

ANÁLISE DO TEOR DE CARBONO NO PÓ DE COLETOR E NA LAMA DE ALTO-FORNO*

Walisson Silva Gomes¹
Aline Aguiar Lopes²
Sidiney Nascimento Silva³

Resumo

A injeção de carvão pulverizado pelas ventaneiras dos altos-fornos é um dos meios de redução de custos de produção do ferro gusa. Esta injeção deve ser de forma efetiva para evitar possíveis desperdícios de combustível. Esse trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia de quantificação do teor de carbono na lama e no pó de coletor, gerados na limpeza de gás do alto-forno para auxiliar a avaliação da eficiência de queima do carvão injetado pelas ventaneiras e sua correlação com as variáveis de processo. Nenhuma norma especifica a quantificação de carbono na lama e no pó de coletor. Foram utilizadas duas técnicas de quantificação de carbono em carvão e coque utilizados na Companhia Siderúrgica Nacional, a Análise Imediata, baseadas na norma ASTM D 5142-09, e a Análise Elementar. Um estudo mais detalhado para investigar as possíveis interferências nesses métodos de análise, devido a diferença de resultados entre eles, foi utilizado Difração de Raio-X, associado ao método de Rietveld, e Análise Termogravimétrica de Calorimetria Exploratória Diferencial (TG-DSC). A partir dessas análises foi possível definir o melhor método para quantificação de carbono no pó de coletor e lama de alto-forno.

Palavras-chave: Carvão pulverizado; Lama; Pó de coletor.

ANALYSIS OF CARBON CONTENT IN THE DUST AND BLAST FURNACE MUD

Abstract

The injection of pulverized coal through tuyeres of blast furnaces is a key of reducing production costs of the pig iron. The injection should be effective, to prevent possible fuel waste. This study aimed to develop a methodology to quantify the carbon content in the sludge and dust, generated in the gas cleaning blast furnace to assist the evaluation of coal burning efficiency injected through tuyeres and its correlation with the variables process. No standard specifies the quantification of carbon in the mud and dust collector. We used two techniques to quantify carbon in coal and coke used in Companhia Siderurgica Nacional, Immediate analysis, based on ASTM D 5142-09 standard, and Elemental Analysis. A more detailed study to investigate the possible interference in these analysis methods, because the difference in results between them was used Diffraction X-ray associated with the Rietveld method, and Analysis Thermo-Gravimetric from Differential Scanning Calorimetry (TG-DSC). From these analyzes it was possible to determine the best method for quantification of carbon in the dust collector and blast furnace sludge.

Keywords: Pulverized coal, Mud, Dust.

¹ Engenharia Metalúrgica, Estagiário de Engenharia, Gerência de Processos de Metalurgia, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

² Engenheira Metalúrgica, Engenheira de Desenvolvimento Sênior, Gerencia de Processos de Metalurgia, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

³ Engenheiro Civil, Gerente Geral de Processos Siderúrgicos, Gerência Geral de Processos Siderúrgicos, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O alto-forno é um equipamento destinado a produzir ferro-gusa em estado líquido a uma temperatura em torno de 1.500° C. O monitoramento do alto-forno, de todas as informações que ele fornece, é de suma importância, para produzir um produto de qualidade. Este reator utiliza como matérias-primas básicas a carga metálica (sínter, pelotas, minério granulado) e o combustível sólido (coque ou carvão vegetal), além de fundentes e injeções auxiliares (gás natural, carvão pulverizado etc.).

A utilização de carvão pulverizado (ICP) tem muitas vantagens, entre elas, a redução de custo de produção de gusa em substituição de coque, prolongando a vida útil das baterias de coque e o fato de que o carvão para injeção não necessita de características de qualidade como as exigidas para produção de coque. Apesar da busca por maiores taxas de injeção para substituição de carvão pulverizado pelo coque, existem limitações de processo para o aumento do PCR. Se a eficiência de queima do carvão na zona de combustão for baixa, aumentará a quantidade de finos no reator, prejudicando a permeabilidade, além de maior perda de combustível pelo topo. Outro fator importante é que a injeção de carvão pulverizado diminui a temperatura de chama.

Devido ao conhecimento da perda de carbono para o pó e lama não consumidos no processo, seja pelos finos de coque arrastados pelo gás no topo do forno ou pelo carvão que não foi consumido na zona de combustão, surgiu a ideia de quantificar o teor de carbono total na lama e no pó de coletor gerados na limpeza do gás de alto-forno, a fim de avaliar a eficiência de queima do carvão pulverizado. O Pó de Coletor é um material gerado a partir do primeiro estágio da limpeza dos gases que saem pelo topo do alto-forno. Trata-se de uma limpeza a seco onde são removidas as partículas grosseiras que ficam acumuladas no Coletor de Pó. O gás segue para o segundo estágio, que é uma limpeza a úmido, onde as partículas mais finas presentes no gás são removidas formando a lama de Alto-forno.

Foram coletadas várias amostras de lama e pó de coletor e realizados os ensaios de quantificação do teor de carbono pelo método de Análise Imediata e pelo método de Análise Elementar, utilizando o aparelho ELTRA CS-500. Os resultados das análises mostraram uma diferença no teor de carbono presente na lama e no pó. A partir desses resultados, foi desenvolvido um estudo mais aprofundado para avaliar as possíveis interferências nos dois métodos, utilizando técnicas de Difração de Raios-X, associado ao método de Rietveld, e Análise Termogravimétrica (TG-DSC) para definir a técnica mais adequada para a determinação do teor de carbono em pó e lama de alto-forno.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de pó e lama utilizadas nesse estudo foram coletadas no Alto-Forno #2 (AF #2) da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). O pó de coletor foi coletado após a descarga do coletor de pó e a lama foi coletada antes da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), com todos os cuidados para se ter uma amostra representativa. Após a coleta, as amostras eram colocadas em uma estufa com temperatura em torno de 110°C por 2h para o pó de coletor e por 24h para a lama a fim de eliminar umidade. Inicialmente foram coletadas 14 amostras de lama e pó, que após a secagem foram preparadas na granulometria 150µm, e em seguida realizado os ensaios de Análise Imediata e Análise Elementar, com o aparelho ELTRA CS-500. As Figuras 1 e 2 mostram as fotos das amostras de pó e lama.



Figura 1. Lama antes e depois da secagem completa.



Figura 2. Pó de coletor após a secagem.

No ensaio de análise imediata, a amostra é aquecida em cadinho de porcelana com tampa, a 950°C em um forno mufla por 7 minutos para a quantificação da matéria volátil. Em seguida é aquecida por 4 horas a 950°C em cadinho de porcelana sem tampa para combustão completa até as cinzas. Tanto a matéria volátil quanto a cinza são calculados pela diferença da massa inicial e final da amostra e o teor de carbono fixo é pela diferença dos dois para 100%.

No método de análise elementar com o aparelho ELTRA CS-500, duas células, uma para carbono (C) e outra para enxofre (S), fazem a leitura da composição dos gases liberados durante a combustão da amostra. Esse aparelho opera a uma temperatura de 1380 °C e com injeção de gás oxigênio (O₂), para garantir a combustão completa do material.

Devido à diferença nos resultados obtidos pelas duas técnicas, foi realizada uma Análise Termogravimétrica de Calorimetria Exploratória Diferencial (TG-DSC), buscando entender o comportamento do material sob aquecimento. A informação gerada durante o ensaio é uma curva que mostra a perda de massa versus a energia das reações à medida que aumenta a temperatura. Os ensaios foram realizados no laboratório do INPE de Cachoeira Paulista, SP. Os ensaios foram realizados em cadinho de platina com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min na faixa de temperatura de 25 a 1200 °C, em atmosfera oxidante com ar sintético.

Para conhecer a composição das amostras em estudo foi realizada análise química por Fluorescência de Raio-X no laboratório da CSN. Para avaliar as mudanças na composição das fases presentes nas amostras em alguns patamares de temperatura foi utilizado Difração de Raio-X da EEL-USP. Como resultado de DR-X obtém-se um arquivo com extensão *. XRDML, o qual é utilizado para a identificação das fases e para a análise quantitativa pelo Método de Rietveld no programa HighScore Plus, versão 3.0d, da empresa PANanalytical.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 e a Tabela 2 mostram os resultados da quantificação pelos métodos de análise imediata e análise elementar. Pode-se perceber uma diferença nos resultados de quantificação do teor de carbono pelas duas técnicas utilizadas. Essa

diferença pode ser explicada pela diferença nos métodos utilizados e por se tratar de amostras que possuem finos da carga metálica e de combustíveis, basicamente. Como essas técnicas trabalham de forma diferentes, a Análise Imediata por diferença de massa e o ELTRA por análise dos gases liberados durante a combustão do material, percebeu-se que poderia haver alguma interferência durante os ensaios.

Tabela 1. Resultados da quantificação do teor de carbono da lama.

Lama AF #2			
Análise Imediata			ELTRA
Matéria Vol.	Carb. Fixo	Cinzas	Carbono
6,42%	32,93%	60,65%	30,78%
7,90%	29,67%	62,43%	20,69%
7,51%	35,94%	56,55%	22,85%
8,81%	26,16%	65,03%	17,69%
14,05%	34,31%	51,64%	31,53%
8,93%	33,94%	57,13%	33,04%
12,56%	31,43%	56,20%	15,67%
23,08%	25,16%	51,76%	19,91%
8,61%	38,13%	53,26	26,99%
6,52%	22,63%	70,85%	14,08%
12,81%	43,91%	43,91%	17,46%
12,54%	43,34%	44,12%	12,27%
12,71%	48,99%	38,30%	17,84%
9,53%	29,12%	61,35%	16,95%

Tabela 2. Resultados iniciais da quantificação do teor de carbono no pó de coletor.

Pó de Coletor AF #2			
Análise Imediata			ELTRA
Matéria Vol.	Carb. Fixo	Cinzas	Carbono
2,43%	15,52%	82,05%	12,87%
0,89%	11,51%	87,60%	15,68%
1,00%	22,03%	76,97%	22,57%
4,03%	29,56%	66,41%	28,58%
2,81%	18,53%	78,66%	15,67%
1,59%	14,14%	84,27%	12,91%
1,91%	20,87%	77,22%	17,50%
2,37%	22,90%	77,40%	22,90%
2,51%	26,80%	70,69%	30,08%
2,89%	20,84%	76,28%	20,96%
1,77%	24,37%	73,86%	22,74%
7,02%	24,16%	68,81%	21,97%
3,49%	14,47%	82,04%	17,74%
2,96%	16,17%	80,87%	20,24%

Foi realizado uma nova amostragem dos materiais para a realização de novos ensaios para fazer um estudo mais aprofundado, analisando a composição da amostra e seu comportamento sob temperatura, além de novamente a quantificação do teor de carbono pela análise imediata e análise elementar. A Tabela 3 mostra os resultados da análise química e a Tabela 4 mostra os resultados da análise imediata e elementar dessa nova amostra.

Tabela 3. Análise Química nas amostras do pó de coletor e da lama.

	Pó de Coletor	Lama
MgO	0,74	1,18
Al₂O₃	2,03	1,29
SiO₂	5,96	3,49
CaO	2,88	1,29
Fe	29,43	9,54

Tabela 4. Quantificação do teor de carbono nas novas amostras coletadas.

	Mat. Volátil	Carb. Fixo	Cinzas	ELTRA
Pó de Coletor	4,12%	22,46%	73,42%	23,88%
Lama	7,93%	43,34%	48,73%	17,44%

3.1 Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC)

Foi realizado um ensaio de (TG/DSC) da amostra de pó de coletor e lama do alto-forno e, para comparação, foi analisada também uma amostra de coque e uma de mistura de carvão pulverizado, ambos em uso no alto-forno no período da amostragem da lama e do pó de coletor. As Figuras 3, 4, 5 e 6 mostram os resultados da análise do TG/DSC nas amostras de coque, mistura de carvão pulverizado, pó de coletor e lama, respectivamente.

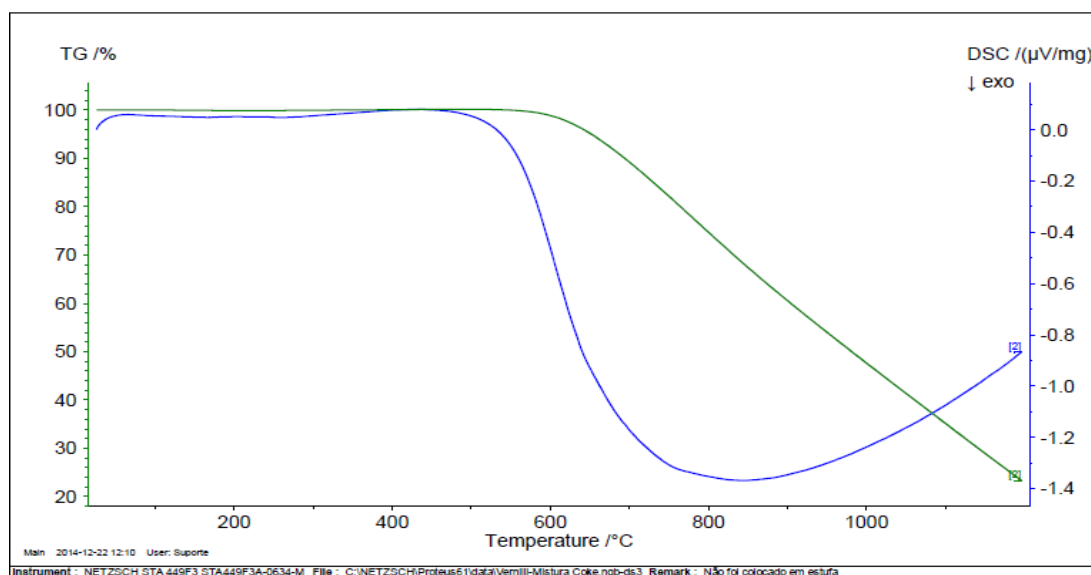


Figura 3. TG/DSC do coque utilizado no processo.

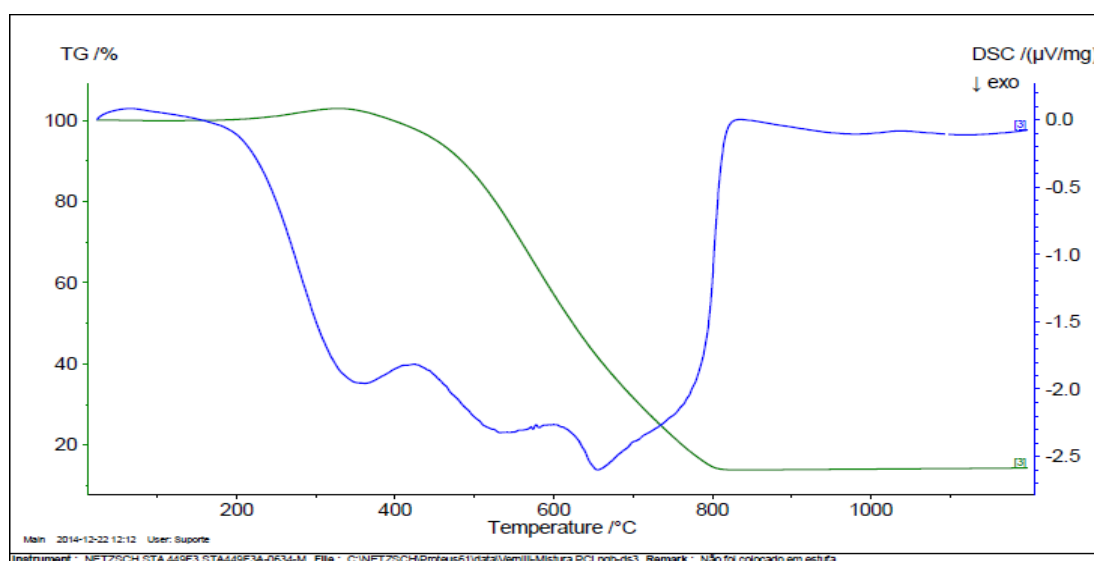


Figura 4. TG/DSC da mistura de carvão pulverizado utilizado no processo

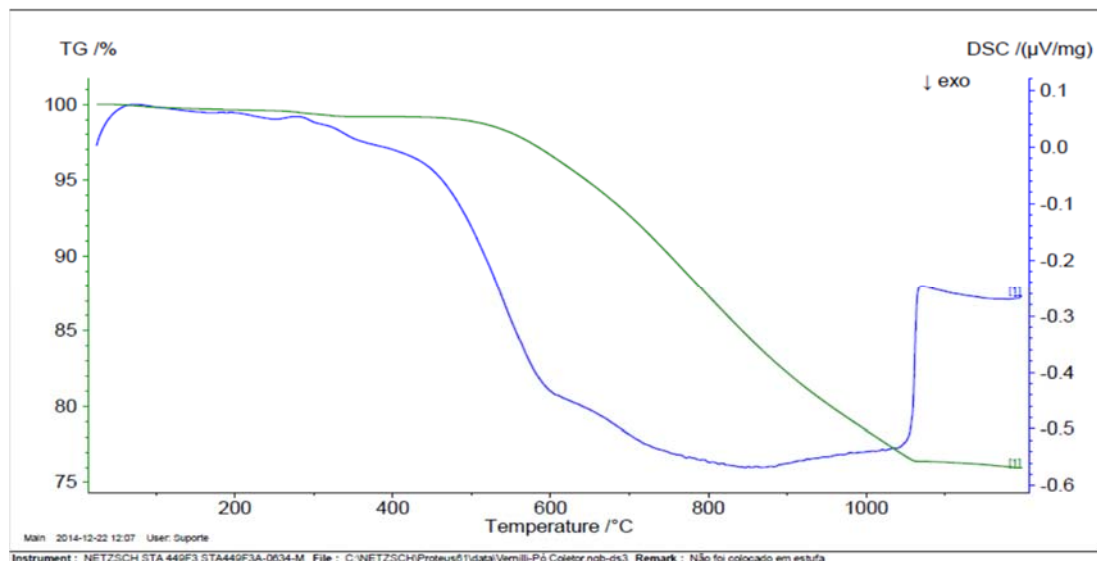


Figura 5. TG/DSC do pó de coletor

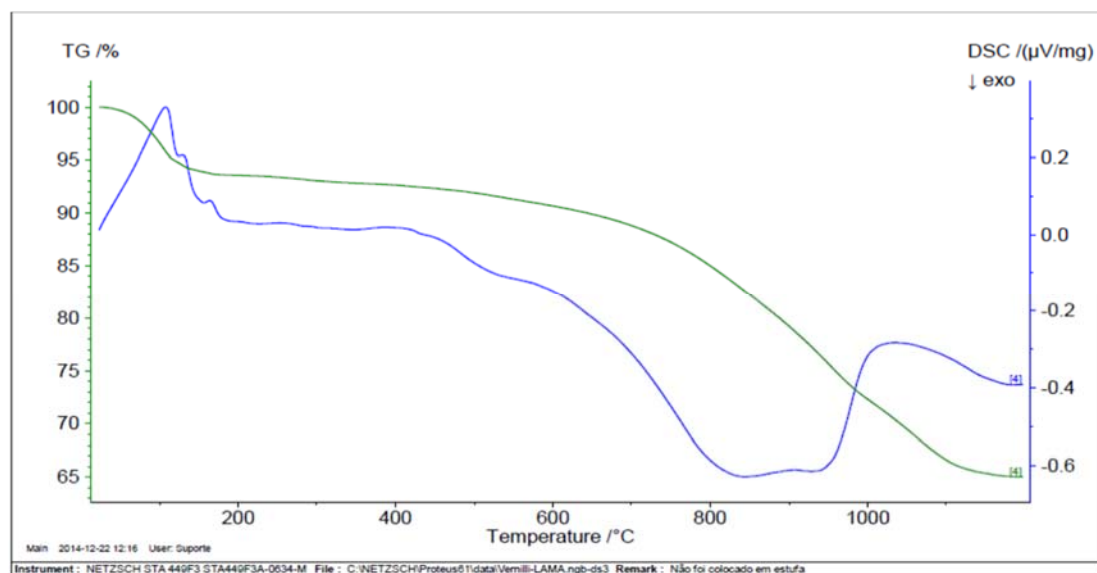


Figura 6. TG/DSC da lama.

Analisando as curvas da amostra de coque e de mistura de carvão pulverizado, podemos observar algumas diferenças. O carvão começa a perder massa mais cedo, em torno de 400°C, o que era esperado devido a maior presença de matéria volátil que no coque, e segue perdendo massa até aproximadamente 800°C onde estabiliza gerando um patamar, o que indica que não há mais carbono para combustão e que a partir desse patamar provavelmente só restaram as cinzas do carvão. A curva do coque mostra que somente acima de aproximadamente 600°C se inicia perda de massa, ou seja, o coque começa a reagir a partir dessa temperatura e, a partir daí segue perdendo massa até o final do ensaio a 1200°C. Podemos atribuir essa diferença entre as curvas de carvão e coque devido a diferença de reatividade desses dois materiais.

Como pode ser observado, a curva da amostra de pó de coletor se assemelha ao do coque, pois apresentou pouca perda de massa abaixo de 600°C, que estaria associado a presença de carvão, e uma perda de massa significativa a partir de 800°C, indicando a presença de coque. Entre 600° e 800°C houve uma perda de massa

que pode estar associada tanto a presença de coque quanto a presença de carvão. Analisando a curva DSC nessa faixa de temperatura, podemos observar que ela apresenta o mesmo sentido que a curva de DSC do coque, porém com inclinação diferente. Já a curva de DSC do carvão pulverizado está em sentido oposto. Esse comportamento do pó de coletor pode estar associado a maior presença de coque na amostra sendo queimado nessa faixa de temperatura, mas não podemos descartar a possível participação de carvão. Como no pó de coletor estão presentes as partículas mais grosseiras que foram arrastadas pelo gás no topo do Alto-forno, é esperado que se tenha maior presença de finos de coque do que de carvão pulverizado nesse material.

Já a lama mostrou um comportamento diferente. Houve uma perda de massa em torno de 6% até 200°C que não foi observada em nenhuma outra curva. Atribuímos essa perda de massa a uma possível presença de polímero que é adicionado no tratamento da lama próximo ao ponto de coleta da amostra. Entre 200°C e 600°C houve uma pequena perda de massa, que podemos associar a presença de carvão. Acima de 800° houve perda de massa significativa, que pode ser associada a presença de coque. Entre 600° e 800°C observamos uma perda de massa, também significativa, mas que não podemos afirmar se é devido a presença de coque ou carvão, pois ambos perdem massa nessa faixa de temperatura, conforme aconteceu também para a amostra de pó de coletor.

Com um acompanhamento dessas curvas ao longo de um período, seria possível estimar a maior ou menor participação de Carbono do carvão pulverizado no teor total de Carbono das amostras de pó e lama devido as variações nas curvas de TG/DSC para condições operacionais diferentes.

3.2 Identificação das fases por Difração de Raio-X e quantificação das fases pelo Método de Rietveld

A partir da diferença dos resultados entre Análise Imediata e Análise Elementar (via ELTRA), foi proposto analisar as amostras via DRX e assim identificar as fases presentes nas amostras originais e as possíveis mudanças à medida em que elas passavam pelo aumento de temperatura experimentado nos ensaios de Análise Imediata. Para isso, foram preparadas amostras de pó e lama tratadas a 450°C e a 600°C até massa constante. A quantificação das fases foi realizada pelo Método de Rietveld.

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam os difratogramas da amostra de lama e as Figuras 10, 11 e 12 os difratogramas da amostra de pó de coletor.

Analisando o percentual dos óxidos ferrosos nos resultados obtidos pelo DRX, observou-se, tanto para a amostra de pó de coletor quanto para a amostra de lama, que à medida que aumenta a temperatura, a quantidade de Hematita (Fe_2O_3) aumenta, enquanto a quantidade de Magnetita (Fe_3O_4) e Wustita (FeO) diminui, ou seja, o material está sofrendo oxidação. Ao ser aquecida, a amostra perde massa devido a liberação de matéria volátil e combustão do carbono fixo, mas pode ganhar massa com a oxidação da parte ferrosa que compõe a amostra.

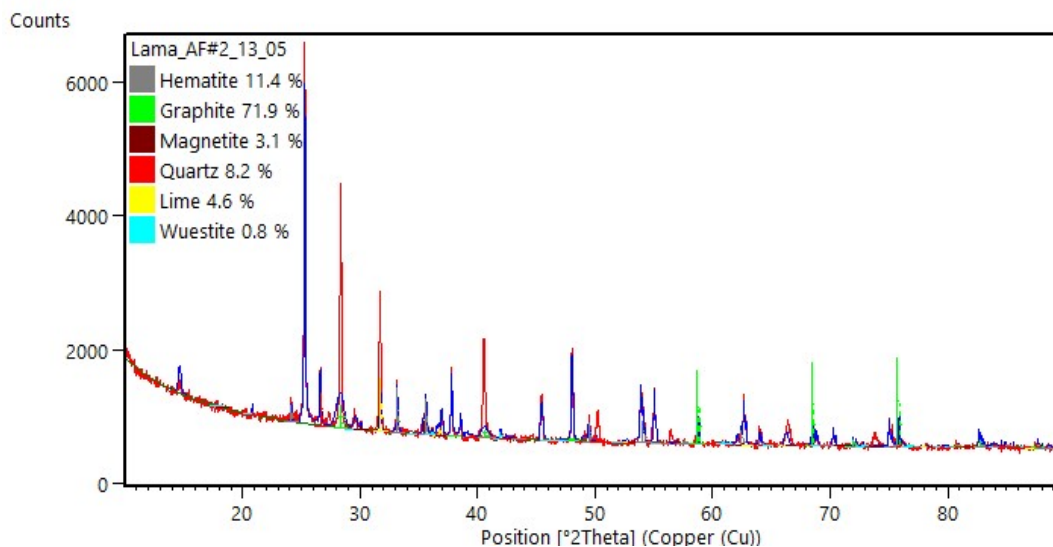


Figura 7. DR-X da lama sem tratamento térmico.

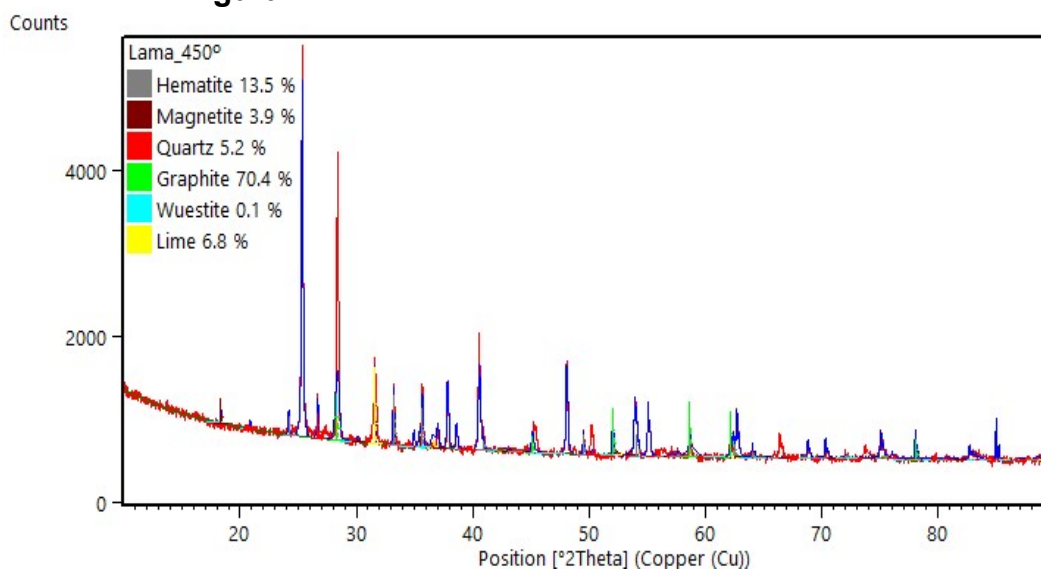


Figura 8. DR-X da lama tratamento termicamente a 450 °C.

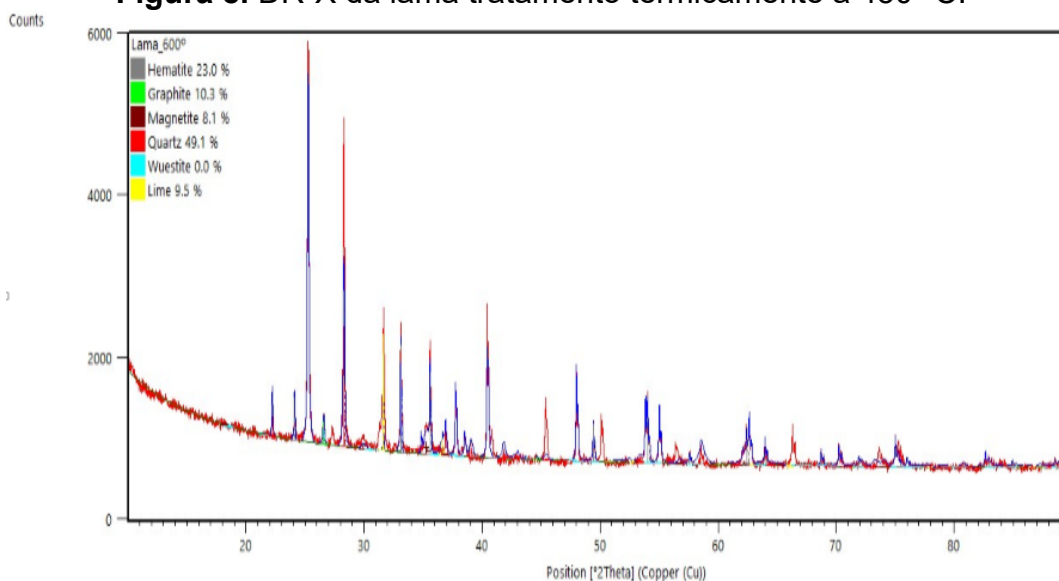


Figura 9. DR-X da lama tratamento termicamente a 600 °C.

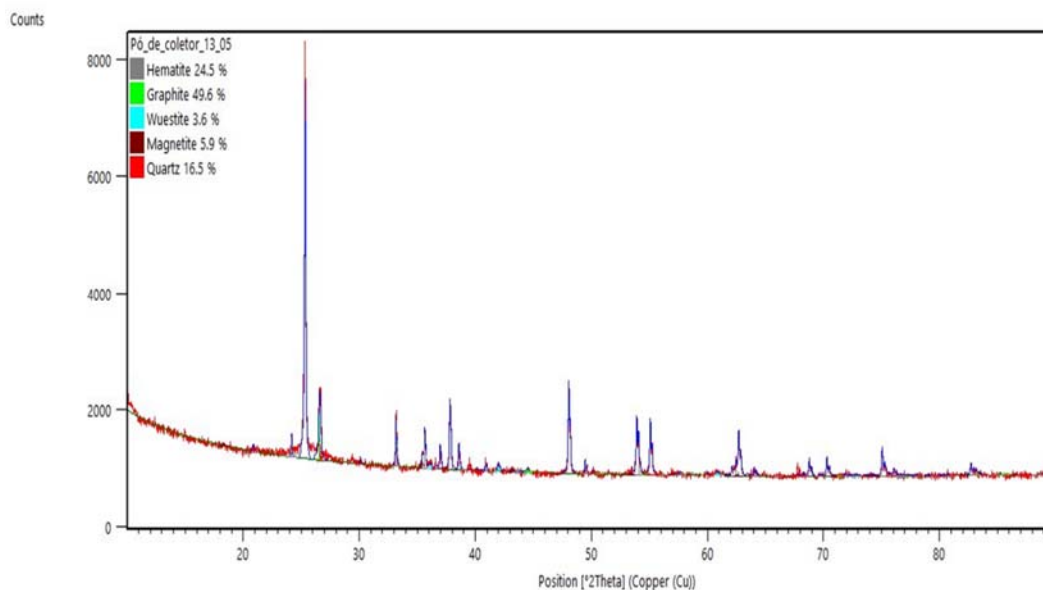


Figura 10. DR-X do pó de coletor sem tratamento térmico.

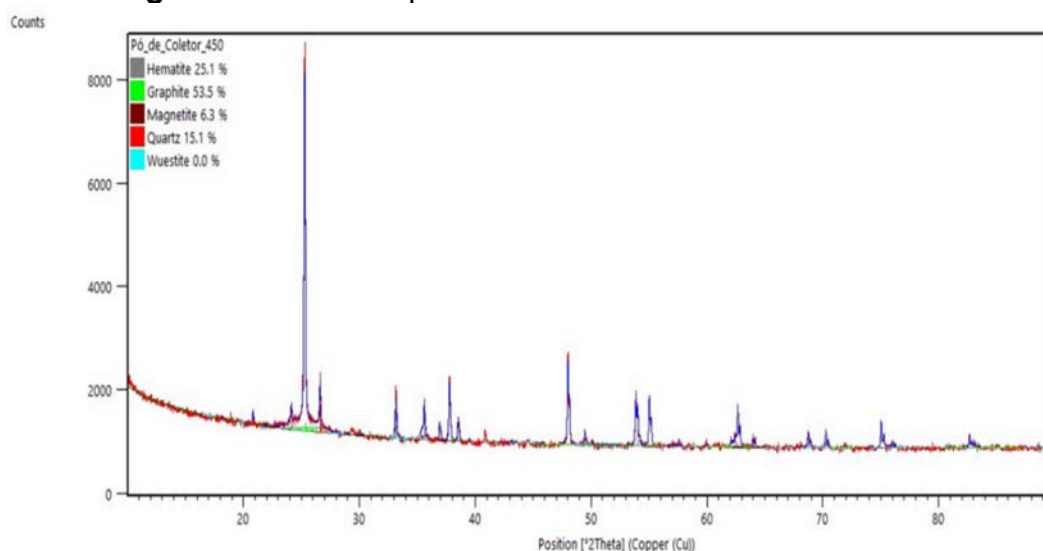


Figura 11. DR-X do pó de coletor tratado termicamente a 450 °C.

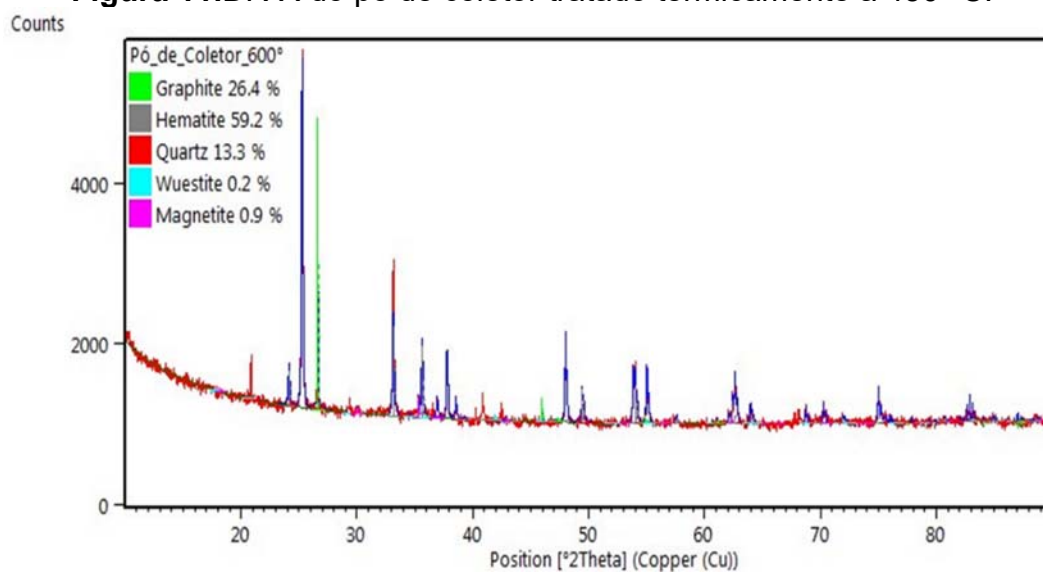


Figura 12. DR-X do pó de coletor tratada termicamente a 600 °C.

Carbonatos podem também estar presentes no pó e na lama devido a presença de finos de fundentes carregados no alto-forno. Nos difratogramas das amostras de lama, observa-se que a quantidade de CaO (Lime) aumenta com o tratamento térmico, ou seja, carbonato de cálcio pode estar se decompondo em CaO.

Diante dessas observações podemos dizer que a parte mineral que compõem as amostras de pó e lama, estão passando por transformações que podem causar variação de massa, levando a uma medição incorreta da quantidade de Carbono pelo método de Análise Imediata.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados conclui-se que a Análise Imediata não é adequada para a quantificação do teor de Carbono presente na lama e no pó de coletor, por se tratarem de uma mistura de finos de combustíveis e materiais ferrosos. A parte mineral da amostra interfere no resultado devido as transformações sofridas na presença de atmosfera oxidante (atmosfera do forno mufla), comprometendo os resultados. A Análise Elementar se tornou mais adequada, pois a quantificação do teor de Carbono é realizada pela análise dos gases liberados durante a combustão, sem relação com a variação de massa.

Através do ensaio de Termogravimetria (TG/DSC) pode ser possível fazer uma análise qualitativa da presença de finos de carvão pulverizado no pó de coletor e na lama de alto-forno, o que seria um indicativo da eficiência de queima do carvão em diferentes condições operacionais através de correlações com as variáveis de processo.

Agradecimentos

A Companhia Siderúrgica Nacional, pela oportunidade de estágio e poder desenvolver esse trabalho nesse período, junto com o Laboratório de Redução;

Ao Sidiney, Gerente Geral de Processos Siderúrgicos, por todo apoio para desenvolvimento desse trabalho;

A EEL-USP, em nome do professor Fernando Vernilli, por todo apoio nas análises de TG/DSC e DR-X.

REFERÊNCIAS

- 1 NOBLAT, S. J. X.; CARVALHO, M. A. Curso de processo de alto forno. Apostila de treinamento, Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). 28p, 2004.
- 2 ARAÚJO, L. A. *Manual de Siderurgia*. São Paulo: Ed. Arte & Ciência, 1997. Volume 1. BRÄNNBACKA, Johnny; SAXÉN, Henrik. *Modeling the Liquid Levels in the Blast Furnace Hearth*. ISIJ International, v. 41, 2001.
- 3 CASTRO, L. F. A.; TAVARES, R. P.; MORELATO, A. P. Injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do Alto-forno, Belo Horizonte, Brasil, 1997.
- 4 MAGALHÃES, L. C. Estudo de gaseificação da lama de alto forno da Arcelormittal tubarão, Guaratinguetá, Brasil, 2010.