

ESTUDO DOS EFEITOS DOS RESÍDUOS DE GCO NAS REDES DE AÇO E PROPOSTA DE MELHORIA¹

Flávia Lauxen²
Sueli Aguiar Barros³
Robson Paulo da Silva⁴
Thomas Lehto Panza⁵

Resumo

O gás de coqueria (GCO) é subproduto do processo de coqueificação apresentando, portanto, baixo custo quando comparado a outros combustíveis de mercado. Após a coqueificação, o GCO é coletado e segue para a planta de carboquímico, onde passa por processos de retirada de amônia, alcatrão e BTX com diferentes soluções de lavagem, assim, o GCO saturado segue para a distribuição. Os boosters IHI pressurizam esse gás saturado, aumentando a formação de condensado bem como a formação de resíduo nas redes. O impacto desse acúmulo nas redes de distribuição é a diminuição da pressão do GCO para determinados clientes, ocasionando perdas de produção. Com o intuito de minimizar esses efeitos e melhorar a qualidade do fornecimento de GCO, optou-se pela realização de um teste de condicionamento químico da rede que atende a Sinterização 4. Para acompanhamento da eficácia do tratamento, foram realizados os acompanhamentos da pressão do GCO no cliente e taxa de corrosão e deposição do GCO em três pontos. Como resultado, houve aumento da pressão desde o início da dosagem de produto químico na rede de GCO bem como a diminuição da perda de produção de sinter devido à formação de depósito.

Palavras-chave: Distribuição GCO; Condicionamento químico; Caracterização.

THE STUDY OF COG WASTE EFFECTS IN THE STEEL GAS NETWORK, INCLUDING IMPROVEMENT PROPOSAL

Abstract

The coke oven gas (COG) is a subproduct of the coking process and for this reason it has the lowest cost when compared with others market fuels. After coking process, the COG is collected and sent to by-products plant in order to withdraw ammonium, tar and BTX with different washing solutions, thus the saturated COG is sent to the distribution process. The boosters IHI pressurize this saturated gas increasing the condensate forming, as well as the waste forming in the gas network. The impact of this build up in the distribution gas networks is the fall of COG pressure for some customers resulting in production loss. In order to minimize these effects and improve the quality of COG supply it was carried out a chemical conditioning test in the gas network of the sinter plant (sinter#4). Regarding to treatment warranty it was carried out the continuous verification of COG pressure in the customer gas network, as well as the corrosion and deposition rate in three points. The results have shown a growth's pressure from the beginning of the chemical product dosage in the COG gas network, as well as a decreased of sinter production loss due the deposit formation.

Keywords: Distribution COG; Chemical conditioning; Characterization.

¹ Contribuição técnica ao 34º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 28º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 28 a 30 de agosto de 2013, Vitória, ES.

² Engenheira química. Eng. Produção. Gerência Distribuição Energéticos, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, RJ, Brasil.

³ Engenheira química. Eng. Especialista, Gerência Distribuição Energéticos, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁴ Técnico Mecânica. Líder de Energéticos, Gerência Distribuição Energéticos Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁵ Engenheiro químico. Eng. Desenvolvimento, Gerência de Sinterizações, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Distribuição do Gás de Coqueria

O GCO gerado nas baterias de coque é encaminhado para o Carboquímico, onde o gás passa por lavagens em contracorrente com o objetivo de remover amônia, benzeno, tolueno, xileno e alcatrão. Depois desse tratamento, o GCO é distribuído na rede de baixa pressão que é mantida em 480 mmH₂O pelo gasômetro.

Na Figura 1, tem-se um fluxograma generalizado da distribuição de GCO na Usina Presidente Vargas, UPV, com foco na Sinterização 4, objetivo do trabalho.

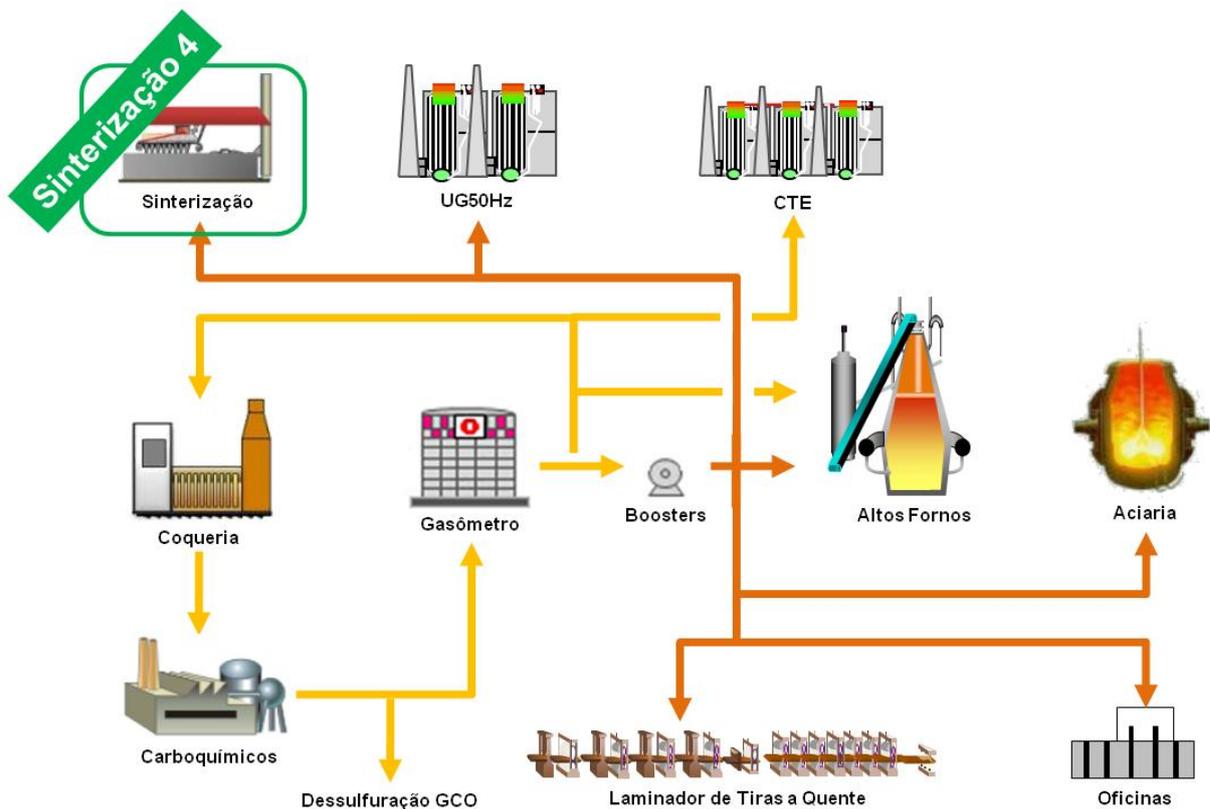


Figura 1. Fluxograma da distribuição de GCO na UPV.

Parte do GCO de baixa pressão (fluxo em amarelo) é consumida por áreas como os Altos Fornos e a CTE#2 enquanto outra parte deste gás tem sua pressão elevada à aproximadamente 5.000 mmH₂O nos boosteres IHI para ser distribuído para outros consumidores (fluxo laranja), inclusive as Sinterizações. Para a produção de sinter, a Sinterização 4 requer uma pressão de GCO acima de 1.600 mmH₂O, no entanto esse fornecimento nem sempre é atendido, variando entre 750 e 1.800 mmH₂O, prejudicando a produção. Assim, nota-se que a perda de carga nas linhas de distribuição quando elevada pode prejudicar a produção do sinter, não atendendo ao volume programado.

Essa perda de carga ocorre principalmente devido a formação de depósito ao longo das redes de distribuição de GCO. Portanto, o objetivo deste trabalho é aumentar a qualidade do fornecimento deste combustível que alimenta a sinterização 4.

1.2 Formação do Meio Corrosivo e Depósito

O gás de coqueria contém um nível de umidade relativa na faixa de 90% e atinge a temperatura de aproximadamente 70° C na saída dos boosteres IHI e uma pressão de 5.000 mmH₂O.

Segundo Holmes,⁽¹⁾ durante o trajeto, há troca térmica da parede da tubulação com o meio externo, provocando uma queda de temperatura até aproximadamente 30°C. Com isso, os vapores do gás atingem o ponto de orvalho e há a formação de um condensado. A temperatura de orvalho de uma espécie de vapor é aquela cuja taxa de evaporação do condensado numa superfície plana limpa é igual à taxa de condensação do vapor.

As tubulações de GCO normalmente apresentam a formação de um depósito, proveniente de partículas sólidas e de umidade contidas no gás, formando condensado, e de uma série de reações que se desenvolvem a partir do ataque corrosivo ao aço da tubulação. Esse produto provoca entupimento de ramais terminais, gerando problemas operacionais, como é o caso da Sinterização 4.

Da constituição do depósito, fazem parte impurezas contidas no próprio carvão. As mais comuns são enxofre, compostos de silício e sais alcalinos. Após a coqueificação, o gás de coqueria gerado contém também gás sulfídrico, cianeto de hidrogênio, amônia, naftaleno, benzeno, tolueno, xileno, e sólidos em suspensão.⁽²⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para desenvolver o trabalho, primeiramente foram realizados estudos para caracterizar tanto o condensado do GCO como do resíduo no interior da rede. Em seguida, levantou-se as oportunidades de produção da Sinterização 4 e buscou-se uma alternativa para melhorar a qualidade do fornecimento de GCO para a Sinterização 4, ponto de estudo deste trabalho.

2.1 Análises Químicas do Condensado e do Depósito

Foram realizadas análises no condensado de GCO em três pontos para verificar seus contaminantes, conforme mostrado na Tabela 1. Essas análises tiveram como base o estudo realizado por Vieira.⁽²⁾

Tabela 1. Análise química do condensado de GCO nos potes 150, 192 e 203A

Potes	150	192	203A
pH	8,26	8,30	8,14
Sulfeto (ppm)	15,69	21,60	17,28
Amônia (ppm)	16.750	10.250	29.437
Ferro (ppm)	12,28	11,38	37,28
Cianeto (ppm)	1,65	0,350	4,35
Sólido (ppm)	800	220	2.250
Cloreto (ppm)	488	281	2.054
Enxofre (ppm)	14.253	6.421	41.648

Conforme Tabela 1, observa-se que todos os potes de condensado apresentam alta concentração de amônia, isso explica o caráter alcalino do condensado. Além disso, os potes apresentaram alta concentração de enxofre. O ferro presente nas amostras, é devido a dissolução deste pelos agentes corrosivos, como sulfetos e cloretos.

Durante uma das limpezas realizadas na rede de GCO, foi coletada amostra do resíduo depositado na rede para sua caracterização. A Figura 2 mostra o depósito formado próximo a Sinterização 4, enquanto que a Tabela 2 trás a caracterização deste resíduo.



Figura 2. Resíduo formado na rede de GCO, próximo a Sinterização 4, 02.06.2011.

Tabela 2. Caracterização do depósito de GCO

RESÍDUO GCO
$\text{Fe}_2(\text{CN})_5 \text{H}_2\text{O}$
$\text{FeS}_2 (\text{NH}_4)_2$
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Fe_2O_3
FeS_2
S

Segundo Vieira,⁽²⁾ os voláteis do GCO (gás sulfídrico, cianeto de hidrogênio e amônia) reagem com o oxigênio e a água (proveniente do processo de lavagem do GCO no carboquímico), formando o condensado, principalmente após a elevação de pressão nos Boosteres IHI. Os compostos presentes no condensado reagem entre si e com o oxigênio do GCO, dissolvendo o ferro nas redes de distribuição e, portanto, diminuindo a sua espessura. Além disso, formam sulfatos, tiocianatos, sulfeto de ferro, ferrocianatos e óxidos. Estes compostos depositam-se na rede, causando sua obstrução, conforme pode ser visto na Figura 2.

A caracterização presente na Tabela 2 mostra a presença de compostos insolúveis depositados nas redes de distribuição de GCO da UPV.

2.2 Oportunidade de Produção da Sinterização 4

Para compreender o impacto do não fornecimento de GCO na Sinterização, a Tabela 3 trás um exemplo do levantamento que foi realizado da perda de produção na Sinterização 4. Essa Tabela mostra as perdas de produção do sinter dia a dia durante o ano de 2011.

Tabela 3. Perda de produção na Sinterização 4 devido a baixa pressão do GCO, 2011.

Total (t)	37.441,77
Média/mês (t/mês)	3.120,15

Como pode ser visto na Tabela 3 acima, a perda de produção de sinter em 2011 na Sinterização 4 devido a baixa pressão de GCO correspondeu a um total de 37.441,77 toneladas. Porém, a perda de produção devido a baixa pressão pode estar relacionada com a operação dos Boosters IHI. Assim, fez-se um levantamento das horas trabalhadas dos boosters IHI 1, 2 e 3. Nos períodos que a perda de produção do sinter coincidiu com horas paradas dos boosters, atribuiu-se a perda de produção devido a parada dos boosters. Assim, as demais perdas de produção foram atribuídas à perda de carga na rede de distribuição de GCO. Foram desconsideradas as seguintes variáveis: queda de produção de GCO pelas baterias da coqueria e nem consumo elevado de GCO pelos altos fornos.

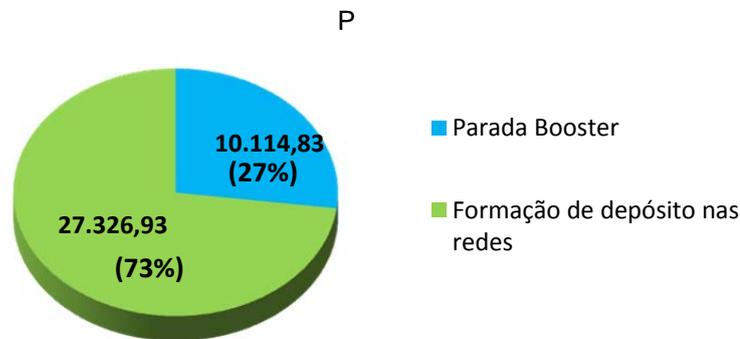


Figura 3. Perda de produção (em toneladas) na Sinterização 4, 2011.

A partir da Figura 3, nota-se que dentre as 37.441,77 toneladas de sinter não produzidos em 2011 na Sinterização 4, 73% deste, isto é, 27.326,93 toneladas, é resultado da perda de carga na rede de distribuição, devido formação de depósito.

2.3 Custo com Compra de Pelota

Comparando os resultados da perda de produção de sinter caso fosse necessário substituí-lo por pelota, teria-se um custo de mais de 4.7 milhões de reais, conforme Tabela 4.

Tabela 4. Custo com compra de pelota (a custo) devido a baixa pressão do GCO na sinterização em 2011

Custo com compra de Pelota Total (R\$/ano 2011) =	6.535.216
Custo com compra de Pelota devido apenas a formação de depósito na rede (R\$/ano 2011) =	4.769.738

2.4 Instalação do Condicionamento Químico e Cupons de Corrosão/Deposição

Com o objetivo de minimizar as perdas de produção da Sinterização 4, melhorando a qualidade do fornecimento de GCO, optou-se pela realização de um teste de condicionamento químico com dispersante/inibidor de corrosão da rede que atende esse cliente. Esse produto químico tem a função de diminuir a taxa de

corrosão/deposição, proporcionando uma redução na formação de depósitos na rede. Assim, a perda de carga diminui, aumentando a pressão de GCO na Sinterização 4.

Para implantação do sistema de dosagem de dispersante/inibidor de corrosão na rede de GCO que abastece a Sinterização 4, foram realizados alguns serviços, tais como: picagens nas tubulações para instalar o bico de aspersão de produto e os cupons de corrosão/deposição em 3 pontos diferentes, adequação das plataformas de acesso a esses locais, confecção de dique de contenção de produto químico, instalação de chuveiro e lava-olhos e disponibilização de ponto de energia.

O sistema de dosagem foi instalado apenas depois de concluído todos os serviços listados acima, assim, o início do condicionamento químico ocorreu em 29.05.2012.

3 RESULTADOS

3.1 Pressão do GCO Antes x Depois do Condicionamento Químico

A Tabela 5 mostra o acompanhamento da pressão na chegada da Sinterização 4 para o ano de 2011 e 2012 a partir do início do condicionamento químico da tubulação (29.05.2012). Nessa Tabela, constam os percentuais de dias que a pressão da Sinterização 4 esteve abaixo de 1.600 mmH₂O e a pressão média do mês.

Tabela 5. Pressão do GCO na Sinterização em 2011 x 2012 a partir no início da dosagem de produto químico

Mês	2011		2012	
	Dias do mês P<1.600 mmH ₂ O (%)	Pressão média do mês (mmH ₂ O)	Dias do mês P<1.600 mmH ₂ O (%)	Pressão média do mês (mmH ₂ O)
Junho	23,3	1.809	*90,9	*798
Julho	77,2	1.331	*66,6	*1.606
Agosto	76,6	1.363	45,5	1.743
Setembro	62,5	1.309	44,8	1.710

*Resultados desconsiderando os dias com injeção de gás natural (21.06 a 18.07.2012).

Como pode ser observado, desde o início da dosagem de produto químico na rede de GCO (29.05.2012) houve diminuição no percentual de dias que a pressão do GCO esteve abaixo de 1.600 mmH₂O (4ª coluna) e a média da pressão está aumentando gradativamente (5ª coluna). Além disso, é possível verificar que para os meses de julho, agosto e setembro, os resultados para 2012 são melhores que 2011, pois houve uma diminuição do percentual de dias que a pressão esteve abaixo de 1.600 mmH₂O, bem como houve um aumento da pressão média na sinterização 4.

3.2 Taxas de Corrosão/Deposição do GCO

Como houve injeção de GN na rede de GCO, os resultados de junho e julho foram desconsiderados. Assim, a partir da Tabela 6, tem-se os resultados do mês de agosto e setembro. Esse resultados são pouco conclusivos, uma vez que os resultados foram baixos e não se tem um histórico.

Tabela 6. Taxa de corrosão e deposição do GCO

Rede de GCO		Antes da dosagem	1º ponto após dosagem	Sinterização 4
Agosto	corrosão (mpy)	0,0224	0,0335	-
	deposição (mcd)	0,0156	0,0036	-
Setembro	corrosão (mpy)	2,8657	6,8209	7,9122
	deposição (mcd)	0,0514	0,2182	0,5478
Outubro	corrosão (mpy)	0,8584	3,5022	6,5066
	deposição (mcd)	0,1153	0,0717	0,1851

Como no mês de agosto os valores foram bastante baixos, optou-se por adotar os cupons de corrosão/deposição perfurados. Assim, o mês de setembro trouxe resultados mais representativos. Pode-se observar que embora estejamos dosando dispersante/inibidor de corrosão, quanto mais próximo da sinterização 4, maior é a taxa de corrosão do GCO. Com relação a taxa de deposição, observou-se que logo após a dosagem do produto químico a taxa de deposição diminui, no entanto, na chegada do cliente a deposição voltou a subir.

3.3 Taxas de Corrosão/Deposição do Condensado de GCO

Entre os meses de setembro e dezembro, cupons de corrosão/deposição foram imersos em amostras de condensado de GCO em três potes diferentes: um deles antes da dosagem de produto químico, outro imediatamente depois e outro próximo a Sinterização 4. A Figura 4 mostra fotos desses três pontos de coleta.

**Figura 4.** Fotos dos cupons de corrosão/deposição imersos em condensado de GCO.

Após três meses de teste, observaram-se os resultados para as taxas de corrosão e deposição do condensado de GCO, conforme Tabela 7.

Tabela 7. Taxa de corrosão e deposição do condensado de GCO

Pote de GCO		Antes da dosagem	1º ponto após dosagem	Sinterização 4
Dezembro	corrosão (mpy)	4,3803	2,6424	2,1248
	deposição (mcd)	0,2017	0,0135	0,0156

Conforme Tabela 7, observou-se que a dosagem do produto químico contribuiu para a diminuição da taxa de corrosão e deposição do condensado de GCO tanto no 1º ponto após a dosagem de produto químico como na chegada da Sinterização 4.

3.4 Perda de Produção da Sinterização 4: Antes x Depois

A Tabela 8 a seguir mostra as perdas de produção de sinter (em toneladas) devido a baixa pressão de GCO comparando mês a mês os anos de 2011, sem dosagem de produto químico, e 2012, com dosagem de produto químico.

Tabela 8. Perda de produção de sinter (em toneladas) devido a baixa pressão de GCO na Sinterização 4: 2011 x 2012

	2011	2012
TOTAL (t)	9.682	5.516
MÉDIA/MÊS (t/mês)	2.422	1.379
JUNHO (t)	273	*4.226
JULHO (t)	4.010	*357
AGOSTO (t)	952	678
SETEMBRO (t)	4.447	257

*Resultados desconsiderando os dias com injeção de gás natural (21.06 a 18.07.2012), fazendo estimativa de perda de produção com GCO durante todo o mês.

Como pode ser observado, quando se compara mês a mês essas perdas, nota-se que as perdas de produção de sinter diminuíram em 2012 (5.516 t) quando comparadas à 2011 (9.682 t). No entanto, essas perdas podem estar relacionadas principalmente à dois fatores: formação de depósito das redes de distribuição ou parada de algum booster IHI.

A Figura 5 mostra qual a relação entre esses dois eventos.

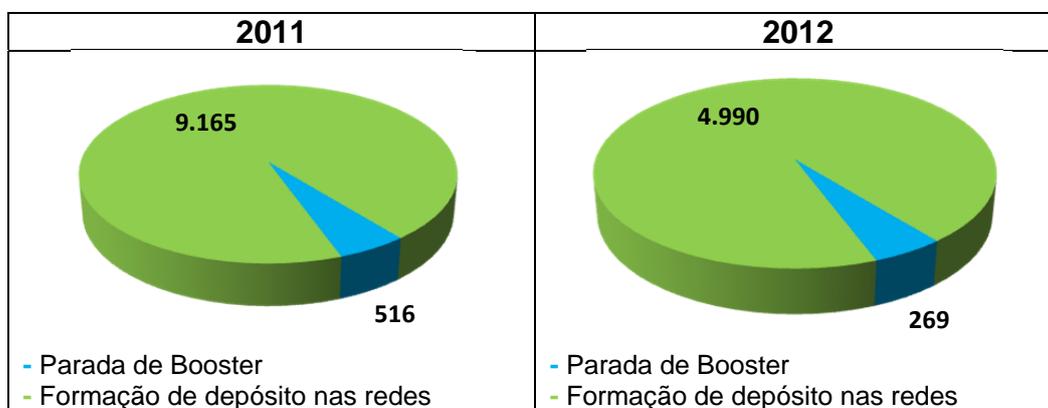


Figura 5. Perda de produção de sinter (em toneladas): parada de booster x formação de depósito nas redes.

A partir da Figura 5, observamos que a perda de produção de sinter relacionada apenas a formação de depósito nas redes em 2012 foi de 4.990 toneladas enquanto que em 2011 essa perda foi de 9.165 toneladas.

3.5 Ganho Financeiro

Quando a sinterização deixa de produzir, é necessário suprir essa perda com a compra de pelota. Assim, a perda de produção de 9.165 toneladas de sinter em 2011 ocasionou um gasto com compra de pelota (a custo) de aproximadamente 1,6 milhões. Enquanto isso, em 2012 a sinterização deixou de produzir 4.990 toneladas,

correspondendo a um gasto com compra de pelota (a custo) de aproximadamente 673 mil, conforme Tabela 9.

Tabela 9. Ganho financeiro durante os meses de junho à setembro de 2012

Compra de Pelota 2011 (R\$)	1.599.690,90
Compra de Pelota 2012 (R\$)	-672.993,15
Implantação do Projeto 2012 (R\$)	-106.584,46
Ganho (R\$)	820.113,29

Considerando os custos envolvidos para implantação desse trabalho, o aumento da pressão de GCO alcançado pela dosagem de produto químico entre os meses de junho à setembro, proporcionou diminuição da perda de produção de sinter e, conseqüentemente, diminuição na compra de pelota, proporcionando um ganho de mais de 820 mil em apenas quatro meses.

4 CONCLUSÕES

Houve aumento da pressão desde o início da dosagem de dispersante/inibidor de corrosão na rede de GCO. Além disso, observou-se que a pressão média está acima da meta proposta: 1.600 mmH₂O. Com relação ao percentual de dias que a pressão esteve abaixo da meta, também houve uma diminuição quando comparada a 2011. Com relação a perdas de produção, observou-se uma diminuição em 2012 quando comparado a 2011 de aproximadamente 4.175 toneladas de sinter, o que proporcionou um ganho financeiro de aproximadamente 820 mil em apenas quatro meses.

Esses resultados mostram que o condicionamento químico vem contribuindo para melhorar a qualidade do fornecimento de gás de coqueria para a Sinterização 4, objetivo deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 HOLMES, D.R.; Dew point corrosion. Institution of Corrosion Science and Technology 17:33, 1985.
- 2 VIEIRA, W.P.; Estudo de corrosão em tubulações de gás de coqueria, Dissertação de Mestrado, UFES, 2004.