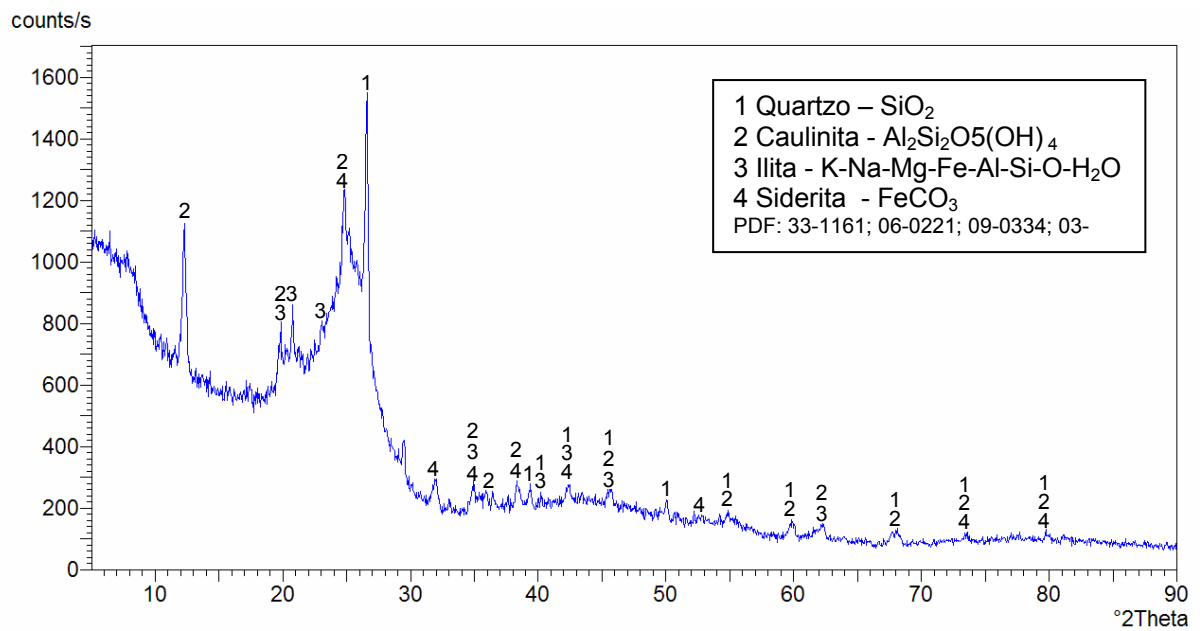


Figura 2 – Espectro de DRX do carvão CB (Cu $K\alpha$)

APÊNDICE C — Análise elementar das frações dos PBs

Tabela 1 – Análises elementar e de teor de matéria inorgânica das frações dos PBs

Item	Frações (μm)	MI (% _{bs})	C (% _{bs})	H (% _{bs})	N (% _{bs})	S (% _{bs})
PB-AC1	<38	NA	7,35	0,40	0,16	0,18
	38-63	86,88	11,26	0,28	0,20	0,18
	63-90	80,95	17,26	0,26	0,28	0,21
	90-180	43,05	51,57	0,38	0,75	0,49
	180-250	43,18	57,22	0,41	0,83	0,70
	250-425	30,09	67,09	0,46	0,94	0,63
	>425	29,58	66,82	0,75	0,91	0,70
	Total	59,77	38,91	0,41	0,56	0,43
PB-AP1	<38	NA	6,51	0,13	0,11	0,15
	38-63	90,55	10,52	0,13	0,17	0,16
	63-90	81,75	18,48	0,14	0,26	0,20
	90-180	69,53	29,87	0,11	0,41	0,26
	180-250	42,47	57,01	0,20	0,67	0,62
	250-425	41,08	74,94	0,24	0,94	0,62
	>425	18,67	81,07	0,21	1,02	0,68
	Total	57,06	43,57	0,34	0,56	0,46
PB-AP2	<38	NA	4,77	0,15	0,09	0,12
	38-63	89,08	9,22	0,12	0,16	0,14
	63-90	81,41	16,69	0,17	0,26	0,18
	90-180	66,03	31,32	0,26	0,45	0,31
	180-250	48,82	49,43	0,52	0,66	0,62
	250-425	43,01	53,37	0,68	0,70	0,74
	>425	50,85	44,63	0,48	0,61	0,43
	Total	61,60	36,66	0,43	0,51	0,43

MI = matéria inorgânica; bs= base seca; NA = não avaliado devido à pequena quantidade de amostra;
Total = o PB original, não fracionado

APÊNDICE D — Curvas de aquecimento dos ensaios de grafitação do coque

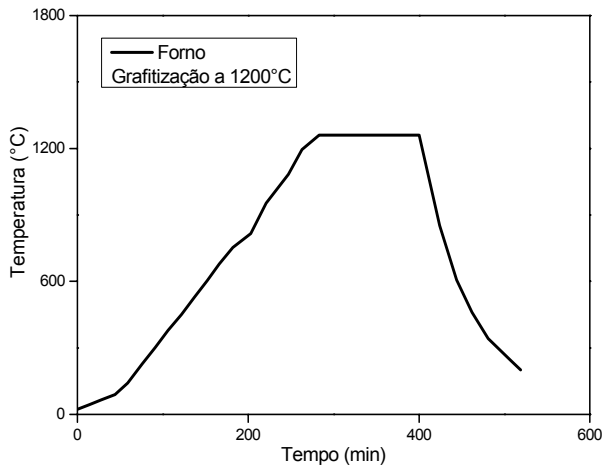


Figura 1 – Grafitação a 1200°C

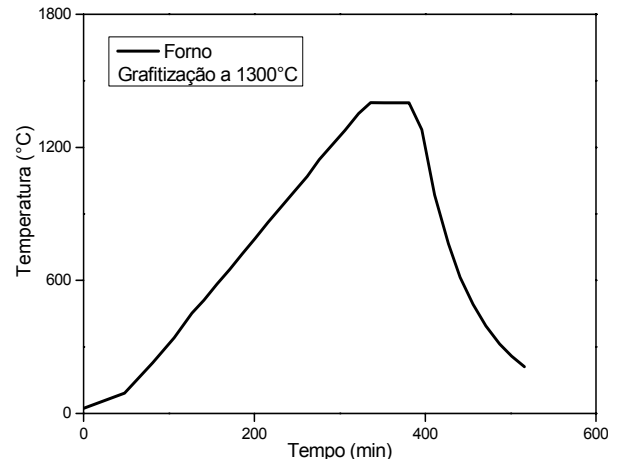


Figura 2 – Grafitação a 1300°C

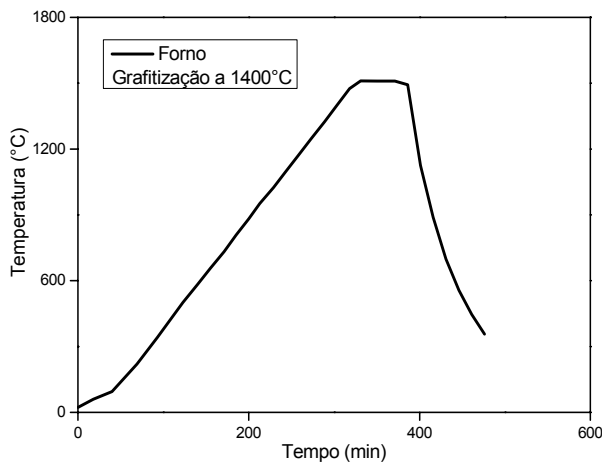


Figura 3 – Grafitação a 1400°C

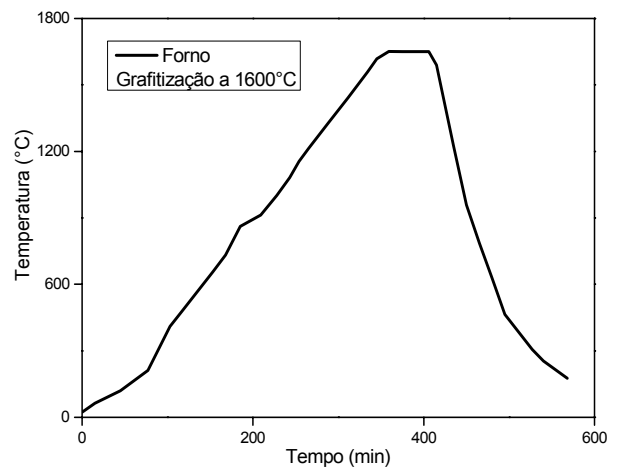


Figura 4 – Grafitação a 1600°C

APÊNDICE E — Espectros de DRX dos padrões de char e coque

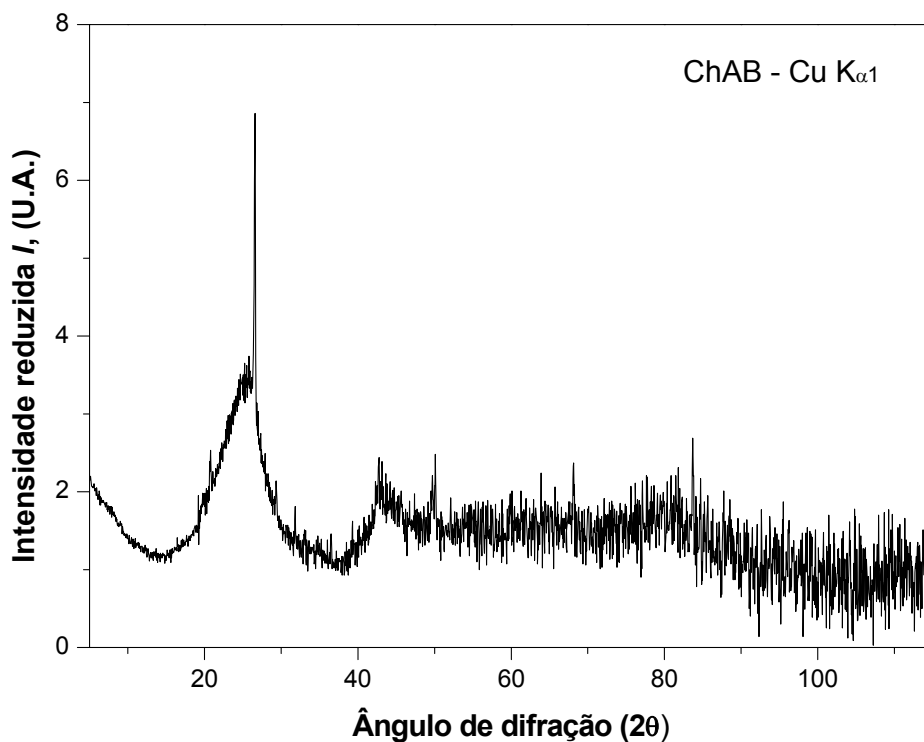


Figura 1 – Intensidade reduzida I (unidades atômicas) do perfil de DRX do padrão de char ChAB

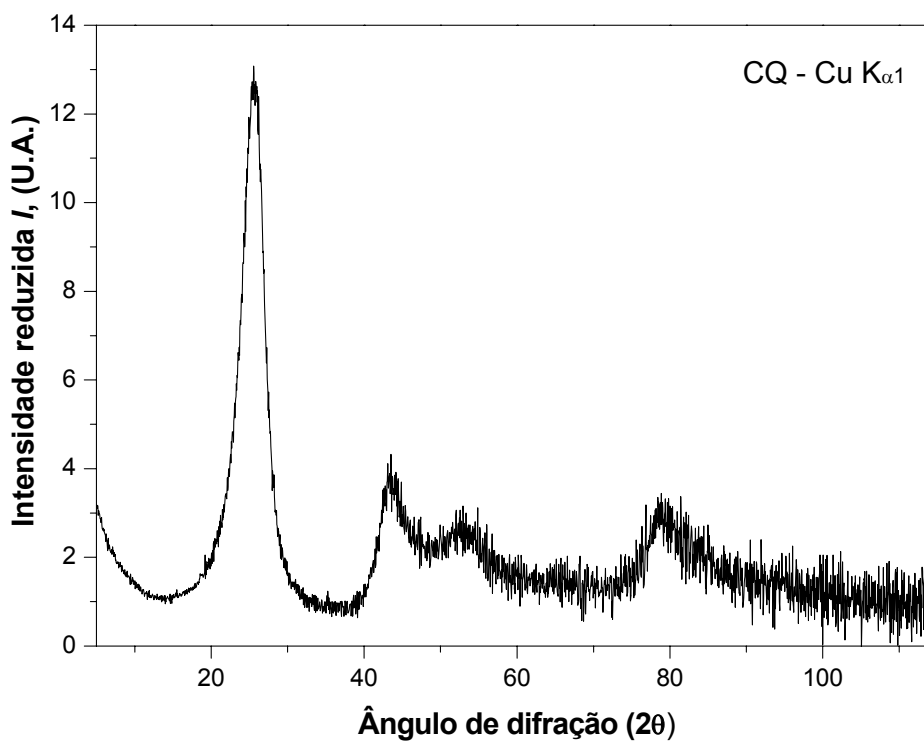


Figura 2 – Intensidade reduzida I (unidades atômicas) do perfil de DRX do padrão de coque CQ

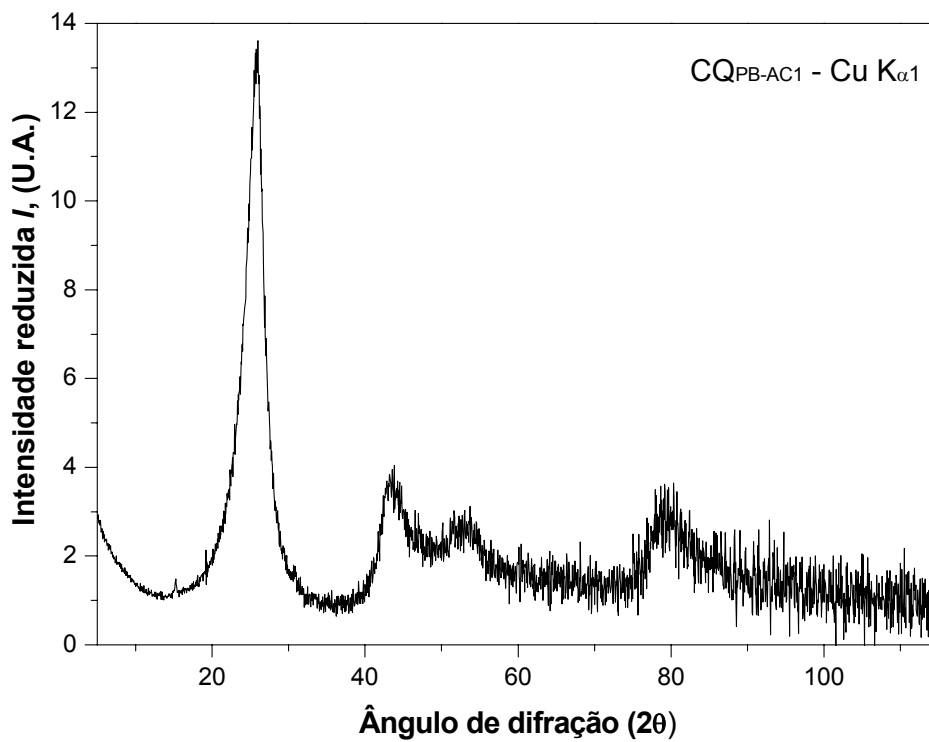


Figura 2 – Intensidade reduzida I (unidades atômicas) do perfil de DRX do padrão de coque CQ_{PB-AC1}

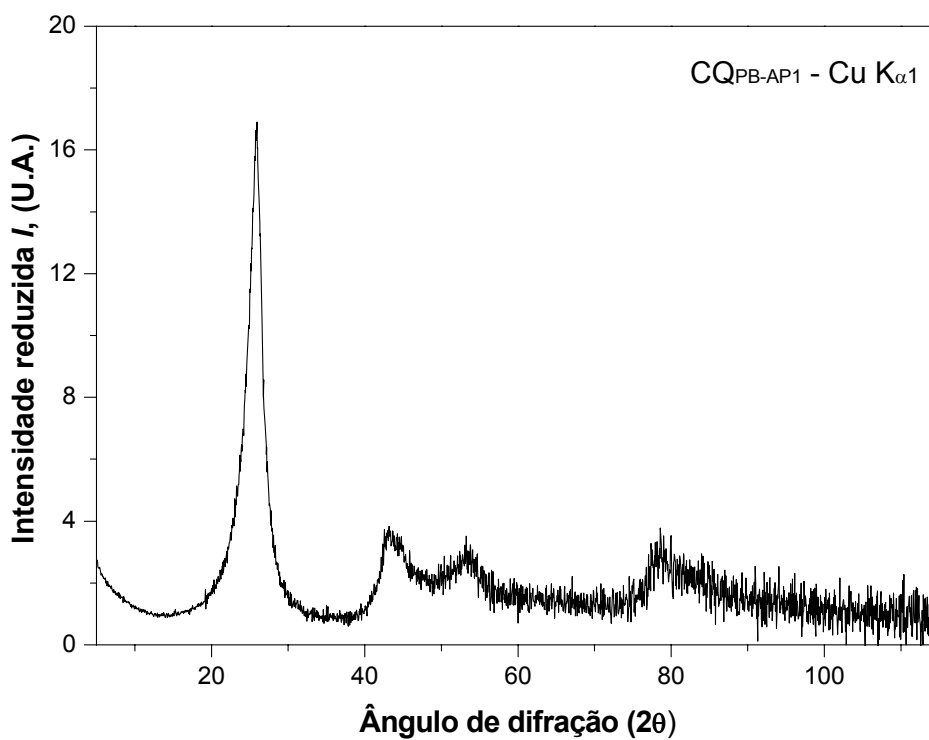


Figura 2 – Intensidade reduzida I (unidades atômicas) do perfil de DRX do padrão de coque CQ_{PB-AP1}

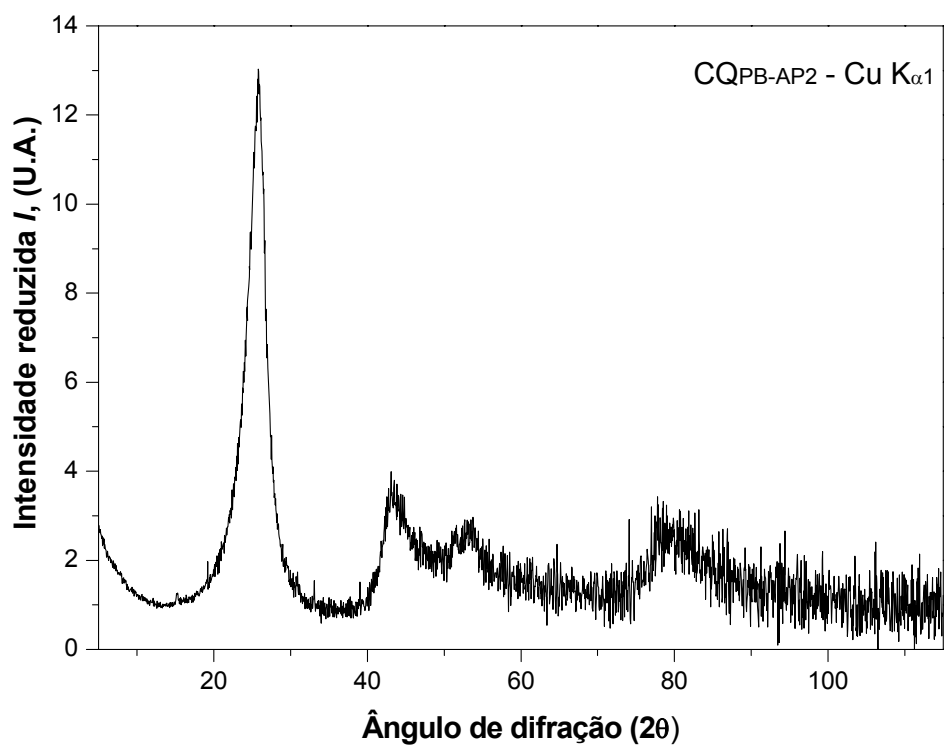
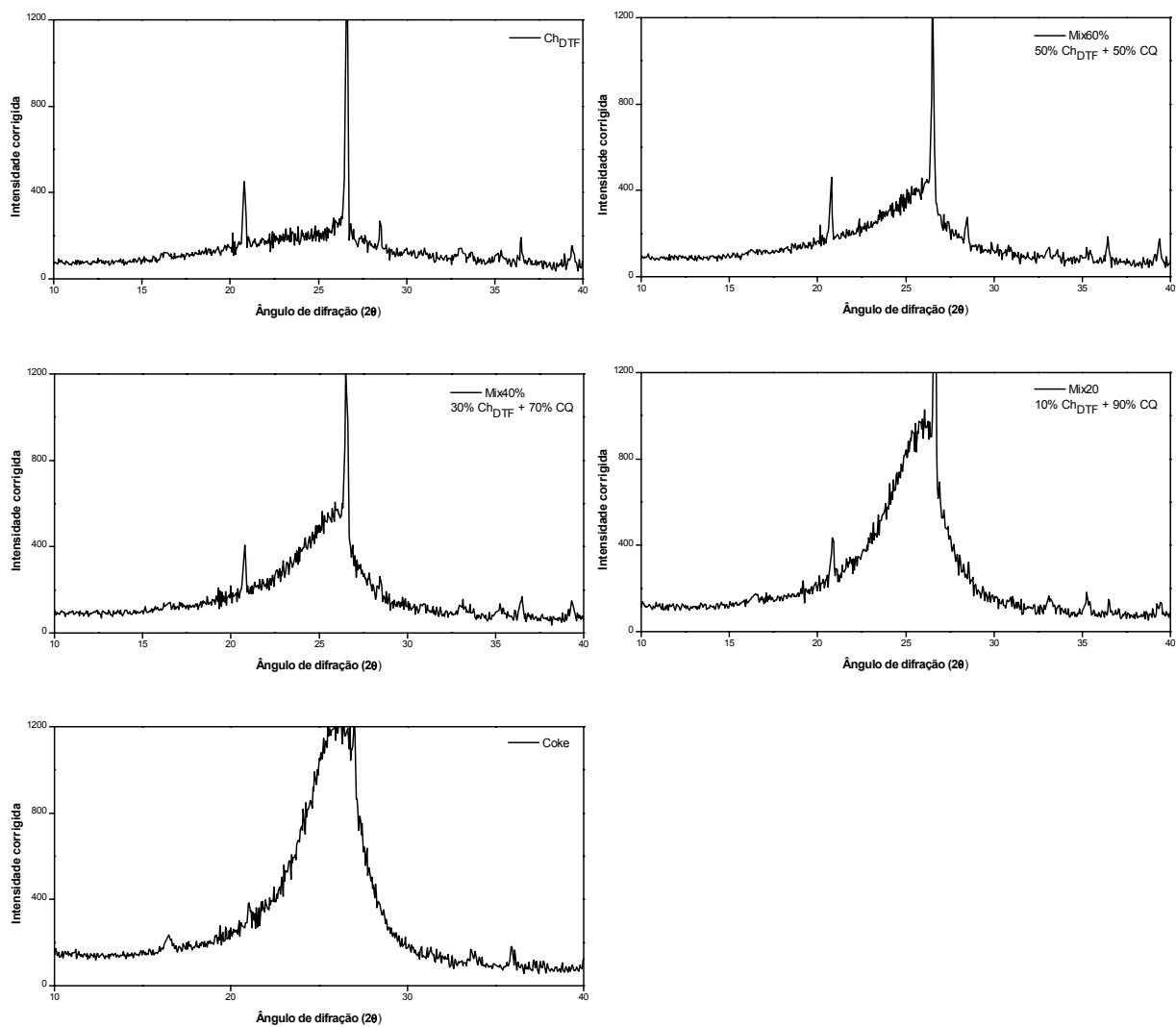


Figura 2 – Intensidade reduzida I (unidades atômicas) do perfil de DRX do padrão de coque CQ_{PB-AP2}

APÊNDICE F — Espectro de DRX das amostras de char, coque e misturas utilizadas na curva de calibração experimental



Figuras 1 – 5 – Espectro de DRX das amostras de char, coque e misturas utilizadas na curva de calibração experimental (Cu K α_1)

ANEXO A — Propriedades médias típicas da Grafita industrial

EGYPER CARBON LTDA

PROPRIEDADES MÉDIAS TÍPICAS

GRAFITA ISOSTÁTICA - Grau ET-5

Dados de catalogo, podem existir variações nas corridas sem que isto caracterize não conformidade com as especificações do produto.

Propriedades Médias Típicas	Valores
Densidade (g / cm ³)	1,85
Resistência Específica (μΩm)	1,50
Tensão de Flexão (kgf / cm ²)	700
Tensão de Compressão (kgf / cm ²)	1.400
Limite de Resistência à Tração (kgf / cm ²)	500
Modulo de Young (kgf / mm ²)	1.400
Dureza (Shore D)	70
Coefficiente de Expansão Térmica 20 – 100°C 10 ⁻⁶ / °C	6,0
Tamanho Maximo de Grão (μm)	5,0
Condutibilidade Térmica (kcal / mh°C)	70
Porosidade (%)	10

Composição de Cinzas em %

Si	Fe	Ti	B	V	Ca	Mg	Ni	Al	Total
3,5	2,6	<0,1	<0,1	—	3,8	0,2	—	0,2	<100ppm

Nota: Os métodos utilizados para a obtenção das propriedades são definidos pelas normas ASTM.