

ESTUDO TEÓRICO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA MINERAL NA ICP POR MEIO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL¹

Nestor Cezar Heck²
Eduardo Osório³
Jeferson Leandro Klug⁴
Cristiano da Silva Varzim⁵

Resumo

A técnica de injeção de carvão pulverizado, ICP, destina-se a baixar os custos derivados de coque, bem como a diminuir as emissões de CO₂ nos fornos de coque. A diminuição da permeabilidade na região baixa do alto-forno, em altas taxas de injeção, no entanto, é uma das consequências nefastas do método. A seleção de carvões para essa prática é geralmente restrita à avaliação da matéria carbonácea. Isto, no entanto, parece para não bastar. O conhecimento da matéria mineral contida no carvão é, aparentemente, também, muito relevante. Este trabalho visa avaliar o comportamento da matéria mineral nas temperaturas do 'homem-morto' e correlacioná-lo à sua composição química e mineralógica. Quatro composições do sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO foram analisadas. Mudanças nas fases mineralógicas presentes foram observadas em função da composição e temperatura. A partir destes resultados preliminares pode-se dizer que a matéria mineral desempenha um papel importante na técnica.

Palavras-chave: ICP; Cinzas do carvão; Composição mineralógica.

THEORETICAL STUDY OF THE INFLUENCE OF MINERAL MATTER COMPOSITION ON PCI THROUGH THE COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS

Abstract

Pulverized coal injection technique, PCI, is intended to lower the coke derived costs as well as to decrease the emission of CO₂ from coke ovens. The decrease of permeability in the lower region of the blast furnace at high injection rates, however, is one of the deleterious consequences. The coal selection practice is generally restricted to the carbonaceous matter evaluation. This, however, seems not to suffice. The knowledge of mineral matter contained in coal is apparently also very relevant. This work is devoted to the evaluation of the mineral matter behavior at dead man temperatures and attempts to correlate this to its chemical and mineralogical composition. Four compositions within the SiO₂-Al₂O₃-CaO system were analyzed. Changes in the mineralogical phases present were observed as a function of composition and temperature. From these preliminary results it can be seen that coal mineral matter plays a role in the PCI technique.

Key words: PCI; Coal ashes; Mineralogical composition.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Dr.-Eng., professor, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)*

³ *Dr.Eng. professor, Laboratório de Siderurgia, LASID; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)*

⁴ *MSc., aluno de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS)*

⁵ *Fís., aluno de graduação, curso de Engenharia Metalúrgica; UFRGS, (Porto Alegre-RS)*

1 INTRODUÇÃO

A técnica de *injeção de carvão pulverizado* pelas ventaneiras do alto-forno – conhecida por ICP ou PCI (*pulverized coal injection*) –, já consolidada mundialmente, se destaca como alternativa tecnológica para uma produção mais limpa de ferro via alto-forno. Ela promove a formação de gases redutores para o processo, permitindo a substituição parcial do coque.⁽¹⁾

O coque é a matéria-prima de custo mais elevado na produção do ferro-gusa – além de ser o principal responsável pelos danos ambientais originados pelo setor siderúrgico.⁽²⁾ Assim, quando se atinge uma taxa de PCI elevada, de modo a reduzir o custo de produção do ferro-gusa, diminui simultaneamente o impacto ambiental ocasionado pelas coquearias.⁽³⁾

Algumas dificuldades operacionais, entretanto, impedem a implementação de altas taxas de PCI no alto-forno. Tem destaque, dentre elas, a queda de permeabilidade na região inferior do reator, que causa instabilidades operacionais e perdas de produtividade.⁽⁴⁾

Alguns especialistas indicam ser possível relacionar este fenômeno à matéria inorgânica remanescente da combustão do carvão – as *cinzas*. A perda de permeabilidade resultaria, ao menos em parte, da influência das cinzas do PCI no leito de coque ('homem-morto'), antes de serem incorporadas na escória do processo.⁽⁵⁾

Os estudos e a prática de seleção dos carvões empregados na PCI, apesar desse alerta, concentram os esforços na investigação da *matéria carbonosa*, enquanto que a avaliação da *matéria inorgânica* geralmente se restringe aos seguintes aspectos: teor de cinzas, álcalis, enxofre e fósforo.⁽⁶⁾ Estudo preliminar leva a crer que, para otimizar as taxas de injeção de carvão no A.F., seria necessário o conhecimento detalhado tanto da matéria orgânica quanto da inorgânica, presentes no carvão.⁽⁷⁾

A parcela inorgânica se caracteriza por agregar em sua composição uma grande diversidade de óxidos, dentre eles SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , K_2O e Na_2O . O agrupamento desses óxidos está relacionado à formação de diversas fases minerais – na verdade, uma mistura complexa de fases cristalinas e amorfas sem um ponto de fusão definido –, tais como quartzo, argilominerais, feldspatos, silicatos de cálcio, hematita e anidrita, que são geralmente encontrados nas cinzas remanescentes da combustão do carvão.⁽⁸⁾

Quando a matéria inorgânica do carvão se funde, ocorre a formação de estruturas que consistem basicamente de silicatos líquidos, numa mistura desordenada de anions e cátions.⁽⁹⁾ Por causa disso, a fusibilidade e a viscosidade das cinzas são as propriedades normalmente utilizadas para se avaliar o comportamento da matéria inorgânica do carvão em altas temperaturas.⁽¹⁰⁾

Assim, a matéria carbonosa pode escrutinar, dentre carvões, aqueles que apresentam um comportamento de combustibilidade adequado para a técnica de PCI. Contudo, conforme já foi visto em uma avaliação anterior,⁽¹¹⁾ esses carvões podem não ter o desempenho esperado, na prática.

O propósito deste trabalho é avaliar preliminarmente, em função dos fatores descritos até aqui, o comportamento de composições *sintéticas* simples, em função da temperatura, relacionando-o com as respectivas composições química e mineralógica do sistema sob as condições fortemente redutoras existentes no interior do alto forno.

O avanço do conhecimento nesse tema visa objetivamente aprimorar a seleção dos carvões empregados na técnica PCI em altos-fornos, de modo que seja possível o estabelecimento de uma elevada taxa de injeção sem a instabilidade operacional dela decorrente.

2 METODOLOGIA DA ANÁLISE TERMOQUÍMICA

2.1 Aplicativo e Bancos de Dados

O aplicativo utilizado neste trabalho denomina-se *FactSage v.5.5* (descrito na literatura por Bale,⁽¹²⁾ desenvolvido conjuntamente pelos grupos responsáveis pelo aplicativo 'F*A*C*T' (CRCT - Centre de Recherche en Calcul Thermochimique, Canadá) e 'ChemSage' (GTT - Technologies GmbH, R.F. da Alemanha), para a plataforma Windows.

Os bancos de dados utilizados foram O banco de dados de soluções de óxidos FToxid-soluções (FToxid53Soln.sda), que contém soluções de óxidos avaliados e otimizados pelo grupo FACT. A fase escória (FToxid-SLAG) contém os seguintes constituintes: Al, As, B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, Zn, Zr e, também, baixa concentração de S, SO₄, PO₄, H₂O/OH, CO₃, F, Cl, I. Outro banco de dados, que pode ser acoplado ao anterior, é o FToxid-compostos (FToxid53Base.cdb), que contém todos os sólidos estequiométricos e os compostos óxidos líquidos avaliados e otimizados pelo grupo FACT de modo a apresentarem consistência termodinâmica com o banco de dados de soluções FToxid.

Um terceiro banco de dados é o FACT53 (FS53Base.cdb), que contém dados sobre mais de 4.500 compostos (algumas vezes denominados de substâncias puras), incluindo os gases e os líquidos puros. Ele contém dados para aqueles compostos que foram avaliados e otimizados de modo a apresentarem consistência termodinâmica com o FToxid-soluções e outros bancos de dados de soluções.

Muitos minerais, contudo, são apresentados repetidamente como compostos e como soluções em alguns desses bancos de dados, e merecem atenção no momento da determinação do estado de equilíbrio do sistema.

2.2 Composições Químicas

Para essa análise, de caráter preliminar, as composições químicas utilizadas nas simulações foram escolhidas basicamente em função de avaliações já realizadas com carvões reais (Tabela 1). À maneira de uma análise de cinzas, a proporção entre os constituintes também está indicada na forma de óxidos.

Tabela 1: Composições químicas ponderais empregadas na análise

Componentes:	SiO₂	Al₂O₃	CaO
A	80	20	0
B	60	40	0
C	76	19	5
D	57	38	5

Com a finalidade de manter a simplicidade da análise, as composições ficaram restritas ao sistema ternário SiO₂, Al₂O₃, CaO. Mesmo dentro desse sistema, de modo a facilitar a avaliação da presença do fundente CaO, as quatro

composições foram limitadas a apenas dois quocientes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, de valores 4 e 1,5 (Figura 1).

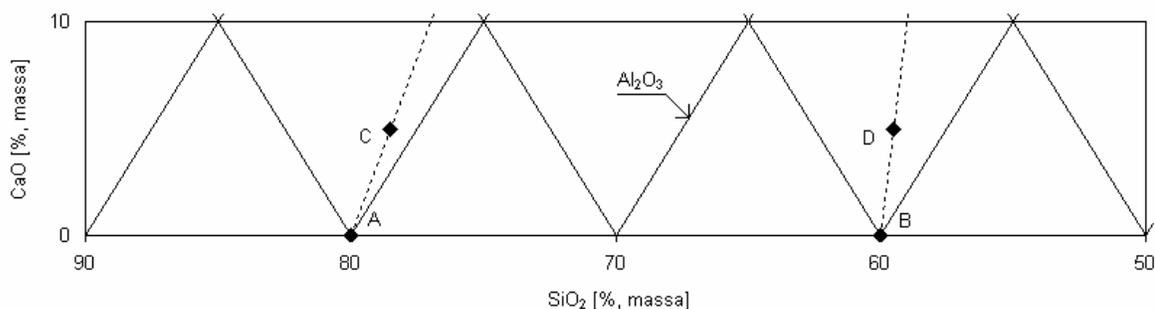


Figura 1: Composições químicas empregadas na análise apresentadas sobre o sistema ternário SiO_2 , Al_2O_3 e CaO ; as linhas tracejadas denotam os quocientes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4 (esquerda) e 1,5 (direita).

Os demais elementos, além dos citados, de modo geral se encontram em quantidades menos expressivas nas cinzas. Apesar disso, eles serão apenas momentaneamente esquecidos. Uma simulação mais próxima da realidade, mais complexa, deverá ser realizada no futuro. Não podem ser desprezadas, definitivamente, as influências que eles eventualmente possam apresentar.

2.3 Demais Condições da Análise

A temperatura do alto forno é descrita na literatura, comumente, dentro de uma faixa muito ampla. Tendo-se em vista o objetivo deste trabalho, procurou-se limitar a temperatura da análise termodinâmica à temperatura do 'homem-morto'.

Raipala,⁽¹³⁾ num trabalho que traz informações colhidas ao longo de vários anos na indústria, destaca especialmente o 'homem-morto' como tema principal. Neste trabalho, que distingue entre o 'homem-morto' *inativo* e *ativo*, a faixa de temperaturas citada – que corresponde àquela do 'homem-morto' ativo –, e que foi adotada no presente trabalho, se localiza entre 1.400°C e 1.600°C.

As condições fortemente redutoras do ambiente em contato com o 'homem-morto', onde há abundância de coque e, por isso mesmo, a pressão de oxigênio (ou, visto de outra forma, onde a relação $p\text{CO}_2/p\text{CO}$) é extremamente baixa, foram as utilizadas na simulação. Elas se traduzem, durante a determinação do estado de equilíbrio, pela disponibilidade de uma grande massa de carbono sólido no sistema.

A pressão total do sistema foi mantida em 1 atmosfera.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para as quatro composições, foi feita a suposição que a cinza (a matéria inorgânica do carvão) – após o carvão ser injetado no alto forno e ter a matéria orgânica queimada – entra em contato com os pedaços de coque que constituem o 'homem-morto' ao centro do AF.

3.1 Análise das Fases Mineraias

Nas condições supracitadas, foram determinadas as fases mineraias e a sua quantidade em função da temperatura para cada uma das amostras.

Tanto a composição A, quanto a B, não apresentaram, nessa condição, qualquer fase líquida.

A principal diferença entre elas parece ser a quantidade das fases presentes no equilíbrio.

A Figura 2 apresenta a massa das fases minerais, bem como a massa total das fases condensadas, em função da temperatura, para a composição A.

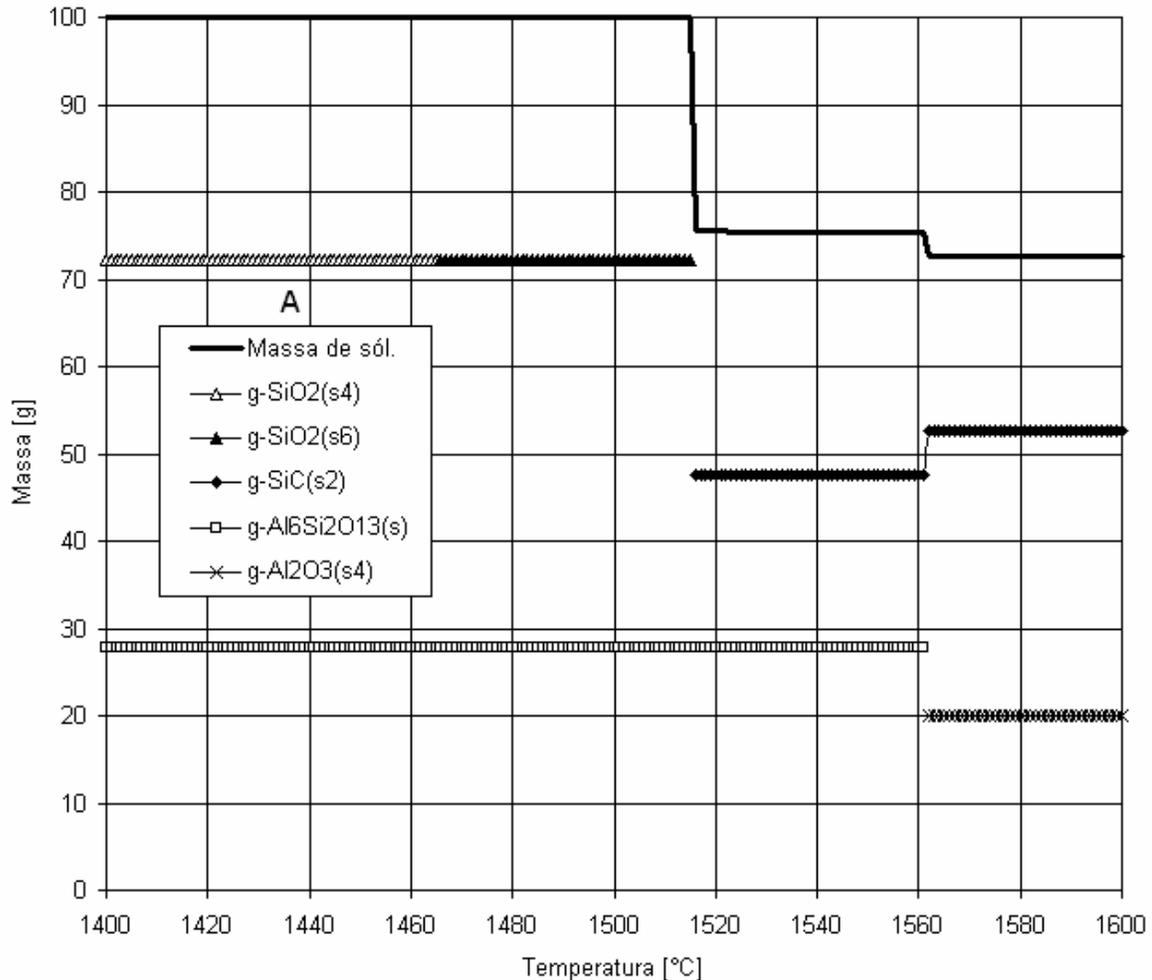


Figura 2: Fases minerais e massa total das fases sólidas, em função da temperatura de equilíbrio; composição A.

A partir de aproximadamente 1.515°C, a redução da sílica torna-se evidente – note o desaparecimento da curva correspondente às fases tridimita (até ~1.465°C) e cristobalita, e a curva de massa total dos sólidos –, com a produção de SiC. Seguindo-se com o aquecimento do sistema, observa-se, na temperatura pouco acima de 1.560°C, a redução da sílica contida na mulita ($Al_6Si_2O_{13}$), resultando em mais SiC e Al_2O_3 . Há, novamente, a presença de um pequeno degrau na curva da massa das fases condensadas do sistema.

De um modo geral, também as composições C (Figura 3) e D são similares – com um teor mais elevado de mulita e alumina na composição D. O número de fases, nestas composições, aumenta com o aparecimento da fase escória (SLAGA).

A sílica – como se vê – vai sendo paulatinamente absorvida pela escória e desaparece antes de iniciar a redução carbotérmica.

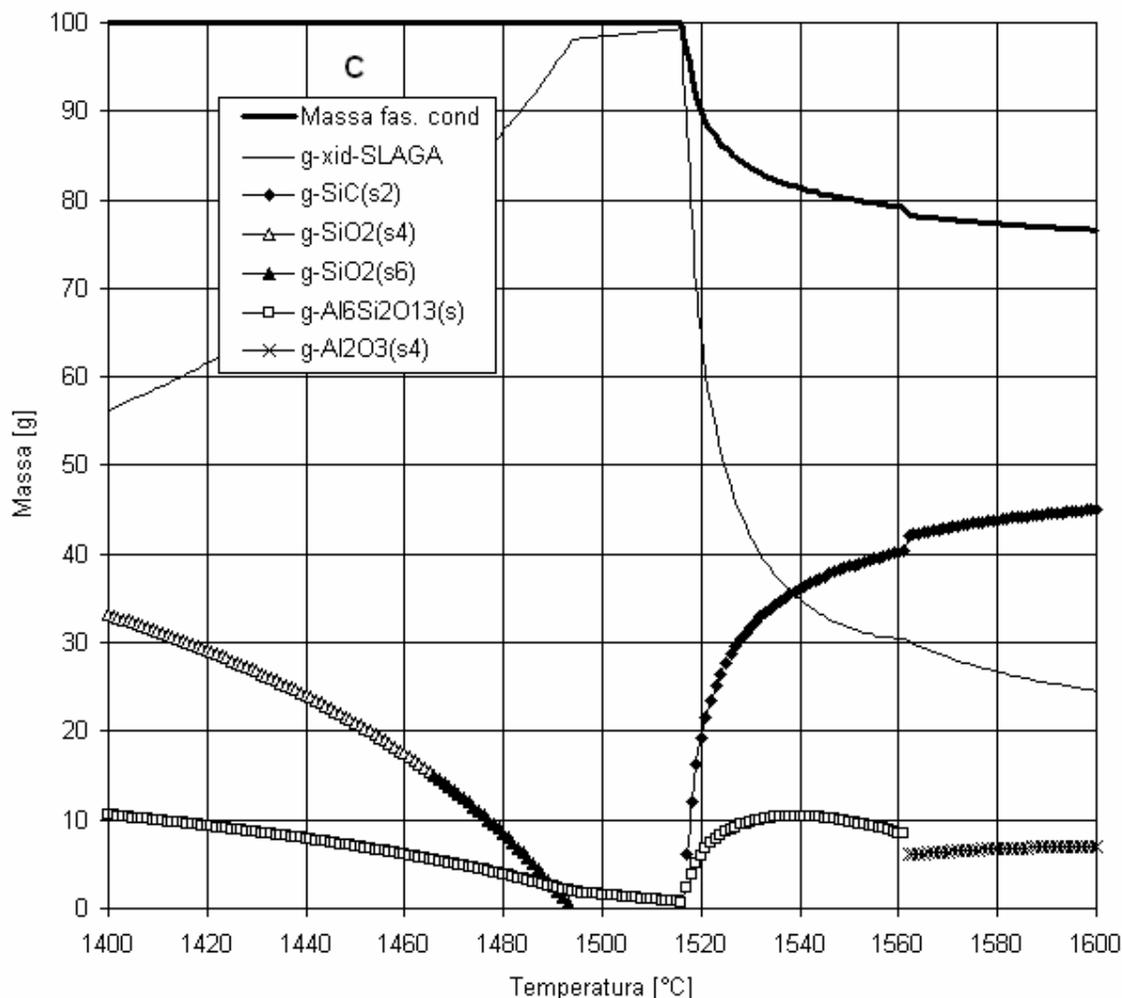


Figura 3: Fases minerais e massa total das fases condensadas, em função da temperatura de equilíbrio; composição C.

Para as composições C e D, a redução da sílica, com a formação de SiC, é feita a partir da escória. Talvez por causa disso ela é menos drástica, com um grau dependente da temperatura.

Torna-se evidente – da comparação entre as composições com e sem CaO – a propriedade fundente da cal nas condições redutoras. Todas as composições (mesmo as denominadas B e D) teriam – em temperaturas elevadas – algo de escória. Mas, as condições redutoras inibem a presença da fase líquida, que só retorna ao sistema na presença da cal.

O caso da composição C é digno de nota. Essa composição, sob condições oxidantes, seria completamente líquida à 1600°C. No entanto, nas condições redutoras, a quantidade de líquido é apenas uma fração da massa (fases condensadas).

A presença de mulita, alumina e do carbeto de silício – notadamente desse último –, nas temperaturas mais elevadas, é algo que chama a atenção. Especialmente quando se pensa que o SiC talvez tenha menor facilidade de

interação com a escória do alto-forno que as fases cerâmicas, mas maior com o banho de ferro gusa.

Por outro lado, uma composição 40% SiO_2 , 20% Al_2O_3 e 40% CaO (uma escória típica de alto-forno); não apresenta nenhuma fase sólida nessas condições.

3.1 Análise da Fase Escória

A composição da fase escória (presente nas composições C e D) confirma a perda da SiO_2 conforme a temperatura aumenta (Figura 4).

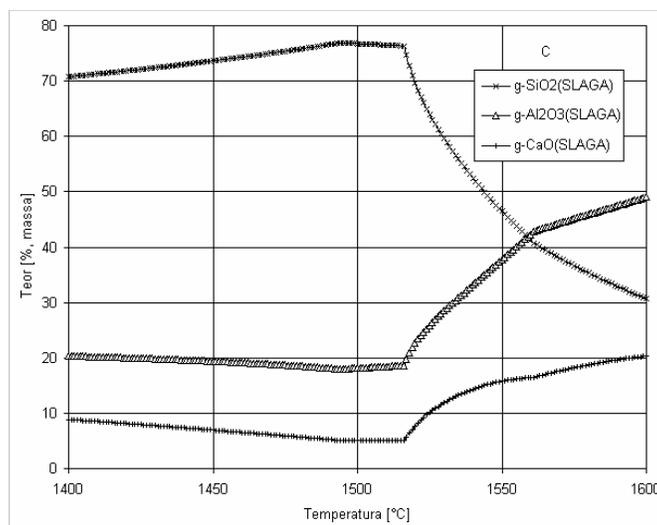


Figura 4: Composição da fase escória, em função da temperatura de equilíbrio; composição C.

3.2 Análise da Fase Gasosa

A atmosfera que se estabelece durante a simulação do contato dos materiais com o coque – conforme já era de se esperar – é composta basicamente pelo CO(g) . Apenas a quantidade de gás formado difere de um ensaio ao outro (Figura 5).

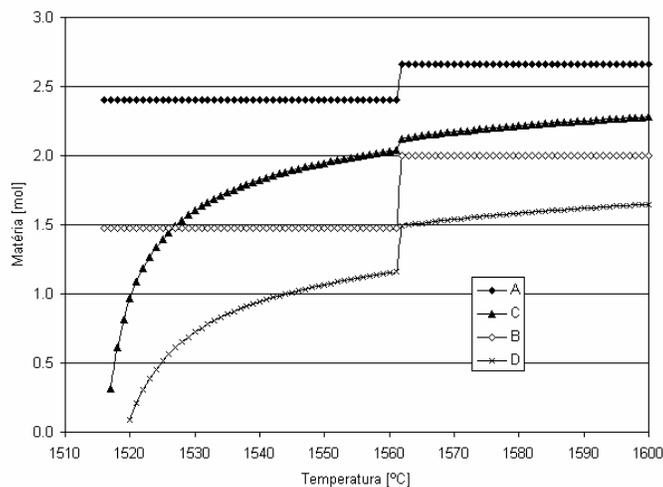


Figura 5: Quantidade da fase gasosa, em função da temperatura de equilíbrio (constituída basicamente por CO(g) (>99%, vol.) e SiO(g))

A quantidade de gás parece ser diretamente proporcional à quantidade de SiO_2 – quanto maior o teor, maior o volume de gás produzido.

Não há presença da fase gasosa no sistema, até que a redução carbotérmica tenha início. Isso se deve exclusivamente ao método de cálculo. Como a pressão do sistema foi fixada em 1 atmosfera, quando o aplicativo não consegue estabelecer essa condição – ou seja, a pressão total é menor do que 1 (atm) –, ele inteligentemente aborta a participação da fase gasosa no sistema, e calcula o equilíbrio sem ela – ao invés de abortar o cálculo. Evidentemente essa condição não existe num sistema real. Contudo, os resultados determinados são certamente muito próximos aos verdadeiros. Este método foi utilizado simplesmente por uma questão de rapidez na determinação.

Além do CO(g) , apenas outro gás tem importância: o SiO(g) , com um teor de ~0,61 (% vol.), valor aproximadamente independente da temperatura e da composição.

À medida que a operação do alto-forno foi se deslocando em direção ao uso intensivo da PCI, notou-se um aumento no teor de Si no ferro gusa, fato explicado na literatura pela presença de SiO(g) na atmosfera do forno.⁽¹⁴⁾ Este fenômeno ainda não é bem compreendido hoje em dia, mas, talvez, a presença de SiC , ou de um teor elevado de SiO(g) no gás – como sugerido pela termodinâmica – facilitem de alguma forma a introdução de Si no metal líquido.

4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, quatro composições distintas, com base no sistema ternário SiO_2 , Al_2O_3 e CaO , foram investigadas por meio da ferramenta termodinâmica computacional para explorar diferenças de comportamento, tendo por objetivo o melhor entendimento do processo de injeção de carvão pulverizado no alto-forno, PCI.

A motivação para o trabalho nasceu de uma desconfiança de que não somente a ‘fase’ orgânica do carvão tem importância na PCI. A ‘fase’ inorgânica aparentemente não tem um papel subalterno nesse processo – conforme parecem sugerir alguns resultados.

É fato que condições muito redutoras e o excesso de carbono no sistema facilitam o aparecimento e a manutenção de fases sólidas no estado de equilíbrio.

Foi observado que as fases presentes e a sua proporção se modificam em função da temperatura e da composição. Essencialmente, um alto nível de SiO_2 tende a produzir uma quantidade mais elevada de SiC em temperaturas elevadas, enquanto que maior teor de Al_2O_3 aumenta a participação da fase refratária mullita (e Al_2O_3 – na porção superior da faixa de temperaturas). Resta mostrar que o teor de Si no ferro-gusa seja influenciado por estas condições – incluindo-se aqui o elevado teor de SiO(g) .

Estes resultados preliminares mostram que, sob condições fortemente redutoras e em presença de carbono livre, a ‘fase’ inorgânica do carvão pulverizado injetado no alto-forno parece ter um papel importante nas condições do reator.

REFERÊNCIAS

- 1 GUDENAU, H. W.; SENK, D.; FUKADA, K.; BABICH, A.; FROEHLING, C. Coke Behavior in the Lower Part of BF with High Injection Rate. *In Anais: International BF Lower Zone Symposium, Wollongong, 2002*

- 2 PETELA, R.; HUTNY, W.; PRICE, J.T. Energy and Exergy Consumption and CO₂ Emissions in an Ironmaking Process. *Advances in Environmental Research*, vol. 6, p.157–170, 2002
- 3 ISHII K. (Editor). *Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operation*, ISBN-13: 978-0-08-043651-7, Elsevier, 2000
- 4 BABICH, A.; YAROSHEVSKII, S.; FORMOSO, A.; CORES, A.; GARCIA, L.; NOZDRACHEV, V. Co-injection of Noncoking and Natural Gas in Blast Furnace. *ISIJ Internacional*, nr. 3, vol. 39, p.229-238, 1999
- 5 ICHIDA, M.; ORIMOTO, T.; TANAKA, T.; KOIZUMI, F. Behavior of Pulverized Coal Ash and Physical Property of Dripping Slag under High Pulverized Coal Injection Operation, *ISIJ Internacional*, nr. 4, vol. 41, p.325-332, 2001
- 6 CARNEIRO, R.T.S.; CASTRO, J.B. Otimização da Injeção de Combustíveis nos Altos-fornos da Usiminas com o Uso de Misturas de Carvões. *In Anais: XXXI Seminário de Redução de Minério de Ferro da ABM*, Santos - SP, p.589-603, 2000
- 7 BAGATINI, M.C.; GHIGGI, M.L.F.; OSÓRIO, E.; VILELA, A.C.F.; CRUZ, R.; DEFENDI, G. Estudo Preliminar da Fusibilidade das Cinzas de Carvões em Função da Composição Química e Mineralógica. *In Anais: XXXVI Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas da ABM*, Ouro Preto - MG, p.232-240, 2006
- 8 VASSILEV, S.V.; VASSILEVA, C.G. Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes. *Fuel Processing Technology*, vol. 48, p.85-106, 1996
- 9 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*, vol. 27, p.237-429, 2001
- 10 BRYERS, R. W. Fireside Slagging, Fouling, and High-Temperature Corrosion of Heat-Transfer Surface Due to Impurities in Steam-Raising Fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 22, p. 29-120, 1996
- 11 ANÔNIMO. Estudo da Combustão de Carvões, Relatório Interno UFRGS - CST (Univ. Fed. do Rio Grande do Sul - Companhia Siderúrgica de Tubarão), 2005
- 12 BALE, C. W. *et al.* FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad*, vol. 26, nr. 2, p.189-228, 2002
- 13 RAIPALA, K. Deadman and hearth phenomena in the blast furnace. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol.29, p.39-46, 2000
- 14 MATSUI, Y.; MORI, S.; NOMA, F. Kinetics of Silicon Transfer from Pulverized Coal Injected into Blast Furnace under Intensive Coal Injection. *ISIJ Internacional*, vol.43, nr. 7, p. 997-1002, 2003