

ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE DEPÓSITO DE CARBONO NA COQUERIA*

*Henriquison Magela Bottrel Reis¹
Bruno Santos Malaquias²
Diego Canez Fernandes³
Carlos Eduardo Pessoa Gomes⁴*

Resumo

A formação de depósito de carbono é inerente ao processo de coqueificação, com tendência a se acumular nas regiões da zona livre do forno (teto, boca de carregamento e paredes) e no tubo de ascensão dos gases. Contudo, o depósito quando em excesso, se não for removido a tempo, pode causar queda na produtividade, além de impactos ambientais e redução da vida útil da coqueria. Neste contexto, foram avaliados os mecanismos de formação de depósito de carbono, bem como os fatores relacionados ao processo de coqueificação e da mistura de carvões. Foi realizada uma análise estatística dos dados da coqueria, para identificar as principais variáveis que influenciam a formação do depósito de carbono. Em paralelo, foram avaliadas amostras coletadas nas regiões da boca de carregamento, no tubo de ascensão dos gases e do MIQ de alcatrão. Verificou-se que as amostras são formadas por partículas de carbono pirolítico (craqueamento do gás) e majoritariamente pelas partículas carreadas, correspondendo a 60%, 54% e 72%, respectivamente para as regiões da boca de carregamento, da base do tubo de ascensão e superior do tubo. Foram identificadas e sugeridas ações visando minimizar a formação de depósito de carbono, tais como: redução da temperatura da zona livre; aumento da densidade da carga; controle da fração superfina (< 0,105 mm); redução do teor de matéria volátil da mistura de carvões e uso de técnicas de descarbonização.

Palavras-chave: Coqueria; Depósito de Carbono; Zona Livre

ANALYSIS OF THE FORMATION OF CARBON DEPOSITS IN COKE OVEN

Abstract

The deposit of carbon is inherent to the by-product coking process. The tendency of the carbon is to accumulate more in the oven free zone regions (roof, charging holes and also in the vertical walls) as well as in the gas ascension pipe. However, in excess deposits may cause decrease in productivity, environmental impacts and shortening of coke oven life. In this context, it was evaluated the mechanisms formation of carbon deposits, as well as the factors related to the cokemaking and coal blend. Statistical analyses were carried out to identify the main variables influencing the formation of the carbon deposits. In addition, samples of deposits collected near the charging holes and ascension pipes, as well as tar samples for determination of quinoline insoluble material (QIM) were evaluated. It was found that the material are formed by particles of pyrolytic carbon (due to gas cracking) and mainly by entrained carried particles of coal, semicoque and coke, corresponding to 60%, 54% and 72%, respectively for the regions of the charging hole, the base of the ascension pipe and upper part of the ascension pipe. Countermeasures to minimize carbon deposit formation were identified and defined, such as: free zone temperature reduction; increase of the bulk density, control of fines (< 0.105 mm), besides reducing the coal blend volatile matter and application of some decarbonization techniques.

Keywords: Coke Oven; Carbon Deposition, Oven Free Zone

¹ Engenheiro Metalurgista, M. Sc., Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

² Químico, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, Gerência Técnica da Área de Redução, Ipatinga, MG, Brasil.

⁴ Engenheiro Químico, Gerência Técnica da Área de Redução, Ipatinga, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A formação de depósito de carbono é inerente ao processo em coqueria com recuperação de sub-produtos, porém, o excesso depositado no interior do forno deve ser minimizado, pois influencia, de forma negativa, diretamente a operação da coqueria, principalmente em termos de: (i) produtividade, que requer paradas para limpeza dos tubos de ascensão e menor carga/forno, (ii) impacto ambiental, por meio do aumento de ocorrência de emissões fugitivas de gás para atmosfera durante o enformamento (redução de volume útil do forno e aumento da pressão interna) e (iii) vida útil da bateria, principalmente pela temperatura elevada na zona livre dos fornos [1].

Basicamente, a formação de depósito de carbono no interior do forno de coque é oriunda da decomposição térmica dos hidrocarbonetos contida no gás bruto e de partículas finas que são arrastadas durante o processo de coqueificação.

No início do processo, ainda com o forno vazio, a temperatura da zona livre é relativamente baixa. Após o enformamento do carvão, a principal reação que acontece é a de craqueamento de hidrocarbonetos saturados (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10}) que se desprendem em grande quantidade durante a coqueificação, preferencialmente na região da zona livre do forno de coque. Nessas condições de processo as reações de craqueamento do gás são endotérmicas e irreversíveis, que dão origem as partículas de carbono pirolítico, que podem ser laminar, esferulítica ou ambas [2].

Em paralelo a essa decomposição térmica do gás, as partículas finas de carvão são carregadas junto ao gás, desde o início do processo e durante a coqueificação [3,4], dando origem às partículas de carbono pirolisado (*carried-over*). Essas partículas são formadas por carvão que se coqueificam (partículas de coque), carvão inerte e coque verde de petróleo.

Na região da zona livre, tanto o carbono de craqueamento do gás quanto as partículas finas carregadas, sobem e agarram nas superfícies dos tijolos e no carbono ali já existente. Uma parcela dessas partículas que não são fixadas no interior do forno é arrastada podendo ser aderida ao tubo de ascensão dos gases e/ou no material insolúvel em quinolina (MIQ) do alcatrão.

No decorrer do processo a temperatura da zona livre tende a aumentar e as partículas de carvão e de alcatrão aderidas à parede se coqueificam fechando os poros das camadas de fuligem. Simultaneamente, ocorre mais decomposição dos hidrocarbonetos e, desta maneira, formando com repetição o ciclo de formação de carbono com a operação contínua.

Segundo a literatura [1,5], os principais fatores que influenciam na formação de depósito de carbono (partículas oriundas do craqueamento e de arraste) estão diretamente relacionados com:

- projeto da coqueria: altura da zona livre, canal *sole fuel* e altura do *hair pin*;
- condições operacionais de processo: índice operacional, temperatura da zona livre, tempo de residência do gás no interior do forno (sucção), altura da chama do gás na câmara de combustão que depende da composição do gás, nivelamento da carga, densidade de carga e contração vertical do coque;
- *mix* de carvões: teor de matéria volátil, umidade e granulometria, especialmente a fração superfina.

A Usiminas, usina de Ipatinga, possui duas coquerias com capacidade nominal instalada de produção anual de coque de 1,3 Mt (550 kt e 750 kt, respectivamente a Coqueria 2 e Coqueria 3). Atualmente, na Coqueria 2, somente a Bateria 3 se

encontra em operação, sendo constituída por 55 fornos (6 m de altura), trabalhando com índice operacional de 140% e tempo bruto em torno de 17h. Já a Coqueria 3, formada pelas Baterias 5 e 6, trabalha com 80 fornos (6 m de altura), índice operacional de 126% e tempo bruto em torno de 19h. Embora as condições operacionais nessas coquerias sejam semelhantes e utilize a mesma composição de *mix* de carvões, a Coqueria 2 vem apresentando maior facilidade de formação de depósito de carbono nas regiões da boca de carregamento e tubo de ascensão. Neste contexto, o objetivo do estudo foi avaliar os mecanismos de formação de depósito de carbono, bem como os fatores relacionados ao processo de coqueificação e da mistura de carvões. Foi realizada uma análise estatística dos dados da Coqueria 2, para identificar as principais variáveis que influenciam a formação do depósito de carbono. Em paralelo, foram analisadas amostras coletadas nas regiões da boca de carregamento, no tubo de ascensão dos gases e do MIQ de alcatrão, visando fornecer subsídios técnicos para definições de ações operacionais para minimizar o excesso de formação de depósito de carbono.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Análise Estatística dos Dados Operacionais da Coqueria

Foi realizada a avaliação estatística multivariada com os dados da Coqueria 2 visando identificar as possíveis correlações entre os parâmetros de processo com a geração do MIQ, que foi considerada como variável dependente. Inicialmente foi preparado um banco de dados dos principais parâmetros de processo da coqueria, que contemplou 820 dias de operação. A partir da distribuição dos dados foi realizada a análise multivariada.

2.2 Caracterização das Amostras de Depósito de Carbono e do MIQ (alcatrão)

Foram coletadas cinco amostras de depósito de carbono no interior dos fornos da Coqueria 2, sendo duas na região da boca de carregamento (amostras A e B) e três no tubo de ascensão (região na base do tubo reto - amostras C e D e na parte superior do tubo reto - amostra E). Na figura 1 é mostrado um desenho esquemático das regiões de coleta das amostras. A amostragem foi realizada com o auxílio do dispositivo desenvolvido para essa finalidade (figura 2). Foi avaliada, também, uma amostra do MIQ do alcatrão (amostra F), que em função da sua baixa quantidade de geração, obtida na análise de rotina operacional no laboratório, foi acumulada por cerca de três meses.

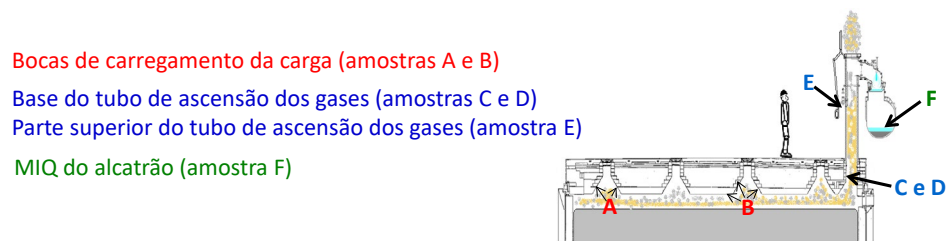


Figura 1. Regiões do forno de coque que foram coletadas as amostras de depósito de carbono.



Figura 2. Dispositivo para coleta de amostras de depósito de carbono nas regiões da boca de carregamento e tubo de ascensão.

As amostras de depósito de carbono foram submetidas às análises químicas (teores de cinza, matéria volátil e carbono fixo, valor calculado), microscopia óptica (identificação e quantificação das partículas), termobalança (determinação da temperatura de ignição) e difração de raios-X (determinação do tamanho de cristalito). Essas amostras, foram preparadas na granulometria necessária para cada análise, conforme descrito a seguir:

- análise química: amostra foi preparada na granulometria $< 0,25$ mm e foram avaliados os teores de cinza e material volátil no equipamento LECO TGA.
- análise de microscopia óptica: amostra foi preparada na granulometria $< 1,0$ mm, embutidas em resina e polidas com óxido de magnésio. Para a identificação da morfologia das partículas e quantificação das fases presentes foi utilizada a metodologia semelhante àquela da análise de macerais em carvão.
- análise de difração de raios-X (DRX): amostra foi preparada na granulometria $< 0,25$ mm. A técnica padrão é utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais, mas também pode ser usada para quantificar o tamanho de cristalitos (Lc) dos materiais carbonosos. Quanto maior o Lc mais ordenada está a estrutura cristalina. O coque possui maior Lc em relação ao carvão mineral [6]. Para o ensaio de difração de raios-X foi empregada uma navícula de acrílico, que permitiu analisar pequenas quantidades de amostra sem a interferência do carbono presente no porta-amostra padrão.
- análise em termobalança: amostra foi preparada na fração $< 0,25$ mm. Foi utilizada a injeção de ar sintético a uma taxa de aquecimento de $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 1.000°C , visando à queima da amostra e, conseqüentemente determinar a temperatura de ignição.

Já a amostra de resíduo do MIQ, devido à baixa quantidade gerada, foi avaliada apenas via microscopia óptica (análise qualitativa).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Avaliação Estatística dos Principais Parâmetros Operacionais

Inicialmente foi avaliada a estabilidade operacional, em que as variáveis de temperatura do lado PS (*pusher side*) e lado CS (*coke side*), bem com o tempo bruto de coqueificação foram analisados estatisticamente (figuras 3 e 4, respectivamente). Observa-se (figuras 3a e 3b) uma variação significativa no comportamento da temperatura, representado na região em destaque tanto do lado PS quanto do lado CS. Essa elevação de temperatura está associada à necessidade do aumento de produtividade de coque em função do cenário, que levou em consideração o retorno em operação do Alto-Forno 1. Em contrapartida, o aumento da temperatura

exige a redução do tempo bruto de coqueificação, que foi evidenciado na figura 4 (região em destaque).

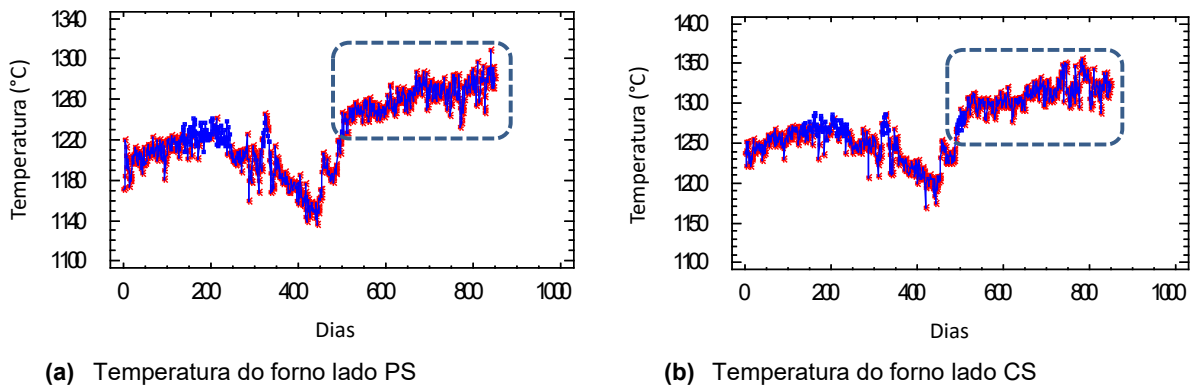


Figura 3. Perfis de temperaturas das extremidades do forno de coque (lodos PS e CS).

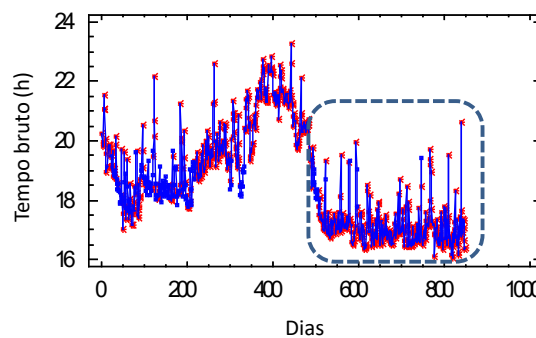


Figura 4. Tempo bruto de coqueificação.

Com relação à granulometria do *mix* de carvões utilizados na fabricação do coque, tanto a fração < 2,83 mm quanto a fração superfina (< 0,105 mm) não apresentaram variações significativas (figuras 5a e 5b, respectivamente). O aumento de partículas superfinas da mistura de carvões pode contribuir para a elevação da taxa de arraste pela sucção e, conseqüentemente na sua impregnação nas paredes dos fornos, além de promover o aumento do teor de MIQ no alcatrão. Observa-se (figura 6) que não foi evidenciado o aumento significativo do MIQ no período de análise.

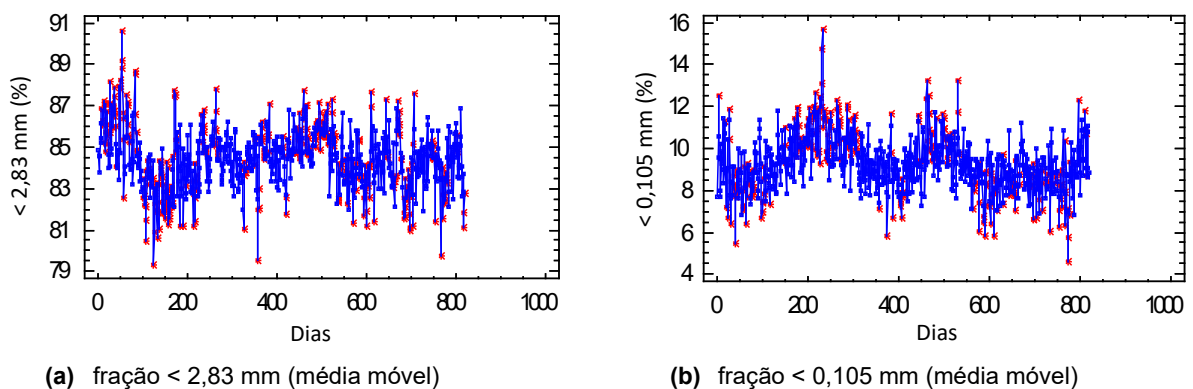


Figura 5. Granulometria da mistura de carvões.

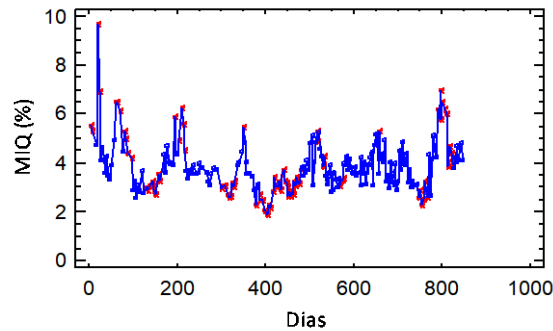


Figura 6. Teor de MIQ no alcatrão (média móvel).

A partir das observações iniciais foi realizada a análise estatística multivariada, especificamente análise de fatores e regressão múltipla. A análise de regressão múltipla permitiu verificar quais as variáveis que se correlacionam com a geração de MIQ. Contudo, para encontrar o modelo adequado, foi utilizada a opção de otimização das variáveis para o modelo de regressão (figura 7). Nesse gráfico, o eixo x representa a quantidade de variáveis utilizadas na elaboração da regressão e o eixo y o valor do r^2 ajustado (em %). O modelo que apresentou a melhor resposta utilizou sete variáveis na regressão, obtendo um coeficiente de determinação, R^2 ajustado, de 40,2%.

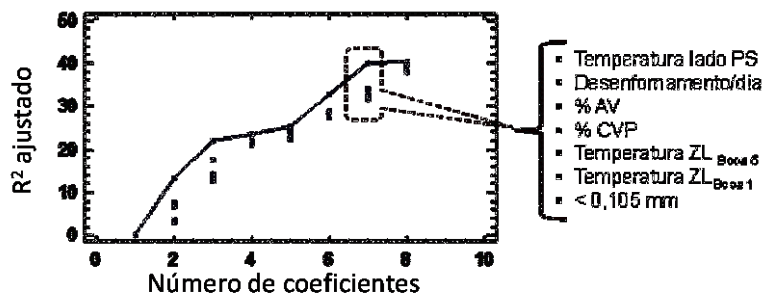


Figura 7. Análise de fatores das variáveis de processo e do *mix* de carvões.

De forma geral, a análise estatística permitiu compreender as principais variáveis de controle que influenciam na geração do MIQ. Esses resultados estão de acordo com os apontados pela literatura [1,5]. Contudo, sabe-se ainda que a definição e o melhor refinamento dessas variáveis dependem de conhecimento técnico e histórico sobre a formação de depósito de carbono. Isso porque a avaliação de dados foi realizada tendo como variável dependente, o teor de MIQ do alcatrão. Neste caso, o depósito de carbono pode não estar associado especificamente a essa variável, mas a possíveis mudanças na operação e, até mesmo, em relação à remoção do depósito de carbono e manutenção dos fornos, dentre outros fatores.

3.2 Resultados da Caracterização das Amostras

Os resultados obtidos da análise imediata (tabela 1) não permitiram identificar qual tipo de partícula predominou em cada amostra. Contudo, os baixos teores de matéria volátil e cinza são semelhantes às amostras de coque metalúrgico, produzido com elevada participação de coque verde de petróleo, atualmente praticado na Usiminas. Destaca-se que a amostra C apresentou o maior teor de matéria volátil (2,07%).

Tabela 1. Resultados da análise de química das amostras de depósito de carbono coletadas na Coqueria 2

Região de Coleta	Amostra	Análise Química (%)			
		MV	CZ	C. FIXO	
Boca de carregamento	A	1,53	7,08	91,39	
	B	0,22	6,99	92,79	
Tubo de Ascensão	base	C	0,48	8,34	91,18
		D	0,66	5,58	93,76
	parte superior	E	2,07	7,98	89,95

Com relação aos resultados da análise de microscopia óptica, observa-se (figura 8) que as amostras coletadas na região da boca de carregamento em fornos diferentes (amostras A e B) apresentaram resultados similares, sendo constituídas predominantemente por partículas carregadas (60,4%), seguida de partículas de carbono pirolítico (39,6%). Nessa região do forno as partículas carregadas de carvão encontraram o ambiente favorável para sua retenção e, no decorrer do processo se coqueificam, conforme mostrado nas fotomicrografias (figura 9). As partículas de carvão mineral identificadas na análise são de inertes, ou seja, não possuem propriedades coqueificantes e permanecem inalteradas durante a coqueificação, apenas liberando os materiais voláteis (pirólise). As partículas de coque verde de petróleo (CVP), como esperado, também não sofreram alterações durante a coqueificação, mas apresentaram excelente afinidade com a matriz do coque.

Já para as amostras coletadas no tubo reto (ascensão dos gases), nota-se que a amostra da região de base do tubo (amostras C e D) possui maior presença de partículas de carbono pirolítico (oriundas do craqueamento do gás). Na região superior (amostra E) a maior concentração foi de partículas carregadas (72%). Essa diferença, provavelmente, está relacionada ao gradiente de temperatura entre a base (maior temperatura) e a região superior do tubo reto (menor temperatura).

Com relação à amostra do MIQ do alcatrão (amostra F), observou-se que esse resíduo é formado por partículas carregadas durante o processo de coqueificação (partículas de carvão inerte, coque metalúrgico e CVP). Além disso, observou-se que, majoritariamente, existe uma matriz de micropartículas, que em análise de MEV apresentaram certa esfericidade, que na sua totalidade são partículas de carbono.

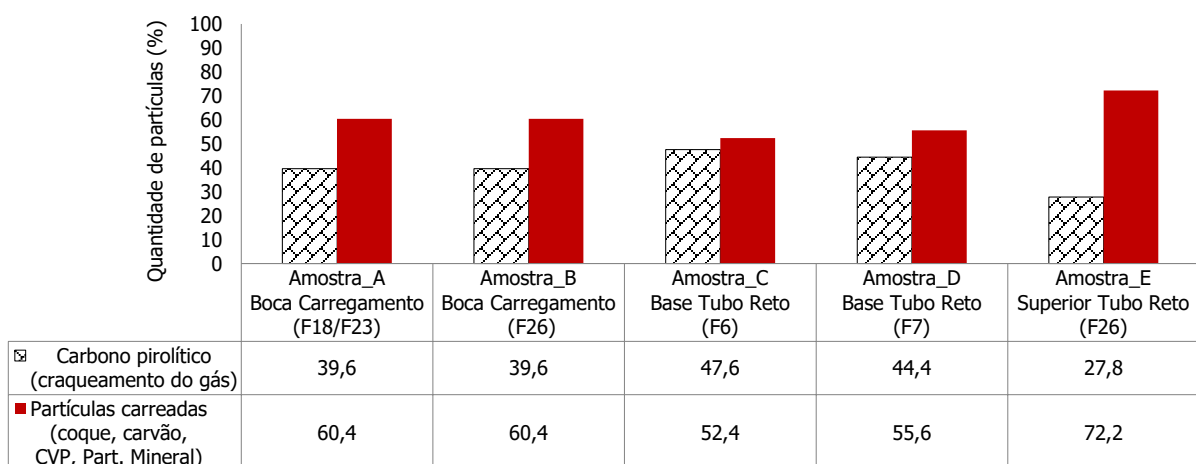
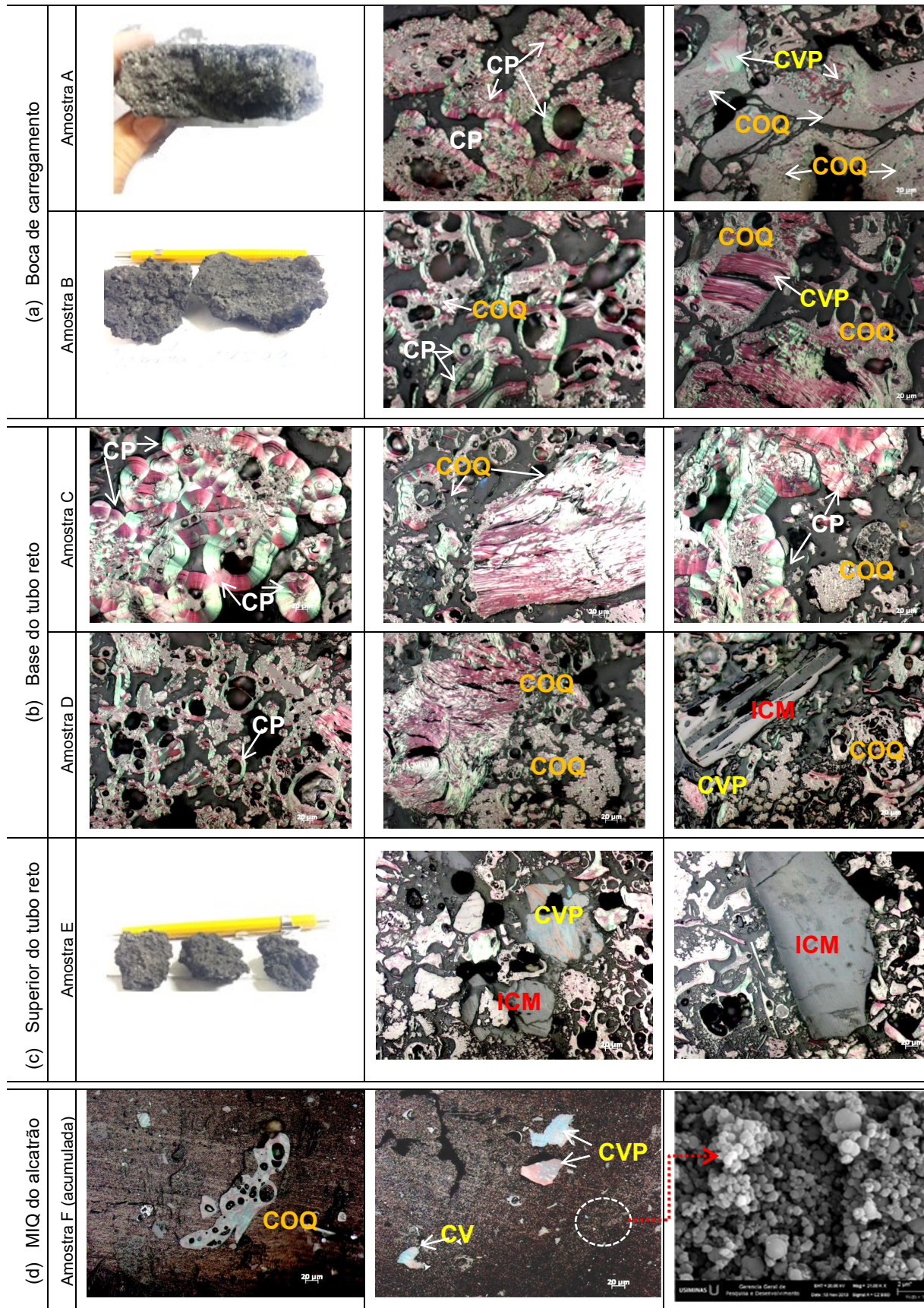


Figura 8. Resultados da análise de fases presentes nas cinco amostras de depósito de carbono coletadas no interior e tudo de ascensão dos fornos da Coqueria 2.



Legenda:

CP: carbono pirolítico (craqueamento)

CM: carvão mineral

ICM: partícula inerte de carvão mineral

COQ: coque metalúrgico

CVP: coque verde de petróleo

Figura 9. Fotomicrografias das amostras de depósito de carbono e MIQ do alcatrão, microscopia óptica (200X) e MEV (20.000X).

Os resultados da análise de difração de raios-X (tabela 2) mostraram que o tamanho de cristalito das amostras é semelhante ao do coque metalúrgico (cerca de 2,0 nm), exceto a amostra E (1,47 nm), que se assemelha a de carvão mineral. Esses resultados estão de acordo com a literatura [6]. Vale lembrar que a parte superior do tudo de ascensão possui menor temperatura de trabalho, o que contribui para a presença de partículas *in natura* e inertes, que foram carregadas durante o processo de coqueificação.

Tabela 2. Resultados do tamanho de cristalito das amostras de depósito de carbono

Região da Coleta	Amostra	Tamanho Cristalito (nm)
Boca de carregamento	A	1,82
	B	2,03
Tubo de Ascensão	base C	1,92
	base D	2,16
	parte superior E	1,47

Quanto aos resultados de termobalança, as amostras coletadas na região da boca de carregamento apresentaram temperatura de ignição de 546°C e 605°C (amostras A e B, respectivamente). Já para as amostras coletadas no tubo reto, observou-se que na região superior a temperatura necessária para ignição é maior (546°C) que as da região de base do tubo reto (490°C).

4 CONCLUSÃO

Dos principais fatores relacionados ao processo de coqueificação e do *mix* de carvões que influenciam na formação de depósito de carbono para a Coqueria 2 da Usiminas, destacam-se a temperatura da zona livre, índice operacional, granulometria da mistura (fração superfina: < 0,105 mm), participações do carvão alto volátil e coque verde de petróleo.

O resultado de microscopia óptica mostrou a presença tanto de partículas pirolíticas, oriundas do craqueamento do gás na zona livre do forno, quanto de partículas carregadas (carvão mineral, porém que se coqueificam durante sua permanência no forno, coque verde de petróleo e de inertes de carvão). O depósito de carbono foi formado majoritariamente pelas partículas carregadas, respectivamente 60%, 54% e 72% para as regiões da boca de carregamento, base do tubo de ascensão (maior temperatura) e superior do tubo (temperatura de trabalho mais baixa). Ressalta-se que nesta última região de coleta, a amostra apresentou teor de matéria volátil ligeiramente superior às demais e, além disso, o tamanho de cristalito (análise DRX) foi o menor resultado obtido, semelhante ao de carvão mineral.

Com base nos resultados obtidos e durante o desenvolvimento do estudo foram identificadas e sugeridas ações de melhorias relacionadas aos principais fatores que influenciam na formação de depósito de carbono, tais como: (i) monitoramento da pressão interna dos fornos; (ii) redução da temperatura da zona livre, que possui maior influência na formação excessiva de depósito de carbono; (iii) manutenção do nível adequado de carga enforada para evitar o aumento da zona livre; (iv) aumento da densidade da carga enforada; (v) controle da fração superfina, < 0,105 mm; (vi) redução do teor de matéria volátil da mistura utilizada na Coqueria 2, (vii) uso de técnicas de descarbonização visando evitar o acúmulo de depósito de carbono e (viii) manutenção de equipe dedicada para descarbonização, principalmente nas condições com alto índice de produção de coque.

REFERÊNCIAS

- 1 HONNART F. Causes of Carbon Deposition on the Walls of Coke Oven Chambers Preventive and Curative Care Against Carbon Deposition. COMA Technical Meeting held at Scunthorpe in April, 2005.
- 2 PATRICK, J.; BARRANCO, R. Carbon Deposits: Formation, Nature and Characterisation. COMA/CRF Meeting at Corus, Scunthorpe, Presented on 27 April 2006.
- 3 NAKAGAWA, T.; SUZUKI, T. KOMAKI, I. Mechanism on carbono Deposition in the Coke Oven Chamber. ICSTI/Ironmaking Conference Proceedings, pp. 1041-1051, 1998.
- 4 NAKAGAWA, T.; KATO, K.; NAITO, M. Carbon Deposition Mechanism in Coke Oven Chamber – Influence of Fine Particles on Formation Rate of Carbon Deposits. Nippon Steel Technical Report, No. 94, pg. 63-68, July 2006.
- 5 GAILLET, J. P.; MOUEL, D. L. Reduction of Carbon Deposits Formation at No.6 Coke Oven Battery of ArcelorMittal Dunkerque, France. AISTech 2014 Proceedings, pp. 367-376.
- 6 MACHADO, A. S.; MEXIAS, A. S.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. Quantificação por DRX dos Componentes Carbonosos. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, Vol. 8, n. 4, p. 254-260, out.-dez. 2011.