

# CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CARBONOSOS PRESENTES NO PÓ DO BALÃO DE ALTO-FORNO<sup>1</sup>

Keyla Djamyla Chaves dos Santos<sup>2</sup>  
Vanessa Modelski<sup>3</sup>  
Janaína Machado<sup>4</sup>  
André Mexias<sup>5</sup>  
Eduardo Osório<sup>6</sup>  
Antônio Cezar Faria Vilela<sup>7</sup>

## RESUMO

A injeção de carvão pulverizado (PCI) é a técnica mais utilizada para diminuir o consumo de coque no alto-forno (AF). O principal problema quando altas taxas de injeção são aplicadas é a geração de “char” incombusto na zona de combustão, o qual percorre um caminho ascendente junto com os gases no AF. Os particulados contidos nos gases de saída são coletados no sistema de limpeza denominado balão e são constituídos basicamente de óxidos metálicos e materiais carbonosos (coque, char e, em alguns casos, carvão não-pirolisado). A identificação das partículas carbonosas encontradas no pó do AF não é trivial, pois é necessário o uso de técnicas mais refinadas. Técnicas tradicionais, como a análise imediata, não possibilitam diferenciar as diferentes formas em que o carbono se apresenta. Este trabalho tem por objetivo analisar os componentes carbonosos presentes no pó do balão do AF através da técnica de difração de raios-x (DRX). Utilizou-se uma amostra recolhida no AF de uma usina brasileira. Amostras do coque e char também foram analisadas para comparação. A DRX foi utilizada para determinar a dimensão dos cristalitos (Lc) dos materiais carbonosos, possibilitando a identificação das partículas de char e coque através de seu grau de ordenamento. A análise dos resultados completos ainda está em andamento. Espera-se poder quantificar a proporção de char que sai do AF. Isto poderá ajudar na seleção do tipo de carvão a ser injetado e na otimização da prática de PCI. Palavras Chave: DRX, char, coque, PCI

## CHARACTERIZATION OF CARBONACEOUS MATERIALS IN THE BLAST FURNACE OFFGAS

### ABSTRACT

The large unburnt char amount in the blast furnace (BF) off gas is a result of inadequate pulverized coal injection (PCI) combustibility and unstable BF operation. The knowledge of the char proportion in the off gas could assist with the selection of coal type and optimum PCI practice.

The aim of this work is to analyze the solid particles in the BF off gas (flue dust) using X-ray diffraction technique (XRD) combined with carbon content measurement. The flue dust sample was obtained from a Brazilian BF. Samples of coke and char were also analyzed by XRD for comparison.

The XRD was utilized to measure the crystallites dimensions (Lc) of the carbonaceous materials, making it possible to identify the char and coke particles through the order of their stack.

Based on the results obtained, it will be possible to quantitatively determine the char proportion in the flue dust. The result could be used as one of the indicators to monitor the PCI performance in operating BF.

Keywords: XRD, char, coke, PCI

<sup>1</sup>Contribuição técnica ao 6º Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - ENEMET, Rio de Janeiro, RJ, 28/07/2005

<sup>2</sup>Graduanda em Engenharia Metalúrgica pela UFRGS, Bolsista de Iniciação Científica do Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

<sup>3</sup>Graduanda em Engenharia Metalúrgica pela UFRGS, Bolsista de Iniciação Científica do Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

<sup>4</sup>Engenheira Metalúrgica, Doutoranda do Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

<sup>5</sup>Prof. Dr., Instituto de Geociências / UFRGS

<sup>6</sup>Prof. Dr., Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

<sup>7</sup>Prof. Dr.-Ing, Coordenador do Laboratório de Siderurgia - LASID / Centro de Tecnologia / UFRGS

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das formas de diminuir o consumo de coque no AF é através da injeção de combustíveis auxiliares no AF. Dentre os possíveis combustíveis que podem ser injetados, o carvão pulverizado (CP) é um dos mais utilizados. O principal problema quando altas taxas de injeção de CP são aplicadas é a geração de “char” incombusto na zona de combustão, o qual percorre um caminho ascendente junto com os gases no AF.

A presença de altos teores de char nas amostras sólidas recolhidas do gás de saída do AF é resultado da injeção de um CP com uma combustibilidade inadequada e de uma operação instável do AF. Sendo assim, o conhecimento da proporção de char que sai do alto-forno pode ajudar na seleção do tipo de carvão a ser injetado e na otimização da prática da PCI no AF <sup>(1)</sup>.

Os particulados contidos nos gases de saída do AF são coletados no sistema de limpeza denominado balão e são constituídos basicamente de óxidos metálicos e materiais carbonosos (coque, char e, em alguns casos, carvão não-pirolisado). A identificação das partículas carbonosas encontradas no pó do AF não é trivial. Primeiramente, a quantidade de char encontrado no pó é relativamente pequena. Portanto, é essencial estabelecer um procedimento analítico padrão que seja capaz de efetuar comparações ao injetar diferentes tipos de carvão e/ou variar as condições de operação do alto-forno. Em segundo lugar, pequenas quantidades de char estão misturadas a grandes quantidades de finos de coque na amostra de pó. Como ambos são materiais carbonosos, o método deve possibilitar distinguir claramente o char do coque para obter resultados significativos <sup>(2)</sup>.

A microscopia ótica é uma técnica já utilizada para o estudo das partículas carbonosas do pó de alto-forno <sup>(3)</sup>. Entretanto, o uso de somente o microscópio ótico para identificar as partículas carbonosas de char e de coque pode levar a resultados ambíguos. A principal dificuldade para uma análise quantitativa destas amostras está relacionada com a possibilidade de algumas destas partículas estarem recobertas com cinza e/ou álcalis e cloretos precipitados. Esta limitação imposta pela 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 cinza <sup>(2)</sup>. Além disso, a DRX possibilita a identificação de partículas com tamanho na ordem de nanômetros, enquanto que a microscopia ótica identifica somente as maiores que um micrão.

### **Uso da Difração de Raios-X <sup>(1)</sup>**

O empilhamento das lamelas formadas pelos átomos de carbono nos materiais carbonosos é do tipo hexagonal (Figura 1), sendo estas lamelas unidas por forças de van der Waals. Os principais constituintes dos materiais carbonosos podem ser divididos em estruturas mais ordenadas, ou grafíticas, onde há um alto grau de anisotropia, e menos ordenadas onde geralmente a estrutura é isotrópica. O grau de ordenação da estrutura pode ser alterado devido à ação da temperatura (Figura 2), do tempo ou outro tipo de acréscimo de energia. Assim, as estruturas do carvão (mais isotrópico), do char e do coque (mais anisotrópicos) podem ser colocadas, nesta seqüência, em ordem crescente de ordenamento.

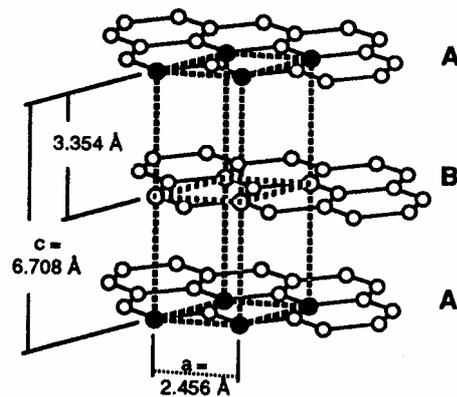


Figura 1. Estrutura hexagonal do grafite.

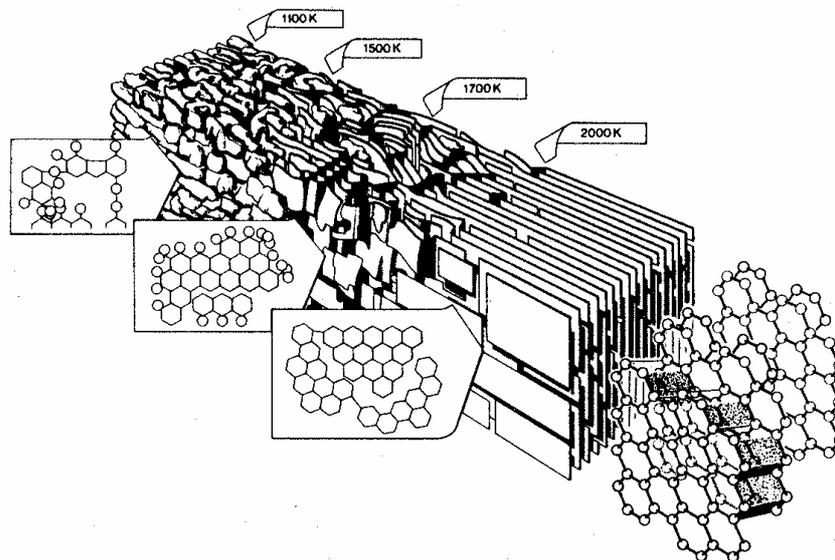


Figura 2. Processo de carbonização (ordenação da estrutura) com o aumento da temperatura, segundo modelo Marsh-Griffiths.

A técnica de difração de raios-X fornece uma quantificação do ordenamento do material carbonoso analisado e pode ser utilizada como um indicativo do tamanho dos cristalitos, os quais caracterizam o ordenamento da estrutura. As dimensões dos cristalitos – a altura ( $L_c$ ) e a largura ( $L_a$ ) do empilhamento – podem ser usadas para diferenciar os materiais carbonosos, por exemplo, o char do coque. Quanto maior for o grau de empacotamento das lamelas (Figura 3), maior será a altura do cristalito ( $L_c$ ) e, conseqüentemente, a estrutura será mais ordenada.

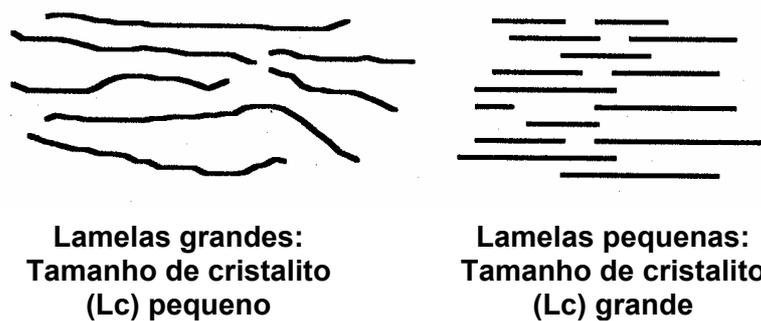


Figura 3. Desenho esquemático bidimensional das lamelas carbonosas mostrando diferenças nos alinhamentos relativos.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo analisar os componentes carbonosos presentes no pó do balão do alto-forno (AF) através da técnica de difração de raios-x (DRX). Espera-se poder quantificar a proporção de char que sai do AF. Isto poderá ajudar na seleção do tipo de carvão a ser injetado e na otimização da prática de PCI.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Matérias-primas

Utilizou-se uma amostra de pó de alto-forno de uma usina brasileira. Amostras de coque e char também foram analisadas para comparação.

### 2.2. Metodologia experimental

O pó de alto forno foi separado em sete frações granulométricas conforme Sahajwalla (4). De acordo com os autores, as partículas de char estão presentes na fração mais fina da amostra, como visto pelo Lc de cada fração. O carbono presente nas frações maiores do que 180  $\mu\text{m}$  possivelmente refere-se a finos de coque <sup>(2)</sup>.

Cada fração foi submetida à análise química via Leco para determinação do teor de carbono e análise de DRX para determinação dos tamanhos de cristalitos (Lc). Amostras de coque e char também foram analisadas por esta técnica.

#### 2.2.1. Análise química para determinação do teor de carbono (Leco)

O teor de carbono nas amostras foi avaliado via analisador quantitativo de carbono e enxofre da marca Leco CS-244.

#### 2.2.2. Difração de raios-X

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a dimensão dos cristalitos (Lc) dos materiais carbonosos, possibilitando a identificação das partículas de char e de coque. As análises de difração por raios-X foram realizadas em um difratômetro utilizando um tubo de radiação Cu  $K\alpha$  e as curvas obtidas nestas análises foram ajustadas segundo um perfil do tipo Gaussiano. O valor Lc foi obtido a partir da Equação 1 de Scherrer.

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

$L_c$  = altura do cristalito (dimensão do empilhamento das camadas do retículo), em angstroms;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X incidente, neste caso o do Cu (1,5418 Å);

$\beta$  = largura completa a meia-altura na intensidade máxima do pico (002), em radianos;

$\theta$  = ângulo de Bragg do pico (002), em graus.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análise química para determinação do teor de carbono (Leco)

A Tabela 1 e a Figura 4 mostram o resultado da análise de carbono para cada fração granulométrica avaliada do pó de alto-forno.

Tabela 1. Resultado da análise de Leco para cada fração avaliada do pó de alto-forno.

Faixa granulométrica	Teor de carbono (%)
<63 $\mu\text{m}$	1,16
63 $\mu\text{m}$ -88 $\mu\text{m}$	2,16
88 $\mu\text{m}$ -180 $\mu\text{m}$	9,40
180 $\mu\text{m}$ -250 $\mu\text{m}$	8,24
250 $\mu\text{m}$ -425 $\mu\text{m}$	7,96
+ 425 $\mu\text{m}$	1,05
Total	29,98

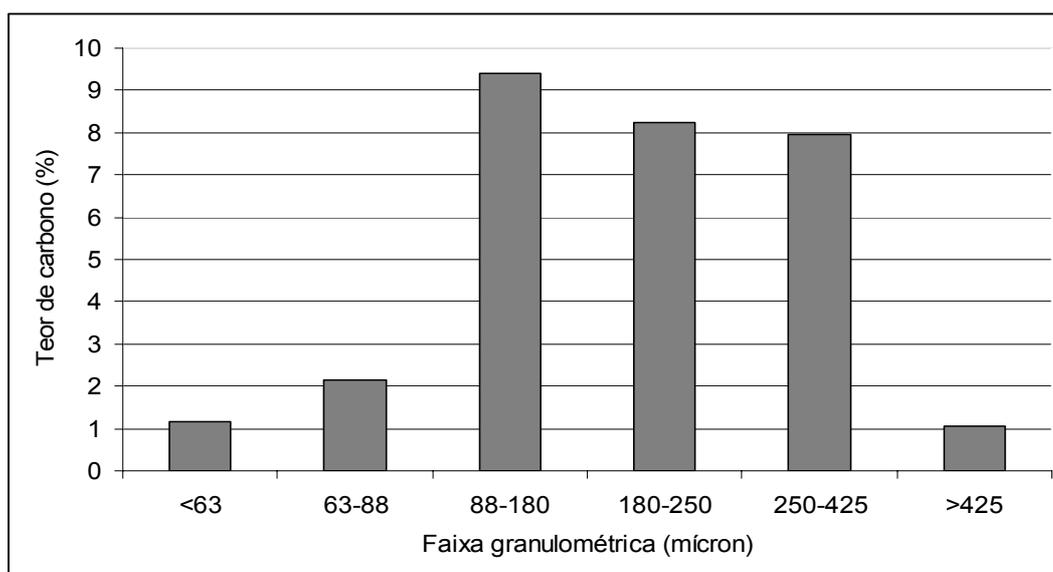


Figura 4. Teor de carbono presente em diferentes faixas granulométricas do pó de alto-forno.

Conforme a tabela 1, observa-se que o teor total de carbono no pó de alto-forno, considerando a soma dos teores de cada fração, é em torno de 30%. De acordo com Sahajwalla (4), em alguns casos, este teor pode chegar a 70%. A Figura 4 mostra que a maior parte do carbono está concentrado numa dada faixa granulométrica, isto é, maior do que 88  $\mu\text{m}$  e menor do que 425 $\mu\text{m}$ . Este resultado está em concordância com trabalhos anteriores <sup>(2),(4)</sup>.

### 3.2. DRX

As Figuras 5 e 6 mostram o Lc das amostras de char e coque, respectivamente.

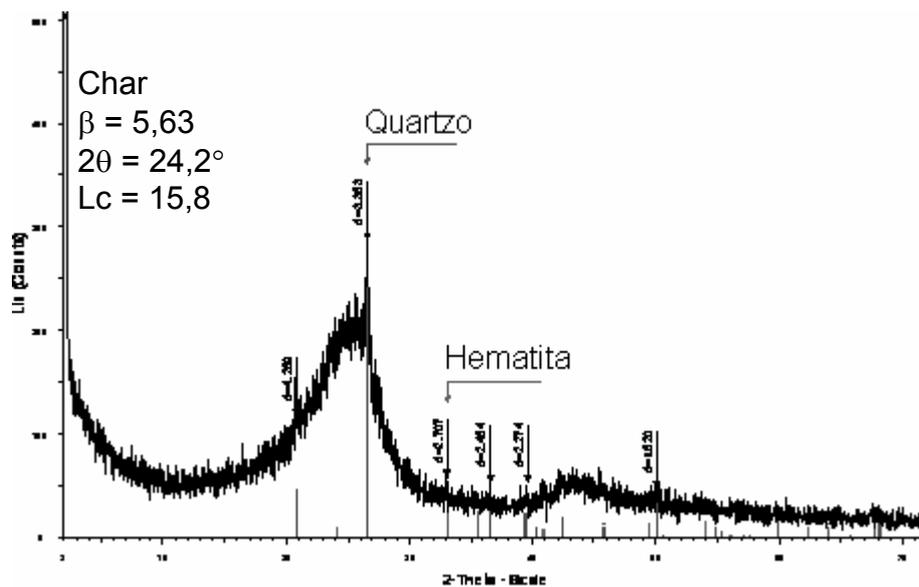


Figura 5. Difratograma da amostra de char.

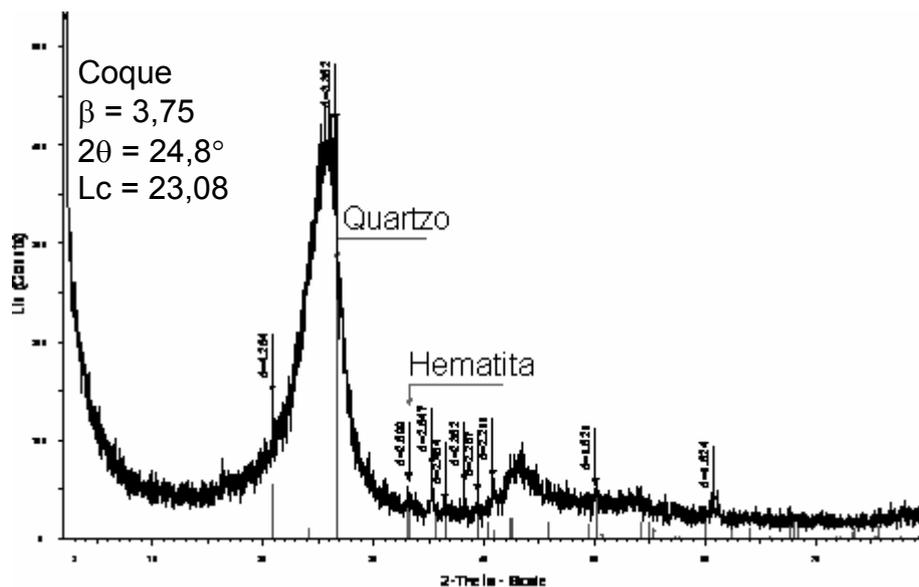


Figura 6. Difratograma da amostra de coque.

De acordo com as Figuras 5 e 6, observa-se que no difratograma do coque o pico de maior intensidade (002) é mais estreito em relação ao pico (002) da amostra de char. Usando a Equação 1, os valores de Lc do char e coque foram determinados respectivamente, 15,8Å e 23,08Å. Quanto maior a altura do cristalito (Lc) mais ordenada é a estrutura. No trabalho de Sahajwalla (2) os valores encontrados para o Lc do char e coque foram, respectivamente, 10,7Å e 19,4Å.

A Figura 7 mostra os difratogramas das frações granulométricas avaliadas do pó de alto-forno. O valor de Lc calculado para cada fração é apresentado na Tabela 2.

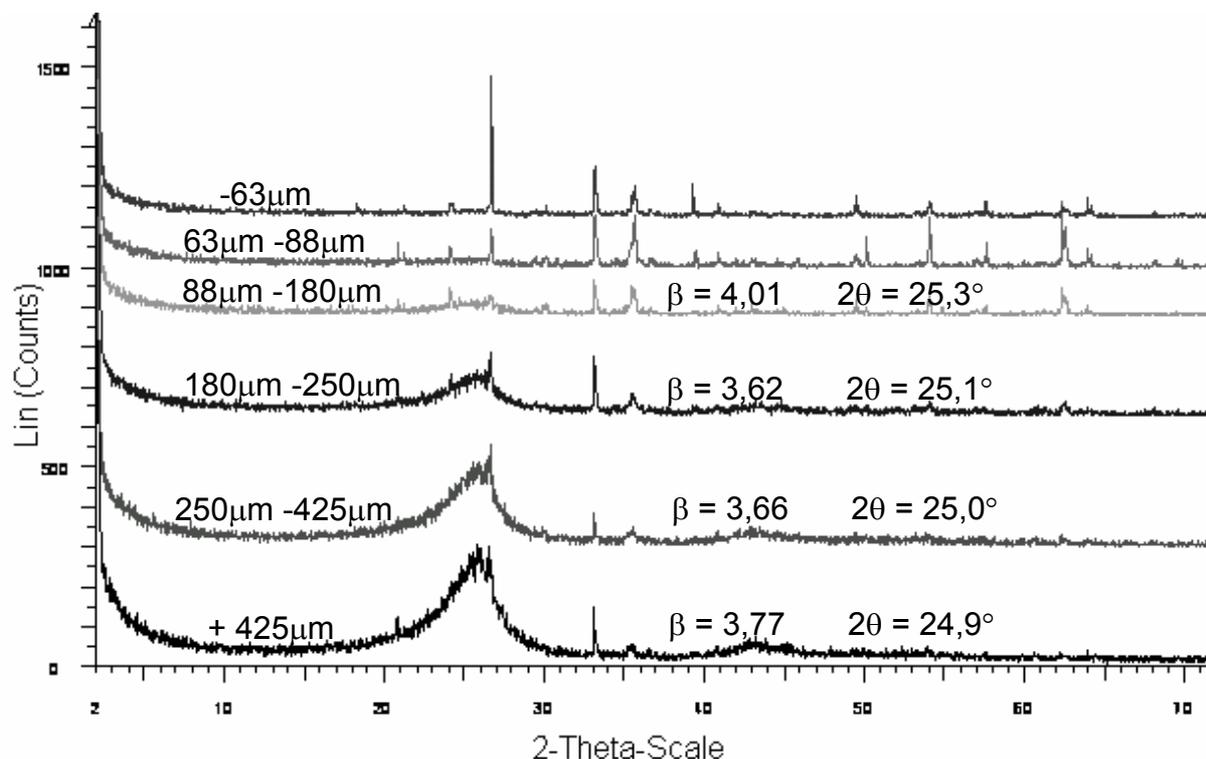


Figura 7. Difratogramas para cada fração granulométrica estudada do pó de alto-forno.

Tabela 2. Lc das frações granulométricas do pó de alto-forno, coque e char.

Amostra	Faixa granulométrica	Lc (Å)
Coque	-	23,08
Char	-	15,79
Pó de alto-forno	-63µm	-
	63µm -88µm	-
	88µm -180µm	21,20
	180µm -250µm	24,00
	250µm -425µm	23,73
	+ 425µm	22,97

Não foi possível calcular o Lc das seguintes frações: 63 $\mu$ m-88 $\mu$ m e <63 $\mu$ m. Conforme Figura 7 observa-se um menor teor de matéria orgânica e maior de matéria inorgânica nestas frações. Para as demais frações os valores de Lc apresentaram-se muito próximos entre si, conforme pode ser visto pelos parâmetros  $\beta$  e  $2\theta$  mostrados na Figura 7 para cada fração granulométrica. Estes valores são semelhantes ao Lc do coque, mostrado na tabela 2, o que pode ser indicativo da presença majoritária do coque na amostra de pó de alto-forno estudada. A Figura 8 mostra o resultado da análise de DRX para os outros compostos (óxidos) presentes no pó de alto-forno.

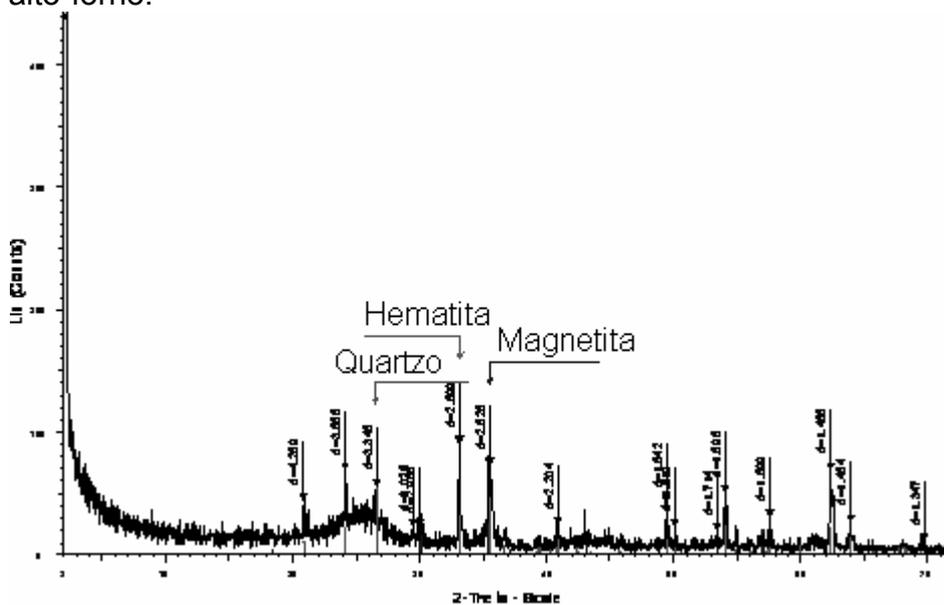


Figura 8. Difratograma da fração 88 $\mu$ m -180 $\mu$ m do pó de alto-forno.

A Figura 8 mostra que a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e sílica (SiO<sub>2</sub>) são os óxidos majoritários presentes no pó de alto-forno.

Nos difratogramas mostrados na Figura 7 observa-se que o pico da sílica-quartzo (SiO<sub>2</sub>) está localizado proximamente ao pico que caracteriza a matéria orgânica. Este fato deve ser considerado quando do cálculo do Lc, pois a presença da sílica possivelmente ocasiona um pequeno aumento nos valores de Lc de cada fração do pó. Na continuação do trabalho o refinamento de Rietveld será utilizado para anular o efeito da sílica nos cálculos do Lc.

Para calcular as proporções de char/coque presentes na amostra de pó de alto-forno através da DRX seria necessário, ainda, estabelecer um sistema padrão de calibração <sup>(5)</sup>. A partir da determinação dos valores de Lc de amostras com proporções definidas de char e coque e do valor do Lc da amostra de pó, juntamente com a análise do teor de carbono, é possível quantificar a proporção de char que sai do AF. No prosseguimento deste trabalho será estabelecida uma curva de calibração para determinação das proporções de char e coque no pó de alto-forno.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos salientaram a importância e a aplicabilidade do uso da DRX em estudos relacionados à eficiência da combustão do carvão injetado no alto-forno.

Com base em todas as considerações feitas neste trabalho, podemos destacar as seguintes conclusões:

- O perfil da difração do coque apresentou o pico de maior intensidade (002) mais estreito e o valor de  $L_c$  mais alto (23,08 Å), ou seja, comparando seu  $L_c$  com o da amostra de char (15,8Å), pode-se dizer que a estrutura do coque é a mais ordenada;
- Como a estrutura do coque é mais ordenada que a do char, através da DRX ( $L_c$ ) é possível elaborar um método de identificação do teor de char presente na amostra de pó;
- Para as frações granulométricas nas quais foi possível o cálculo do valor de  $L_c$ , estes apresentaram-se semelhantes ao  $L_c$  do coque, o que pode ser um indicativo da presença majoritária do coque na amostra de pó de alto-forno estudada.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio do CNPq.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RIBAS, M. A., OSÓRIO, E., VILELA, A.C.F. Análise das proporções de char e finos de coque encontrados nos resíduos sólidos captados no gás de saída do alto-forno. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DA ABM, 31., Santos, 2000. Anais. São Paulo: ABM, 2000. p. 407-416.

2. 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. In: IRONMAKING CONFERENCE, 59, 2000. Proceedings. Warrendale: ISS, 2000, p. 305-311.

3. 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: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DA ABM, 30., Belo Horizonte, 1999. Anais. São Paulo: ABM, 1999. p. 543-552.

4. 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.

5. SAHAJWALLA, V., GUPTA, S.K., AL-OMARI, Y., SAHA-CHAUDHURY, N., RORICK, G.H, 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, 2003, p. 775-785.