

# AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS CINZAS DE MISTURAS DE CARVÕES PARA PCI EM ALTAS TEMPERATURAS E SUA RELAÇÃO COM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA<sup>1</sup>

Maria Luisa Formoso Ghigg<sup>2</sup>

Eduardo Osório<sup>3</sup>

Antonio Cezar Faria Vilela<sup>3</sup>

Ricardo Jose Tauffer Barros<sup>4</sup>

Roberto da Cruz Junior<sup>4</sup>

## Resumo

As causas da deterioração da permeabilidade da carga no alto-forno em taxas altas de injeção de carvão pulverizado ainda não são bem conhecidas. Sabe-se na prática operacional que variações na qualidade das cinzas dos carvões injetados podem afetar a estabilidade do forno. Trabalho anterior analisou o comportamento de cinzas de carvões a altas temperaturas em relação a sua composição química e mineralógica. O objetivo deste trabalho foi avaliar o mesmo comportamento em misturas de carvões. Amostras de 4 carvões e 7 misturas foram queimadas entre 800-850°C e suas cinzas analisadas por fluorescência e difração de raios X e por testes de fusibilidade e viscosidade. Os resultados indicaram que as temperaturas de fusibilidade das misturas não foram aditivas em relação às cinzas individuais. Cinzas com teores mais altos de Si e Al apresentaram temperatura de fluidez e viscosidade altas a 1.500°C. Cinzas com teores importantes em Fe, Ca e S apresentaram temperaturas de fluidez e viscosidade mais baixa.

**Palavras-chave:** PCI; Carvão; Cinzas; Mineralogia; Fusibilidade; Viscosidade.

## ASSESSING THE ASH BEHAVIOR OF COAL BLENDS FOR PCI AT HIGH TEMPERATURES AND ITS RELATION TO THE CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION

### Abstract

Some aspects of permeability deterioration in the blast furnace at high rates of pulverized coal injection are not well known yet. In operational practice variations in the ash quality of injected coals can affect the furnace performance. Previous work has examined the behavior of individual coals ash at high temperatures in relation to the chemical and mineralogical composition. This work aimed to assess this behavior for coal blends. Four coals and seven blends were selected and ashed at 800-850°C. The samples were analyzed by X-ray fluorescence and X-ray diffraction techniques and ASTM ash fusion (AFT) and viscosity tests were performed. The results indicated that the ash fusion temperatures of the blends were not additives in relation to the individual ashes. Ash containing high levels of Si and Al showed higher fusion temperatures and higher viscosity at 1500°C, while those presenting significant levels of Fe, Ca and S had lower fusion temperatures and lower viscosity.

**Key words:** PCI blends; Coal ash; Mineralogy; AFT; Viscosity.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

<sup>2</sup> Engenheira Metalúrgica PPGE3M/UFRGS.

<sup>3</sup> Prof. do DEMET-PPGE3M-UFRGS.

<sup>4</sup> Especialista em Alto-Forno ArcelorMittal Tubarão

## 1 INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas, a maioria dos processos de produção de ferro primário em altos fornos utiliza a tecnologia de injeção de carvão pulverizado em função dos benefícios econômicos, operacionais e ambientais atingidos (produtividade mais alta, consumo de coque mais baixo, menor investimento em novas coquearias, menor emissão de gases poluentes).

Os principais fatores que afetam o desempenho da injeção de carvão no alto forno são as propriedades do carvão e as condições de combustão, moagem, transporte e injeção do carvão.<sup>(1)</sup> Desde que a tecnologia de injeção está bem consolidada, o decréscimo na permeabilidade da carga na região inferior do alto-forno geralmente está associado a uma má combustão dos carvões na zona das ventaneiras e a geração de excesso de finos de char. Entretanto, quando os carvões apresentam uma combustão adequada para o processo e a permeabilidade cai, buscam-se as causas nas variações da composição química das cinzas dos carvões. Os mecanismos pelos quais a qualidade das cinzas afeta a estabilidade operacional do alto forno ainda não estão bem estabelecidos. Ichida et al.,<sup>(2)</sup> sugeriram, que as cinzas do carvão pulverizado em altas taxas de injeção podem modificar as características da escória gotejante acima das ventaneiras, promovendo a formação do *birdsnest* e deteriorando a permeabilidade na zona do homem-morto. Para evitar a excessiva basicidade da escória de cuba na injeção de carvão pulverizado, Wikström et al.<sup>(3)</sup> utilizaram a co-injeção de carvão pulverizado com pó de alto forno e escória BOF num alto forno experimental. Esses autores observaram que a redução da acidez da escória de ventaneira, evitava a formação de *birdsnest* e deixava a operação mais suave e estável.

Trabalhos anteriores<sup>(4,5)</sup> analisaram o comportamento de cinzas de carvões em temperaturas altas através de testes de fusibilidade e viscosidade e sua relação com a composição química e mineralógica. Os autores verificaram na caracterização de dois carvões AV, que o carvão prejudicial à estabilidade operacional do alto forno tinha teores excessivos de quartzo e alta viscosidade, enquanto que o carvão de bom desempenho no processo apresentava baixas temperaturas de fusibilidade e mais baixa viscosidade. Como normalmente se usam misturas de carvões AV e BV no processo de injeção de carvão para se obter a combustão e a taxa de substituição coque/carvão desejada, o objetivo deste trabalho é avaliar o mesmo comportamento em misturas de carvões para dar suporte à seleção de carvões para PCI.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados 4 carvões usados no processo de PCI, denominados A, B, C e D. Desses carvões foram preparadas 3 misturas binárias AD e 4 misturas ternárias ABC. O objetivo foi formar misturas que tivessem uma qualidade adequada para o processo de combustão no alto-forno. Na Tabela 1 encontram-se a análise imediata dos carvões (ASTM D7582-10<sup>(6)</sup>), a de enxofre total (ASTM D4239-10<sup>(7)</sup>) e as proporções dos carvões nas misturas.

Os carvões e misturas foram queimados entre 800-850°C, em forno mufla, e suas cinzas preparadas para análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), análise mineralógica por difração de raios X (DRX), testes de fusibilidade e testes em viscosímetro rotacional de 1600°C.

As análises químicas e mineralógicas foram realizadas na UFRGS e os testes de fusibilidade e viscosidade na Global R&D Arcelormittal em Chicago.

**Tabela 1** – Análise química dos carvões e composição das misturas (% em massa)

Amostra	cZ <sub>bs</sub>	MV <sub>bs</sub>	Stotal <sub>bs</sub>	ABC1	ABC2	ABC3	ABC4	AD1	AD2	AD3
A	7,99	37,03	0,83	50	40	30	20	60	50	40
B	7,39	37,06	1,73	10	20	30	40	-	-	-
C	9,16	12,40	0,26	40	40	40	40	-	-	-
D	5,38	19,67	0,77	-	-	-	-	40	50	60

Na análise química das cinzas por FRX (ASTM D4326-04<sup>(8)</sup>) foram determinados somente os elementos maiores e menores mais importantes, descritos na forma de óxidos, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o teor de SO<sub>3</sub> (ASTM D5016-08e1<sup>(9)</sup>).

Para a discussão dos resultados, calculou-se a razão entre os teores de sílica e alumina e a basicidade, pela razão entre o somatório da fração molar dos óxidos básicos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O) e o somatório da fração molar dos óxidos ácidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) nas cinzas, considerando o Fe<sup>3+</sup> agindo como óxido básico devido a seu comportamento anfótero.<sup>(10)</sup>

A técnica de Difração de Raios-X (difratômetro com monocromador de C, usando radiação Cu K $\alpha$ ) foi utilizada com objetivo de identificar os minerais e as fases cristalinas presentes, acima de 5% (V/V). Para essa análise, as amostras de cinzas foram reduzidas a -325mesh. A análise mineralógica foi realizada nos carvões *in natura*, nas cinzas dos carvões e misturas de 800°C e nas cinzas aquecidas até 1.240°C, resfriadas ao ar.

Os testes de fusibilidade permitem a observação do comportamento de amolecimento e fusão das cinzas, quando aquecidas a uma taxa específica, em atmosfera oxidante ou redutora. As amostras de cinzas, preparadas na forma de um cone, foram aquecidas a uma taxa de 8 $\pm$ 3°C/min, em atmosfera de ar, até atingir a fluidez (ASTM D1857-04<sup>(11)</sup>). Foram determinadas as temperaturas características de fusibilidade dos cones (Figura1):

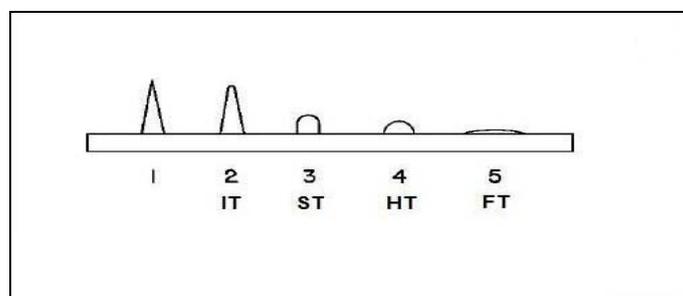
IT - temperatura de início de deformação (arredondamento) da ponta do cone;

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

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

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

Foram testados 5 cones por amostra, sendo o erro na temperatura de  $\pm$ 5°C e repetibilidade nos testes de  $\pm$ 30°C.



**Figura 1**- Temperaturas características dos testes de fusibilidade ASTM.

Os testes de viscosidade foram executados num viscosímetro rotativo, cujo eixo utiliza velocidade angular constante para medir a viscosidade em temperaturas diferentes. Após calibração do viscosímetro, uma amostra de cerca de 300g de

cinzas foi aquecida num cadinho de platina até 1.600°C, para a fusão e mantida por um tempo pré-determinado até atingir o equilíbrio térmico. Com o abaixamento da haste giratória vertical, a amostra foi resfriada a uma taxa de 10°C/min, enquanto as viscosidades foram monitoradas e registradas em função da velocidade da haste e da temperatura do líquido (procedimento A - ASTM C-965<sup>(12)</sup>).

Além dos testes planejados, foram realizados testes de aquecimento das cinzas em temperatura mais alta, com o objetivo de verificar as fases presentes próximas a menor temperatura inicial de deformação do cone. Os testes foram realizados no forno do microscópio de aquecimento, usado para testes de fusibilidade, conforme norma DIN 51730.<sup>(13)</sup> Para os testes, amostras de 90mg foram levemente compactadas num cadinho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cada amostra foi colocada sobre o termopar S, revestido com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no centro do forno e aquecida até 1240±10°C, numa taxa de 8±3°C/min, em atmosfera de ar. Após a sinterização, a retirada da amostra foi realizada em menos de 5s, junto com o termopar, pela saída lateral e resfriada ao ar. A variação da temperatura do centro até a saída da amostra do forno foi de 20°C e a taxa de resfriamento do termopar abaixo da amostra de 300°C/min. As amostras de cinzas sinterizadas foram moídas e analisadas por DRX.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise Química das Cinzas

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise química das cinzas dos carvões e também a razão sílica/alumina e a basicidade dessas cinzas. Como nem todos os elementos se encontram na forma óxida, a avaliação foi realizada com base nos elementos contidos nas cinzas.

**Tabela 2** - Análise química por FRX, razão sílica-alumina e basicidade das cinzas dos carvões individuais

cz	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sup>(1)</sup> %
<b>A</b>	58,03	23,90	8,00	2,30	2,02	0,22	1,94	0,99	<0,03	1,65	2,42	0,14
<b>B</b>	49,22	23,70	17,89	2,71	0,61	0,26	1,87	1,20	0,28	1,15	2,07	0,18
<b>C</b>	42,75	32,53	6,19	6,31	1,40	0,22	1,74	1,76	2,68	2,57	1,31	0,20
<b>D</b>	32,29	21,07	12,51	12,51	1,89	0,22	1,37	1,16	<0,03	14,66	1,53	0,49

<sup>(1)</sup>B = Basicidade

Verifica-se nessa tabela que a composição química das cinzas dos carvões são bem distintas. Os maiores elementos em todas as cinzas são Si e Al, porém as cinzas A são as mais ricas em Si e as cinzas C, as mais ricas em Al. A razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dá uma idéia da maior ou menor proporção de silicatos e aluminossilicatos presentes nas cinzas. Esta relação é maior para A e B e menor para C e D. Quanto aos elementos secundários Fe, Ca e S, a amostra B tem o teor de Fe mais alto, seguida pela amostra D, que se distingue por ser mais rica em Ca e também em S. Mesmo em pequenas quantidades, os elementos menores podem ser importantes, como K e Na que formam fases de mais baixo ponto de fusão e Mg que pode reduzir a viscosidade das cinzas líquidas ou Ti e P, que tendem a formar fases de alto ponto de fusão.<sup>(7)</sup> Quanto à basicidade, observa-se que as cinzas mais ácidas correspondem à amostra A e as mais básicas à D.

Na Tabela 3, encontram-se as análises químicas das cinzas das misturas de carvões, bem como a razão sílica/alumina e a basicidade dessas cinzas. Nas misturas ABC, observa-se que o teor de Si tende a decrescer de ABC1 para ABC4, enquanto que o teor de Al é praticamente constante, o que causa um decréscimo da razão sílica/alumina de 1,89 para 1,81. Entre os outros elementos, destacam-se o teor de Fe, que aumenta de ABC1 para ABC4, e os teores de Mg, K e S, que decrescem. Em função da pequena diferença de composição química nessas misturas, a basicidade varia de 0,17 a 0,18 de ABC1 para ABC4. Nas misturas AD, verifica-se uma redução no teor de Si e razão sílica/alumina de AD1 para AD3, em função da menor participação do carvão A. Entre os outros elementos, há uma leve tendência de aumento no teor de Fe e um aumento significativo nos teores de Ca e S de AD1 para AD3. A basicidade das misturas AD variou entre 0,22 e 0,27%.

**Tabela 3** – Análise química por FRX, razão sílica/alumina e basicidade das cinzas das misturas de carvões

cz	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sup>(1)</sup> %
<b>ABC1</b>	51,26	27,12	8,47	3,85	1,62	0,24	1,80	1,30	1,05	1,94	1,89	0,17
<b>ABC2</b>	50,35	27,05	9,60	3,88	1,47	0,23	1,74	1,32	1,07	1,88	1,86	0,17
<b>ABC3</b>	49,47	26,98	10,69	3,90	1,32	0,23	1,67	1,34	1,08	1,82	1,83	0,18
<b>ABC4</b>	48,61	26,92	11,76	3,93	1,17	0,23	1,61	1,36	1,09	1,76	1,81	0,18
<b>AD1</b>	50,06	23,02	9,40	5,46	1,98	0,22	1,76	1,04	0,03	5,68	2,17	0,22
<b>AD2</b>	47,67	22,76	9,81	6,41	1,97	0,22	1,71	1,06	0,03	6,89	2,09	0,24
<b>AD3</b>	45,10	22,48	10,27	7,43	1,95	0,22	1,65	1,08	0,03	8,19	2,01	0,27

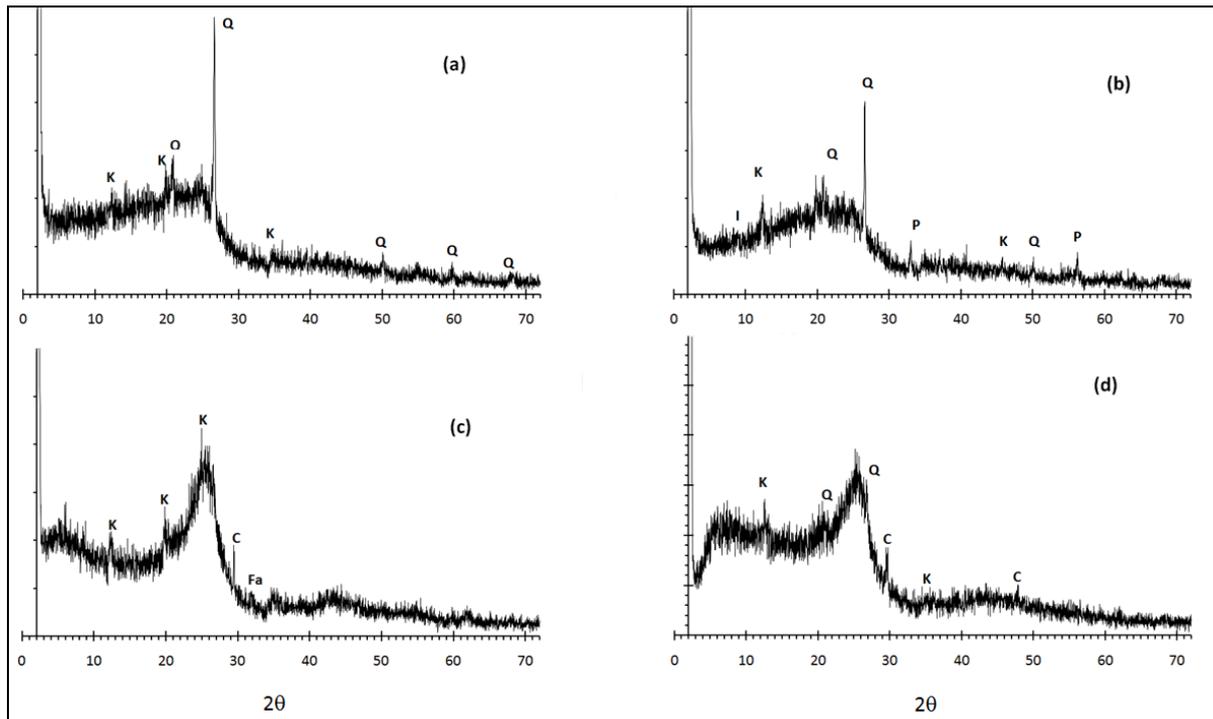
<sup>(1)</sup>B = Basicidade

Comparando os dois tipos de misturas, pode-se dizer que as misturas ABC são mais ricas em Al e mais ácidas que as misturas AD.

### 3.2 Análise Mineralógica dos Carvões e das Cinzas por Difração de Raios X

#### 3.2.1 Principais Minerais nos Carvões

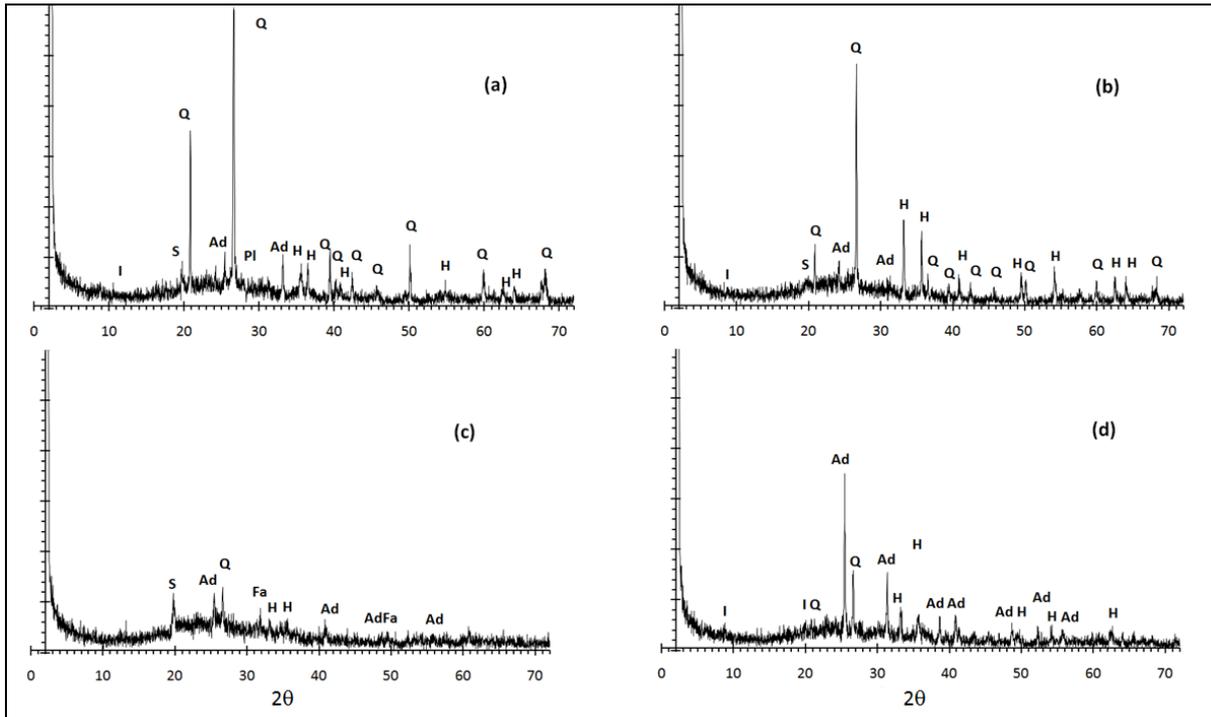
A Figura 2 apresenta os difratogramas das amostras dos carvões. Devido ao efeito de diluição na matéria orgânica,<sup>(5)</sup> aparecem somente os picos dos minerais mais importantes. No carvão A, os principais minerais são caolinita e quartzo, sendo o pico mais importante do quartzo(101) de grande intensidade. No carvão B, aparecem os picos correspondentes aos argilominerais caolinita e illita e aos minerais quartzo e pirita. Comparando os carvões A e B, observa-se que o pico principal do quartzo em B é menos intenso, sugerindo uma menor quantidade desse mineral, enquanto que o aparecimento dos picos da illita e pirita é um indicativo de sua maior importância neste carvão. No carvão C, os principais minerais são caolinita, calcita e fluorapatita. Destacam-se o não aparecimento do quartzo e a presença de minerais ricos em Ca. De acordo com a análise química das cinzas na Tabela 2, o carvão C é rico em Al e a razão sílica/alumina é a menor entre os carvões. Isto permite concluir que o carvão C possui o maior teor de caolinita entre os demais. No carvão D, aparecem os minerais caolinita, calcita e quartzo, sendo o pico do quartzo de menor intensidade que aqueles dos carvões A e B.



**Figura 2** - Difratogramas dos carvões A(a), B(b), C(c), D(d). Nas figuras: C=calcita [ $\text{CaCO}_3$ ]; Fa=fluorapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ]; K=caolinita [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ]; I=ilita [ $\text{K}_{0,5}(\text{Al,Fe,Mg})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ]; P=pirita [ $\text{FeS}_2$ ]; Q = quartzo [ $\text{SiO}_2$ ].

### 3.2.2 Principais Fases Mineraias nas Cinzas dos Carvões e Misturas

A Figura 3 mostra os difratogramas das cinzas dos carvões. A metacaolinita, fase mineral mais importante nas cinzas, é amorfa e, portanto, dificulta a análise de fases menores. As fases cristalinas principais nas cinzas dos carvões são quartzo, anidrita, hematita, ilita e sulfato de alumínio hidratado. Nas cinzas A também aparece o plagioclásio, porém o que mais se distingue nestas cinzas é a mais alta intensidade dos picos do quartzo, indicado pelo teor mais elevado de sílica da análise química e que vai originar a razão sílica/alumina mais alta e a basicidade mais baixa. Nas cinzas B, o pico principal do quartzo é um pouco menos intenso, e a hematita derivada da pirita é uma fase cristalina importante, de acordo com o mais alto teor de Fe encontrado nessa amostra. Nas cinzas C, destacam-se uma menor intensidade do pico do quartzo, o não aparecimento da ilita e a presença de fases contendo Ca, anidrita (da reação do S da pirita com a calcita) e fluorapatita, cuja importância está relacionada ao teor de P (mais alto) desta amostra. As cinzas D são caracterizadas por uma grande intensidade do pico principal da anidrita, em concordância com os mais altos teores de CaO e  $\text{SO}_3$  na análise química. Observa-se também a presença de feldspato de K (acessório). A intensidade do pico (101) do quartzo é pouco maior que a da amostra C. O aparecimento de sulfato de alumínio hidratado ( $d_{hkl}=4,50$ ) nas cinzas não tem uma origem definida e deve ser melhor investigada. Uma possibilidade seria a reação do  $\text{SO}_3$  com a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)$  liberada, após a destruição da rede cristalina de argilominerais. Esta fase interfere no segundo pico de maior intensidade da ilita ( $d_{hkl}=4,45$ ).



**Figura 3** - Difratogramas das cinzas A(a),B(b),C(c),D(d). Nas figuras: Ad=anidrita [ $\text{CaSO}_4$ ]; F=feldspato de potássio [ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ]; Fa= fluorapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ]; H= hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ]; Q= quartzo [ $\text{SiO}_2$ ]; I=ilita [ $(\text{Na},\text{K})_{1-x}(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ]; S=sulfato de alumínio hidratado [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ].

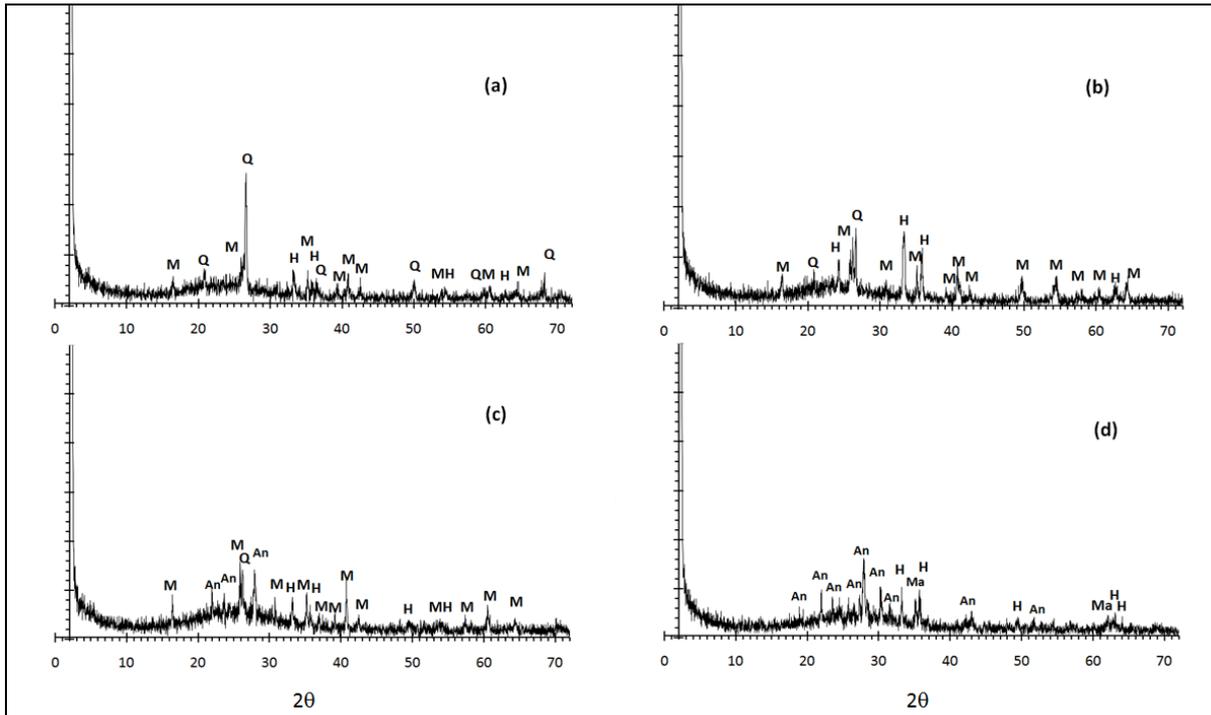
### 3.2.3 Principais fases minerais após aquecimento das cinzas a 1.240°C

Nos testes a 1.240°C, resfriados ao ar, as cinzas C e principalmente as cinzas D e as misturas AD, apresentaram visualmente fase líquida (fase sólida colada no fundo do cadinho). A presença de fase líquida amorfa interfere nos resultados da DRX, impossibilitando a identificação de fases menores.

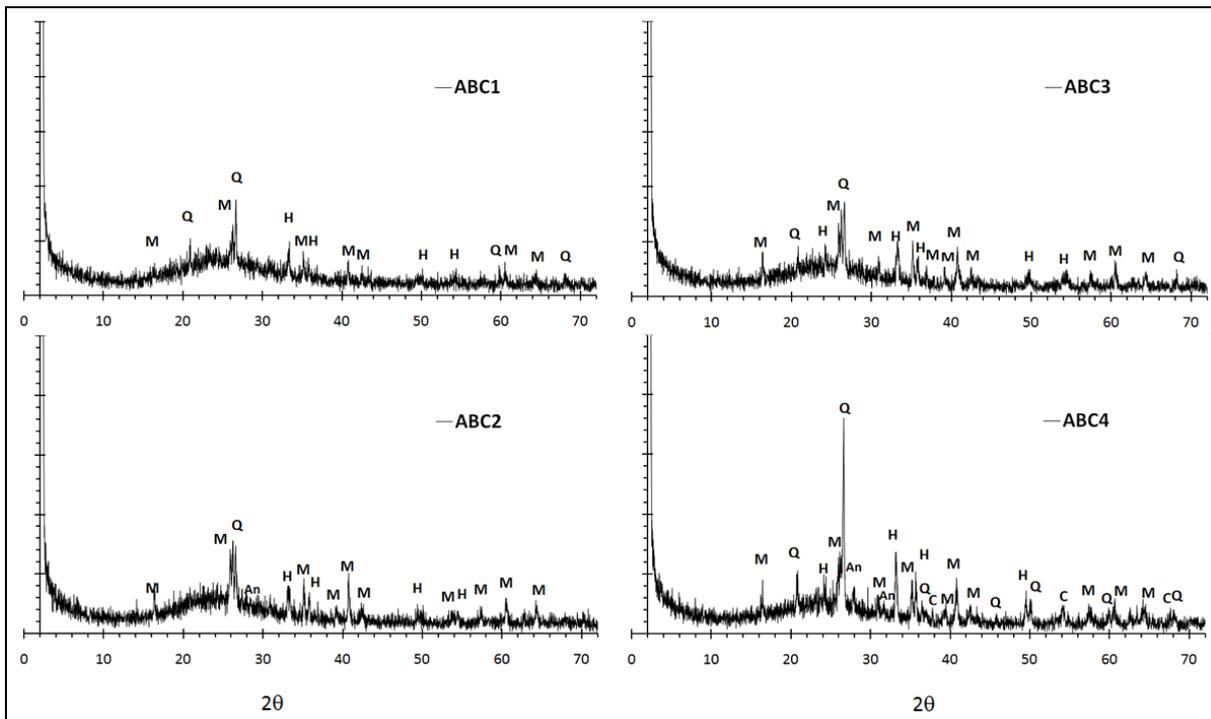
Na Figura 4, os resultados da DRX das amostras sinterizadas a 1.240°C mostram que as fases cristalinas mais importantes nas cinzas A e B são mulita, quartzo e hematita. Nas cinzas C, observa-se a mulita como fase mais importante, hematita e anortita, enquanto que nas cinzas D, a anortita como fase mais importante, hematita e magnetita. Ressalta-se que nas cinzas C e D, o quartzo não aparece. A mulita é formada a partir dos argilominerais, principalmente da metacaolinita, enquanto que a anortita é formada principalmente na reação da mulita com o CaO liberado na decomposição da anidrita (950°C-1.200°C).<sup>(14)</sup>

Esperava-se que o quartzo se transformasse em tridimita acima de 867°C, o que não ocorreu. Segundo Kingery<sup>(15)</sup> a conversão do quartzo em tridimita e cristobalita é irreversível, mas lenta, necessitando um grande período de tempo acima da temperatura de transformação. O ensaio foi dinâmico (t=55min de 800 até 1240°C), sem tempo de encharque.

A Figura 5 apresenta os difratogramas das cinzas ABC, aquecidas a 1240°C. Verifica-se que as principais fases cristalinas presentes nas misturas ABC são mulita, quartzo e hematita. Na mistura ABC2, distingue-se ainda a presença do pico principal da anortita, mas em baixa intensidade e com poucos picos secundários. Na mistura ABC4 aparecem também anortita e cal. A intensidade dos picos do quartzo em ABC4 é bem maior que nas demais cinzas ABC. Como o teor de Si é menor nesta amostra e a diferença de análise química entre ABC3 e ABC4 é pequena, o teste deve ser refeito.



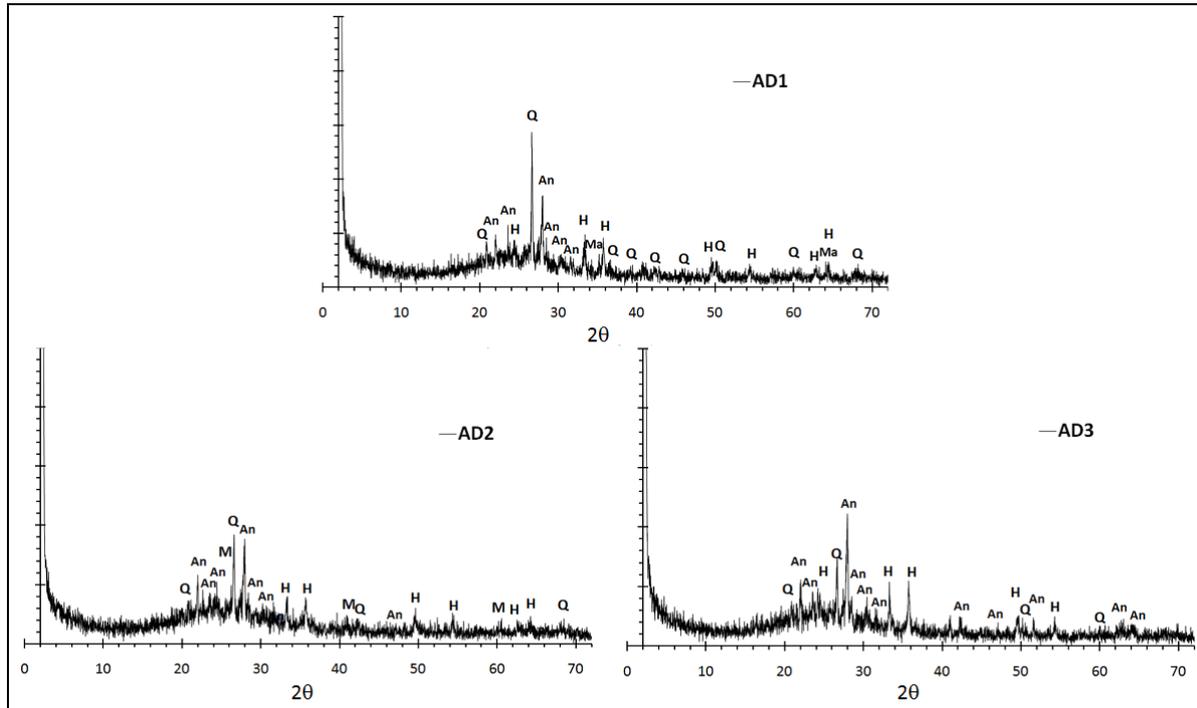
**Figura 4** - Difratomogramas das cinzas dos carvões A(a), B(b), C(c) e D(d) aquecidas a 1240°C e resfriadas ao ar. Nas figuras: An=anortita[CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]; H=hematita[Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]; M=mulita[Al<sub>4,59</sub>Si<sub>1,41</sub>O<sub>9,7</sub>]; Ma=magnetita[Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] Q=quartzo[SiO<sub>2</sub>].



**Figura 5**-Difratomogramas das cinzas das misturas ABC aquecidas a 1240°C e resfriadas ao ar. Nas figuras: An=anortita [CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]; C=cal[CaO]; H=hematita[Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]; M=mulita[Al<sub>4,59</sub>Si<sub>1,41</sub>O<sub>9,7</sub>]; Q=quartzo[SiO<sub>2</sub>].

A Figura 6 mostra os difratogramas das cinzas AD sinterizadas a 1.240°C. Nessas misturas, as fases mais importantes são anortita, quartzo e hematita. Na mistura AD1 aparece também magnetita e em AD2 ocorre em pequena intensidade o pico da mulita. Há uma tendência de aumento na intensidade dos picos da anortita

de AD1 para AD3, e inversamente uma redução da intensidade dos picos do quartzo.



**Figura 6** - Difratoogramas das cinzas das misturas AD aquecidas a 1240°C e resfriadas ao ar. Nas figuras: An=anortita [CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]; H=hematita[Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]; Q=quartzo[SiO<sub>2</sub>]; M=mulita [Al<sub>4,57</sub>Si<sub>1,41</sub>O<sub>9,7</sub>]; Ma=magnetita[Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>].

Comparando as misturas ABC e AD, a primeira tem como fase principal em temperaturas altas a mulita e a segunda, a anortita, além de quartzo e hematita.

### 3.3 Testes de Fusibilidade de Cinzas

Os testes de fusibilidades de cinzas são testes dinâmicos, onde com o aumento da temperatura ocorrem vários processos como sinterização das partículas de cinzas, difusão de espécies químicas, formação de uma fase de escória líquida a partir de partículas de baixo ponto de fusão; decomposição de alguns compostos com liberação de gás; dissolução de partículas sólidas no líquido formado. Como resultado do aumento de fase líquida com o aumento da temperatura, o cone de cinzas se deforma, muda para forma esférica e para semi-esférica antes de fluir. Entre os fatores que afetam a cinética de dissolução das cinzas estão a composição mineral e o tamanho da partícula.<sup>(16)</sup>

#### 3.3.1 Testes de fusibilidade das cinzas dos carvões

Os testes de fusibilidade podem ser divididos em dois intervalos: o intervalo de amolecimento, entre a temperatura de deformação inicial (IT) e a de semi-esfera (HT) e o intervalo de fusão, entre a temperatura de semi-esfera (HT) e a de fluidez (FT).

A Figura 7 apresenta os resultados de fusibilidade dos carvões. Observa-se que as cinzas dos carvões A e B iniciam o processo de amolecimento em temperaturas mais altas que as cinzas C e D. No entanto, as cinzas B e D apresentam temperaturas de fluidez mais baixas. As cinzas A, preparadas a 1.240°C

foram fáceis de moer para a DRX, indicando uma menor quantidade de líquido formado até esta temperatura. Segundo Vassilev et al.<sup>(14)</sup>, teores altos de quartzo e mulita tendem a elevar as temperaturas de fusibilidade. O amolecimento começa quando existe extensiva quantidade líquido, com composição próxima a ferrocordierita,<sup>(10)</sup> conforme diagrama  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3)$ . A maior quantidade de quartzo e a difusão de FeO e outros óxidos básicos do líquido para a mulita levam a temperatura FT para  $1.434^\circ\text{C}$ . Nas cinzas B, mais ricas em hematita, provavelmente a formação de mais espinélios ( $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{AlFe}_2\text{O}_4, \text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) retarda a formação de líquido<sup>(7)</sup> e o amolecimento inicia em temperatura mais alta. No entanto, a maior proporção de hematita nas cinzas resulta num intervalo de amolecimento e fusão menor ( $32^\circ\text{C}$ ), e numa menor FT ( $1.405^\circ\text{C}$ ). Nas cinzas do carvão C, as fases cristalinas presentes a  $1.240^\circ\text{C}$  são mulita, anortita e hematita. A temperatura IT mais baixa deste carvão indica que ele possui maior proporção de fases de mais baixo ponto de fusão, porém o teor maior de mulita e menor de quartzo, comparado ao carvão A, estende o intervalo de amolecimento e fusão ( $281^\circ\text{C}$ ) até  $1.514^\circ\text{C}$ . Conforme Vassilev et al.,<sup>(14)</sup> a mulita, fase mais refratária do sistema, eleva mais as temperaturas HT e FT do que o quartzo. As cinzas do carvão D, mais ricas em Ca e S, elementos fluxantes, apresentam a  $1.240^\circ\text{C}$  como fases cristalinas, a anortita, em maior proporção, e hematita. O quartzo no teste de  $1240^\circ\text{C}$  já foi assimilado no líquido. A difusão do FeO e de outros óxidos básicos (provavelmente na fase líquida) na rede da anortita e/ou sua dissolução no líquido reduzem o intervalo de amolecimento e fusão ( $35^\circ\text{C}$ ) e a FT para  $1.339^\circ\text{C}$ .

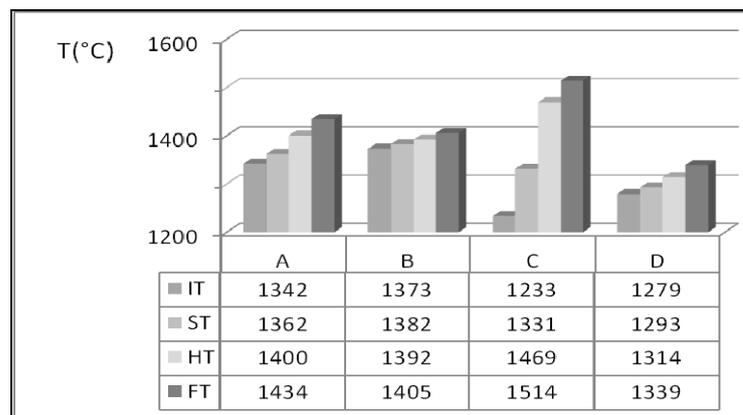


Figura 7-Temperaturas de fusibilidade das cinzas dos carvões.

### 3.3.2 Testes de fusibilidade das cinzas das misturas

A Figura 8 mostra os resultados dos testes de fusibilidade das misturas ABC, que possuem a  $1.240^\circ\text{C}$ , principalmente as fases mulita, quartzo e hematita, e um pequeno pico de anortita em duas amostras. Observa-se que as temperaturas de fusibilidade das cinzas ABC1 (50%A -10%B-40%C) têm um comportamento de fusibilidade mais próximo das cinzas A, porém com um intervalo de amolecimento e fusão aumentado em  $29^\circ\text{C}$ , resultando numa FT maior, devido principalmente às cinzas C, mais ricas em mulita. Nas cinzas ABC2 (40%A-20%B-40%C), percebe-se que há um aumento da influência das cinzas B (com mais hematita e menos quartzo que A) em função do aumento das temperaturas IT, ST e HT e uma redução do intervalo de fusão em relação a ABC1, mas com FTs iguais. Nas misturas de cinzas ABC3 (30%A-30%B-40%C) e ABC4(20%A-40%B-40%C), verifica-se a maior influência da mulita e menor do quartzo nas temperaturas de fusibilidade, com a elevação das temperaturas ST, HT e FT. É importante notar que a mudança na

análise química das amostras ABC é relativamente pequena (Tabela 3) e portanto a composição mineral é mais importante na fusibilidade das cinzas. As temperaturas de fusibilidade dessas misturas não são aditivas em relação aos carvões componentes, desde que a FT da mistura ABC4 (por exemplo) é praticamente igual a das cinzas C.

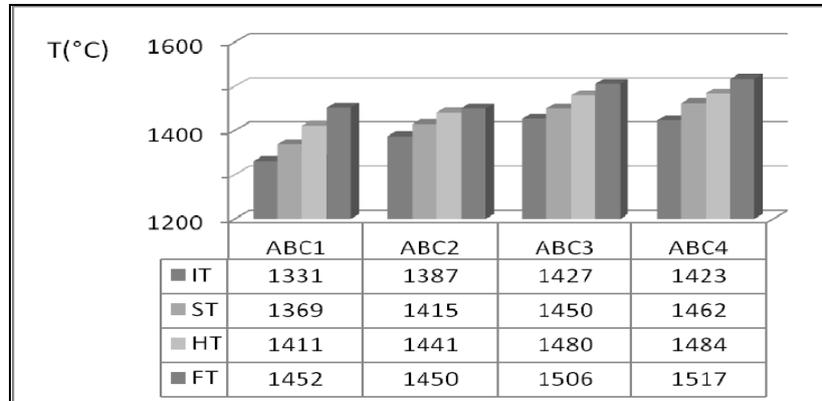


Figura 8 - Temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas ABC.

Os resultados de fusibilidade das cinzas das misturas AD (Figura 8) mostram temperaturas mais próximas das cinzas do carvão D do que do carvão A, sendo que as cinzas da mistura AD2(50%A-%50B) apresentam IT, ST, HT menores que D e a mesma FT. As cinzas AD1(60%A-40%D) e AD3(40%A-60%D) apresentam mesma IT, mesmo intervalo de amolecimento e pequena diferença (15°C) no intervalo de fusão, enquanto que a amostra AD2 apresenta as menores temperaturas de fusibilidade. Isto indica novamente a não aditividade das temperaturas de fusibilidade das misturas em relação àquelas das cinzas dos carvões componentes. As cinzas AD em 1.240°C têm como fases principais a anortita, hematita e quartzo em proporções diferentes, enquanto que as cinzas do carvão A apresentam mulita, hematita e quartzo e as cinzas D, anortita e hematita. Isto significa que as quantidades de Ca e Fe presentes nas cinzas D são suficientes para transformar a mulita presente nas cinzas A em anortita (nas proporções de carvões testadas), levando as misturas para regiões de temperatura liquidus mais baixa.

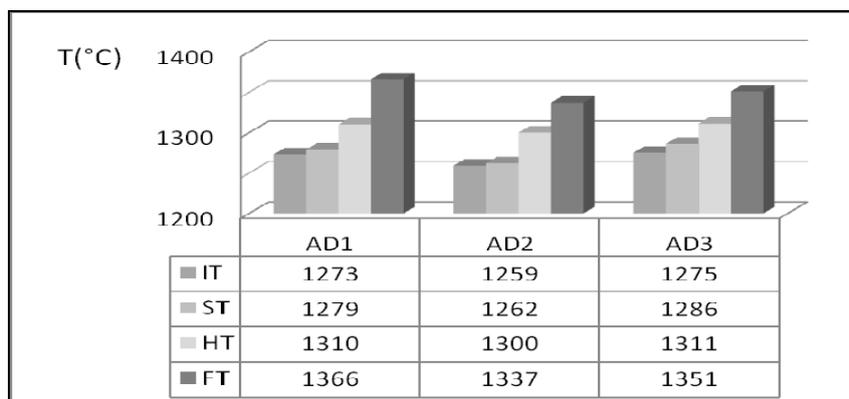


Figura 9 - Temperaturas de fusibilidade das cinzas das misturas AD.

A análise termodinâmica computacional do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3$  para as misturas ABC e AD, comparado a um sistema simplificado adequado como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)-CaO}$  será o escopo do próximo trabalho.

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

#### 4 TESTES DE VISCOSIDADE DE CINZAS

A viscosidade é a medida da resistência de um fluido ao escoamento. Na fusão de silicatos, o transporte de momentum é fornecido pelos ânions. Como a estrutura é fortemente ligada por pontes de oxigênio, são necessários cátions básicos (modificadores) para provocar a quebra das cadeias de ânions e reduzir a viscosidade<sup>(10)</sup>.

##### 4.1. Viscosidade das Cinzas dos Carvões Individuais

As curvas de viscosidade das cinzas dos carvões em função da temperatura, na Figura 10, mostram que as escórias líquidas das cinzas dos carvões têm diferentes tipos de comportamento. As cinzas A, com a mais baixa basicidade ( $B=0,14$ ), apresentam uma escória longa e viscosa até  $1.580^{\circ}\text{C}$ , devido à grande quantidade de sílica presente, sem o teor necessário de óxidos básicos para romper totalmente a cadeia de tetraedros da sílica. Na temperatura de fluidez ( $1.434^{\circ}\text{C}$ ), a viscosidade é de 1.115 poise. As cinzas B ( $B=0,18$ ) têm uma escória de baixa viscosidade ( $\leq 250$  poise) a partir de  $1.419^{\circ}\text{C}$  ( $FT=1.405^{\circ}\text{C}$ ), em função da maior quantidade de óxidos básicos, em comparação à amostra A. As cinzas C ( $B=0,20$ ) mostram viscosidades menores que 250 poise, somente acima de  $1.510^{\circ}\text{C}$  ( $FT=1.514^{\circ}\text{C}$ ). Abaixo dessa temperatura com o início da cristalização da mulita diminui rapidamente a viscosidade. As cinzas D ( $B=0,49$ ) apresentam as mais baixas viscosidades entre as cinzas no intervalo de temperatura testado (3-57 poise de  $1600$ - $1300^{\circ}\text{C}$ ). Isto se deve a alta concentração de óxidos básicos presentes, para uma razão sílica/alumina (1,53) relativamente baixa.

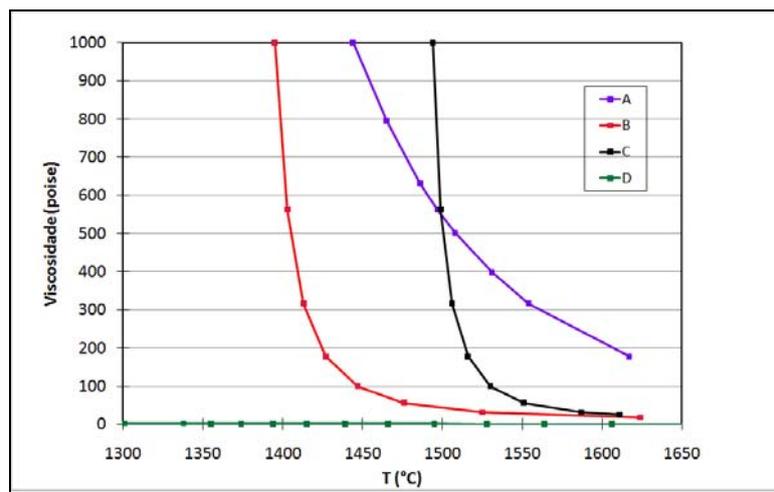


Figura 10 – Viscosidade das cinzas dos carvões em função da temperatura

A temperatura de fluidez FT, não indica uma viscosidade baixa, desde que há grande variação da viscosidade das cinzas dos carvões nesta temperatura. Segundo Vassilev et al.,<sup>(14)</sup> a FT representa uma mudança na tensão superficial das cinzas e

na viscosidade com a dissolução no líquido das fases mais refratárias. Isto sugere que a FT está relacionada apenas à temperatura liquidus.

Comparando as cinzas dos carvões a 1500°C, verifica-se na Figura 10 que as escórias das cinzas A e C têm alta viscosidade em função dos teores mais altos de Si e Al e de teores insuficientes de Fe, Ca e demais elementos alcalinos e alcalino-terrosos, enquanto que as escórias B e D, devido principalmente aos maiores teores desses elementos tem viscosidade baixa.

#### 4.2 Viscosidade das Cinzas das Misturas de Carvões

A Figura 11 apresenta as curvas de viscosidade das cinzas das misturas ABC vs. temperatura, comparadas àquelas dos carvões componentes. A 1.500°C essas escórias são viscosas, devido ao mais alto teor de Al. A mistura ABC4 (B=0, 18) têm curva de viscosidade em função da temperatura semelhante a das cinzas do carvão C. Entretanto, as viscosidades de C são mais baixas entre 1550 e 1600°C devido à maior basicidade. Em 1.600°C todas as misturas têm viscosidade menor que 100poise, porém as misturas ABC1 e ABC2 apresentam viscosidades superiores a ABC3 e ABC4 em função do maior teor de sílica.

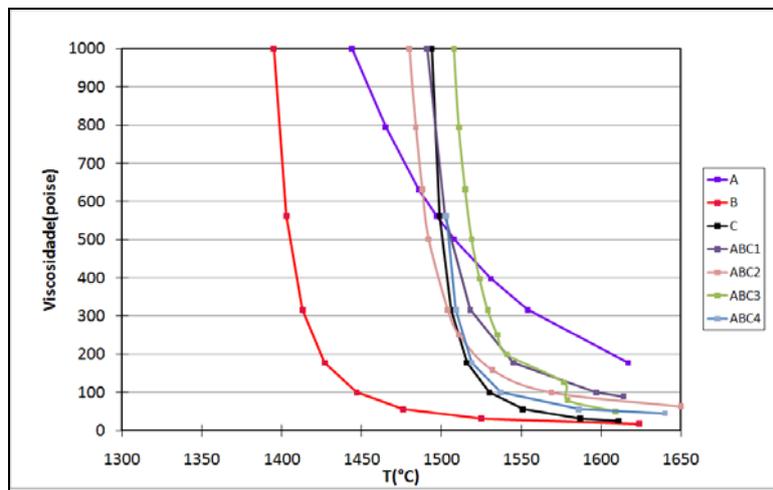


Figura 11-Viscosidade das cinzas das misturas ABC comparadas as cinzas A,B e C.

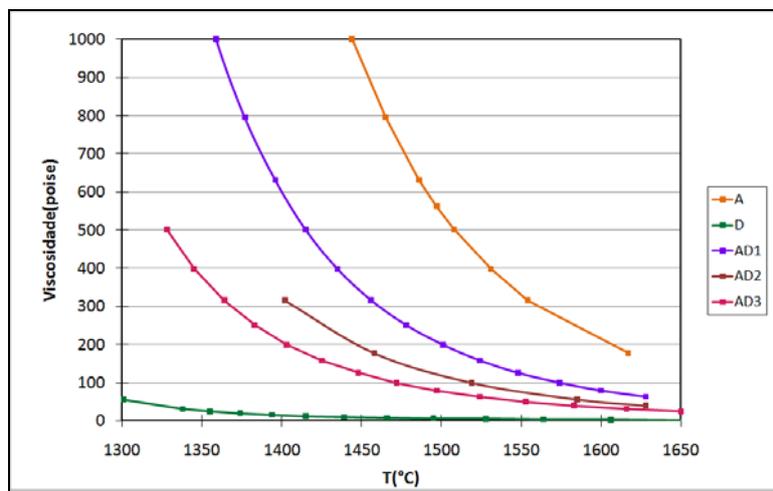


Figura 12-Viscosidade das cinzas das misturas AD comparadas às cinzas A e D.

As curvas de viscosidade em função da temperatura das misturas AD, na Figura 12, mostram que são escórias longas, com comportamentos intermediários às cinzas dos carvões A e D. O aumento da basicidade e queda da alta razão sílica/alumina (de 2,17 para 2,01) de AD1 para AD3 são responsáveis pela queda de viscosidade com a temperatura.

Comparando a viscosidade das escórias ABC e AD a 1500°C, as primeiras apresentam viscosidade mais alta em função dos maiores teores de Al e da baixa basicidade, enquanto que as últimas mostram viscosidades mais baixas devido principalmente à maior basicidade em cinzas com razões sílica/alumina mais altas.

## 5 CONCLUSÕES

No comportamento de fusibilidade das cinzas:

- as cinzas do carvão C mostram o mais longo intervalo de fusibilidade e a maior temperatura de fluidez (1.514°C) entre os carvões, em função do maior proporção de mulita, derivada de argilominerais, principalmente caolinita;
- as cinzas do carvão A, mais ricas em Si, apresentam o segundo intervalo maior de fusibilidade e uma temperatura de fluidez de 1.434 °C, que se deve a principalmente a presença de mulita e quartzo, em teor mais elevado;
- as cinzas do carvão B têm o menor intervalo de fusibilidade, com temperatura de fluidez de 1.405°C, em função dos teores de quartzo e mulita, e da proporção relativamente alta de Fe, hematita, oriunda principalmente da pirita;
- as cinzas do carvão D, com teores de Fe, Ca e S relativamente altos, apresentam a menor temperatura de fluidez (1.339°C), devido à formação da fase anortita, resultante da reação da anidrita e mulita, sendo a anidrita originada na reação dos minerais pirita e calcita;
- as cinzas das misturas ABC mostram temperaturas de fluidez variando entre 1.450°C e 1.517°C, de acordo com os mais altos teores do carvão A e do B, respectivamente, desde que a proporção do carvão C é mantida. As altas temperaturas de fusibilidade se devem principalmente as proporções altas de mulita nessas misturas;
- as cinzas das misturas AD apresentam temperaturas de fusibilidades mais baixas (FT=1.337°C-1.366°C) que as misturas ABC, em função da formação de maiores proporções de anortita; e
- as temperaturas de fusibilidade das misturas não são aditivas em relação às proporções das cinzas dos carvões componentes.

No comportamento de viscosidade das cinzas com a temperatura:

- as cinzas A formam uma escória longa e viscosa até 1.580°C(>250 poise) devido à grande quantidade de sílica presente e a baixa basicidade;
- a escória B tem uma viscosidade menor que 250 poise a partir de 1.420°C, em função da maior quantidade de óxidos básicos presentes e da menor relação sílica/alumina, comparada a amostra A;
- as cinzas C mostram viscosidades baixas somente acima de 1.510°C. Abaixo dessa temperatura, a viscosidade cai rapidamente devido a cristalização da mulita;
- a escória D apresenta viscosidade bem baixa (3-50 poise) em todo o intervalo de temperatura medido, em função da mais alta basicidade e de uma relativamente baixa razão sílica /alumina (1,53);
- as misturas ABC têm uma alta viscosidade a 1.500°C devido ao alto teor de Al e uma baixa basicidade; e

- as misturas AD mostram uma baixa viscosidade a 1.500°C em função da maior basicidade de cinzas com relativamente altas razões sílica /alumina.

Resumindo, as cinzas com teores mais altos de Si e Al apresentam temperatura de fluidez e viscosidade altas a 1.500°C, enquanto que aquelas com teores importantes em Fe, Ca e S têm temperaturas de fluidez e viscosidade mais baixa.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Arcelormittal Tubarão, a Global R&D Arcelormittal, a Capes e CNPq- Rede de Pesquisas em Carvão Mineral.

## REFERÊNCIAS

- 1 DEFENDI, G.A. et al. Development of knowledge on combustion and ash behavior of pulverized coals injected in ArcelorMittal Tubarão blast furnaces. *Revue de Metallurgie*, n. 7-8, p.346-355, 2008.
- 2 ICHIDA, M. et al. Behavior of Pulverized Coal Ash and Physical Property of Dripping Slag under High Pulverized Coal Injection Operation, *ISIJ International*, n. 4, v. 41, pp. 325–332, 2001.
- 3 WIKSTRÖM, J.-O, E AL. Improved slag formation in the blast furnace by co-injection of basic fluxes, together with pulverized coal, through the tuyeres. *International BF LowerZone Symposium, Wollongong*, p18-1-18-14, 2002.
- 4 BAGATINI, M.C. et al. Estudo de fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química e mineralógica. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo. Impresso)*, v. 3, p. 52-58, 2007.
- 5 BAGATINI, M.C. et al. The behaviour of coal ashes for PCI at high temperatures in relation to their chemical and mineralogical composition - experimental and computational analysis. *Ironmaking and Steelmaking* v. 36, n. 8, p. 583-589, 2009.
- 6 ASTM D7582-10. Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis.
- 7 ASTM D4239-10. Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods
- 8 ASTM D4326-04. Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence.
- 9 ASTM D5016-08e1. Standard Test Method for Total Sulfur in Coal and Coke Combustion Residues Using a High-Temperature Tube Furnace Combustion Method with Infrared Absorption.
- 10 VARGAS, S.; FRANDSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 27, p. 237- 429, 2001.
- 11 ASTM D1857-04. Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash.
- 12 ASTM C-965-96(2007). Standard Practice for Measuring Viscosity of Glass Above the Softening Point.
- 13 DIN 51730-1998-04. Testing solid fuels. Determination of fusibility of fuel ash.
- 14 VASSILEV, S.V. et al. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. *Fuel Processing Technology* v.45, p 27-51, 1995.
- 15 KINGERY W.D et al. *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons Inc., 1976.
- 16 JAK, E. Prediction of coal ash fusion temperatures with the F.A.C.T. thermo-dynamics computer package. *Fuel* v.81, p1655-1668, 2002.
- 17 WALL, T.F. et al. Coal ash fusion temperature-New characterization techniques and implications for slagging and fouling. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 24, pp. 345-353, 1998.