

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

Autores: Luciano Meirelles Santana
André Machado
Orientador: Prof. Eduardo Osório

Laboratório de Siderurgia-Centro de Tecnologia-UFRGS
Avenida Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre/RS
Fone (51) 3308 7074 - www.ct.ufrgs.br/lasid

1 - INTRODUÇÃO

- A Injeção de Carvão Pulverizado (*Pulverized Coal Injection - PCI*) nas ventaneiras do Alto-Forno (AF) é uma técnica que visa diminuir o *coke rate* (kg de coque/tonelada de gusa) e aumentar a eficiência e produtividade do processo AF. A utilização de altas taxas de PCI podem gerar carvão não-queimado (char), prejudicando a permeabilidade do AF.
- O conhecimento da quantidade de char capturado pelo sistema de despoiramento do AF (balão) pode servir como parâmetro na seleção dos tipos de carvão utilizados na PCI.
- A Difração de Raios-X (DRX) apresenta-se como técnica capaz de distinguir e quantificar os materiais carbonosos através da identificação do tamanho dos cristaltos (L_c - stacking rate).

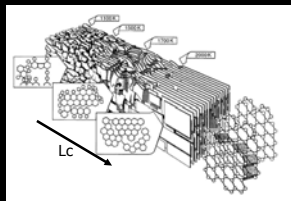


Figura 1 - Processo de carbonização (ordenação da estrutura) com o aumento da temperatura, segundo modelo Marsh-Griffiths.

2 - OBJETIVO

- Este trabalho tem por objetivo quantificar os componentes carbonosos (char e finos de coque) presentes no pó de balão do alto-forno através da DRX e análise elementar de carbono.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

- Uma vez que o coque apresenta uma estrutura mais organizada que a do char, maior L_c , é possível determinar quantitativamente a proporção de char em uma mistura de char e coque com base na calibração com padrões de char, coque e misturas em várias proporções.
- A metodologia empregada para obter a quantificação dos materiais carbonosos presentes no pó de balão abrangeu:

- caracterização química das amostras de pó de balão, carvões e coque utilizadas;
- obtenção de amostras de char produzidas em simulador da zona de combustão (1600°C, N_2) a partir dos carvões estudados;
- fracionamento das amostras de PBs e obtenção da fração representativa dos finos de coque (CQ_{PB});
- tratamento químico para desmineralização das amostras;
- DRX de todas as amostras e frações do pó de balão;
- análise matemática dos difratogramas para o cálculo do L_c .

3.1 - MATÉRIAS PRIMAS

- Amostras de coque (CQ), carvões (CA, CB, CAB), chars (ChA, ChB, ChAB) e PBs (PB-AC1, PB-API e PB-BP1) foram obtidas de uma companhia siderúrgica brasileira. O Carvão CAB é uma mistura de carvões (CA e CB) utilizada na PCI.
- As amostras CQ, CAB, ChAB e CQ_{PB} foram utilizadas como padrões para a quantificação.

3.2 - DESMINERALIZAÇÃO

- As frações do PB e coque foram desmineralizadas com HCl e HF para evitar o efeito da matéria mineral na análise quantitativa via DRX.



Figura 2 - Desmineralização do PB

3.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

- As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro utilizando um tubo de radiação Cu $K\alpha$ e as curvas obtidas nestas análises foram submetidas a uma série de tratamentos matemáticos. O valor L_c foi obtido a partir da Equação de Scherrer.

onde:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

L_c = altura do cristalito (dimensão do empilhamento das camadas do retículo), em angstroms;
 λ = comprimento de onda dos raios-X incidente, neste caso o do Cu (1,5418 Å);
 β = largura completa a meia-altura na intensidade máxima (FWHM) corrigida do pico (002), em radianos;
 θ = ângulo de Bragg do pico (002), em graus.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

- Análises químicas:

Tabela 1 - Análise química dos carvões e coque

Análise imediata (%bs)	CA	CB	CAB	CQ
Matéria volátil	24,46	14,42	19,04	1,66
Carbono fixo	66,11	74,24	70,22	88,53
Cinzas	9,43	11,34	10,74	9,81
Análise elementar (%bs)				
Carbono	75,92	76,84	76,21	86,76
Hidrogênio	6,26	5,60	5,69	0,34
Nitrogênio	1,72	1,64	1,70	1,08
Enxofre total	0,53	0,71	0,60	0,88
Oxigênio	6,14	3,87	5,06	1,13

Tabela 2 - Análise química dos pós de balão

Amostra	Matéria inorgânica (%bs)	Carbono (%bs)
PB-AC1	59,97	38,91
PB-API	57,06	43,57
PB-BP1	47,87	48,50

- O teor de matéria volátil obtido para a mistura ficou em torno de 20%.
- Os carvões apresentaram alto teor de carbono elementar (em torno de 80%) e teor de cinzas em torno de 10%.
- Os PBs apresentaram teores de carbono em torno de 40 - 50%.

- Distribuição granulométrica e conteúdo carbonoso das amostras de PBs.

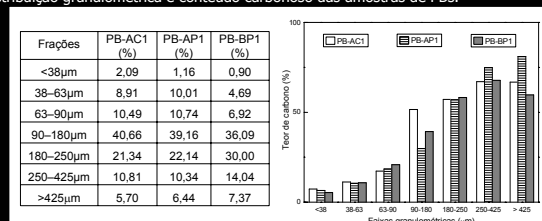


Figura 3 - Distribuição granulométrica e conteúdo carbonoso por faixa granulométrica para as amostras de PB.

- A maior parte das partículas está distribuída nas frações intermediárias (90-250µm). Pouca amostra é encontrada na fração menor que 38µm.
- As frações maiores que 90 µm apresentaram maior conteúdo carbonoso.
- O teor de carbono, nas frações do PBs, foi inferior a 80%.

4.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

- Padrões de Char e Coque

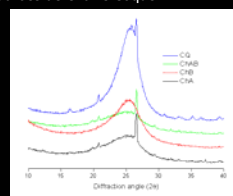


Figura 4 - Espectro de DRX e perfil do pico (002) do carbono para amostras de char e coque

Tabela 3 - L_c para as amostras de chars e coque

	Tamanho do Cristalito, L_c (Å)
ChAB	12,8
Coque	22,4

- Pó de balão PB-API

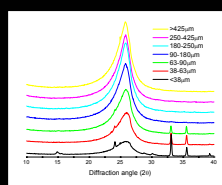


Figura 5 - Espectro de DRX e perfil do pico (002) do carbono para as faixas granulométricas da amostra do pó de balão PB-API.

Tabela 4 - Tamanho de cristalito (L_c) dos padrões e frações do PB-API

	Tamanho do cristalito, L_c (Å)
Char	12,8
<38µm	24,1
38-63µm	29,1
63-90µm	29,1
90-180µm	31,7
180-250µm	31,5
250-425µm	33,1
>425µm	30,0
Coque	22,4

4.3 - QUANTIFICAÇÃO

Tabela 5 - Carbono total, distribuição de coque para as faixas granulométricas do PB e valores de L_c

PB-API	Carbono total (wt%)	Teor de coque (wt%)	L_c (Å)
<38 µm	0,08	0,02	24,1
38-63 µm	1,05	0,03	29,1
63-90 µm	1,98	0,41	29,1
90-180 µm	11,7	2,63	31,7
180-250 µm	12,62	18,2	31,5
250-425 µm	7,75	4,5	33,1
>425 µm	5,22	0,9	30
PBtotal	40,41	29,69	

Tabela 6 - Proporção char/finos de coque no PB

PB	Char (wt%)	Coque (wt%)
PB-API	2,21	29,69
C	7	93

5 - CONCLUSÕES

- Observou-se, para os pós em estudo, que as frações de maior granulometria apresentaram maiores teores de carbono. Houve uma concentração maior de amostra nas granulometrias intermediárias.
- A DRX revelou a diferença dos tamanhos dos cristaltos em materiais carbonosos e que a estrutura do coque é mais ordenada (maior L_c) que a do char.
- As faixas granulométricas do PB apresentam diferentes L_c s, ou seja, diferentes composições (char + finos de coque). A faixa 250-425µm apresenta o maior L_c , indicando que há exclusivamente coque. A faixa <63µm apresenta o menor L_c (grande conteúdo de char).
- A matéria carbonosa presente no pó de balão PB-API constituiu-se de 93% de finos de coque e 7% de char.
- Com o uso combinado da DRX e análise elementar de carbono, foi possível estabelecer um procedimento padrão para o monitoramento da composição de char e finos de coque no pó de balão do AF. O método apresentado pode auxiliar na escolha do carvão a ser injetado na PCI.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SAHAJWALLA, V., GUPTA, S.K., AL-OMARI, Y., SAHA-CHAUDHURY, N., RORICK, G.H., 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, 2003. Proceedings. Warrendale: ISS, 2003, p. 841-853.
- LU, L., SAHAJWALLA, V., KONG, C., HARRIS, D. Quantitative x-ray diffraction: Analysis and its application to various coals. In: Carbon, vol 39, pp. 1821-1833, 2001.