

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

**MECANISMO DE DETERIORAÇÃO, DEVIDO A CORROSÃO SOB
DEPÓSITO, EM FEIXES DE PERMUTADORES DO SISTEMA DE
ÁGUA DE RESFRIAMENTO**

Marcelo Almeida da Silva

Engenheiro Metalúrgico

Dissertação para obtenção de título de

*Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de
Inspeção de Equipamentos*

Porto Alegre - RS

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

**MECANISMO DE DETERIORAÇÃO, DEVIDO A CORROSÃO SOB
DEPÓSITO, EM FEIXES DE PERMUTADORES DO SISTEMA DE
ÁGUA DE RESFRIAMENTO**

Marcelo Almeida da Silva

Engenheiro Metalúrgico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

Porto Alegre - RS

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^o Carlos Pérez Bergmann, PPGEMM - UFRGS

Eng^o. Dr. Rogério Fonseca Dias, PETROBRAS

Eng^a. Dr^a. Flávia Maciel Fernandes Guedes, PETROBRAS

Prof. Dr. Ing. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, Julho de 2009.

DEDICATÓRIA

... A aquela pela qual minha saudade e afeto jamais findarão.

... Mãe fique com Deus!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, o Professor Telmo Roberto Strohaecker por toda a atenção, dedicação e conhecimento que sempre esteve disposto a partilhar.

Agradeço também a toda a equipe da gerencia de inspeção de equipamentos da REDUC, em especial as pessoas dos Engenheiros Daniel Leite Cypriano Neves e Guilherme Farias Miscow e ao Técnico Wallace Silva Carmona, os quais não só me receberam de forma muito gentil como foram extremamente solícitos e participantes nas atividades de campo do presente trabalho.

Agradeço aos Engenheiros Marcio Humberto Silva Siqueira e Henrique Garcia da Silva, cujas coordenações e trabalhos propiciaram não só a qualidade da formação de nossa turma de Engenheiros de Inspeção como também a interação com UFRGS que tornou possível a realização do presente trabalho.

Por último, mas não com menor importância, eu agradeço aos colegas e amigos que fiz no curso de formação. Ao longo desta jornada de um ano, todos vivemos momentos difíceis, eu em particular vivi grandes perdas, mas vocês foram o maior ganho, a maior vitória... A vocês o meu muito obrigado!

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| DEDICATÓRIA | IV |
| AGRADECIMENTOS | V |
| LISTA DE TABELAS | VIII |
| LISTA DE FIGURAS..... | IX |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | XIV |
| RESUMO..... | XV |
| ABSTRACT | XVI |
| 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| <i>2.1 - Sistemas de Água de Resfriamento</i> | <i>3</i> |
| <i>2.2 - Tipos de Sistemas de Água de Resfriamento</i> | <i>4</i> |
| 2.2.1 - Sistemas Abertos sem Recirculação de Água | 5 |
| 2.2.2 - Sistemas Fechados..... | 6 |
| 2.2.3 - Sistemas Semi-Abertos com Recirculação de Água | 7 |
| <i>2.3 - Trocadores ou Permutadores de Calor</i> | <i>8</i> |
| 2.3.1 - Trocadores de Calor em Refinarias de Petróleo | 9 |
| <i>2.4 - Impurezas da Água e seus Efeitos.....</i> | <i>11</i> |
| <i>2.5 - Corrosão por Células de Concentração Diferencial.....</i> | <i>14</i> |
| 2.5.1 - Corrosão por Fresta | 17 |
| 2.5.2 - Corrosão sob Tubérculo | 23 |
| 2.5.2.1 - Corrosão sob Tubérculo – Crescimento Incipiente | 24 |
| 2.5.2.2 - Corrosão sob Tubérculo – Estrutura..... | 24 |
| 2.5.3 - Corrosão sob Depósito | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 2.6 - Fatores Críticos – Conforme API-571..... | 30 |
| 3 - MATERIAIS E MÉTODOS..... | 32 |
| 3.1 - Seleção dos Permutadores Estudados | 32 |
| 3.1.1 - Seleção dos Permutadores Estudados: Torre I | 34 |
| 3.1.2 - Seleção dos Permutadores Estudados: Torre II..... | 36 |
| 3.2 - Permutadores da Unidade de Lubrificantes..... | 39 |
| 3.2.1 - Permutadores da Unidade de Lubrificantes: Grupo I..... | 39 |
| 3.3 - Permutadores da Unidade de Craqueamento | 43 |
| 3.3.1 – Permutadores da Unidade de Craqueamento: Grupo II..... | 44 |
| 3.4 - Monitoração por Cupons de Corrosão..... | 47 |
| 3.5 - Análise do Produto de Corrosão | 49 |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 4.1 - Permutadores da Unidade de Lubrificantes – Grupo I..... | 50 |
| 4.1.1 - Permutadores da Unidade de Lubrificantes – Histórico do Grupo I..... | 62 |
| 4.2 - Permutadores da Unidade de Craqueamento: Grupo II..... | 62 |
| 4.2.1 - Permutadores da Unidade de Craqueamento – Histórico do Grupo II..... | 73 |
| 4.3 - Resultados dos Cupons de Corrosão..... | 73 |
| 4.4 - Resultado da Análise do Produto de Corrosão | 75 |
| 5 - CONCLUSÕES | 77 |
| 6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS..... | 79 |
| 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 80 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 - Principais impurezas encontradas em águas industriais (NALCO 1988; FERRAZ 2007; NETTO 1966)..... | 13 |
| Tabela 3.1 - Dados de projeto do Sistema de Água de Resfriamento I..... | 36 |
| Tabela 3.2 - Dados de projeto do Sistema de Água de Resfriamento II. | 38 |
| Tabela 3.3 - Principais variáveis e parâmetros de projeto do permutador I-A..... | 41 |
| Tabela 3.4 - Principais variáveis e parâmetros de projeto do permutador I-B..... | 42 |
| Tabela 3.5 - Principais variáveis e parâmetros de projeto do permutador I-C..... | 42 |
| Tabela 3.6 - Principais variáveis e parâmetros de projeto do permutador I-D..... | 43 |
| Tabela 3.7 - As principais variáveis e parâmetros de projeto para os permutadores II-A, II-C, II-E e II-G. | 46 |
| Tabela 3.8 - As principais variáveis e parâmetros de projeto para os permutadores II-B, II-D, II-F e II-H. | 47 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - (A) Sistema aberto sem recirculação de água, (B) sistema fechado e (C) sistema semi-aberto com recirculação de água (NALCO, 1993). | 4 |
| Figura 2.2 - Diagrama simplificado de uma unidade de destilação: 1-pré-aquecimento do petróleo; 2-condensadores de topo; 3-resfriadores de produtos; 4-reguladores do fracionamento; 5- refervedores (API, 2003a). | 10 |
| Figura 2.3 - Diagrama esquemático de uma unidade de FCC: 1-pré-aquecimento de carga; 2-condensadores de topo; 3-resfriadores de produtos; 4-reguladores do fracionamento; 5- refervedores de fundo; 6- gerador de vapor. (API, 2003a). | 10 |
| Figura 2.4 - Aspecto geométrico da molécula de água e estequiometria de formação de duas destas, a partir de duas de hidrogênio e uma de oxigênio (NALCO, 1988). | 11 |
| Figura 2.5 - Ilustração da interação entre os pólos positivos e negativos de moléculas de água, tanto com cátions quanto com ânions. No caso Na ⁺ e Cl ⁻ , como exemplos (NALCO, 1988). | 12 |
| Figura 2.6 - Estágio inicial da corrosão no interior de uma fresta (NALCO, 1993). | 18 |
| Figura 2.7 - Estágio posterior, ao mostrado na Figura 2.3, quando é estabelecida uma célula de aeração diferencial entre as regiões interna e externa à fresta (NALCO, 1993). | 20 |
| Figura 2.8 - Estágio inicial da corrosão por fresta em água contendo cloreto de sódio e oxigênio (FONTANA, 1967). | 21 |
| Figura 2.9 - Estágio inicial da corrosão por fresta em água contendo cloreto de sódio e oxigênio (FONTANA, 1967). | 22 |
| Figura 2.10 - Estrutura e morfologia típicas de um tubérculo (NALCO, 1993). | 25 |
| Figura 2.11 - Reações químicas nas estruturas de um tubérculo (NALCO, 1993). | 25 |
| Figura 2.12 - Concentração de oxigênio e pH em um tubérculo ativo (NALCO, 1993). | 26 |
| Figura 2.13 - (A) Corrosão devido à célula de aeração diferencial, sob um depósito (B). Corrosão em uma célula de aeração diferencial induzida (NALCO, 1993). | 29 |
| Figura 3.1 - (A) e (B) Unidade de lubrificantes, (C) e (D) torre de resfriamento I. | 33 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.2 - (A) e (B) Unidade de craqueamento catalítico, (C) e (D) torre de resfriamento II. | 34 |
| Figura 3.3 - Configuração simplificada dos permutadores do Grupo I e suas variáveis monitoradas por PI (<i>Plant Information</i>). | 40 |
| Figura 3.4 - Configuração simplificada dos permutadores do Grupo II e suas variáveis monitoradas por PI (<i>Plant Information</i>). | 45 |
| Figura 4.1 – Gráfico da temperatura de entrada da água do Grupo I - A, B e C e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 52 |
| Figura 4.2 – Gráfico da temperatura de entrada da água do grupo I - A, B e C e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 52 |
| Figura 4.3 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - A e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 53 |
| Figura 4.4 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - A e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 53 |
| Figura 4.5 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - A e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 54 |
| Figura 4.6 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - A e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 54 |
| Figura 4.7 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - B e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 55 |
| Figura 4.8 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - B e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 55 |
| Figura 4.9 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - B e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 56 |
| Figura 4.10 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - B e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 56 |
| Figura 4.11 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - C e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.12 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - C e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 57 |
| Figura 4.13 - Gráfico da temperatura de saída da carga em I - C e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 58 |
| Figura 4.14 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - C e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 58 |
| Figura 4.15 - Gráfico da temperatura de entrada da água em I - D e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 59 |
| Figura 4.16 - Gráfico da temperatura de entrada da água em I - D e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 59 |
| Figura 4.17 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - D e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 60 |
| Figura 4.18 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - D e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 60 |
| Figura 4.19 - Gráfico da temperatura de saída da carga em I - D e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 61 |
| Figura 4.20 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - D e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 61 |
| Figura 4.21 - Gráfico da temperatura de entrada da carga do Grupo, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 64 |
| Figura 4.22 - Gráfico da temperatura de entrada da carga do Grupo II e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 64 |
| Figura 4.23 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-AB e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 65 |
| Figura 4.24 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-AB e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 65 |
| Figura 4.25 - Gráfico da temperatura de saída da água do para II-AB, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.26 - Gráfico da temperatura de saída da água do par II-AB e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 66 |
| Figura 4.27 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-CD e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 67 |
| Figura 4.28 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-CD e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 67 |
| Figura 4.29 - Gráfico da temperatura de saída da água do para II-CD, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 68 |
| Figura 4.30 - Gráfico da temperatura de saída da água do par II-CD e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 68 |
| Figura 4.31 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-EF e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 69 |
| Figura 4.32 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-EF e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 69 |
| Figura 4.33 - Gráfico da temperatura de saída da água do para II-EF, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 70 |
| Figura 4.34 - Gráfico da temperatura de saída da água do par II-EF e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 70 |
| Figura 4.35 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-GH e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 71 |
| Figura 4.36 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-GH e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 71 |
| Figura 4.37 - Gráfico da temperatura de saída da água do para II-GH, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009. | 72 |
| Figura 4.38 - Gráfico da temperatura de saída da água do par II-GH e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009. | 72 |
| Figura 4.39 - Taxas de corrosão nos dois pontos de amostragem da Torre I, com meta (linha vermelha), e com o Ponto 1 no período de 11/09/2008 a 05/02/2009 e o ponto 2 no período de 17/09/2008 a 05/02/2009. | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.40 - Taxas de corrosão no ponto de amostragem da Torre II, com meta (linha vermelha), e no período de 11/09/2008 a 05/02/2009..... | 74 |
| Figura 4.41 - Macrografia de um tubo do permutador II-C, mostrando corrosão interna..... | 75 |
| Figura 4.43 - Espectro em micro-sonda EDS do produto de corrosão do tubo do permutador II-C, mostrando picos de Fe e Si. | 76 |

LISTA DE ABREVIATURAS

FCC - *Fluidized Catalytic Cracking* (Craqueamento Catalítico Fluidizado);

END's – Ensaio Não-Destrutivo;

IRIS – *Internal Rotary Inspection System* (Sistema de Inspeção Interna Rotatória),

PI - *Plant Information*;

EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*.

RESUMO

Sistemas de água de resfriamento, assim como as demais utilidades, em geral sofrem um tratamento secundário em escalas de priorização. No entanto em muitos casos problemas associados a estas são prejudiciais à eficiência e até a continuidade dos processos industriais. Neste contexto encontrasse a corrosão sob depósito em permutadores de calor que operam com água de resfriamento. O presente estudo fez a comparação e análise dos parâmetros de projeto e dados de operação de dois grupos de permutadores, relativos a duas torres de resfriamento distintas: Um de uma unidade de lubrificantes, composto de quatro permutadores trabalhando independentes entre si; e um do FCC, composto de oito permutadores trabalhando dois a dois em série, em quatro pares. Desta análise foi concluída a importância da monitoração contínua de variáveis operacionais como vazão, temperaturas de entrada e saída, tanto das cargas quanto da água de resfriamento, sendo esta última a mais crítica. Não somente a corrosão sob depósito, mas também os demais processos associados à deposição e à corrosão são termicamente ativados, fazendo do controle das temperaturas um dos aspectos mais importantes.

ABSTRACT

Water cooling systems, as other utilities in general have a secondary treatment in scales of work and analyses prioritization, however in many cases these problems are detrimental to efficiency and even the continuity of industrial processes. In this context we found under deposit corrosion of heat exchangers operating in cooling water systems. This study was a comparison and analysis of design parameters and operating data from two groups of heat exchangers, each on from two different cooling towers: a unit of a lubricant, composed of four heat exchangers working independent of each other, and one of the plant's FCC, where eight heat exchanger still working in four couples. From this analysis was concluded the importance of continuous monitoring of operational variables such as flow, temperature of inlet and outlet of both the loads on the cooling water, with the latter being the most critical. Temperature control is important not only for under deposit corrosion, but also for other processes associated with deposition and others corrosion processes, since they are thermal activated.

1 - INTRODUÇÃO

Amplamente utilizados pela indústria do petróleo, os trocadores de calor, ou permutadores de calor, como também são chamados, são destinados à troca de energia térmica entre dois fluidos. Em unidades de destilação atmosférica, craqueamento catalítico ou de lubrificantes estes equipamentos podem, em alguns casos, corresponder ao total de aproximadamente 70% dos vasos de pressão existentes nestas.

Uma de suas formas mais usuais de emprego é para o resfriamento de um produto, fazendo com que este troque energia térmica com a chamada água de resfriamento. Em unidades de craqueamento e de lubrificantes, este é o caminho usual para a liberação e estocagem dos produtos gerados e o foco principal do presente trabalho, dado suas particularidades quanto à degradação dos tubos devido à corrosão sob-depósito. Em alguns casos, o resfriamento pode ser feito com outro fluido de processo, o qual deva ser pré-aquecido antes de alguma etapa, havendo assim um aumento da eficiência energética da planta de processo.

Tal uso pode ser verificado em casos como os de uma bateria de pré-aquecimento, na qual o petróleo é aquecido por um produto quente que, posteriormente, é enviado para um tanque de armazenamento. Desta forma, o calor, que seria perdido se o produto quente tivesse sido encaminhado diretamente para o tanque, é aproveitado para aquecer o petróleo, diminuindo a energia de liberação necessária no forno aquecedor de carga. Dado seu uso em aplicações como esta, o bom funcionamento destes equipamentos se tornou extremamente importante tanto para o funcionamento economicamente viável, quanto para a preservação do meio ambiente, já que podem minimizar o consumo energético das unidades de processo.

O tipo de trocador de calor mais utilizado em aplicações industriais é o de casco e tubos. Nestes, um casco envolve um conjunto de tubos, denominado feixe tubular, por onde circulam fluidos interna e externamente aos tubos. As suas principais vantagens são a flexibilidade operacional e a facilidade de manutenção. Os principais componentes deste tipo

de trocador de calor, além do casco e do feixe tubular, são as tampas e o carretel. Tanto o casco, quanto o carretel e as tampas geralmente, são desmontáveis ou permitem acessos internos, sendo assim normalmente facilmente inspecionáveis e possibilitando a utilização de métodos convencionais, tais como inspeção visual, por partículas magnéticas ou por líquido penetrante.

Em contra partida, para o feixe tubular o acesso para inspeção é limitado, pois a disposição e geometria de seus tubos impedem o acesso visual a estas, tornando-se impraticável a utilização de técnicas de inspeção convencionais para avaliação de suas condições físicas, salvo quando a provável causa da falha é decorrente de corrosão externa ao tubo, mas mesmo a detecção desta é limitada aos tubos mais externos do feixe. Por isto, a inspeção de feixes usualmente é realizada em uma amostra de tubos que são removidos e seccionados nas chamadas “meias canas”, de modo que se tenha acesso visual às suas superfícies internas e externas, ou por meio da aplicação de técnicas não convencionais de ensaios não-destrutivos (ENDs), tais como IRIS – *Internal Rotary Inspection System* (Sistema de Inspeção Interna Rotatória), para tubos ferromagnéticos e correntes parasitas para tubos não-ferromagnéticos.

O modo mais freqüente de falha de trocadores de calor são os relacionados à corrosão dos tubos, a qual pode ser uniforme, interna ou externa, e sob-depósito, também interna ou externa. Mais raro, nos sistemas que utilizam tubos em ligas de cobre, é a possibilidade de corrosão sob-tensão, caso haja contaminação por amônia. De forma geral todas são afetadas pela temperatura, mas a corrosão sob-depósito apresenta significativa influência das vazões e da presença de partículas precipitáveis no fluido. Neste íterim, o trabalho trata mais especificamente de sistemas que trabalham com “água de resfriamento” e com histórico de falhas devido à corrosão sob depósito interna, sendo esta a face do tubo em contato com a água. A complexidade deste mecanismo de degradação é muito grande, de tal forma que muitas das análises mais efetivas sobre este são qualitativas e de cunho comparativo, sendo muito raras análises específicas e determinísticas de cada caso.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Sistemas de Água de Resfriamento

Em muitos processos industriais há a necessidade de resfriamento de máquinas, equipamentos e fluidos de processo, principalmente se estes geram ou recebem calor durante sua operação (NALCO, 1988; JAMBO 2008). Para este fim a água é a mais empregada, constituindo um ótimo fluido de resfriamento, dentre outras razões, por sua grande capacidade de absorção térmica, elevada condutividade térmica, reduzida variação dimensional nas faixas de temperatura e pressão de uso, baixa viscosidade e grande estabilidade química (NALCO, 1988; JAMBO & FÓFANO, 2008). Além disso, possui baixo custo e não agride o meio ambiente, desde que adequadamente tratada antes de eventuais descartes (NALCO, 1988).

Sistemas de água de resfriamento estão sujeitos a muitos mecanismos de deterioração, sendo diversas formas de corrosão alguns dos mais evidentes e comuns. Esta diversidade é causada por diferenças nos aspectos de projeto dos sistemas de água de resfriamento, complexidades geométricas (NALCO, 1993; VANKEERBERGHEN, 2004; RASHID, 2007) temperatura, vazões, propriedades químicas da água e das ligas empregadas, além de históricos e procedimentos operacionais (NALCO, 1993).

Há uma variação interminável de fontes de água, cada qual com suas características e propriedades, que inclusive podem variar ao longo do tempo e da ação de fenômenos meteorológicos. Refinarias de petróleo e indústrias de processo podem empregar centenas de trocadores de calor em uma única planta, com grupos destes utilizando diferentes origens para suas a águas de resfriamento (NALCO, 1988 e 1993).

A influência de algumas das variáveis de projeto de sistemas de água de resfriamento e a forma como estas afetam a susceptibilidade a processos de deterioração, sobretudo processos corrosivos, serão discutidas a seguir.

2.2 - Tipos de Sistemas de Água de Resfriamento

Os três tipos básicos de sistemas de água de resfriamento são o sistema aberto sem recirculação de água, o sistema fechado, no qual não há perdas significativas por evaporação; e o sistema semi-aberto com recirculação de água, no qual pode haver perdas significativas por evaporação (FERRAZ, 2007; NALCO 1993). Cada um é representado, de forma resumida, pelas Figuras 2.1-A, 2.1-B e 2.1-C, respectivamente.

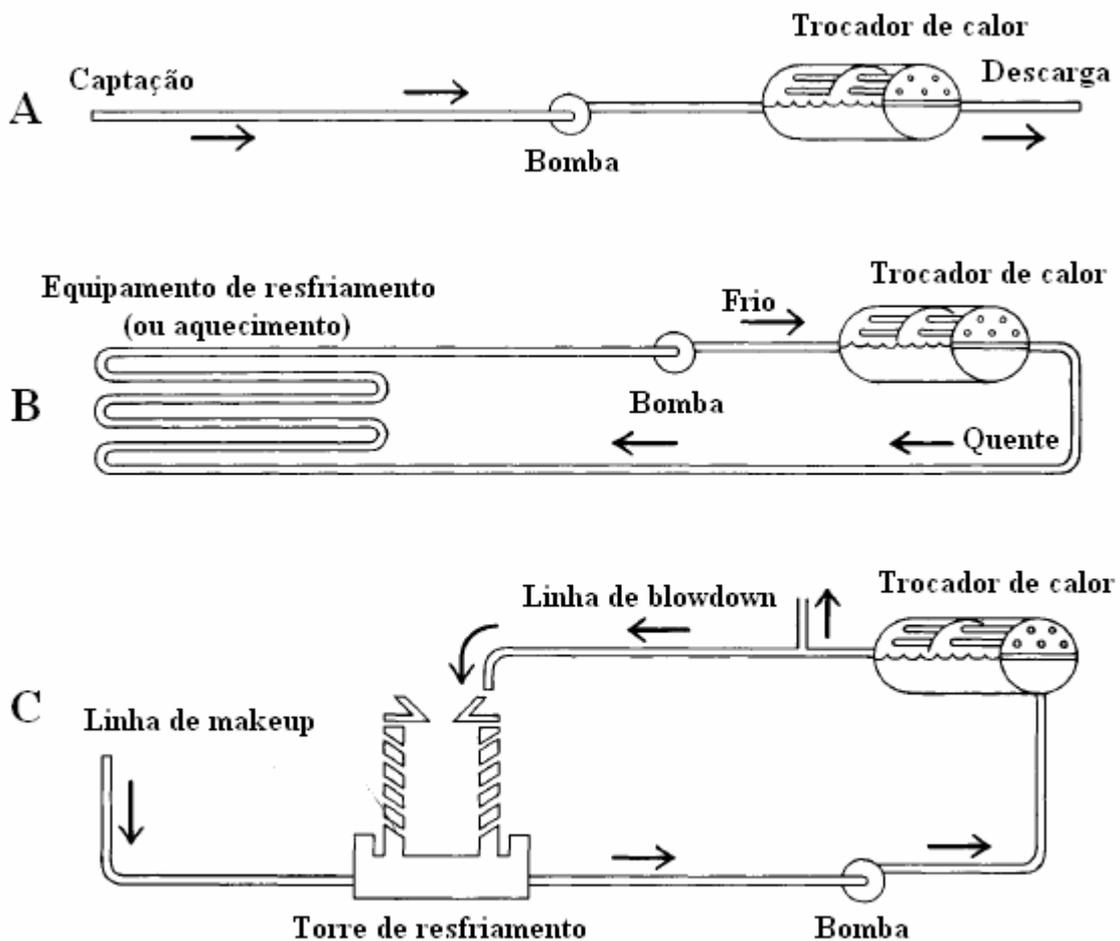


Figura 2.1 - (A) Sistema aberto sem recirculação de água, (B) sistema fechado e (C) sistema semi-aberto com recirculação de água (NALCO, 1993).

A utilização de um destes sistemas ou de uma combinação destes depende de diversos fatores, tais como (FERRAZ, 2007; DREW, 1979):

- Disponibilidade de água;
- Qualidade da água;
- Temperatura da água;
- Tipo de operação;
- Capacidade dos equipamentos;
- Possibilidade e natureza de liberação de efluente industrial, dentre outras;

2.2.1 - Sistemas Abertos sem Recirculação de Água

A opção pelos sistemas abertos é condicionada pela disponibilidade adequada de água, que pode ser retirada de rios, lagos e até do mar, desde que em temperaturas apropriadas aos fins desejados (FERRAZ, 2007; NALCO, 1988; DREW, 1979) e com propriedades químicas tais que não seja agressiva aos equipamentos e materiais com que interaja (NALCO, 1988; DREW, 1979).

Nestes sistemas a água é bombeada diretamente de sua fonte de fornecimento, seja esta um rio, lago ou até o mar, circula pelos equipamentos de troca térmica e retornando a sua origem, ao final do processo (FERRAZ, 2007; NALCO, 1993; DREW, 1979). Este sistema apresenta desvantagens da quase impossibilidade de realização de tratamento químico da água devido ao custo excessivo e eficiência limitada (NALCO, 1988 e 1993; DREW, 1979), alterações ambientais devido à descarga de água aquecida (FERRAZ, 2007; NALCO, 1988 e 1993; DREW, 1979) e incertezas quanto à disponibilidade e qualidade da água ao longo do tempo (NALCO, 1988 e 1993; DREW, 1979).

2.2.2 - Sistemas Fechados

São empregados quando se deve manter a água a temperaturas muito acima ou abaixo das que são obtidas com os sistemas abertos e semi-abertos (DREW, 1979). Sob pressão os calores latentes e as temperaturas de evaporação e solidificação se alteram, permitindo que sejam usados sistemas resfriados à água em condições muito mais severas que as normalmente contempladas para esta (NALCO, 1988; DREW, 1979). Os exemplos vão desde sistemas de arrefecimento de motores automotivos a até reatores nucleares do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*), nos quais as pressões chegam a 150kgf/cm^2 e as temperaturas a 300°C .

Nestes sistemas, a água é recirculada de forma contínua, absorvendo e rejeitando calor em pontos diferentes do ciclo, sendo a água aquecida resfriada em trocadores secundários, nos quais o fluido de resfriamento não tem contato com a água (FERRAZ, 2007; NALCO, 1993; DREW, 1979). São os mais comumente empregados para resfriamento de compressores, turbinas de gás, motores a combustão e sistemas de ar condicionado (NALCO, 1993; DREW, 1979).

Como exemplo destes, temos alguns sistemas de resfriamento nos quais o calor absorvido pela água é transferido para um gás refrigerante e, por meio dos processos de expansão e compressão deste gás, transferido novamente para um sistema de dissipação a ar ou a água, para em seguida ser eliminada para a atmosfera.(FERRAZ, 2007).

Alguns tipos de sistemas de água de resfriamento experimentam problemas de corrosão decorrentes da adição de quantidades de água que apresentem características e propriedades físico-químicas variáveis, seja esta adição contínua como no caso do sistema aberto, ou com frequência definida pelas taxas de perdas por evaporação, como nos sistemas semi-abertos. Nos sistemas fechados, onde as perdas de água são baixas, o total de material a entrar no sistema é limitado e muito mais facilmente controlado (NALCO, 1993).

Devido a esta menor entrada de material, os sistemas fechados acumulam substâncias solúveis e insolúveis em taxas muito mais lentas do que os demais sistemas, os quais ficam muito mais expostos a grandes quantidades de solutos, sólidos suspensos e materiais biológicos. Graças a isto, incrustações e corrosão estão geralmente associadas mais significativamente a sistemas abertos e semi-abertos que sistemas fechados (NALCO, 1993).

2.2.3 - Sistemas Semi-Abertos com Recirculação de Água

As duas principais condições que favorecem a utilização de sistemas semi-abertos são as demandas de altas vazões de água quando há somente uma pequena disponibilidade desta (FERRAZ, 2007; GENTIL, 1996; NALCO, 1993) ou quando há a necessidade de um maior controle de suas propriedades físico-químicas. Este último é o caso quando o fornecimento disponível é inadequado ao uso desejado ou agressivo aos materiais e equipamentos empregados (NALCO, 1993).

Em sistemas semi-abertos, a água circulante passa por condensadores das centrífugas, é bombeada para as torres de resfriamento, onde o calor é liberado para a atmosfera por transferência direta para o ar e por uma pequena parcela de dissipação, decorrente da evaporação de uma porcentagem da água circulante. Ao final, tendo sido resfriada, a água retornada para o sistema de resfriamento (FERRAZ, 2007; MOHIUDDIN, 1996). Na prática, esta rejeição de calor também se dá pela transferência de calor sensível, onde o ar é aquecido pelo contato direto com a água dentro da torre de resfriamento (FERRAZ, 2007).

Normalmente estes sistemas fazem uso de torres de resfriamento para dissiparem o calor da água circulante, mas também podem ser utilizados condensadores evaporativos, piscinas e lagos, com ou sem pulverizadores ou borrifadores (GENTIL, 1996; NALCO, 1993). Volumes de água externos, oriundos do fornecimento, às vezes precisam ser captados para repor as já citadas perdas por evaporação, para controle de qualidade da água ou para ambos os fins.

Sistemas semi-abertos são mais onerosos, requerendo investimentos iniciais mais elevados, mas como reutilizam a água circulante por muitas vezes antes de um eventual descarte para renovação ou enquadramento do sistema, permitem a realização de um tratamento mais efetivo e adequado da água utilizada (DREW, 1979; MOHIUDDIN, 1996).

2.3 - Trocadores ou Permutadores de Calor

Trocadores ou permutadores de calor são equipamentos que, em síntese, realizam a troca térmica entre dois fluidos ou entre um fluido e o ar do ambiente (BEJAN, 2003; SABINO, 2008). Esta definição, embora muito ampla, formalmente exclui equipamentos como fornos, caldeiras, torres de resfriamento ou colunas de separação, pois, embora estes também realizem troca de calor entre fluidos (tanto líquidos quanto gases), operam por queima de combustíveis e apresentam componentes sujeitas á chamas, ou com troca simultânea de calor e massa (GEAQUINTO, 2007; SABINO, 2008).

Sendo assim, os trocadores de calor podem ser definidos, de forma mais restritiva, como equipamentos não sujeitos á chamas, onde dois ou mais fluidos realizam troca de calor, sem que ocorra contato direto entre os fluidos, em condições normais de operação (SABINO, 2008).

Processos de troca térmica estão presentes em diversos organismos vivos, tais como plantas e animais, inclusive o próprio homem. Da mesma forma, por intermédio de trocadores ou permutadores de calor, estão em automóveis, computadores, usinas de energia termoelétricas, termonucleares, indústrias de processo em geral e sistemas de aquecimento e resfriamento residenciais (OHADI, 2005; SABINO, 2008). Estão até em pequenos equipamentos, como computadores e alguns eletrodomésticos, e geralmente são fundamentais para a eficiência e bom rendimento de todos os processos que os envolvam.

2.3.1 - Trocadores de Calor em Refinarias de Petróleo

A transferência de calor é, talvez, um dos processos mais importantes e freqüentes em indústrias de processo e refinarias de petróleo. A eficácia na recuperação do calor é, com a inerente redução de consumo energético que propicia um dos fatores diretamente relacionados com a viabilidade econômica de uma planta industrial (LUDWIG, 2001; SABINO, 2008), sobretudo no atual contexto global. Deste modo, trocadores de calor assumem um caráter essencial no processo, uma vez que permitem aumentar esta eficácia por meio do reaproveitamento de calor entre os diversos fluidos empregados nos processos (SABINO, 2008).

Além do caráter econômico, o aumento da eficiência energética significa uma redução do desperdício de energia e combustíveis: prática que vem sendo exigida por órgãos ambientais e pela sociedade, devido aos problemas ambientais causados pelo aumento dos índices de poluição e do aquecimento global (SABINO, 2008).

Em refinarias de petróleo os trocadores de calor são utilizados em diversas etapas dos processos de refino (MATAR, 2000; SABINO, 2008). Como ilustração de algumas destas aplicações, as Figuras 2.2 e 2.3 mostram (de forma simplificada) os esquemas de uma unidade de destilação e de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), respectivamente, que são as unidades mais básicas de uma refinaria de petróleo.

Nas unidades de destilação atmosféricas ocorre a primeira separação dos derivados de petróleo, utilizando-se o princípio físico da destilação, o qual se fundamenta nas diferenças de pontos de ebulição e condensação das substâncias, no caso dos diversos produtos, tais como nafta, gasolina, querosene e diesel. Já no FCC, o produto de fundo da torre de vácuo é fracionado por meio de um processo físico-químico, onde um catalisador é utilizado para quebrar as moléculas de hidrocarbonetos pesados, convertendo-as em gasolina e outros destilados mais leves e de maior valor agregado. (MATAR, 2000).

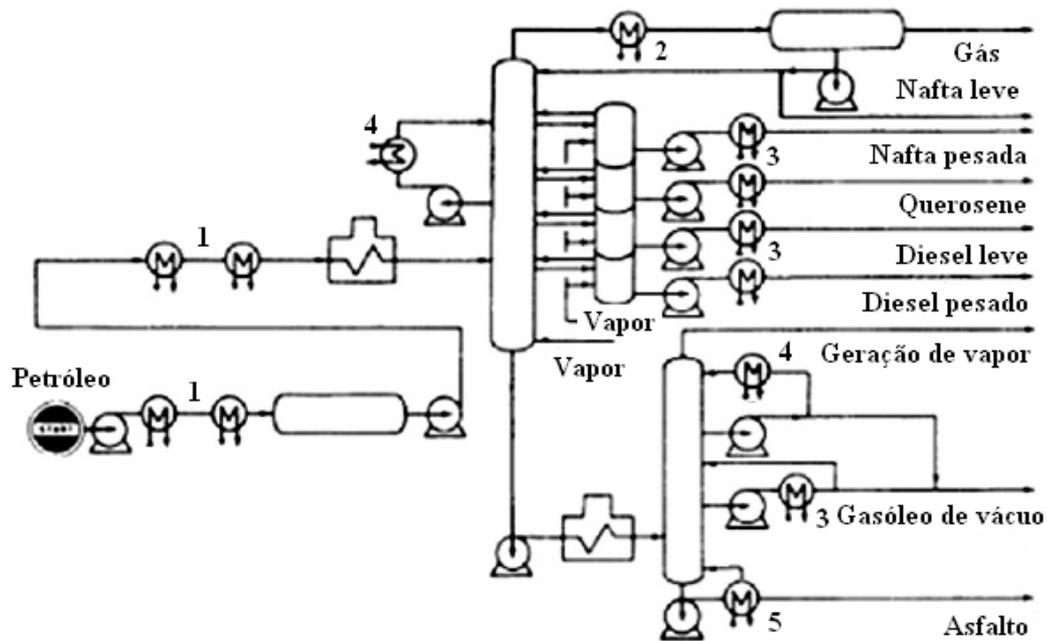


Figura 2.2 - Diagrama simplificado de uma unidade de destilação: 1-pré-aquecimento do petróleo; 2-condensadores de topo; 3-resfriadores de produtos; 4-reguladores do fracionamento; 5- refeedores (API, 2003a).

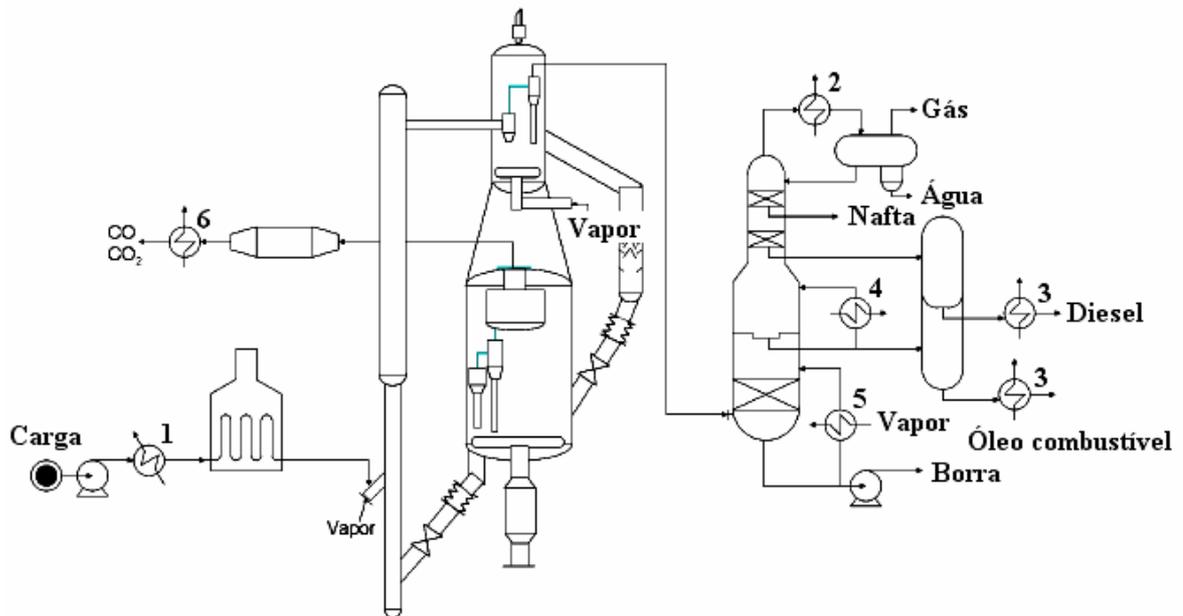


Figura 2.3 - Diagrama esquemático de uma unidade de FCC: 1-pré-aquecimento de carga; 2-condensadores de topo; 3-resfriadores de produtos; 4-reguladores do fracionamento; 5-refervedores de fundo; 6- gerador de vapor. (API, 2003a).

2.4 - Impurezas da Água e seus Efeitos

Do ponto de vista químico, a água é uma molécula polar que, quando pura em estado líquido, compõe um conjunto de moléculas associadas entre si através de pontes de hidrogênio (FERRAZ, 2207). Com estas características e sua relativa abundância, a água é quantitativa e qualitativamente capaz de dissolver muitas substâncias ao longo de seu ciclo natural de evaporação, condensação e precipitação sobre a crosta, que a leva a ter contato desde a atmosfera até os solos (NALCO, 1988), nos quais em alguns casos pode até permear e passar longos períodos de residência.

Tanto o aspecto geométrico da molécula de água, responsável por seu caráter polar; quanto a estequiometria de formação de duas destas, a partir de duas de hidrogênio e uma de oxigênio são ilustradas na Figura 2.1 (NALCO, 1988).

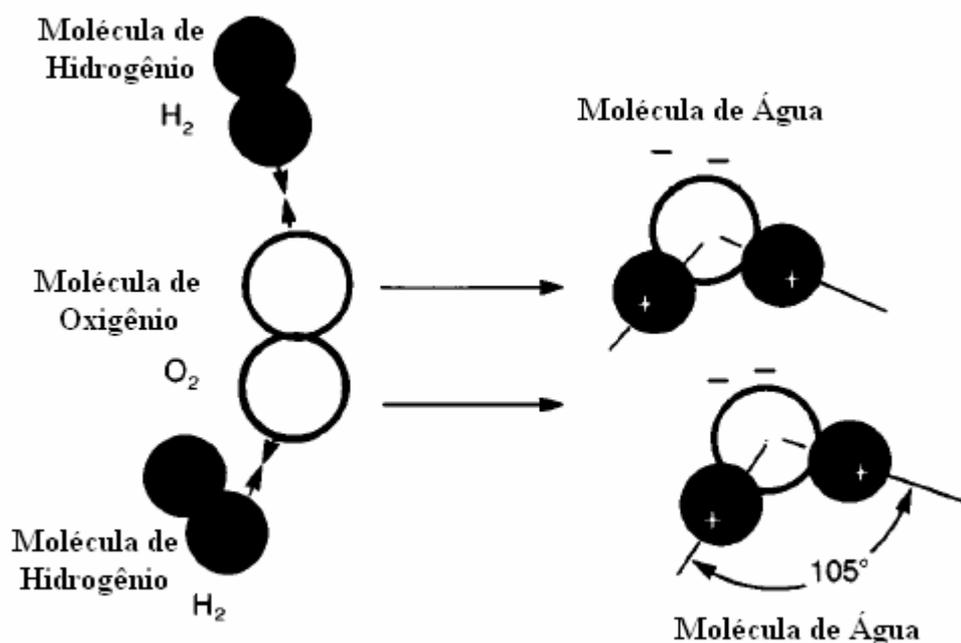


Figura 2.4 - Aspecto geométrico da molécula de água e estequiometria de formação de duas destas, a partir de duas de hidrogênio e uma de oxigênio (NALCO, 1988).

Os teores das substâncias em solução na água, ou suspensão caso não sejam solúveis ou tenham baixa solubilidade nesta, irão depender de diversos fatores, tais como composição dos solos com os quais ela entra em contato, presença de efluentes industriais e presença de gases e partículas na atmosfera (NALCO, 1988). Dadas as propriedades físico-químicas da água, a grande maioria destas substâncias pode causar alterações que acarretam mudanças em suas propriedades (NALCO, 1988; FERRAZ, 2007), mesmo que limitadas a um curto alcance em relação às moléculas ou partículas dissolvidas, ou em suspensão (GREGORY, 1999).

No caso das substâncias que liberam íons em solução, sejam estes cátions ou ânions; estes tendem a serem atraídos por um dos pólos das moléculas de água, negativos e positivos respectivamente, criando uma interação suficientemente forte para dificultar o retorno destes a condição anterior à dissolução. Este efeito é ilustrado na Figura 2.2 (NALCO, 1988).

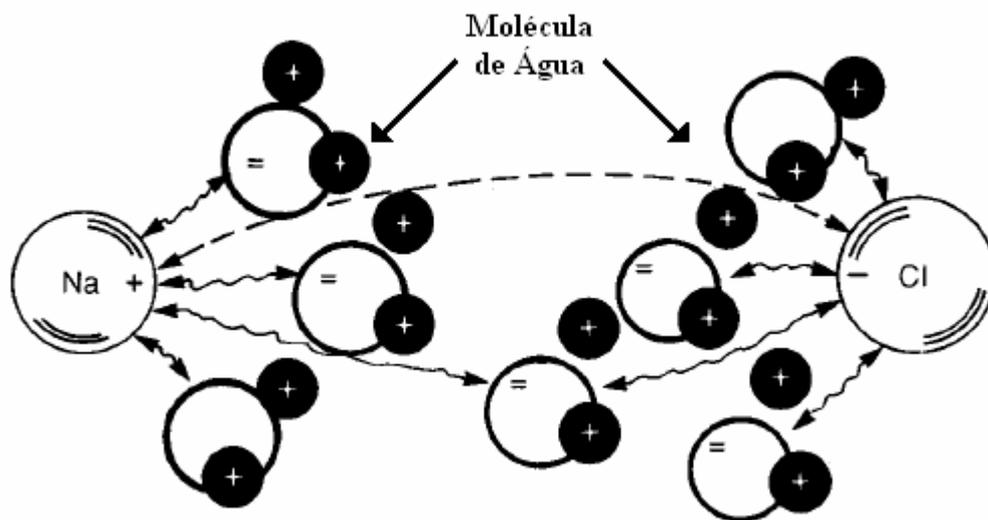


Figura 2.5 - Ilustração da interação entre os pólos positivos e negativos de moléculas de água, tanto com cátions quanto com ânions. No caso Na^+ e Cl^- , como exemplos (NALCO, 1988).

Todas estas substâncias, quando presentes na água, são chamadas de impurezas. Mas em alguns casos estas podem até ser ditas contaminantes, sobretudo quando, tendo por base as aplicações desejadas, os efeitos que sua presença são deletérios (NALCO, 1988; ROZENTAL, 1999). Um exemplo disto é a diversidade de processos corrosivos em unidades de processo que podem estar associados à presença de determinadas substâncias, ou

contaminantes, na água utilizada por estas e que demandam a aplicação de metodologias e técnicas destinadas a seu melhor condicionamento para estes fins, evitando ou minimizando sua ação corrosiva (NALCO, 1988; GENTIL, 1996; ROZENTAL, 1999).

Na Tabela 2.1, tem-se a síntese dos principais contaminantes encontrados em águas industriais (NALCO, 1988; FERRAZ, 2007; NETTO, 2007) e seus efeitos (FERRAZ, 2007; NETTO, 2007), sendo as proporções variáveis e dependentes de inúmeros fatores, tais como procedência da água; tratamentos; contaminações com líquidos, sólidos e gases dos processos; etc.

Tabela 2.1 - Principais impurezas encontradas em águas industriais (NALCO 1988; FERRAZ 2007; NETTO 1966).

| Estado Físico | Impureza | Problemas Causados | |
|------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Suspensão | Microorganismos | Corrosão, cheiro, coloração, turbidez | |
| | Areia, silte e argila | Erosão, incrustações, turbidez | |
| Estado coloidal | Matéria orgânica | Cor, acidez | |
| | Sílica fina | Turbidez, incrustações | |
| Dissolvidas | Bicarbonatos | Alcalinidade, dureza | |
| | Sais de cálcio e de magnésio | Carbonatos | Alcalinidade, dureza |
| | | Sulfatos | Dureza |
| | | Cloretos | Acidez, corrosão, dureza |
| | Sais de sódio | Bicarbonatos | Alcalinidade |
| | | Carbonatos | Alcalinidade |
| | | Sulfatos | Borbulhas em caldeiras |
| | | Cloretos | Acidez, corrosão |
| | Gases | O ₂ | Corrosão |
| | | CO ₂ | Acidez, corrosão |
| H ₂ S | | Cheiro, acidez, corrosão | |
| SO ₂ | | Acidez, corrosão | |
| SO ₃ | | Acidez, corrosão | |
| NH ₃ | | Corrosão em ligas Cu-Zn | |

Também são freqüentemente constatadas as presenças de carbonatos, bicarbonatos e cloretos de metais como o ferro e manganês (NALCO, 1988; FERRAZ, 2007; NETTO, 2007). Estes podem ser oriundos tanto de contaminações prévias da água empregada como da própria degradação dos equipamentos em contato com esta, devido a mecanismos de corrosão (NALCO, 1988).

Em alguns casos, a sinergia da interação entre impurezas, ou contaminantes, e determinadas variáveis físicas e químicas de alguns processos podem ocasionar a ocorrência ou agravamento de alguns mecanismos de degradação, sobretudo alguns processos corrosivos (GENTIL, 1996; FERRAZ, 2007). Um exemplo disto é a possibilidade de sólidos em suspensão associados às velocidades de fluxo do sistema, fatores geométricos e propriedades tribológicas, eventualmente, causarem impingimento em tubulações e equipamentos.

Tendo em vista todos os aspectos que podem levar a água a ter ações corrosivas em sistemas industriais que a utilizem para resfriamento, e a fim de serem tomadas ações preventivas ou mitigadoras, as seguintes propriedades e parâmetros devem ser considerados (ROZENTAL, 1999):

- pH da água;
- Temperatura da água e do sistema;
- Velocidade de escoamento da água e fluidos de processo;
- Influência da fluidodinâmica sobre as paredes das tubulações e componentes.

Além destes, a tribologia dos materiais utilizados, em relação a eventuais partículas presentes na água, pode ser de influência significativa para a componente mecânica do fenômeno de corrosão-erosão.

2.5 - Corrosão por Células de Concentração Diferencial

Dentre os processos de corrosão devido à formação de células de concentração diferencial a corrosões por fresta, sob tubérculo e sob depósito são as mais freqüentes, sobretudo em sistemas de água de resfriamento (NALCO, 1993). Muitos problemas de

degradação, tanto de componentes quanto de equipamentos, em ambientes contendo e operando com água de resfriamento são decorrentes dessas três formas de corrosão (NALCO, 1993).

Os processos corrosivos decorrentes de heterogeneidades de composição próximas a uma superfície são chamados de corrosão por célula de concentração diferencial. Esta ocorre quando o meio adjacente e em contato com a superfície metálica difere de região para região, resultando em comportamentos anódicos e catódicos de uma para com a outra, ou seja, em regiões de diferentes potenciais eletroquímicos. Desta forma, é possibilitada a ocorrência de sítios de corrosão localizada e as áreas de caráter anódico sofrem perda de massa por corrosão eletroquímica (GENTIL, 1996; NALCO, 1993; KENNEL, 2008; SCHWEITZER, 2007). Áreas oclusas são mais severamente atacadas, pois atuam como anodos e diferenças de concentração de íons como H^+ , O^{2-} , Cl^- , e SO_4^- , e os meios adjacentes a estas são comuns (NALCO, 1993; KENNEL, 2008).

Áreas oclusas podem criadas devido a problemas de projeto, sobretudo geometria dos componentes. Podem ocorrer, por exemplo, em flanges, entre arruelas ou porcas de parafusos, tubos fixados por expansão, ou em qualquer região onde haja superfícies muito próximas e em contato com eletrólito (NALCO, 1993; RASHID, 2007). Também são resultantes da formação de depósitos ou de colônias de micro organismos, onde a região abaixo das mesmas se comporta como uma área oclusa na superfície do metal em relação ao meio (GENTIL, 1996; NALCO, 1993; KENNEL, 2008). Da mesma forma, esfoliações de revestimentos e pinturas podem fazer com as superfícies abaixo destas se comportem como áreas oclusas (NALCO, 1993; PERDOMO, 2000; SONG, 2008).

Teoricamente, não há metal ou liga imune ao fenômeno de corrosão por célula de concentração diferencial, desde que o meio seja suficientemente agressivo. Mesmo as que apresentam forte tendência a passivação em águas contendo oxigênio, estando inclusas até mesmo as que formam camadas de óxidos protetores, como os aços inoxidáveis; demonstram um comportamento adverso em tais condições, sendo ainda mais susceptível a corrosão

localizada, devido a células de concentração diferencial, que as ligas e metais que não apresentam este comportamento (NALCO, 1993).

Nos metais e ligas que formam camadas de óxidos protetores ocorre que íons potencialmente corrosivos, tais como H^+ , Cl^- , e SO_4^- , podem permeá-las e enfraquecê-las, acelerando o processo corrosivo. As áreas não oclusas permanecem passivas e protegidas da ação do meio, havendo aumento do seu caráter catódico e o agravamento do processo corrosivo nas áreas oclusas, com possibilidade de formação de profundos *pites*. Mesmo alumínio e titânio podem sofrer este efeito, desde que estejam expostos a meios e condições suficientemente severas. Já em ligas e com menores tendências à passivação este mecanismo também pode atuar, mas com grande probabilidade de ser minorado frente a um mecanismo de corrosão mais generalizada e uniforme da superfície oclusa. Havendo contato entre metais dissimilares, com a subsequente formação de pilha galvânica, a perda de massa tende a ser amplificada (NALCO, 1993).

Em todos os processos de corrosão por células de concentração diferencial, esta diferença surge inicialmente por processos difusionais. Como consequência disso, possíveis estagnações e áreas de interrupção de fluxo podem promover degradação, já que há a tendência de redução das concentrações de solutos destas em relação às áreas de fluxo constante e mais abundante, sendo estes gradientes de concentração a força motriz para a difusão. Analogamente, elevadas concentrações de íons dissolvidos aceleram estes fenômenos de corrosão por influírem na etapa difusional. As temperaturas, sobretudo as muito elevadas, tendem a acelerar expressivamente o processo corrosivo (NALCO, 1993), já que afetam tanto as etapas reacionais quanto as difusionais.

É importante notar que as interações entre os fenômenos de corrosão por células de concentração diferencial e variáveis sistêmicas, tais como temperatura e fluxo, não são simples e facilmente previsíveis. Em altas temperaturas, por exemplo, embora a difusão seja acelerada, as concentrações de oxigênio podem ser drasticamente reduzidas, reduzindo as velocidades de algumas etapas reacionais. Da mesma forma, pode ser aumentada à

turbulência e as tensões térmicas, levando a remoção de depósitos e aparecimento de fluxos de convecção em frestas (NALCO, 1993).

Por fim, a corrosão por *pites* em si pode ser tratada como uma forma de corrosão por célula de concentração diferencial, havendo algumas ligas que além de apresentarem susceptibilidade à corrosão por frestas, sob tubérculos ou sob depósito, também apresentam à corrosão por *pites*. No entanto, há outras que embora não apresentem tendência a sofrerem as três primeiras formas de corrosão, sofrem corrosão por *pites*. De qualquer forma, dadas suas peculiaridades, a corrosão por *pites* recebe tratamento específico nos estudos de corrosão, merecendo até uma categorização específica (NALCO, 1993).

Como já foi dito, dentre as formas de corrosão decorrentes da formação de células de concentração diferencial, as mais comuns a sistemas que operam com água de resfriamento são a corrosão por frestas, sob tubérculos e sob depósitos. Sendo assim, estas serão mais detalhadas a seguir.

2.5.1 - Corrosão por Fresta

Para que haja corrosão por fresta, esta deve conter eletrólito e este ter ao menos uma pequena interface de contato com o do meio externo a esta, mais abundante e renovável. As frestas tipicamente apresentam aberturas de poucos milésimos de polegada, mas a corrosão devido à célula de concentração diferencial formada entre o interior destas e meio externo pode remover grandes espessuras do material e se aprofundar dezenas de centímetros cavidade adentro, caso ocorra em meios contendo água de alta condutividade (NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007).

A geometria da corrosão por fresta tende a se combinar com os demais processos corrosivos, produzindo uma aceleração do ataque na região oclusa, no interior da fresta; e uma autocatálise do mesmo. Inicialmente, a corrosão se dá na presença de águas contendo concentrações normais ou até mais elevadas de oxigênio, com pHs próximos à neutralidade e

com a predominância das Reações 2.1 e 2.2 (FONTANA, 1967; NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007), que são mostradas, de forma esquemática, na Figura 2.6.

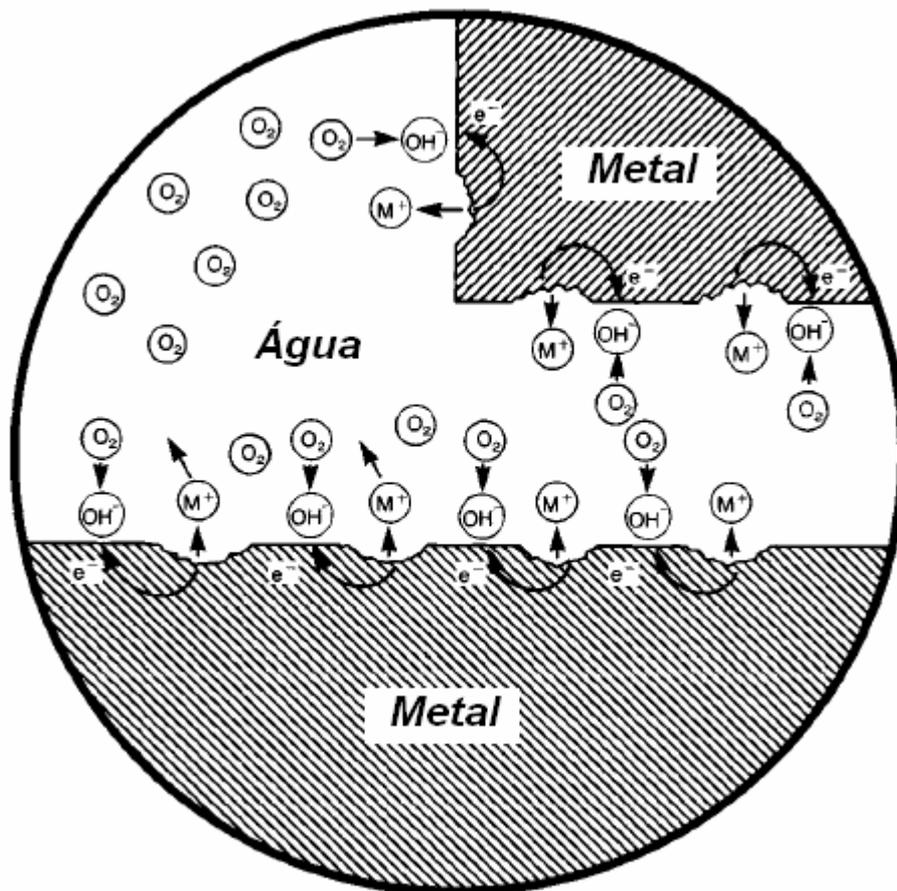


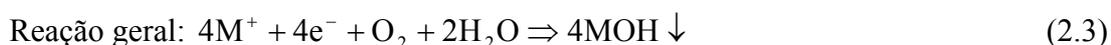
Figura 2.6 - Estágio inicial da corrosão no interior de uma fresta (NALCO, 1993).

Na verdade, pode haver muitas outras reações, tanto no anodo quanto no cátodo, mas é esperado que as reações 2.1 e 2.2 sejam predominantes quando o metal seja um aço carbono exposto à água com pH próximo à neutralidade e com concentrações de oxigênio normais ou elevadas (NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007).

Com o avanço e continuidade do processo corrosivo, o oxigênio acaba tendo sua concentração muito reduzida no interior da fresta. Sendo esta muito estreita, a renovação do oxigênio por convecção fica impossibilitada. Da mesma forma, a difusão do oxigênio da água próxima à fresta para seu interior também é muito lenta para compensar a taxa na qual este é consumido durante a corrosão do metal (FONTANA, 1967; NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007).

Note que a velocidade de difusão de íons de oxigênio na temperatura ambiente é da ordem de um centímetro por hora, o que de fato é rápido em termos de difusão, no entanto a taxa na qual este é consumido torna-se muito elevada, fazendo com que a concentração de oxigênio, devido ao fluxo e presença de água externa à fresta tenda a um valor constante, inferior aos observados fora desta (NALCO, 1993). Esta condição cria uma célula de aeração diferencial, na qual as áreas de maior concentração permitem a continuidade da reação 2.2, fora da fresta, que se tornam catódicas, com a interrupção da perda de metal (FONTANA 1967; NALCO, 1993).

No interior da fresta a reação 2.1 continua, conforme mostrado na figura 2.7. Os íons metálicos migram para fora da fresta, reagindo com o oxigênio em solução e a água, para formar hidróxidos metálicos, conforme as seguintes às Reações 2.3 e 2.4 (FONTANA, 1967; NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007).



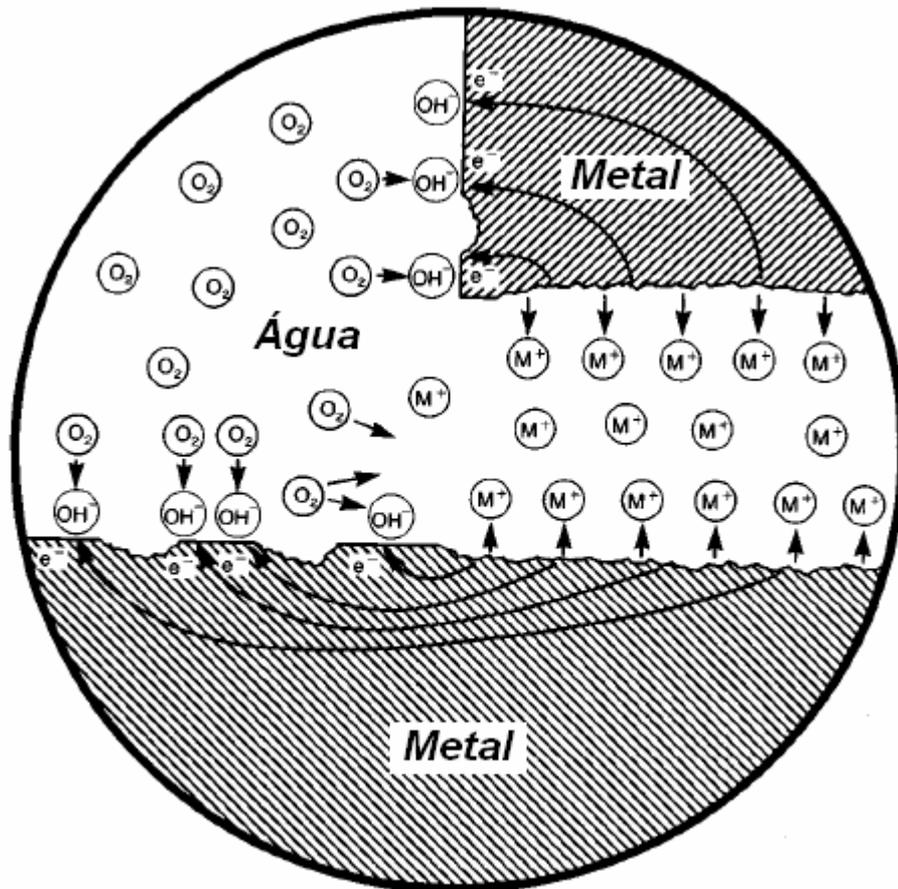


Figura 2.7 - Estágio posterior, ao mostrado na Figura 2.3, quando é estabelecida uma célula de aeração diferencial entre as regiões interna e externa à fresta (NALCO, 1993).

Conforme aumenta a concentração de íons metálicos no interior da fresta, há a formação de uma atmosfera de carga positiva no eletrólito contido nesta. Com isto é gerado um campo eletrostático de carga positiva que atrai os íons de carga negativa (ou ânions) em solução, fazendo com as concentrações de cloreto, sulfato e outros espontaneamente aumentem no interior da fresta (FONTANA, 1967; NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007). Este efeito é ilustrado nas Figuras. 2.8 e 2.9.

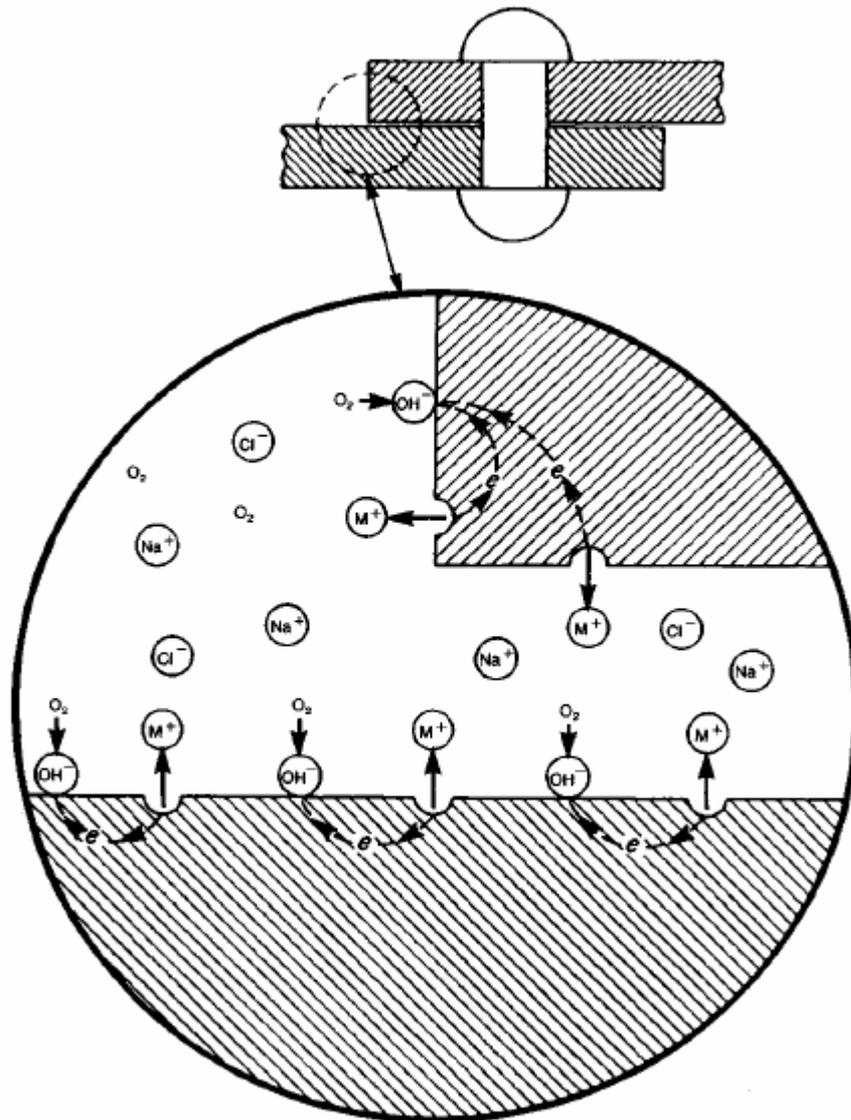


Figura 2.8 - Estágio inicial da corrosão por fresta em água contendo cloreto de sódio e oxigênio (FONTANA, 1967).

Por hidrólise, no interior da fresta contendo elevadas concentrações de íons como cloreto e sulfato, são produzidos ácidos que aumentam tanto a intensidade quanto a velocidade da ação corrosiva. As reações 2.5 e 2.6 são as mais frequentes, em meios contendo cloreto e sulfato (FONTANA, 1967, NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007) e alguns estudos mostram que mesmo em soluções salinas neutras, caso haja efeito de corrosão por frestas, o pHs no interior destas podem chegar a se tornarem inferiores a dois (NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007).

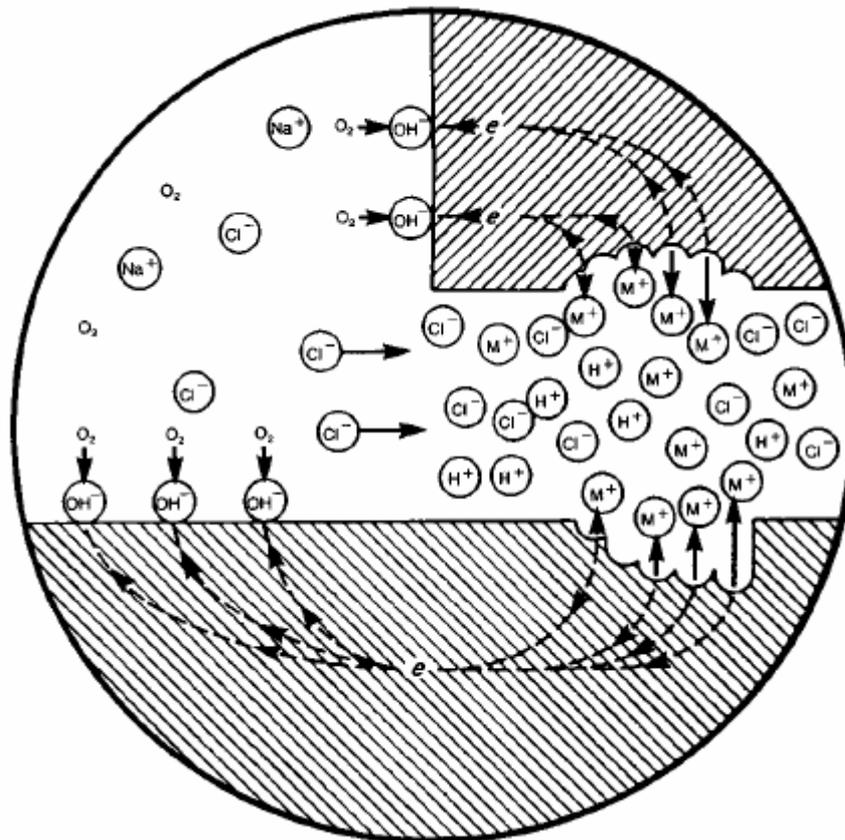


Figura 2.9 - Estágio inicial da corrosão por fresta em água contendo cloreto de sódio e oxigênio (FONTANA, 1967).

Em água marinha, com pH em média em torno de oito, o pH no interior de uma fresta pode cair abaixo de um e a concentração de cloreto no interior desta chegar a muitas vezes o valor encontrado na própria água (NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007). No interior da fresta o meio torna-se cada vez mais ácido e corrosivo com a crescente concentração de ânions neste. As áreas imediatamente adjacentes à fresta recebem um número continuamente crescente de elétrons oriundos desta, propiciando uma acelerada e contínua formação de hidroxila (OH⁻) nestas áreas, conforme a Reação 2.2 (FONTANA, 1967; NALCO, 1993;

SCHWEITZER, 2007). Com isto, há um aumento localizado do pH e a redução da ocorrência de corrosão nestas áreas.

Já no interior da fresta, em contrapartida, a corrosão se torna cada vez mais severa ao longo do tempo, como resultado do aumento crescente e espontâneo do caráter ácido do eletrólito (FONTANA, 1967; NALCO, 1993; SCHWEITZER, 2007). Devido a este fenômeno auto-sustentado de amplificação, a corrosão por frestas é dita como sendo autocatalítica (NALCO, 1993). Este mecanismo é comum à maioria dos processos de corrosão por célula de concentração diferencial, variando em poucos aspectos, mas predominantemente nas características do meio pelo qual se deve ter a difusão dos íons envolvidos.

2.5.2 - Corrosão sob Tubérculo

Tubérculos são aglomerados de produtos de corrosão e depósito, que se formam sobre uma região de perda de massa metálica. Sua formação e crescimento podem obstruir parcial ou totalmente tubos, levando a diminuição ou até interrupção de fluxo e o aumento dos custos com sistemas de bombeamento (NALCO, 1993). Tubérculos são formados sobre os aços e ferros fundidos, desde que expostos a águas contendo oxigênio. Águas de pouca “dureza” (baixas concentrações de cálcio e magnésio) e elevada alcalinidade, decorrente da presença de bicarbonatos em solução, estimulam a formação de tubérculos, sendo que o mesmo ocorre com águas que apresentem altas concentrações de sulfato, cloreto, e outros ânions agressivos (NALCO, 1993).

Tubérculos são muito mais do que caroços amorfos de produtos de corrosão e matéria depositada. De fato, eles são altamente estruturados, tendo sua morfologia e crescimento interligado de forma muito complexa (NALCO, 1993).

2.5.2.1 - Corrosão sob Tubérculo – Crescimento Incipiente

Em água contendo oxigênio com um pH próximo de caráter neutro, ou ligeiramente alcalino em temperaturas próximas da ambiente, é formado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hidróxido de ferro) na superfície de aços e ferros fundidos. Os produtos de corrosão são laranja, vermelho e marrom, sendo constituídos majoritariamente de óxidos e hidróxidos. Esta camada isola do fluido externo a superfície metálica sob a mesma, fazendo com que haja uma progressiva redução da concentração de oxigênio, conforme este é consumido pelas reações (NALCO, 1993).

Formas mais reduzidas de óxidos são produzidas sob a camada de produtos de corrosão. Óxidos ferrosos hidratados, ou $\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, são formados próximos a superfície de corrosão, sobretudo o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Uma camada escura de $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ pode ser formada entre os óxidos férricos e ferrosos, criando uma estrutura de camadas de cor laranja e marrom, separadas por camadas pretas mais finas (NALCO, 1993).

Com o acúmulo de produtos de corrosão, a migração de oxigênio pela camada de produto de corrosão decresce. Regiões abaixo desta tornam-se empobrecidas de oxigênio, fazendo com que surja uma célula de concentração diferencial, no caso, uma célula de aeração diferencial. Uma vez que este mecanismo se inicia, a corrosão naturalmente concentra-se nas pequenas regiões abaixo dos produtos de corrosão, dando origem aos tubérculos (NALCO, 1993).

2.5.2.2 - Corrosão sob Tubérculo – Estrutura

Na medida que se desenvolvem, camada após camada, todos os tubérculos se estruturam de forma bastante semelhante, mesmo que o crescimento tenha se dado em condições pouco diferentes. De forma geral podem ser divididos nas cinco estruturas características expostas a seguir (NALCO, 1993), e que são ilustradas pelas Figuras 2.10 e 2.11.

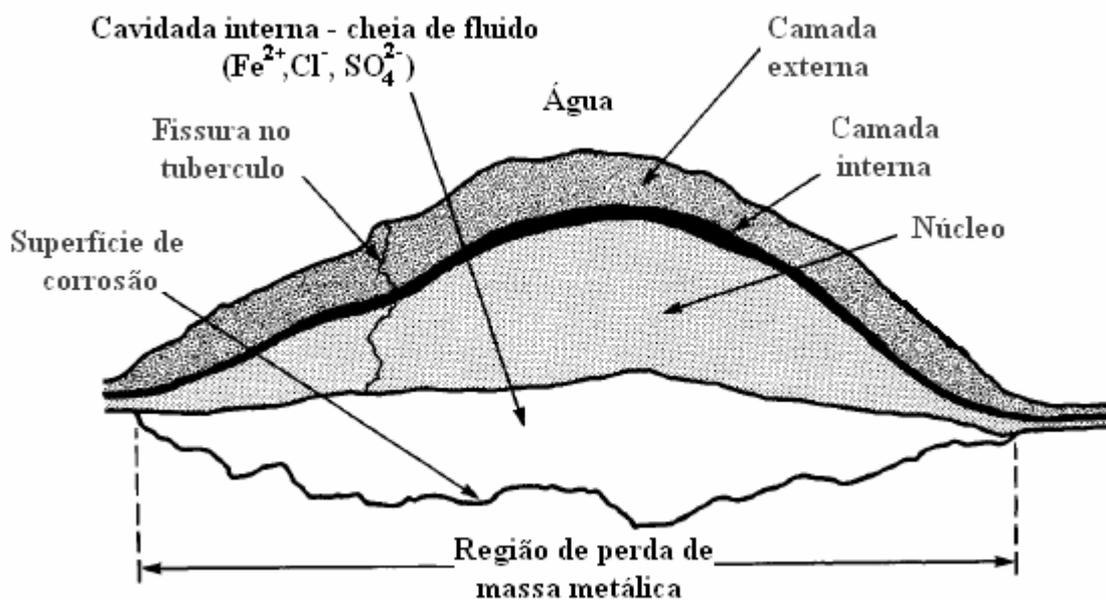


Figura 2.10 - Estrutura e morfologia típicas de um tubérculo (NALCO, 1993).

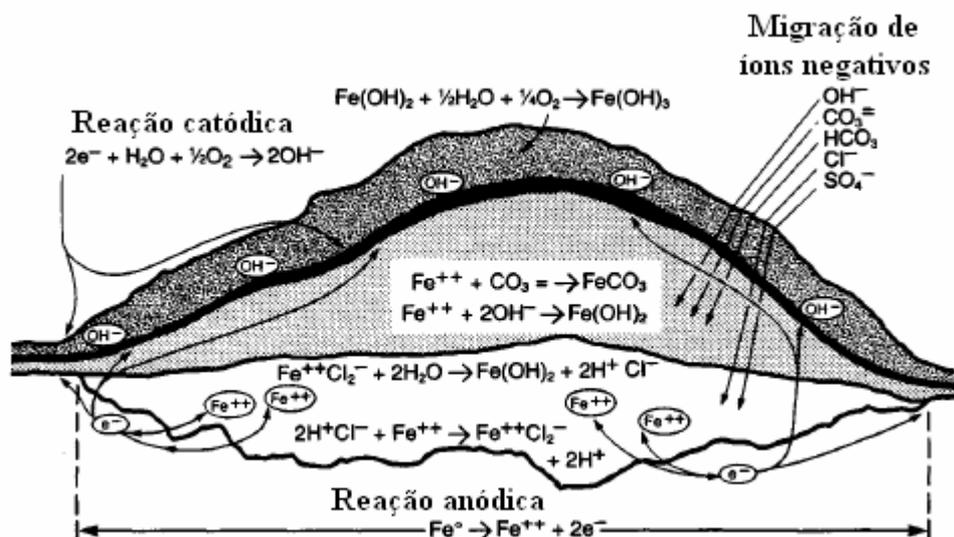
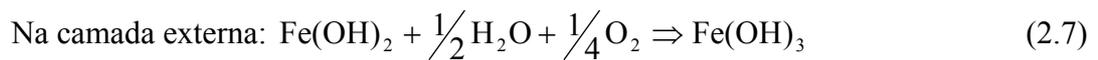


Figura 2.11 - Reações químicas nas estruturas de um tubérculo (NALCO, 1993).

Camada Externa: Uma camada friável se forma na porção externa do tubérculo. Esta é formada de hematita, carbonatos, silicatos, dentre outros particulados e sólidos que podem estar presentes na água. Os íons de ferro e hidróxido ferroso, gerados mais internamente, difundem para fora pelas fissuras, encontrando meios mais ricos em oxigênio, nos quais é produzido hidróxido férrico que se precipita sobre o tubérculo conforme a Reação 2.7 (NALCO, 1993).



Camada interna: Logo abaixo da camada externa, se desenvolve uma camada dura e escura de magnetita. Esta separa a região de mais alta concentração de oxigênio, fora do tubérculo, da região de mais baixo oxigênio, no núcleo e cavidade, conforme mostrado na Figura 2.12, a qual também ilustra os perfis de concentração de oxigênio em solução e do pH, ao longo das estruturas do tubérculo (NALCO, 1993).

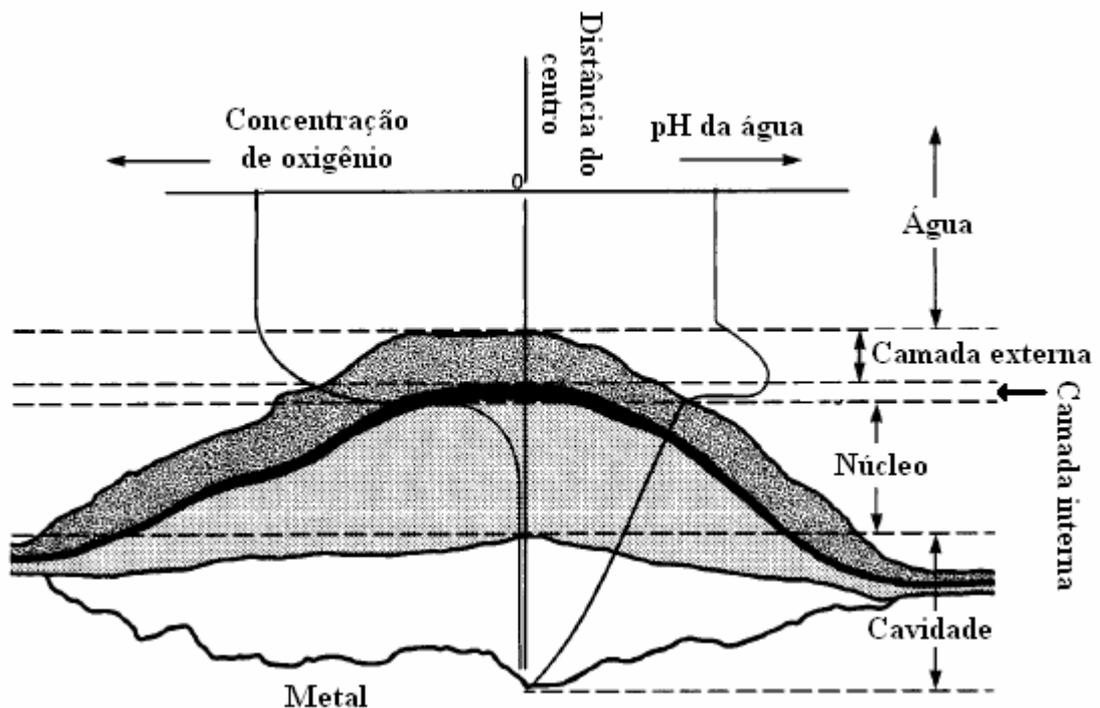


Figura 2.12 - Concentração de oxigênio e pH em um tubérculo ativo (NALCO, 1993).

Núcleo: Sob a camada de magnetita, a camada interna, se forma um núcleo friável. Este consiste predominantemente de hidróxido ferroso, gerado segundo a reação 2.8 (NALCO, 1993).



Os íons hidroxila migram para o interior, atraídos pelo campo eletrostático gerado pelo acúmulo de cargas positivas dos íons de ferro, na superfície de corrosão, como ilustrado na Figura 2.11. Outros ânions, tais como carbonato e cloretos também se concentram desta forma, sendo que o carbonato pode reagir com íons de ferro para gerar siderita, como mostrado na Reação 2.9. Além desta, outros compostos, incluindo fosfatos, também podem ser formados e compõem parte do núcleo (NALCO, 1993).

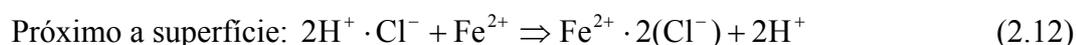
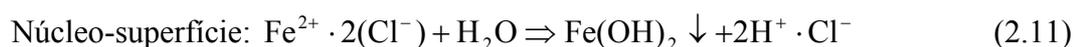


Cavidade Interna: Uma cavidade preenchida com eletrólito algumas vezes está presente abaixo do núcleo, entre este e a superfície de corrosão, conforme visto na Figura 2.10. Esta pode ser pequena ou grande, dependendo do tempo e intensidade do caráter ácido do eletrólito formado em seu interior. Esta condição pode impossibilitar a precipitação de óxidos e hidróxidos no interior do tubérculo (NALCO, 1993).

Superfície de Corrosão: Trata-se da região de corrosão localizada, formada logo abaixo do aglomerado do tubérculo. Normalmente a depressão causada é mais larga que profunda. Se removido o tubérculo, a área com perda de massa tende a assemelhar-se aquela que é produzida por corrosão alveolar. Nesta região o ferro dissolve conforme a Reação 2.10 (NALCO, 1993).



Em havendo a presença de íons cloreto internamente, o caráter ácido tende a aumentar devido à hidrólise que isto gera. Neste caso, são esperadas as ocorrências das Reações 2.11, na fronteira entre o núcleo e a superfície de corrosão; e 2.12, próxima à superfície de corrosão (NALCO, 1993). Juntas, criam uma condição regenerativa que acelera e garante a continuidade do ataque mesmo que os espécimes tenham suas concentrações reduzidas no fluido externo ao tubérculo.



Assim como ocorre com o íon cloreto, cuja presença hidrolisada causa acidificação, a presença de sulfatos também terá os mesmos efeitos, com a resultante diminuição do pH.

2.5.3 - Corrosão sob Depósito

A formação de depósitos tende a promover corrosão direta e indireta, sendo que ambas podem coexistir, potencializando os efeitos deletérios da corrosão sob depósito. Nos casos em que o depósito contenha substâncias agressivas ao metal, o ataque direto deverá ser observado, causando significativa perda de massa localizada (NALCO, 1993).

As regiões sob o depósito podem sofrer ataque indireto devido à corrosão por células de concentração diferencial, nas quais a diferença de concentrações de determinadas substâncias na água em contato as superfícies metálicas promovem o estabelecimento de uma célula eletroquímica com as superfícies que estão sob o depósito tendendo a atuar como anodo e as que estão sem depósito como cátodo (NALCO, 1993; RASHID, 2007; SCHWEITZER, 2007).

A célula de concentração diferencial mais atuante em processos corrosivos é a de aeração diferencial, mostrada na Figura 2.13 A e B. Na corrosão sob depósito, concentrações

de oxigênio sob este progressivamente caem à medida que ele é consumido pelos processos corrosivos e a inerente formação de óxidos e hidróxidos metálicos (NALCO, 1993; RASHID, 2007; SCHWEITZER, 2007).

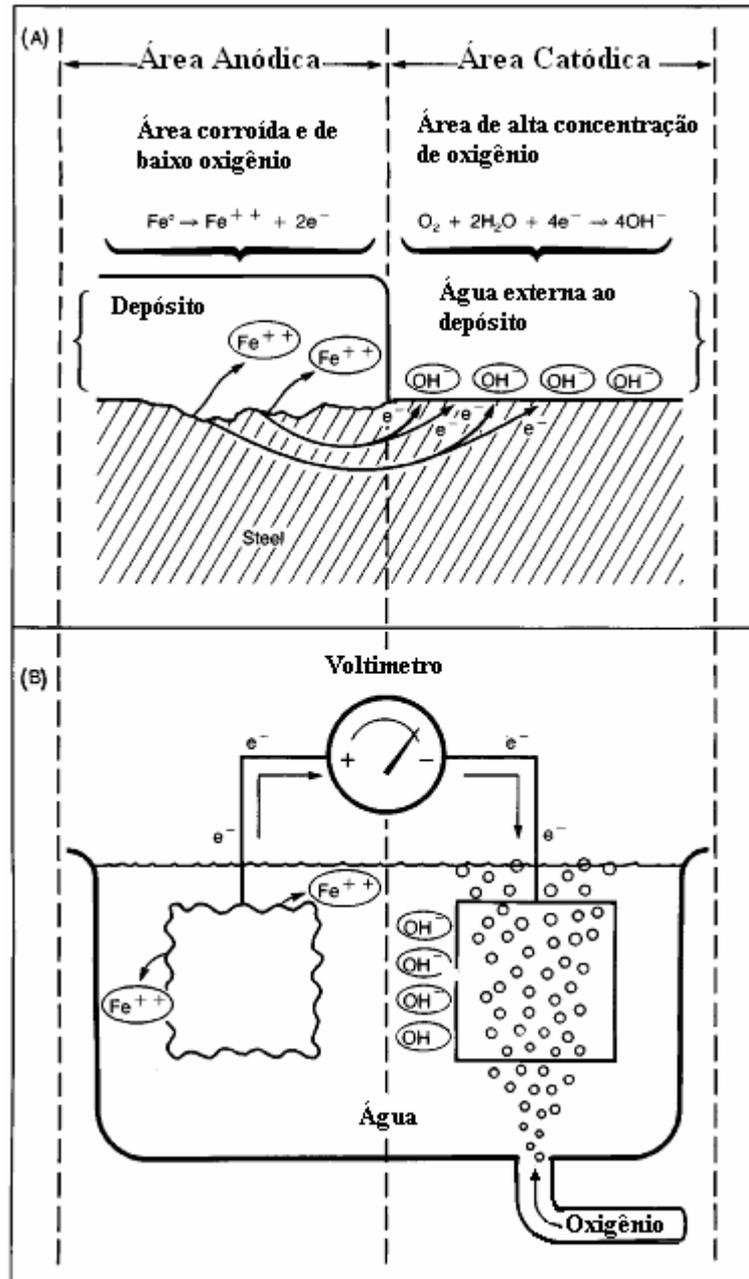


Figura 2.13 - (A) Corrosão devido à célula de aeração diferencial, sob um depósito (B). Corrosão em uma célula de aeração diferencial induzida (NALCO, 1993).

Muitos processos de corrosão por células de concentração diferencial envolvem a segregação de ânions agressivos ao substrato metálico, sob o depósito. Concentrações de

sulfeto e cloreto são particularmente agressivas, estabelecendo uma condição de pHs muito baixos sob os depósitos. O transporte destes ânions das áreas de maior concentração para as de menor é de grande influência em algumas etapas do processo corrosivo (NALCO, 1993; RASHID, 2007; SCHWEITZER, 2007).

2.6 - Fatores Críticos – Conforme API-571

Como já foi dito, a susceptibilidade de um sistema ou equipamento aos processos de corrosão por formação de células de concentração diferencial dependem de diversos fatores. Também é importante ressaltar que, embora não tenha sido explicitado, ao discutir-se a corrosão por fresta, sob tubérculo e sob depósito fica ao menos subentendido que estas são bem caracterizadas quanto a processos de reação química e transporte de massa. De fato, a difusão é limitante de algumas de suas etapas.

Ao tratar de problemas inerentes a deterioração em sistemas que operam com águas de resfriamento, a API RP 571 destaca as influências da temperatura de entrada da água, do tipo de água (água do mar, etc.), tipo de sistema de resfriamento (aberto ou fechado), do oxigênio dissolvido e a velocidade do fluido (API, 2003a). Conforme esta, os limites críticos a serem respeitados no intuito de evitar ou minimizar depósitos e a corrosão associada a estas são (API, 2003a):

- Temperaturas de entrada da carga acima de 60°C devem ser evitadas;
- Temperaturas de saída da água acima 46°C, dependendo dos níveis de sedimentos, pH, etc., podem acarretar significativos aumentos das taxas de corrosão e depósito;
- Velocidade de fluxo da água inferior a 1m/s causa aumento da ocorrência de depósitos, sedimentações e das taxas de corrosão.

Dos conceitos de projeto de trocadores de calor (BEJAN, 2003; OHADI, 2005), tem-se o conceito de “temperaturas de película” de um trocador de calor. A Equação 2.1 expressa este fenômeno.

$$T_p = T_q + \frac{Q}{A_u \cdot H_w} \quad (2.1)$$

Nesta, temos que:

H_w – Coeficiente de transferência de calor pelo lado da água de resfriamento (kcal/h.m².°C), que é diretamente proporcional à velocidade da água no interior do tubo;

T_q – Temperatura mais quente da água de resfriamento (°C);

Q – Taxa de transferência de calor (kcal/h);

A_u – Área de troca térmica (m²).

Desta, se concluí que em baixas velocidades da água de resfriamento, as temperaturas da superfície dos tubos em contato com esta e a carga pode se elevar consideravelmente. Como já dito, os processos de corrosão abordados no presente trabalho são condicionados por etapas reacionais e difusionais, ambas termicamente ativadas. Com base no conceito de temperatura de película, podemos dizer que uma redução da vazão equivale a um aumento da temperatura e este tanto a uma aceleração da cinética das reações envolvidas quanto a um aumento do transporte de massa por difusão, agravando a deterioração dos tubos.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Seleção dos Permutadores Estudados

Inicialmente, diante de um universo de algumas centenas de permutadores do sistema de água de resfriamento da unidade operacional cujos dados de campo e históricos de inspeção dos equipamentos foram utilizados no presente trabalho, houve a necessidade de reduzir tal espaço amostral sem comprometimento da coerência e representatividade das análises.

Como primeira abordagem para tal e também com base no interesse prévio da própria unidade, esta seleção se fez a partir das duas principais torres de resfriamento desta, a fim de verificar possíveis discrepâncias nos aspectos de tratamento de água de ambas que, por sua vez, tivessem relação de causa e efeito com as diferentes taxas de deterioração observadas nos permutadores subseqüentes às mesmas. O critério seguinte foi buscar os históricos de inspeção e operação para identificar quais apresentavam histórico mais detalhado e com maiores freqüências de falhas.

Conforme estes critérios foram selecionados alguns permutadores de uma unidade de lubrificantes (Figuras 3.1 A e B) que operam com a água de resfriamento da Torre I (Figuras 3.1 C e D) e alguns da unidade de craqueamento catalítico fluidizado (Figuras 3.2 A e B) que usam a água da Torre II (Figuras 3.2 C e D). Tendo sido estes já verificados quanto à disponibilidade de dados precedentes ao presente trabalho e representativo histórico de falhas, foram comparados os parâmetros de projeto e variáveis de processo, de tal forma que fossem selecionados dois grupos em que estas fossem as mais próximas possíveis.

Conforme já dito, as variáveis de maior influência na ocorrência e severidade do fenômeno de corrosão sob depósito em sistemas de água de resfriamento são as temperaturas e as vazões, tanto da água quanto da carga. Mas, em havendo dificuldades em se fazerem

medições de campo de algumas destas, a existência monitoração e acompanhamento por PI (*Plant Information*) se tornou fator relevante na seleção dos permutadores a serem estudados, fazendo com que o critério de seleção final destes acabasse por seguir a seguinte priorização:

1. Torre de resfriamento da qual utiliza a água;
2. Maior disponibilidade de informações prévias, em relatórios de inspeção e operação;
3. Semelhanças nos limites das variáveis operacionais, previstas em projeto;
4. Possibilidade ou disponibilidade de avaliação e monitoração das variáveis operacionais.



A



B



C



D

Figura 3.1 - (A) e (B) Unidade de lubrificantes, (C) e (D) torre de resfriamento I.

**A****B****C****D**

Figura 3.2 - (A) e (B) Unidade de craqueamento catalítico, (C) e (D) torre de resfriamento II.

Os resumos de como estes critérios afetaram a escolha de cada um dos dois grupos de permutadores, assim como dos seus dados de projeto e históricos de falhas são discutidos a seguir.

3.1.1 - Seleção dos Permutadores Estudados: Torre I

A Torre de Resfriamento, ou Refrigeração I é uma das duas maiores da unidade operacional cujo universo de permutadores do sistema de água de resfriamento foi analisado. Ela é do tipo corrente cruzada com tiragem induzida e capacidade de circulação para $18.000\text{m}^3/\text{h}$, sendo dividida em duas partes que se interligam na sucção das bombas através do

fundo das bacias de água fria e na descarga das mesmas, em uma linha de 24 polegadas, permitindo que os dois sistemas se completem.

Possui cinco bombas de água para refrigeração dos equipamentos e quatro bombas para refrigeração de máquinas, sendo esta água utilizada principalmente em sistemas de selagem de bombas de processamento da refinaria. Os dois sistemas, o de equipamentos e o de máquinas, têm possibilidade de interligação, que eventualmente é utilizada. O recheio da torre tem estrutura composta por lâminas de PVC suportadas por telas de plástico reforçado com fibras de vidro (PRFV). Cada célula dessa torre de resfriamento possui um ventilador-exaustor com 7620mm de diâmetro, com oito pás acionadas por um motor elétrico de 100HP e 480V.

Do total, opera com cinco bombas verticais, com capacidade unitária de 4500m³/h e pressão de 4,5kgf/cm², todas com roto válvulas na descarga. Destas, quatro são acionadas por motores elétricos de 900HP e uma por uma turbina a vapor, que opera a uma pressão de 42kgf/cm², com extração de 10,5kgf/cm² e um consumo de 19,7T/h.

O sistema de resfriamento do qual esta torre faz parte atende um conjunto de unidades de processamento composto por:

- Duas unidades de processamento de gás natural;
- Uma unidade de combustíveis;
- Uma unidade de destilação;
- Uma unidade de extração de aromático;
- Unidade de fracionamento de líquido;
- Uma unidade de hidrotreatamento de diesel e QAV;
- Unidade de lubrificantes e parafinas;
- Unidade de metil etil amina;

- Unidade de MTBE;
- Unidade de propeno;
- Unidade de recebimento e distribuição de gás natural;
- Unidade de recuperação de enxofre;
- Uma termoelétrica.

Os principais dados e variáveis de projeto do Sistema de Água de Resfriamento I, do qual a Torre I faz parte, estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Dados de projeto do Sistema de Água de Resfriamento I.

| Variável de projeto | Valor |
|--|--------------|
| Volume do sistema (m³) | 4.000 |
| Vazão de circulação de projeto (m³/h) | 18.000 |
| Vazão de circulação média de operação (m³/h) | 14.000 |
| Vazão de reposição média (m³/h) | 250 |
| Perdas por arraste (% da circulação) | 0,15 |
| Perdas por evaporação (m³/h) | 140 |
| Temperatura média da água de reposição (°C) | 28 |
| Temperatura média da água de suprimento (°C) | 32 |
| Temperatura média da água de retorno (°C) | 45 |
| Temperatura máxima de água dos trocadores (°C) | 70 |
| Velocidade mínima da água nos trocadores (m/s) | 0,3 |

3.1.2 - Seleção dos Permutadores Estudados: Torre II

Na unidade operacional cujo sistema de água de resfriamento e permutadores foram analisados no presente estudo, a corrente de água circulante quente, com temperatura em torno de 42°C, após já ter sido utilizada no resfriamento das unidades de processo, retorna para ser resfriada na torre mais nova, aqui chamada Torre II, através de uma linha de 80 polegadas.

Esta, na verdade, é composta de duas torres do tipo tiragem induzida em contracorrente, construídas em concreto e com capacidade total para resfriamento de 45.000m³/h de água, distribuída em dezoito células “back to back” com capacidade individual de 2500m³/h de água. A corrente de água quente que retorna para estas é distribuída para as células por meio de derivações no topo de cada célula. A capacidade térmica de cada uma das torres é dimensionada para que estas possam resfriar a água de retorno de 45°C a 32°C.

A água de circulação resfriada retorna, então, ao sistema, sendo bombeada para o limite de bateria por meio de treze bombas com capacidade individual de bombeamento de cerca de 5.250m³/h, sendo sete acionadas por motor elétrico e seis acionadas por turbinas. Em operação normal, operam nove bombas (quatro turbinadas e cinco motorizadas), sendo mantidas quatro bombas como reservas (duas turbinadas e duas motorizadas).

Para remoção de sólidos suspensos em circulação, há dois conjuntos de filtros laterais tipo “side stream”, com limpeza automática. Cada conjunto de filtração tem a capacidade de processamento de 5% da vazão de circulação de cada torre e remoção de partículas de 50 micra. Um conjunto tem capacidade para filtrar 1.000m³/h e o outro 1.250m³/h.

O projeto das duas torres considerou a hipótese de funcionamento de apenas seis das oito células para uma e oito das dez células para a outra, atendendo a 100% da demanda total de água de resfriamento (45.000m³/h) e, no mínimo, 90% da carga térmica global, considerando nessa situação, geração de água de resfriamento na temperatura máxima de 33,5°C.

O sistema de resfriamento do qual esta torre faz parte atende um conjunto de unidades de processamento composto por:

- Uma termoelétrica;
- Uma unidade de desasfaltação a propano;
- Uma unidade de destilação;

- Uma unidade de FCC (craqueamento catalítico fluidizado);
- Uma unidade de reforma catalítica;
- Uma unidade de tratamento de águas ácidas;
- Uma unidade de tratamento de nafta e QAV.

Estas duas torres de resfriamento entraram em operação em dezembro de 2003. As unidades que estas atendem anteriormente utilizavam água salgada para resfriamento. A substituição dos sistemas foi feita gradualmente e a unidade de FCC foi a primeira a receber água das novas torres, em dezembro de 2003. Mas com a entrada da unidade de destilação, em julho de 2005, o sistema de distribuição de água destas torres passou a apresentar problemas, como constatado através de medições de vazão em limites de bateria das unidades de processo e em alguns de seus permutadores considerados críticos, onde as vazões reais eram muito inferiores às de projeto.

Os principais dados e variáveis de projeto do Sistema de Água de Resfriamento II, do qual a Torre II faz parte, estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Dados de projeto do Sistema de Água de Resfriamento II.

| Variável de projeto | Valor |
|--|--------------|
| Volume do sistema (m³) | 12.550 |
| Vazão de circulação de projeto (m³/h) | 45.000 |
| Vazão de circulação média de operação (m³/h) | 35.000 |
| Vazão de reposição média (m³/h) | 675 |
| Perdas por arraste (% da circulação) | 0,15 |
| Perdas por evaporação (m³/h) | 455 |
| Temperatura média da água de reposição (°C) | 28 |
| Temperatura média da água de suprimento (°C) | 32 |
| Temperatura média da água de retorno (°C) | 45 |
| Temperatura máxima de água dos trocadores (°C) | 70 |
| Velocidade mínima da água nos trocadores (m/s) | 0,3 |

3.2 - Permutadores da Unidade de Lubrificantes

Dentre dos 32 permutadores que trabalham com água de resfriamento, na unidade de lubrificantes estudada, quatro apresentam históricos mais significativos de falhas devido à ocorrência de depósito nas faces internas de seus tubos, onde flui água de resfriamento. Destes, tem-se cada um com 322, 392, 264 e 540 tubos, respectivamente, operando com fluxo em contra-corrente e independentes entre si, mas associados à mesma bateria (configuração mostrada na Figura 3.3), com todos utilizam tubos de aço carbono SA-285 Grau C.

No total, estes quatro permutadores foram responsáveis por sete intervenções para inspeção e reparo desta unidade de lubrificantes em decorrência de efeitos de deposição interna aos tubos, no período entre 10/11/2004 à 09/05/2008. Destas, em apenas três a realização de teste hidrostático confirmou a existência de tubos falhados, nos demais casos houve perda de eficiência térmica devido à formação de depósito, sendo necessária à troca do feixe tubular em três destas intervenções.

Os dados e históricos específicos dos permutadores selecionados a luz do critério exposto no Item 3.1, a partir do universo composto pelos permutadores que atuam com água de resfriamento na unidade de lubrificantes, são mostrados a seguir.

3.2.1 - Permutadores da Unidade de Lubrificantes: Grupo I

Embora estes quatro permutadores da unidade de lubrificantes apresentem as maiores frequências de falhas e intervenções, devido à deposição interna nos tubos, estes também apresentam diferenças sensíveis quanto a suas dimensões, sendo que o de menor número de tubos possui 264 e o maior 540. Contudo, também possuem as maiores proximidades em seus parâmetros de projeto e operação, além de terem maior riqueza de informações em dados de projeto e históricos de inspeção e operação, além de dados e monitoração das variáveis de processo.

Desta forma, o Grupo I foi composto por estes quatro permutadores, sendo um de 322 tubos, um de 392, um de 264 e um de 540, que compõem o primeiro dos dois conjuntos de permutadores analisados mais a fundo no presente trabalho. Cada um dos seus quatro permutadores recebeu uma designação de I-A a D, sendo sua configuração detalhada na Figura 3.3.

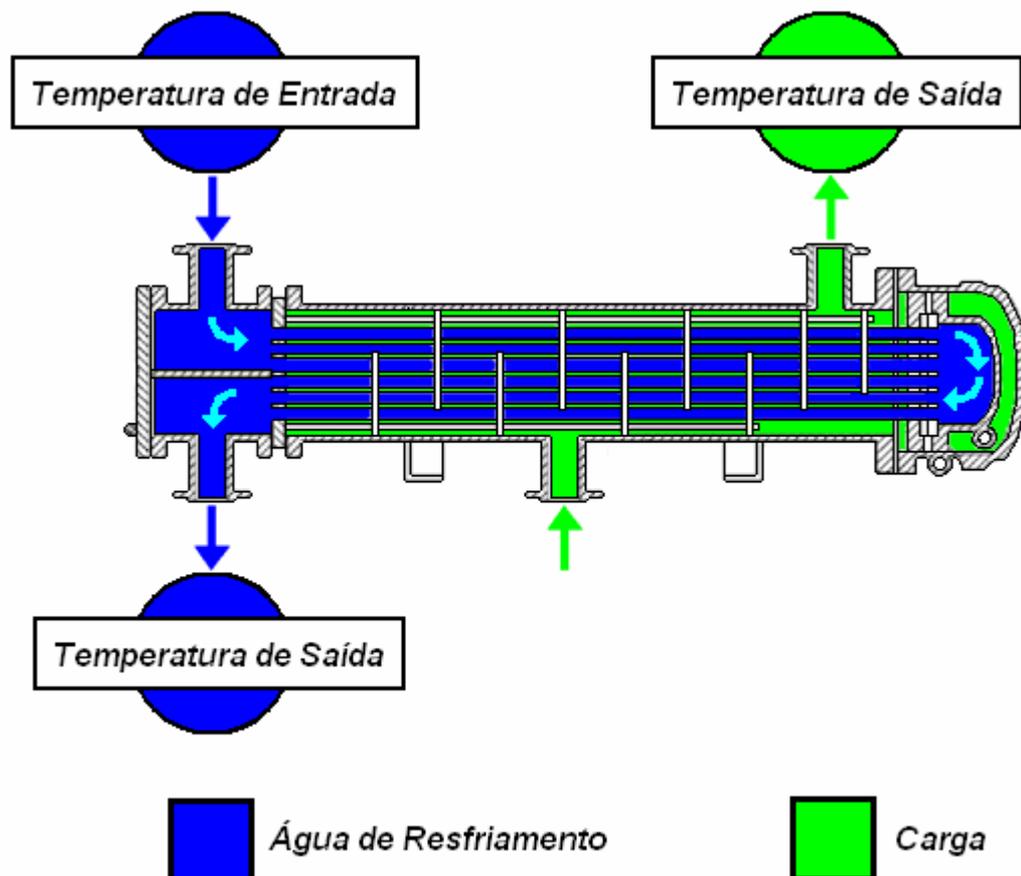


Figura 3.3 - Configuração simplificada dos permutadores do Grupo I e suas variáveis monitoradas por PI (*Plant Information*).

As variáveis de processo monitoradas pelo PI (*Plant Information*) para este grupo são as temperaturas de entrada e saída da água e de saída das cargas. Esta monitoração é com uso de termopares a montante e a jusante dos respectivos flanges, os quais alimentam o programa e seu banco de dados.

Os principais dados e variáveis de projeto dos permutadores I-A, I-B, I-C e I-D, são listadas nas Tabelas 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente. Uma vez que para este grupo as temperaturas de entrada e saída da água e de saída das cargas são as variáveis monitoradas por PI (*Plant Information*), para o presente estudo é dada maior atenção aos valores previstos em projeto para as Temperaturas de *Inlet* e *Outlet* da água de resfriamento e de *Outlet* das cargas.

As Temperaturas de Projeto para este grupo não apresenta grande relevância, já que em nenhum dos permutadores foi contatado histórico operacional que indicasse valores próximos a estas.

Tabela 3.3 - Principais variáveis e parâmetros de projeto do permutador I-A.

| | Lado do Casco | Lado dos Tubos |
|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| T de projeto | 135°C | 77,22°C |
| T <i>inlet</i> | 107°C | 32°C |
| T <i>outlet</i> | 41°C | 41°C |
| P de projeto | 15,5kgf/cm ² | 6,0kgf/cm ² |
| Fluido | Nafta Pesada | Água de resfriamento |
| Serviço com Hidrogênio | Não | Não |
| Serviço com H₂S | Não | Não |
| Material | ASME SA-214 | SA-285-Gr.C.FBQ |

Tabela 3.4 - Principais variáveis e parâmetros de projeto do permutador I-B.

| | Lado do Casco | Lado dos Tubos |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| T de projeto | 156°C | 77°C |
| T <i>inlet</i> | 128°C | 32°C |
| T <i>outlet</i> | 43°C | 43°C |
| P de projeto | 15,53kgf/cm ² | 6,04kgf/cm ² |
| Fluido | QAV | Água de resfriamento |
| Serviço com Hidrogênio | Não | Não |
| Serviço com H₂S | Não | Não |
| Material | ASME SA-214 | SA-285-Gr.C.FBQ |

Tabela 3.5 - Principais variáveis e parâmetros de projeto do permutador I-C.

| | Lado do Casco | Lado dos Tubos |
|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| T de projeto | 244°C | 166°C |
| T <i>inlet</i> | 169,5°C | 32°C |
| T <i>outlet</i> | 52°C | 44,5°C |
| P de projeto | 15,5kgf/cm ² | 6,0kgf/cm ² |
| Fluido | Diesel Leve | Água de resfriamento |
| Serviço com Hidrogênio | Não | Não |
| Serviço com H₂S | Não | Não |
| Material | ASME SA-214 | SA-285-Gr.C.FBQ |

Tabela 3.6 - Principais variáveis e parâmetros de projeto do permutador I-D.

| | Lado do Casco | Lado dos Tubos |
|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| T de projeto | 213°C | 166°C |
| T inlet | 185°C | 37.8°C |
| T outlet | 52°C | 44,4°C |
| P de projeto | 15,8kgf/cm ² | 6,0kgf/cm ² |
| Fluido | Diesel Pesado | Água de resfriamento |
| Serviço com Hidrogênio | Não | Não |
| Serviço com H₂S | Não | Não |
| Material | ASME SA-214 | SA-285-Gr.C.FBQ |

3.3 - Permutadores da Unidade de Craqueamento

Do total de 69 permutadores que trabalham com água de resfriamento, na unidade de craqueamento catalítico fluidizado estudada (FCC), três grupos apresentam históricos mais significativo de falhas devido à ocorrência de depósito nas faces internas de seus tubos, onde flui água de resfriamento.

Destes três, o primeiro é composto de oito permutadores de 1.425 tubos operando dois a dois em serie, compondo quatro conjuntos (configuração mostrada na Figura 3.4); o segundo de quatro permutadores de 2.085 tubos operando dois a dois em serie, compondo dois conjuntos (também análogos à configuração mostrada na Figura 3.4); e o terceiro de dois permutadores de 1.260 tubos operando independentes (configuração mostrada na figura 3.3).

Na totalidade, estes 14 permutadores (somatório dos três grupos) usam tubos de aço carbono SA-179 e foram responsáveis por 28 intervenções para inspeção e reparo nesta unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), em decorrência de efeitos de deposição

interna aos tubos, no período entre 10/11/2004 à 09/05/2008, ou seja, oito intervenções por ano desta unidade foram decorrentes de problemas nestes permutadores.

Destas 28 intervenções, em 11 a realização de testes hidrostáticos confirmaram e identificaram a existência de tubos falhados, as demais foram devido à perda de eficiência térmica por causa da camada de depósito interno. Também deste total de intervenções, houve a necessidade de 13 trocas integrais de feixe tubular, seis devido a falhas do feixe e as demais para prevenir falhas durante a operação, tanto por reduzida espessura de parede dos tubos quanto por demasiada deposição interna.

Além destes, outros nove permutadores, também com tubos de aço carbono SA-179, apresentam um histórico de intervenções e falhas representativos, mas não tão amplos quanto os 14 inicialmente citados. Outros dois com tubos de latão, quatro com SAF-2205 e quatro de titânio não apresentam histórico de falhas no período analisado.

Os dados e históricos específicos dos permutadores selecionados a luz do critério exposto no Item 3.1, a partir do universo composto pelos permutadores que atuam com água de resfriamento na unidade de craqueamento catalítico fluidizado estudada (FCC), são mostrados a seguir.

3.3.1 – Permutadores da Unidade de Craqueamento: Grupo II

Dos três grupos de permutadores da unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) com maiores frequências de falhas e intervenções, devido à deposição interna nos tubos, o que apresenta maior riqueza de informações em dados de projeto e históricos de inspeção e operação, além de dados e monitoração das variáveis de processo, é o primeiro.

Sendo composto de oito permutadores de 1425 tubos cada, agrupados dois a dois e operando com fluxo em contra-corrente, o Grupo II foi o segundo dos dois conjuntos de

permutadores analisados mais a fundo no presente trabalho. Cada um dos seus oito permutadores recebeu uma designação de II-A a H, sendo os permutadores II-A, II-C, II-E e II-G os de entrada da água de resfriamento (*inlet*) e saída da carga (*outlet*) e II-B, II-D, II-F e II-H os de saída da água de resfriamento (*outlet*) e entrada da carga (*inlet*), em relação aos quatro pares que estes compõem. Estes detalhes são ilustrados na Figura 3.4.

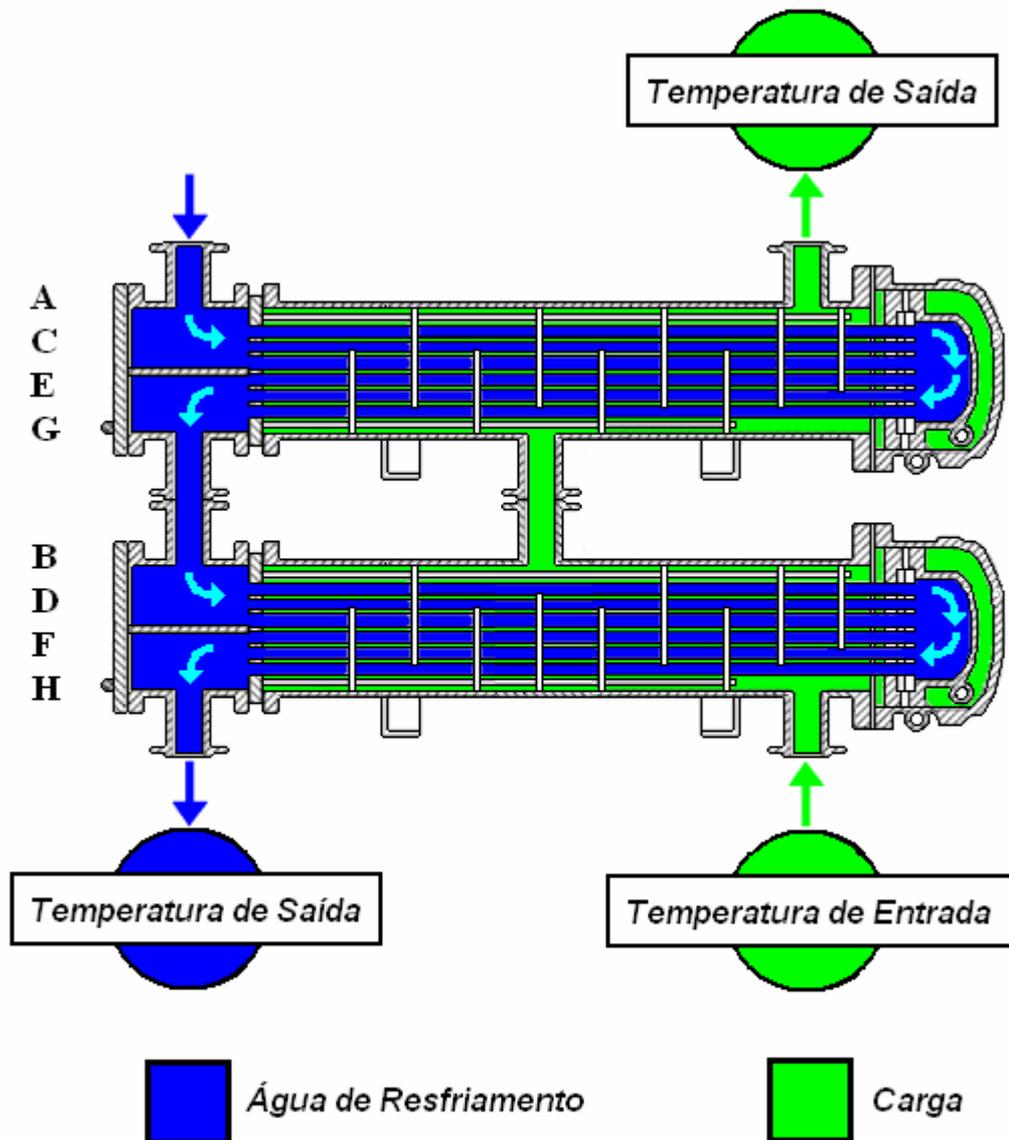


Figura 3.4 - Configuração simplificada dos permutadores do Grupo II e suas variáveis monitoradas por PI (*Plant Information*).

As variáveis de processo monitoradas pelo PI (*Plant Information*) para este grupo são as temperaturas de entrada e saída das cargas e de saída da água, após percorrer os dois

permutadores de cada par. Esta monitoração, como vista no Grupo I, também é com uso de termopares a montante e a jusante dos respectivos flanges, os quais alimentam o programa e seu banco de dados.

Os principais dados e variáveis de projeto dos permutadores II-A, II-C, II-E e II-G são listadas na Tabela 3.7 e os dos permutadores II-B, II-D, II-F e II-H na Tabela 3.8. Uma vez que para este grupo as temperaturas de entrada e saída das cargas e de saída da água são as variáveis monitoradas por PI (*Plant Information*), para o presente estudo é dada maior atenção aos valores previstos em projeto para as Temperaturas de *Inlet* e *Outlet* das cargas e de *Outlet* da água de resfriamento.

Tabela 3.7 - As principais variáveis e parâmetros de projeto para os permutadores II-A, II-C, II-E e II-G.

| | Lado do Casco | Lado dos Tubos |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|
| T de projeto | 172°C | 75°C |
| T <i>inlet</i> | 142°C | 34,6°C |
| T <i>outlet</i> | 62°C | 45°C |
| P de projeto | 3,3kgf/cm ² | 7,6kgf/cm ² |
| Fluido | Nafta de Craqueamento | Água de Resfriamento |
| Serviço com Hidrogênio | Não | Não |
| Serviço com H₂S | Sim | Não |
| Material | SA-516-60 normalizado | SA-179 |

Tabela 3.8 - As principais variáveis e parâmetros de projeto para os permutadores II-B, II-D, II-F e II-H.

| | Lado do Casco | Lado dos Tubos |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|
| T de projeto | 172°C | 75°C |
| T inlet | 62°C | 32°C |
| T outlet | 60°C | 34,6°C |
| P de projeto | 3,3kgf/cm ² | 7,6kgf/cm ² |
| Fluido | Nafta de Craqueamento | Água de resfriamento |
| Serviço com Hidrogênio | Não | Não |
| Serviço com H₂S | Sim | Não |
| Material | SA-516-60 normalizado | SA-179 |

As Temperaturas de Projeto para este grupo apresentam grande relevância, já que em quase todos os permutadores deste foi constatado histórico operacional com valores próximos ou até superiores a estes, no lado dos tubos, ou seja, da água de resfriamento.

3.4 - Monitoração por Cupons de Corrosão

A técnica de monitoração por meio de cupons de corrosão, embora forneça valores de perda de espessura em função do tempo, é de natureza gravimétrica, ou seja, chega a este por meio de valores de perda de massa em função do tempo.

Nesta técnica, as taxas de corrosão são determinadas pela perda de massa dos cupons em um dado tempo considerado, por meio de equações similares a Equação 3.1:

$$TC = \alpha \cdot \frac{\Delta W}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (3.1)$$

Onde temos que:

α – Coeficiente de ajuste dimensional, o qual depende das unidades utilizadas;

ΔW – Diferença entre as massas medidas antes e depois do período de exposição;

A – Área ou superfície de corrosão do cupom (duas faces);

t – Tempo de exposição;

ρ – Massa específica do material do cupom.

A eficiência desta metodologia depende de uma adequada seleção dos pontos de monitoração, da adequação entre os processos corrosivos a serem monitorados e o tipo de cupom utilizado e um tempo de exposição apropriado. Uma forma de realizar esta monitoração é com o uso de árvores de monitoração, como as que são mostradas na Figura 3.5.



Figura 3.5 – Exemplos de árvores de monitoração de corrosão instaladas nas saídas das Torres de Resfriamento I e II.

Tanto a Torre de Resfriamento I quanto a II possuem árvores de monitoração de corrosão instaladas nas suas saídas de água. Cada uma destas é amostrada uma vez por

semana e possuem número tal de cupons que cada um destes fica exposto à ação da água de resfriamento por um período de um mês.

A Torre I possui um segundo ponto de monitoração, na chegada da água, após esta ter percorrido o sistema de água de resfriamento. Este funciona da mesma forma que o instalado na entrada da água, até mesmo para fins de comparação. Para o presente estudo o Ponto de Amostragem 1 se refere à árvore da saída da torre e o 2 a entrada da mesma.

3.5 - Análise do Produto de Corrosão

Como análise complementar e devido à disponibilidade de amostras de tubos recém falhados no permutador II-C, foi feita uma varredura da superfície interna de uma destas por micro-sonda de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), a fim de obter uma análise química qualitativa do depósito e produto de corrosão. Neste caso é esperada a presença de picos de Fe e O, dos óxidos e hidróxidos formados durante o processo corrosivo. Outras substâncias podem ou não, dependendo do caso e das quantidades presentes, caracterizarem contaminação do sistema de água de resfriamento.

Além desta foi feita uma macrografia, para avaliar e registrar os aspectos gerais da degradação interna dos tubos deste permutador, sendo esta representativa inclusive dos aspectos historicamente observados em tubos degradados dos permutadores do sistema de água de resfriamento do FCC estudado.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Permutadores da Unidade de Lubrificantes – Grupo I

Conforme discutido no Capítulo 3, o grupo apresenta monitoração por PI (*Plant Information*) das temperaturas de entrada e saída da água e de saída da carga. As vazões de água não são monitoradas, porém é sabido que as da carga não variam significativamente, ficando entre 95% a 100% da capacidade projetada durante o período avaliado.

Os permutadores I-A, I-B e I-C recebem água de resfriamento de um mesmo ponto, enquanto que o permutador I-D possui entrada à parte. Ao longo do período de 13/08/2008 a 13/03/2009, a temperatura de entrada da água de resfriamento nos três primeiros permutadores permaneceu igual ou abaixo dos valores limites de processo previstos em projeto para estes (32°C), conforme mostrado na Figura 4.1. Da mesma forma, as variações não foram significativas e nos últimos sete dias da análise, sendo a máxima mostrada na Figura 4.2 (ΔT de 3,5°C).

As temperaturas de saída da água de resfriamento em I-A, I-B e I-C, ao longo do período analisado, são mostradas nas Figuras 4.3, 4.7 e 4.11, respectivamente; e as máximas variações destas nos últimos sete dias deste nas Figuras 4.4, 4.8 e 4.12, também nesta ordem. Por estes, vê-se que o permutador I-A esteve operando sempre a baixo da temperatura limite de processo, apenas se aproximando desta em alguns momentos. Já os permutadores I-B e I-C tenderam a valores mais próximos do limite de processo e em alguns períodos operaram acima desta em quase 10°C (no caso de I-C).

As temperaturas de saída das cargas de I-A, I-B e I-C, ao longo do período analisado, são mostradas nas Figuras 4.5, 4.9 e 4.13, respectivamente; e as máximas variações destas nos últimos sete dias destes nas Figuras 4.6, 4.10 e 4.14, também nesta ordem. Estas são muito similares às mostradas para as de saída da água de resfriamento e, como as primeiras, a

princípio são uma resposta às variações das temperaturas da carga, este comportamento é bastante coerente.

Os períodos em que as temperaturas das cargas estiveram acima das temperaturas limites de processo, previstas nos projetos dos permutadores I-B e IC, por exemplo, apresentam considerável correspondência aos que as temperaturas de saída da água de resfriamento destes tiveram o mesmo comportamento. Isto ilustra uma boa resposta do sistema e permite supor que as vazões estão provavelmente adequadas, ou que ao menos não demonstram redução excessiva.

Para o permutador I-D, cuja entrada de água vem de uma derivação à parte, as temperaturas de entrada desta, no período de 13/08/2008 a 13/03/2009 são mostradas na Figura 4.15 e a máxima variação desta nos últimos sete dias deste nas Figuras 4.16. Em ambos não se constata temperaturas ou variações superiores às previstas em projeto para estas.

As temperaturas de saída da água de resfriamento em I-D, ao longo do período analisado, são mostradas na Figuras 4.17 e as máximas variações destas nos últimos sete dias deste nas Figuras 4.18. Por estes, vê-se que o mesmo esteve operando com valores de temperatura próximos e em muitos momentos acima dos limites previstos de processo em até 30°C. Mas neste caso também se observa comportamento análogo das temperaturas de saída da carga, mostradas na Figuras 4.19; e da máxima variação destas nos últimos sete dias destes, mostrada na Figuras 4.20. Sendo assim, como ocorrido em I-B e I-C, aqui também as elevações de temperatura de saída da água de resfriamento tendem a ser uma resposta sistêmica as elevações de temperatura de entrada da carga e não resultado de redução de vazão de água.

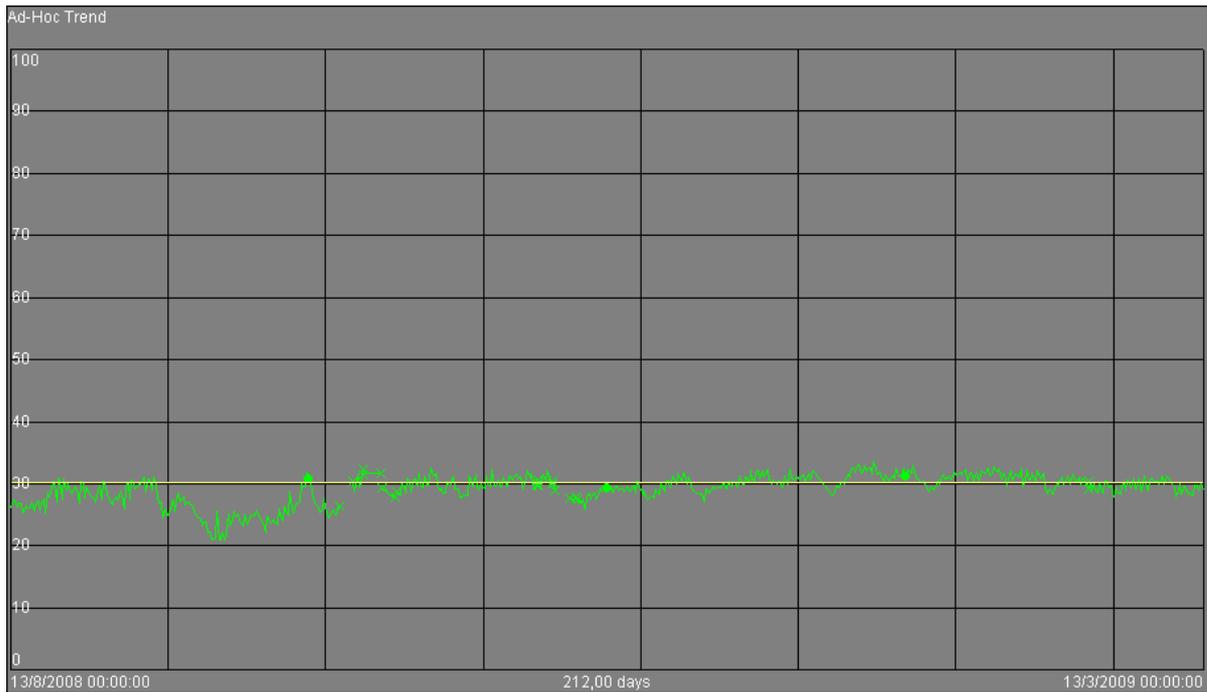


Figura 4.1 – Gráfico da temperatura de entrada da água do Grupo I - A, B e C e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

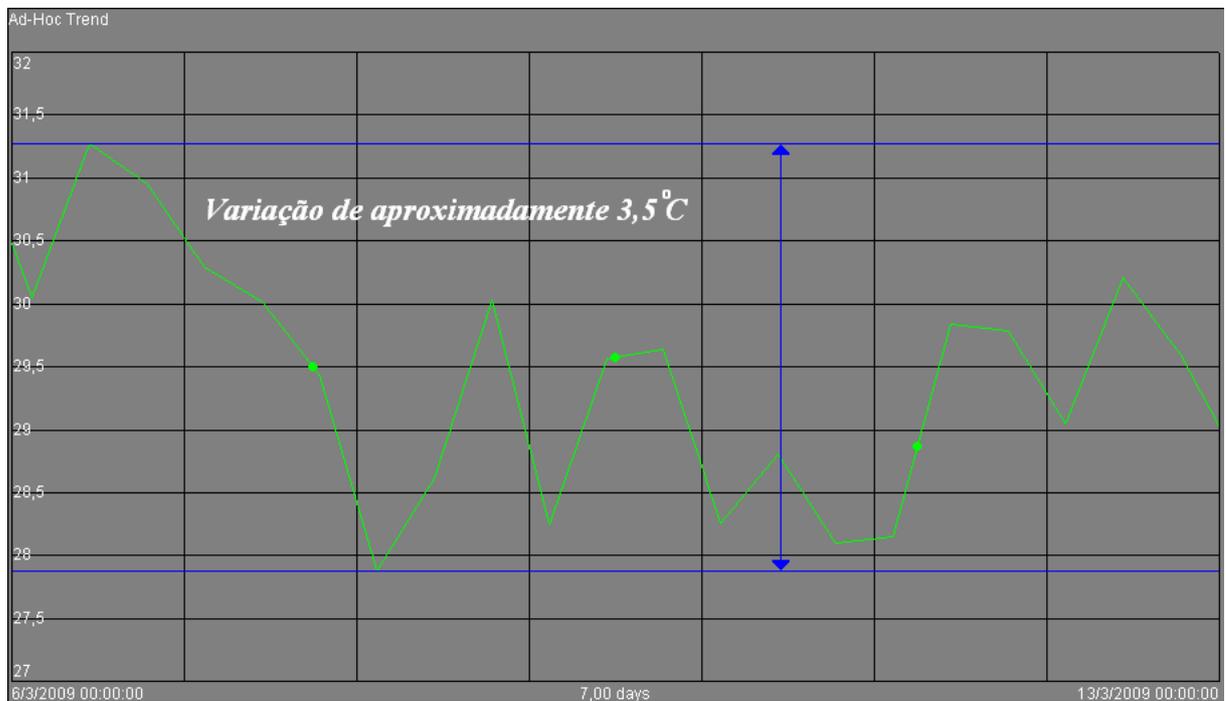


Figura 4.2 – Gráfico da temperatura de entrada da água do grupo I - A, B e C e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

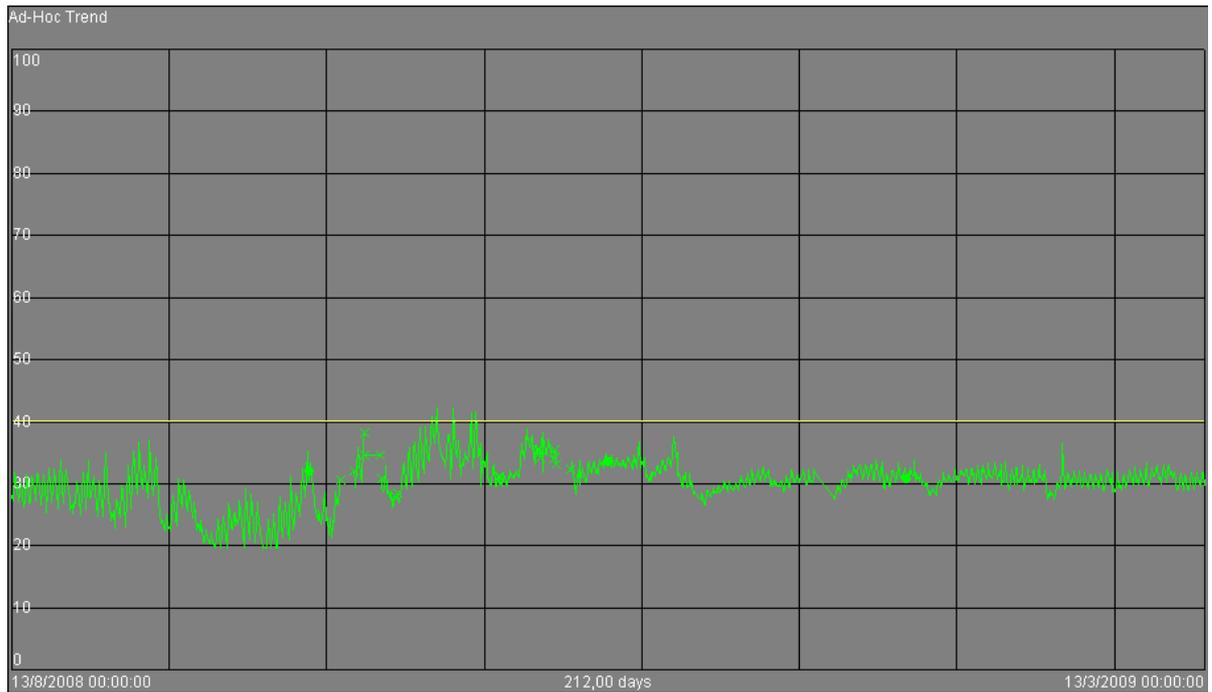


Figura 4.3 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - A e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

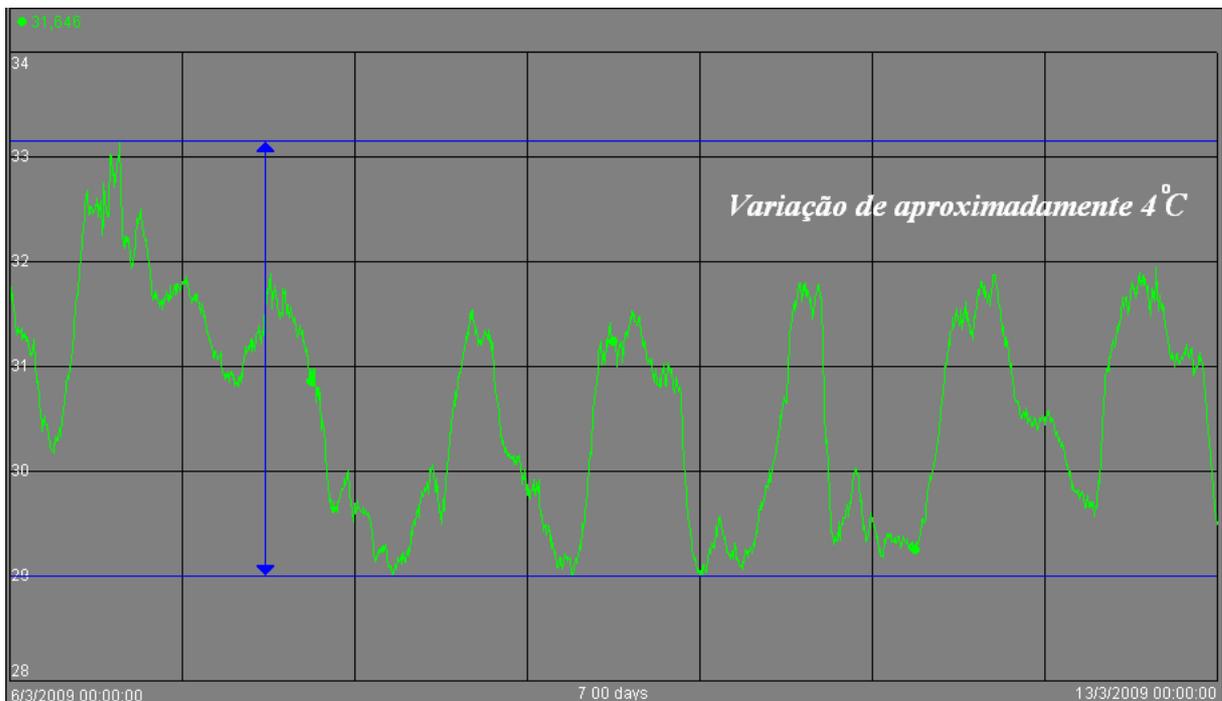


Figura 4.4 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - A e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

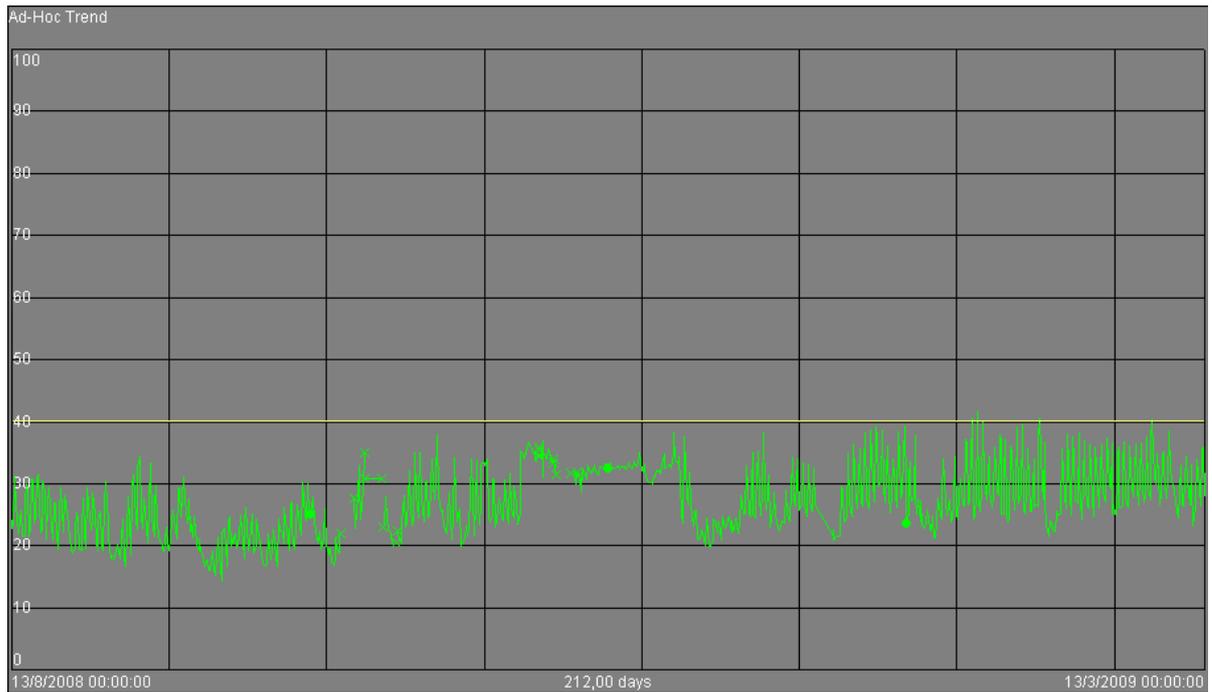


Figura 4.5 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - A e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

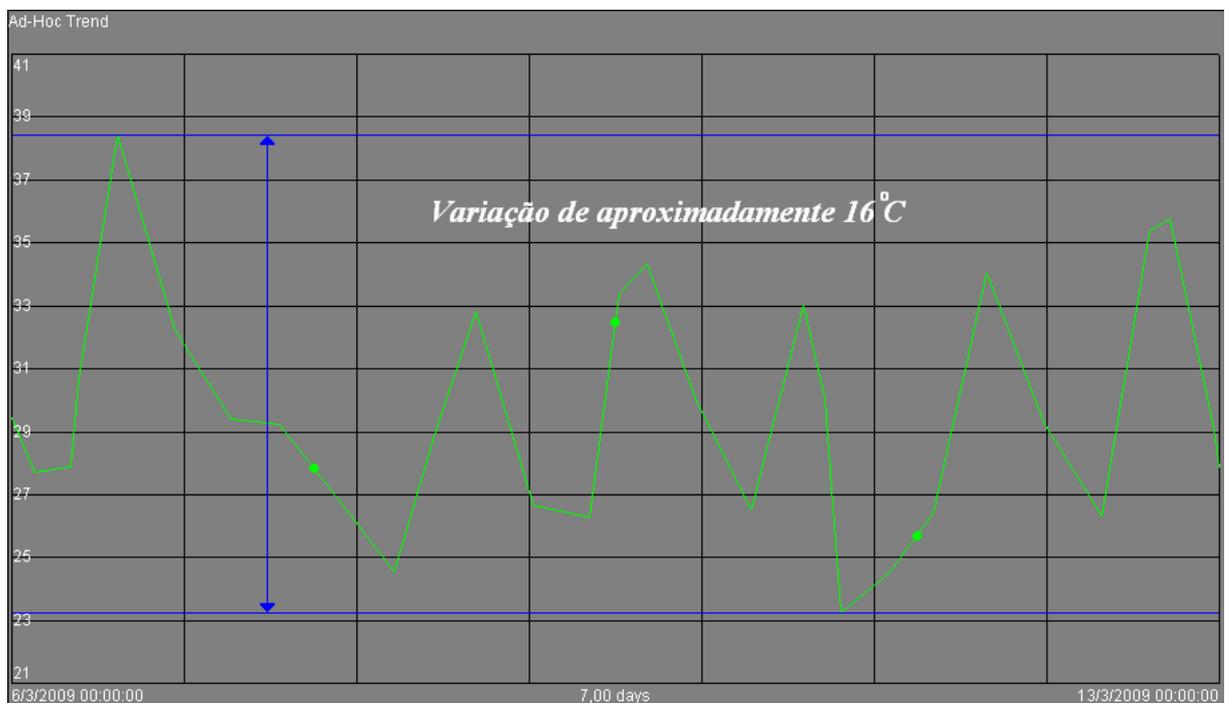


Figura 4.6 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - A e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

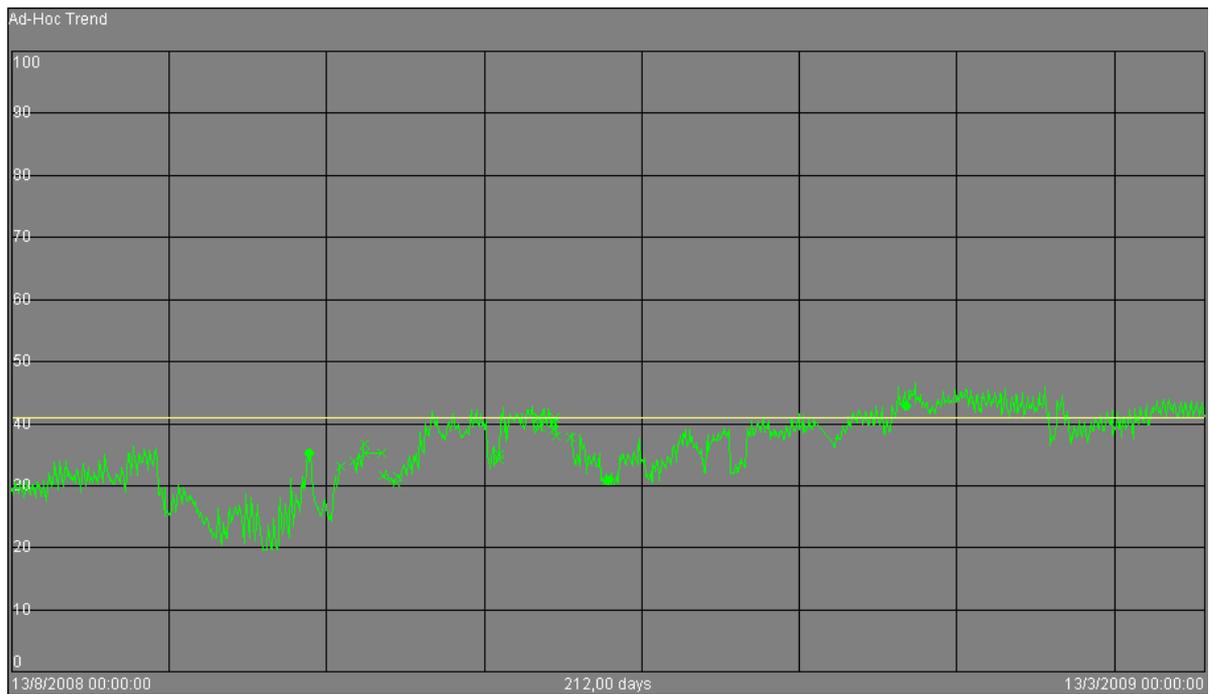


Figura 4.7 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - B e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

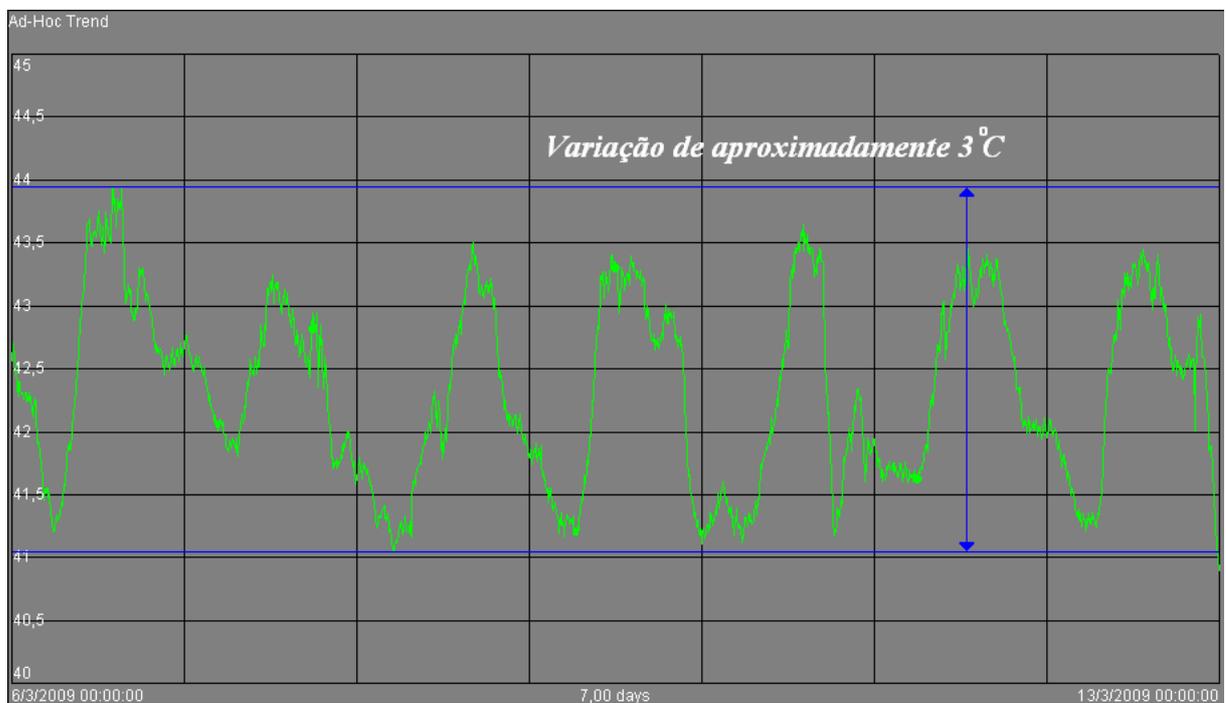


Figura 4.8 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - B e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

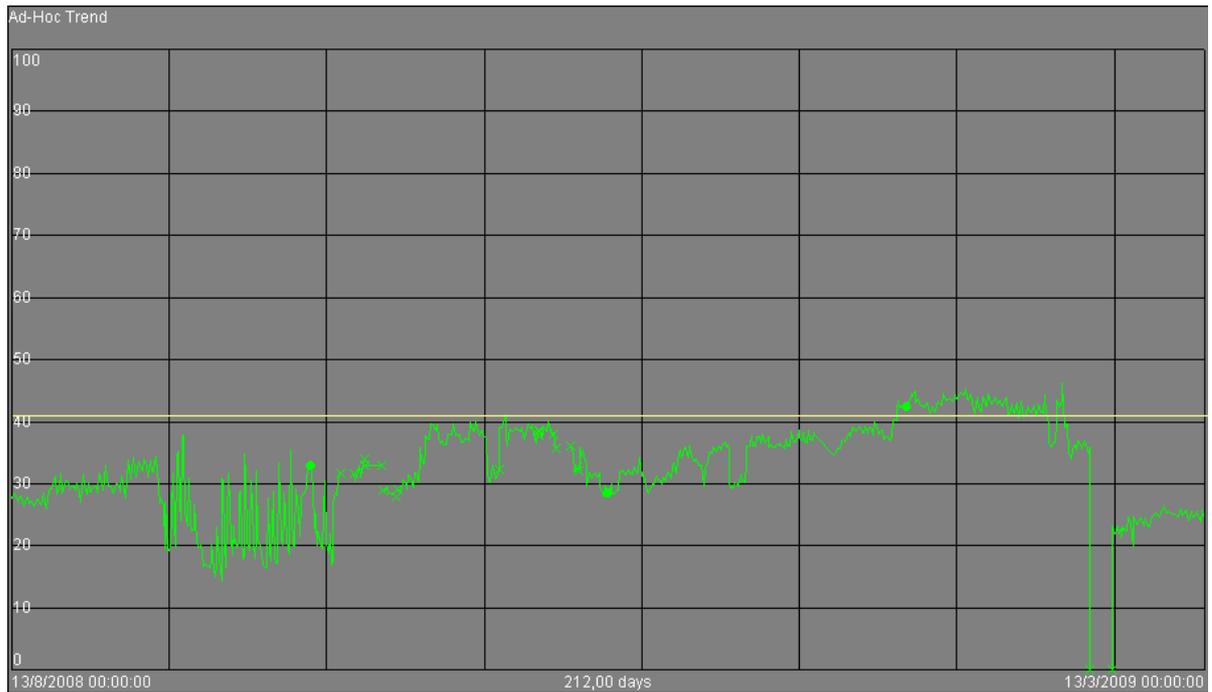


Figura 4.9 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - B e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

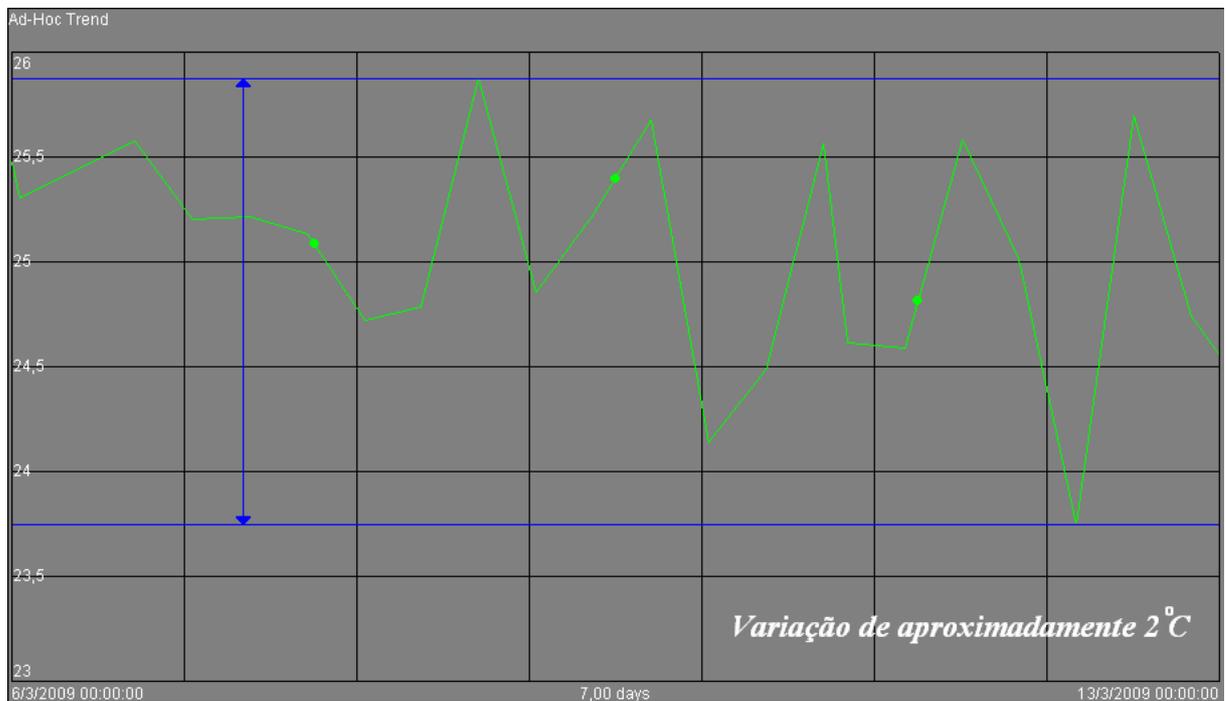


Figura 4.10 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - B e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

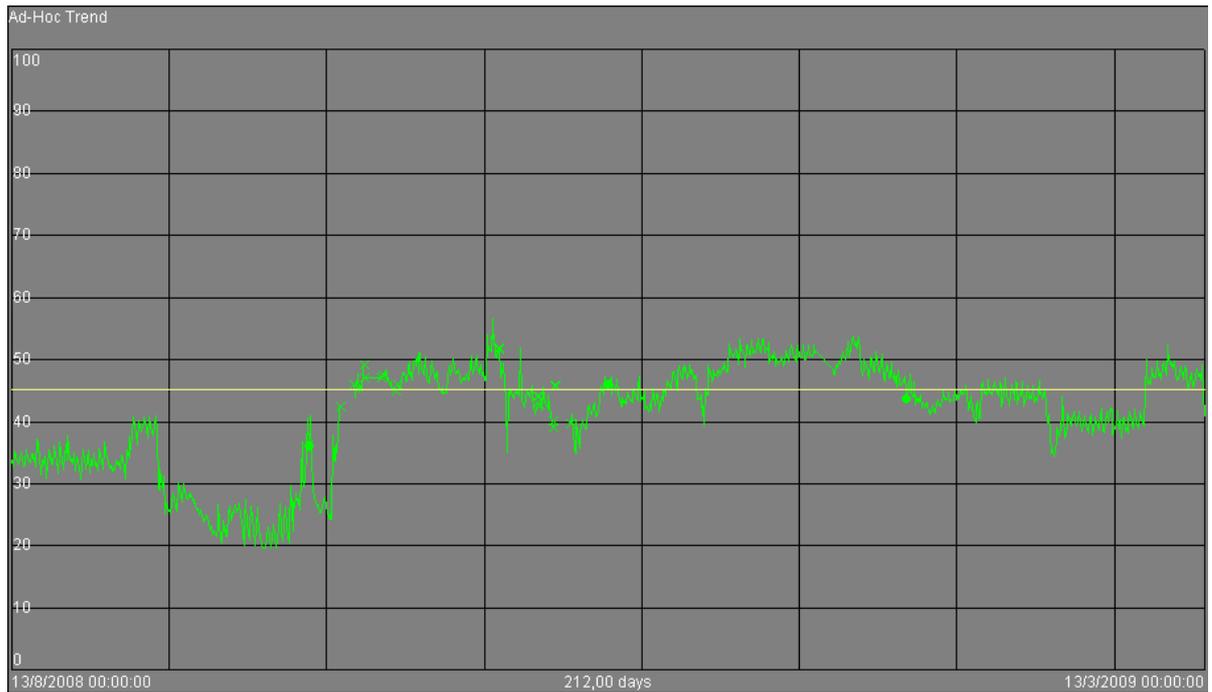


Figura 4.11 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - C e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

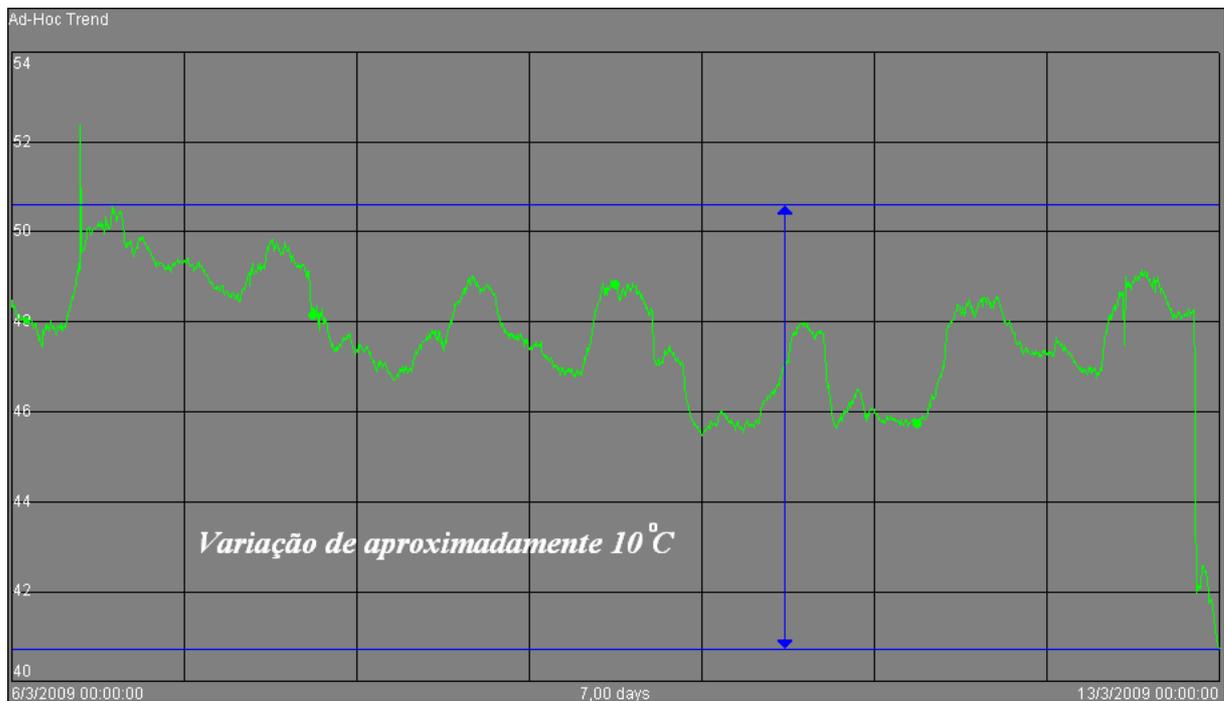


Figura 4.12 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - C e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

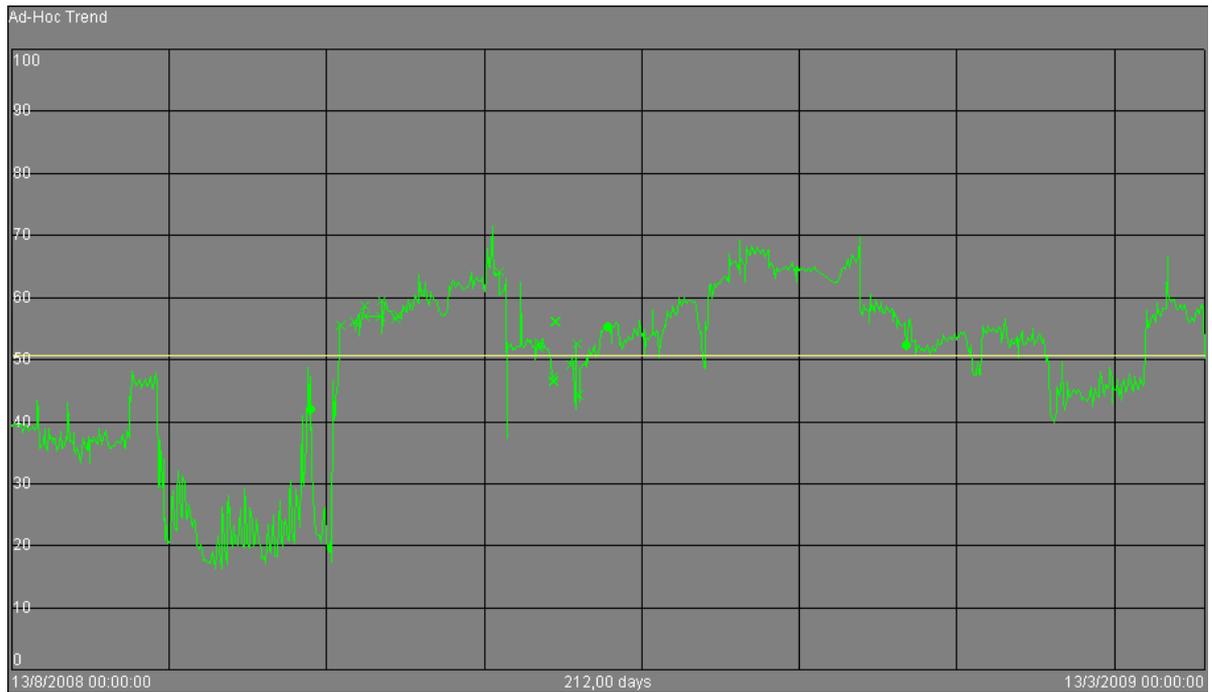


Figura 4.13 - Gráfico da temperatura de saída da carga em I - C e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

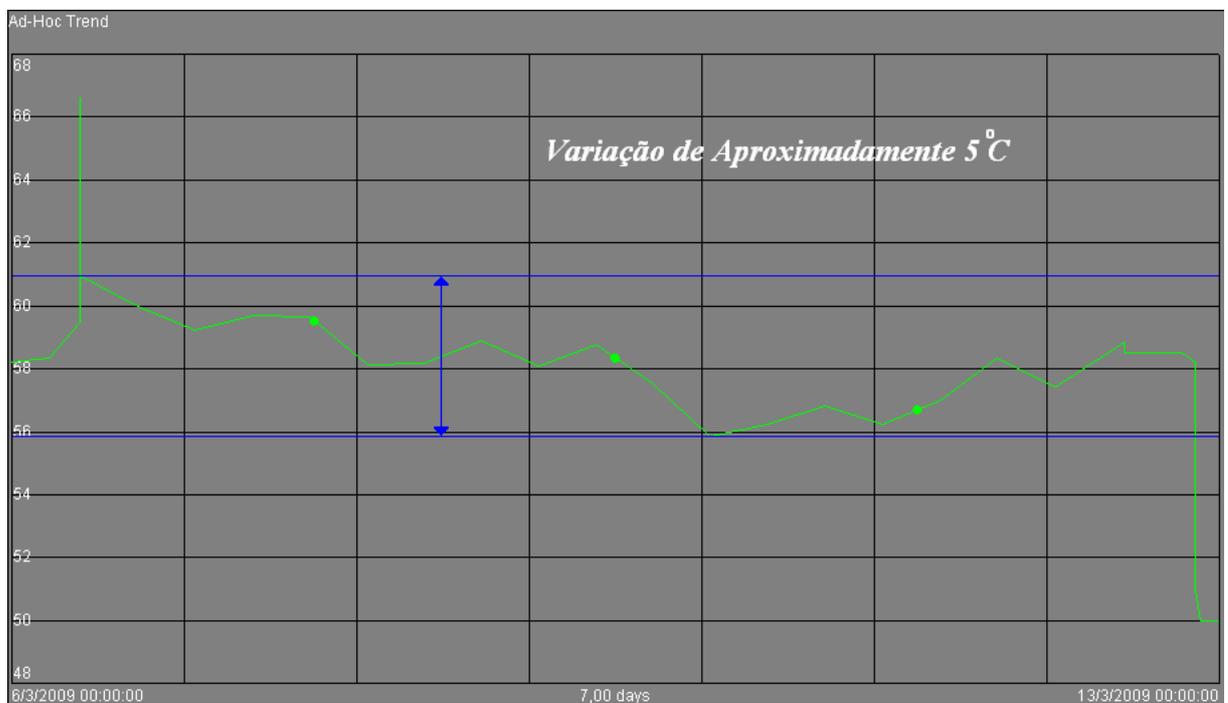


Figura 4.14 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - C e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

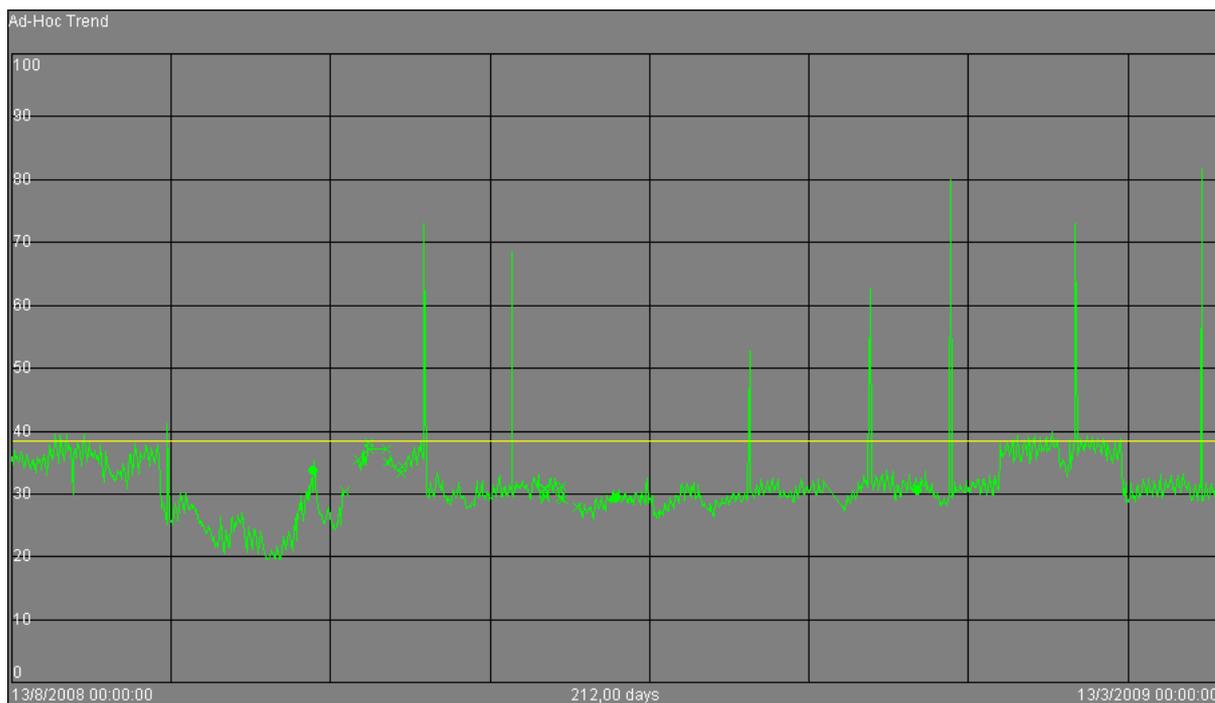


Figura 4.15 - Gráfico da temperatura de entrada da água em I - D e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

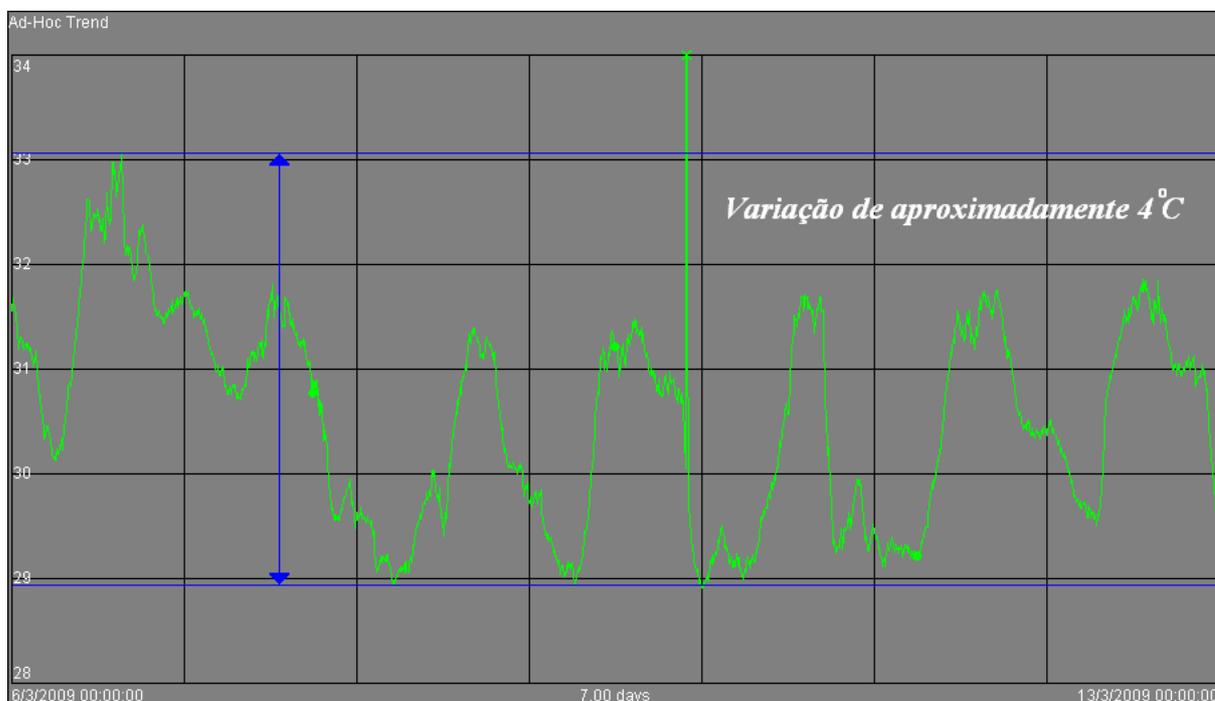


Figura 4.16 - Gráfico da temperatura de entrada da água em I - D e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

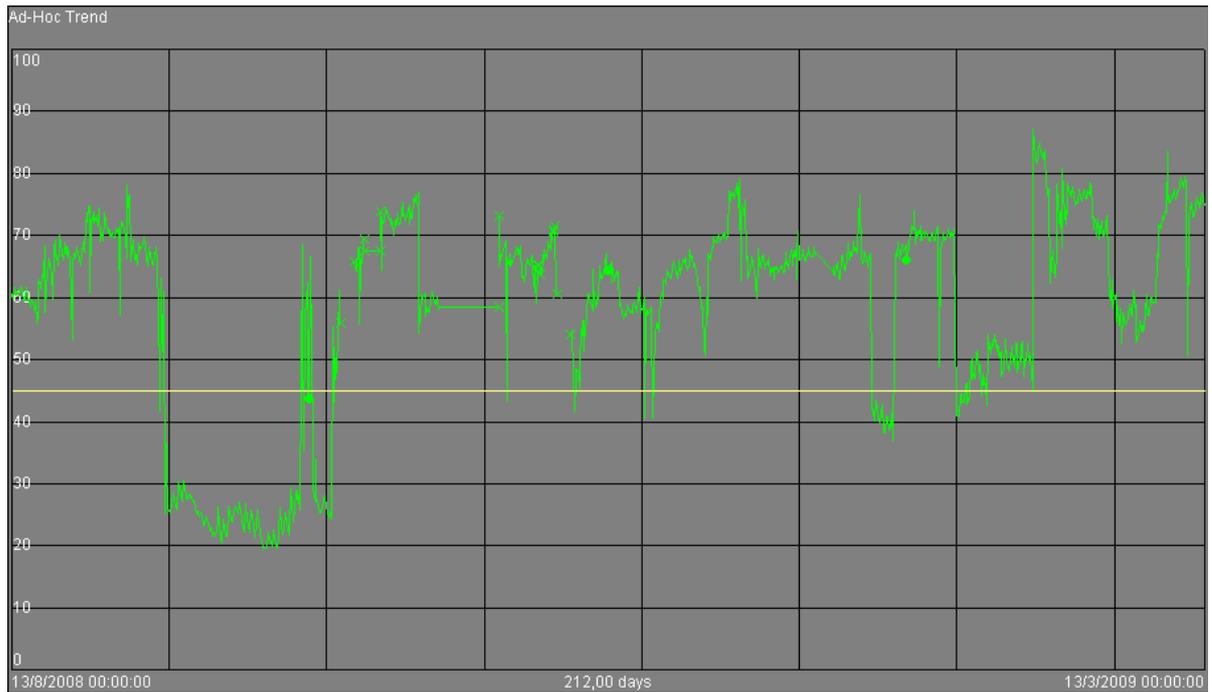


Figura 4.17 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - D e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

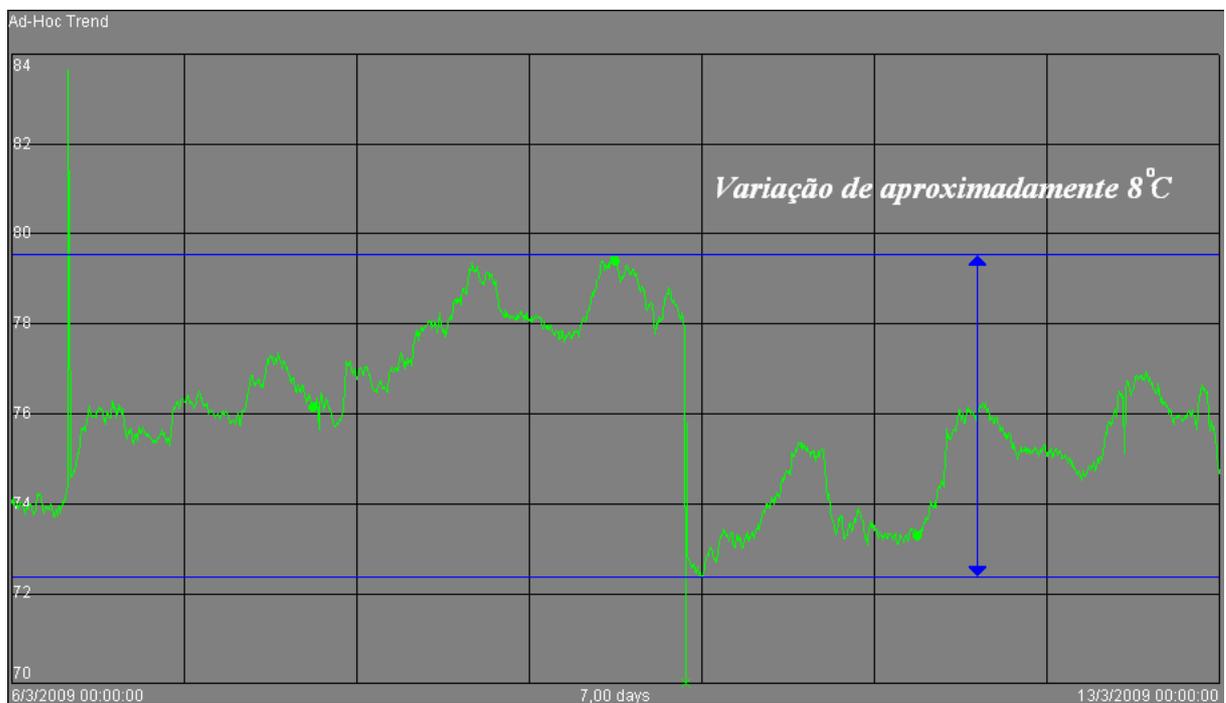


Figura 4.18 - Gráfico da temperatura de saída da água de I - D e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

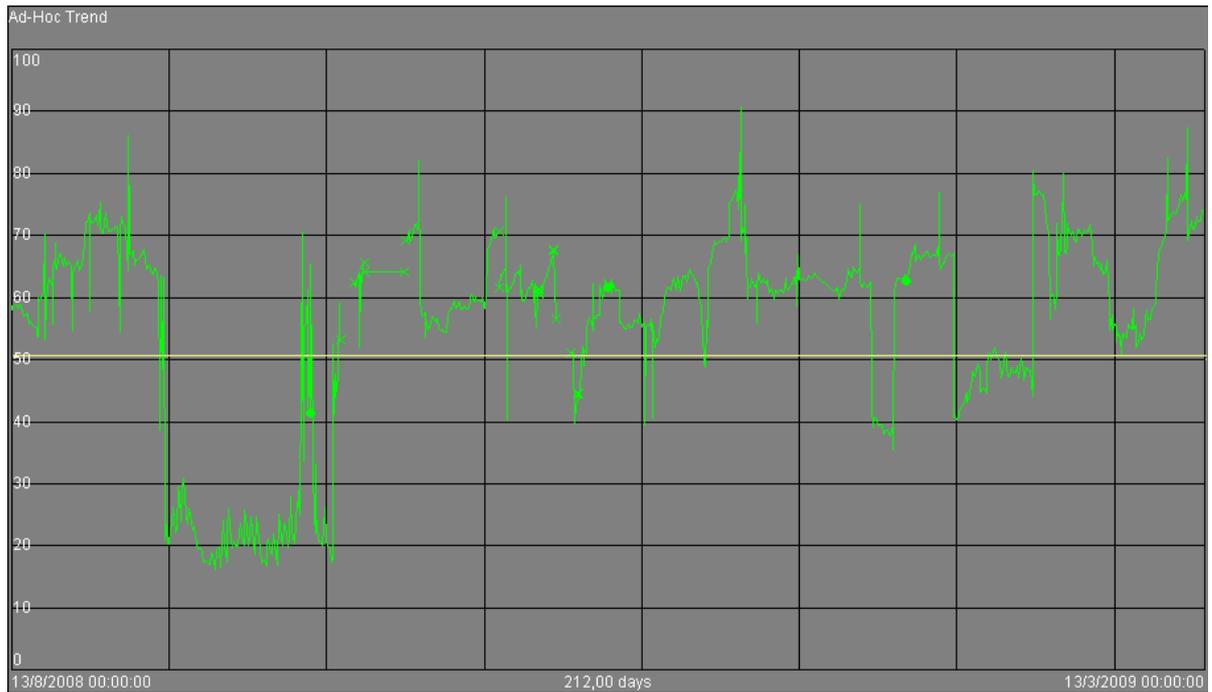


Figura 4.19 - Gráfico da temperatura de saída da carga em I - D e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

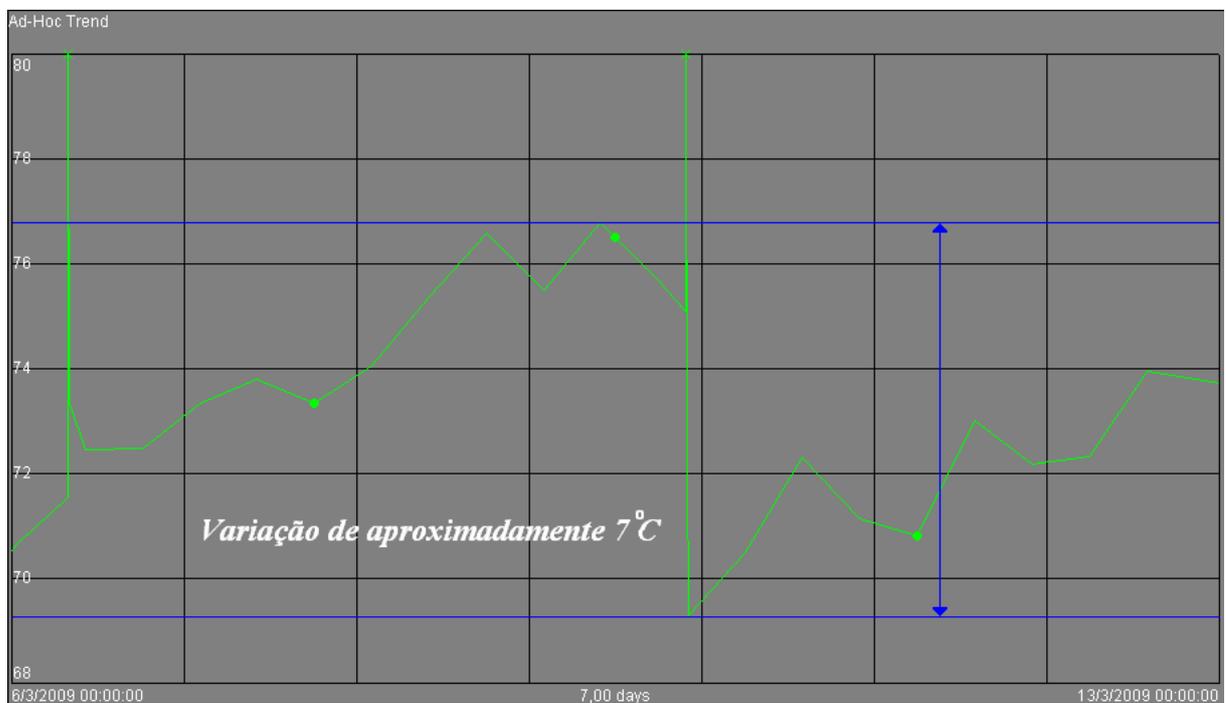


Figura 4.20 - Gráfico da temperatura de saída da carga de I - D e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

4.1.1 - Permutadores da Unidade de Lubrificantes – Histórico do Grupo I

Início de operação em 29/08/1969;

Nos últimos cinco anos;

- Sete intervenções;
- Três trocas de feixe tubular;
- Três eventos de falhas de tubos e contaminação da água de resfriamento;

A melhor condição é demonstrada pelo permutador I-A, o qual não demanda intervenção por falha desde 20/10/1999 e as mais severas condições de degradação nos permutadores I-C e I-D, o que se justificam com base nas análises das temperaturas, visto anteriormente.

4.2 - Permutadores da Unidade de Craqueamento: Grupo II

Conforme discutido no Capítulo 3, o grupo apresenta monitoração por PI (*Plant Information*) das temperaturas de entrada e saída da carga e de saída da água, após percorrer os dois permutadores de cada par. As vazões de água não são monitoradas, porém é sabido que as da carga não variam significativamente, ficando entre 88% a 94% da capacidade projetada durante o período avaliado.

Todos os pares de permutadores do Grupo II, II-AB, II-CD, II-EF e II-GH; recebem as cargas da mesma saída da torre de destilação e as suas temperaturas, ao longo do período de 13/08/2008 a 13/03/2009 são mostradas na Figura 4.21, com a máxima variação desta, entre 06/03/2009 e 013/03/2009 na Figura 4.22.

As temperaturas de saída das cargas de II-A, II-B, II-C e II-D são mostradas nas Figuras 4.23, 4.27, 4.31 e 4.35, respectivamente. Todos operaram com temperaturas de saídas das cargas tendendo a valores iguais ou menores que limites de processo previstos, a exceção de II-AB que por um período excedeu de aproximadamente 5°C. As máximas variações destas, no período de 06/03/2009 a 13/03/2009 foram pouco significativas, a exceção de II-GH, que teve uma queda de aproximadamente 37°C e são mostradas nas Figuras 4.24, 4.28, 4.32 e 4.36.

Nas temperaturas de saída da água, único par cujas temperaturas não tenderam a permanecer predominantemente acima dos limites de processo foi II-EF. Na maioria estas estiveram acima do limite de processo e próximas ou até, em alguns momentos, acima dos limites de projeto, tendo sido em média mais altas em II-AB. Estas são mostradas nas Figuras 4.25, 4.29, 4.33 e 4.37, para II-AB, II-CD, II-EF e II-GH, respectivamente.

As máximas variações de temperatura de saída da água de II-AB, II-CD, II-EF e II-GH, no período de 06/03/2009 a 13/03/2009 são mostradas na mesma ordem nas Figuras 4.26, 4.30, 4.34 e 4.38. Estas também mostram variações muito altas para as respostas esperadas em sistemas de água de resfriamento, com o valor mais alto sendo visto em II-GH, com quase 50°C.

Pela observação dos gráficos das temperaturas de saída das cargas e da água de resfriamento, assim como das máximas variações destas, notasse uma coerência indicativa de resposta decorrente de troca térmica. No entanto, como as temperaturas e variações de temperaturas da água tendem a serem superiores aos da carga, pode-se supor que esteja recebendo uma razão de energia térmica por unidade de massa superior ao previsto, ou seja, ou se teria uma vazão excessiva de carga ou reduzida de água de resfriamento. Uma vez que a hipótese de vazão excessiva de carga é impossibilitada por limitação sistêmica, sobra a de que a vazão de água de resfriamento deva estar abaixo do previsto o que, a princípio, esta confirmada por levantamentos de vazão por ultra-som, feitos nesta unidade em 2006.

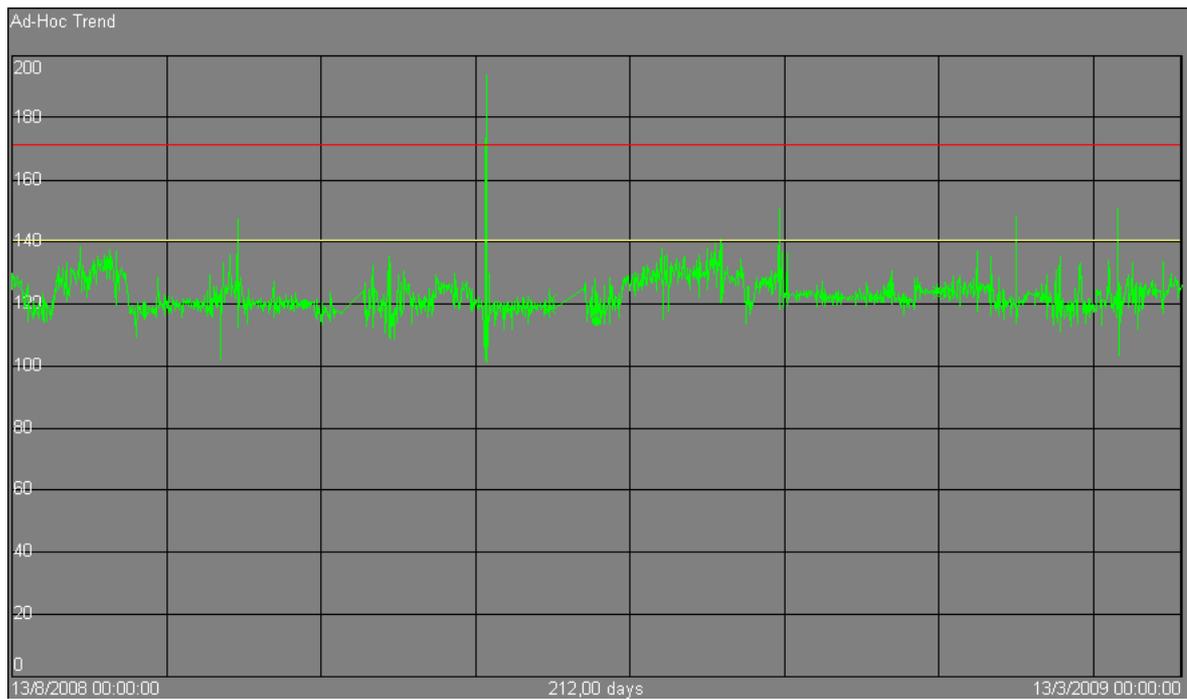


Figura 4.21 - Gráfico da temperatura de entra da carga do Grupo, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

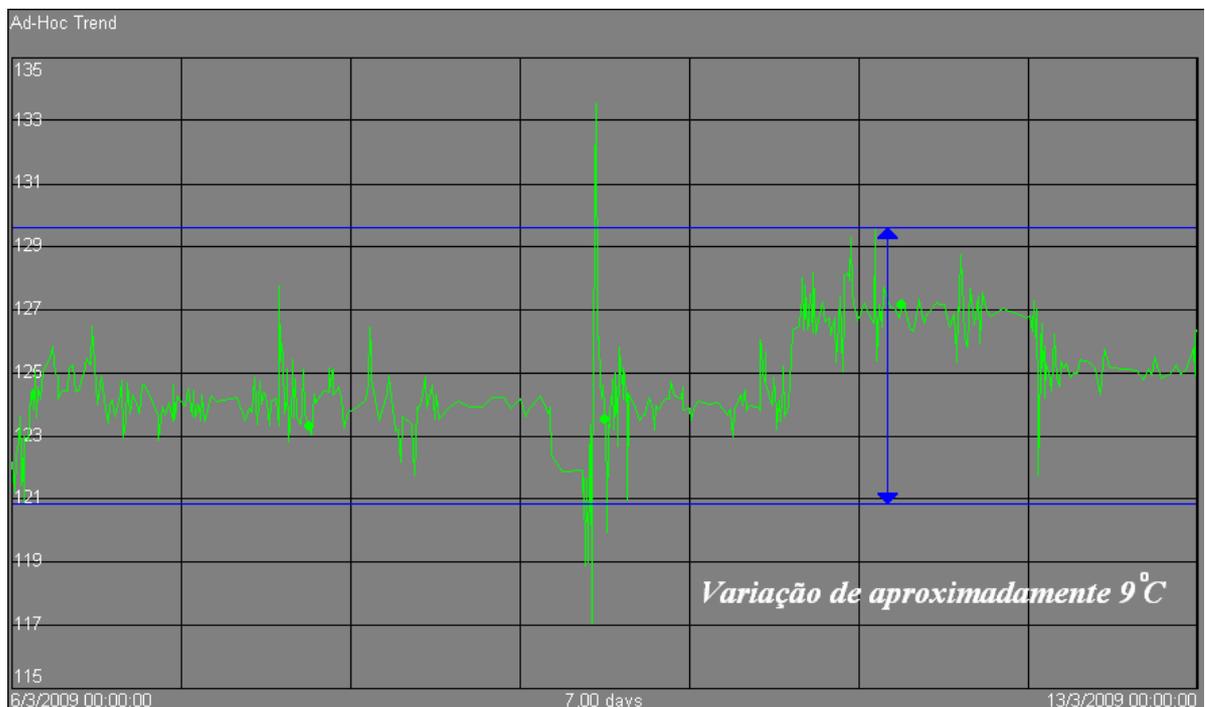


Figura 4.22 - Gráfico da temperatura de entrada da carga do Grupo II e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

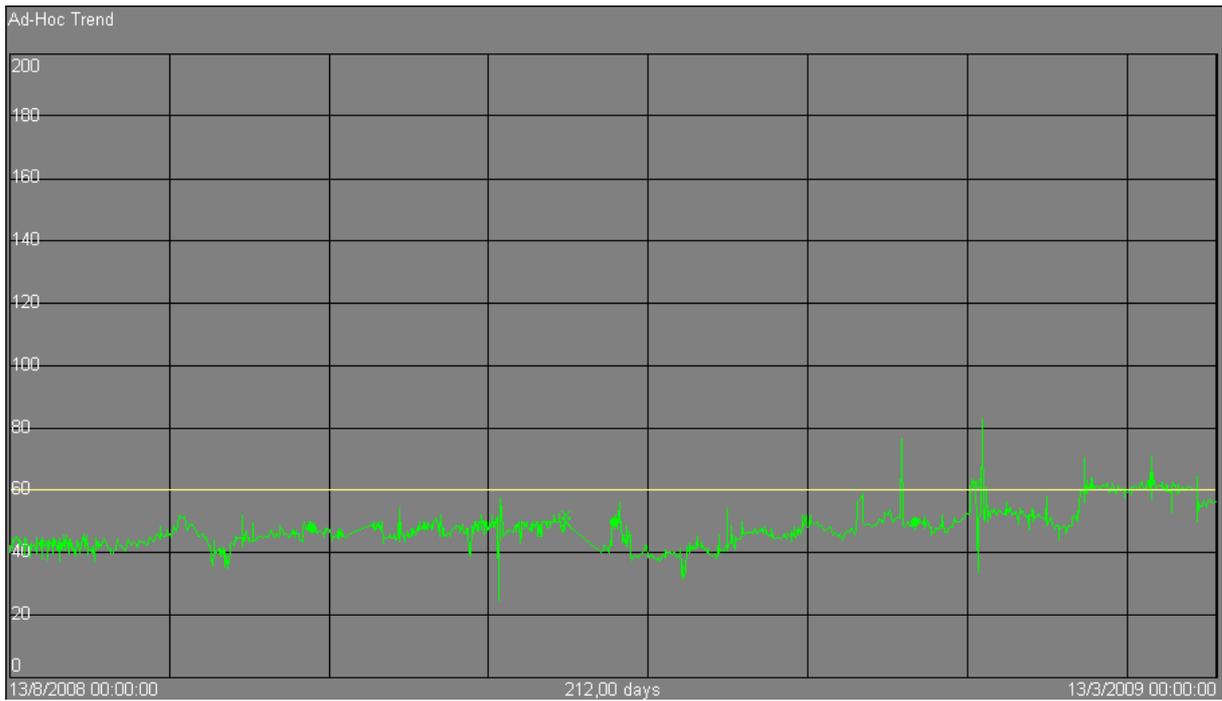


Figura 4.23 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-AB e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

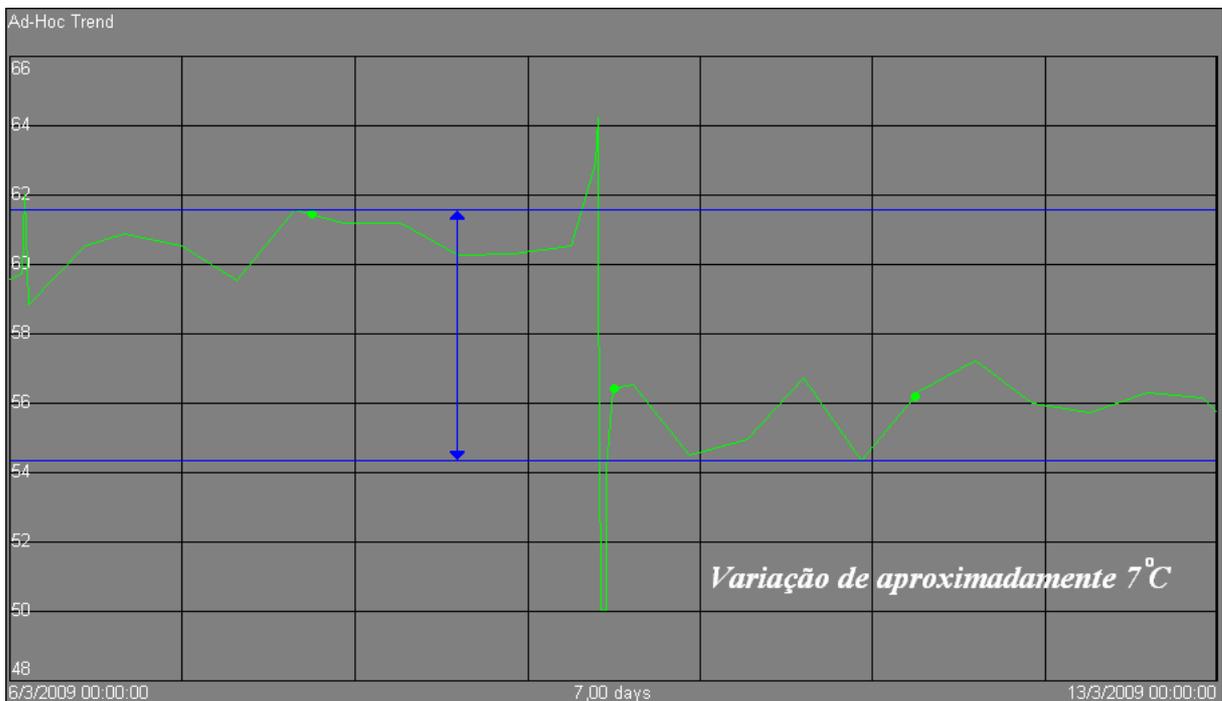


Figura 4.24 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-AB e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

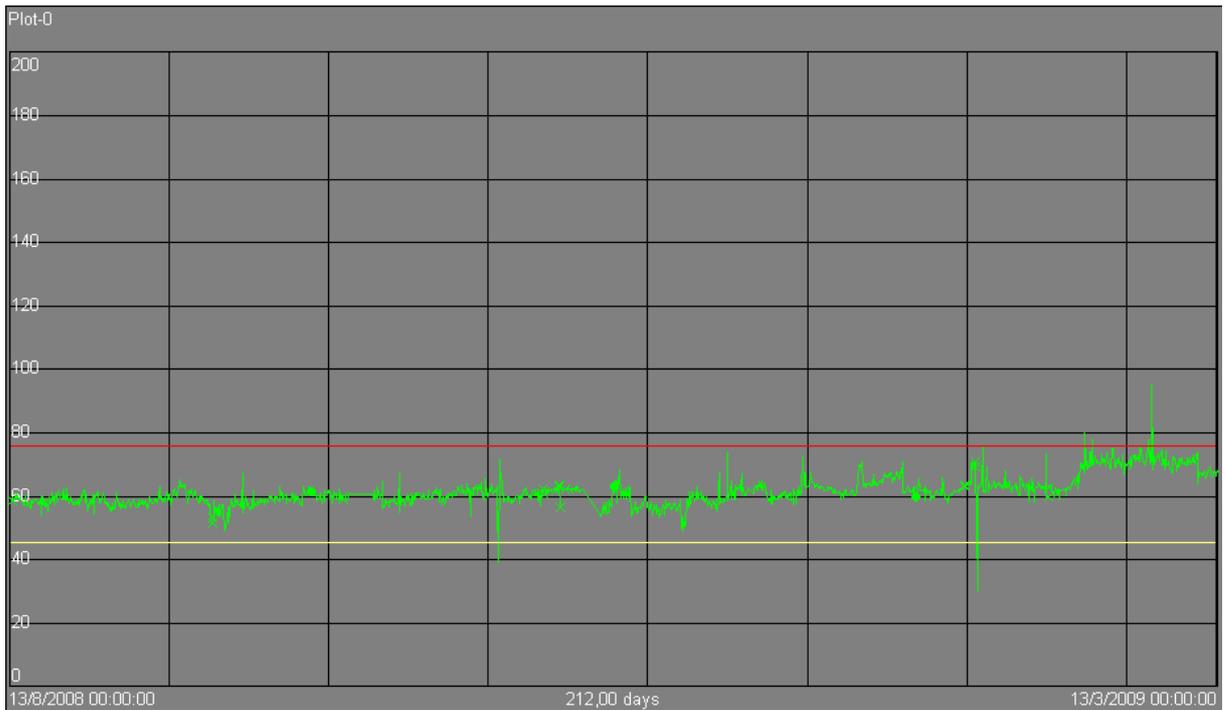


Figura 4.25 - Gráfico da temperatura de saída da água do para II-AB, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009.



Figura 4.26 - Gráfico da temperatura de saída da água do par II-AB e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

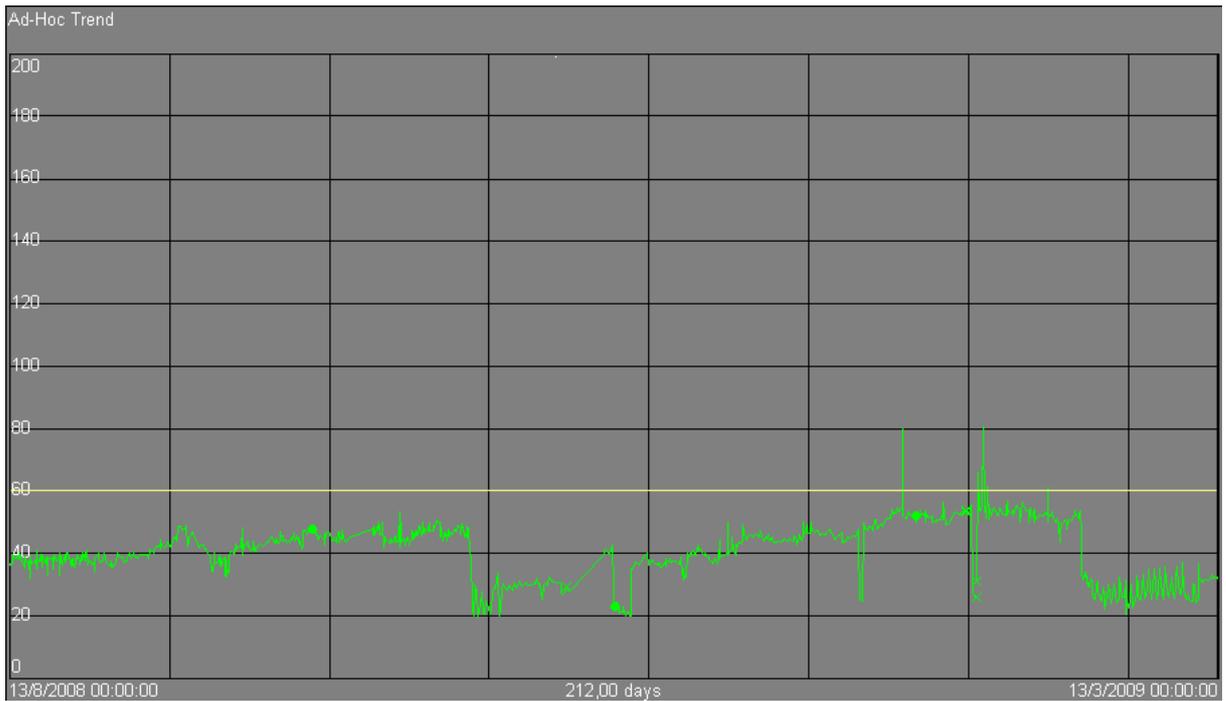


Figura 4.27 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-CD e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

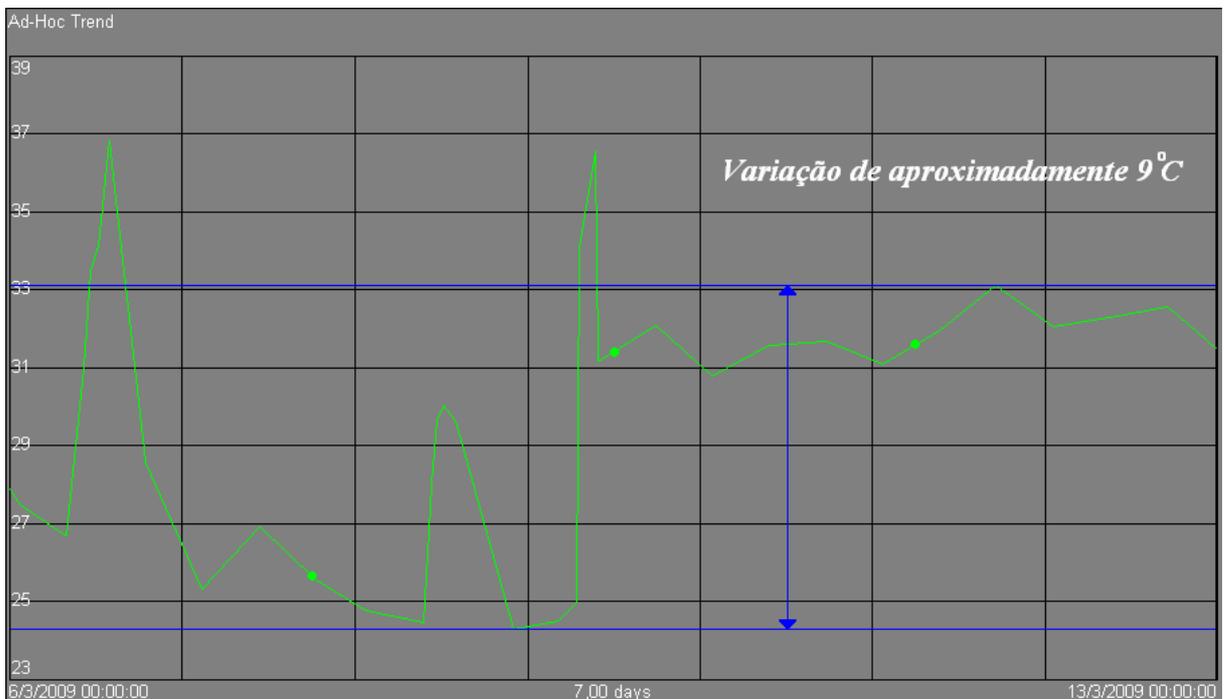


Figura 4.28 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-CD e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.



Figura 4.29 - Gráfico da temperatura de saída da água do para II-CD, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

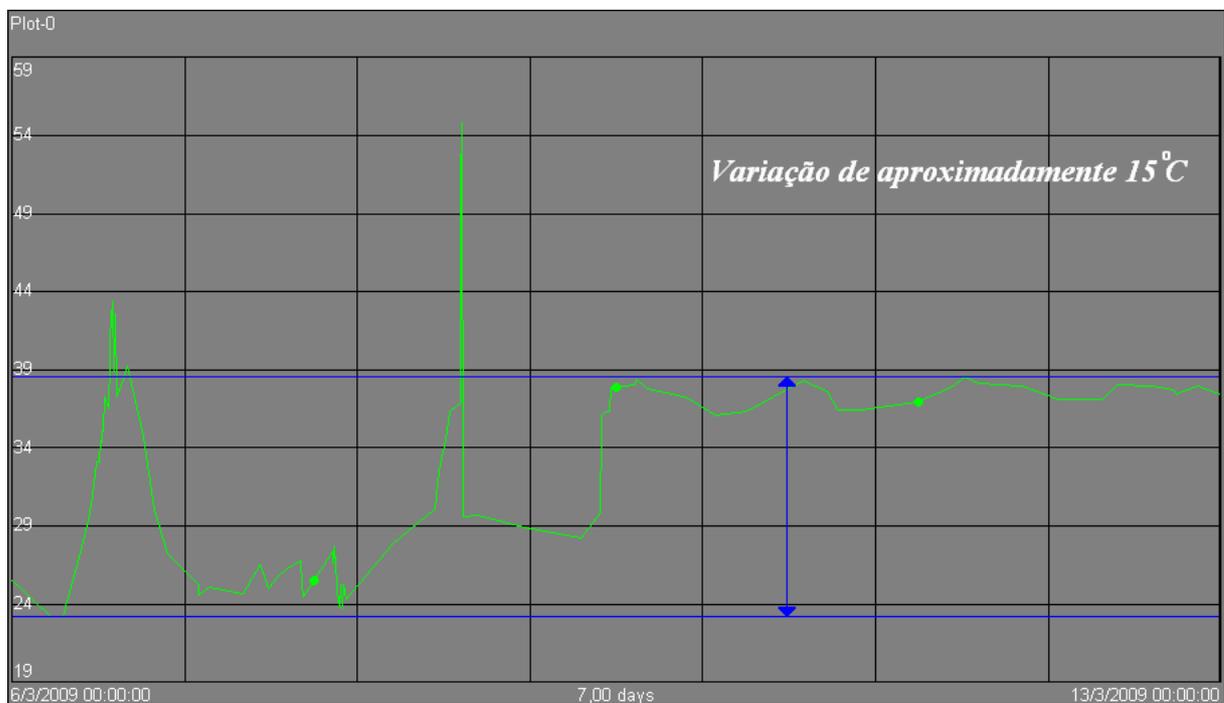


Figura 4.30 - Gráfico da temperatura de saída da água do par II-CD e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

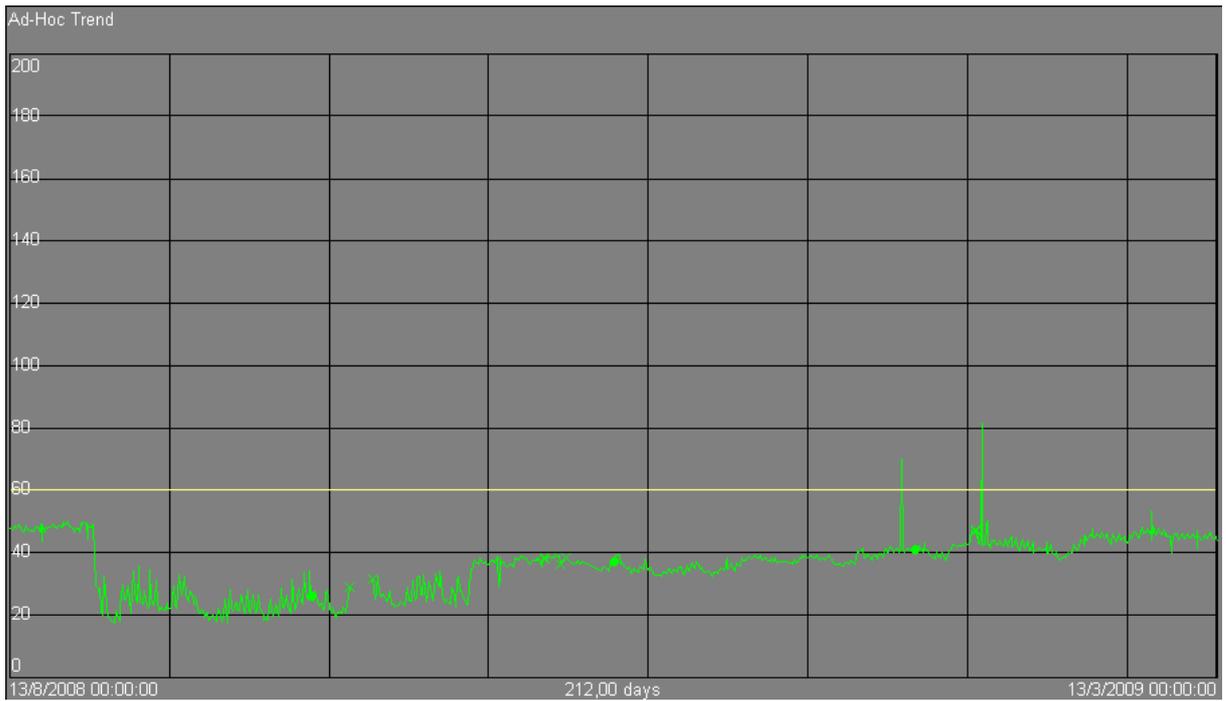


Figura 4.31 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-EF e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

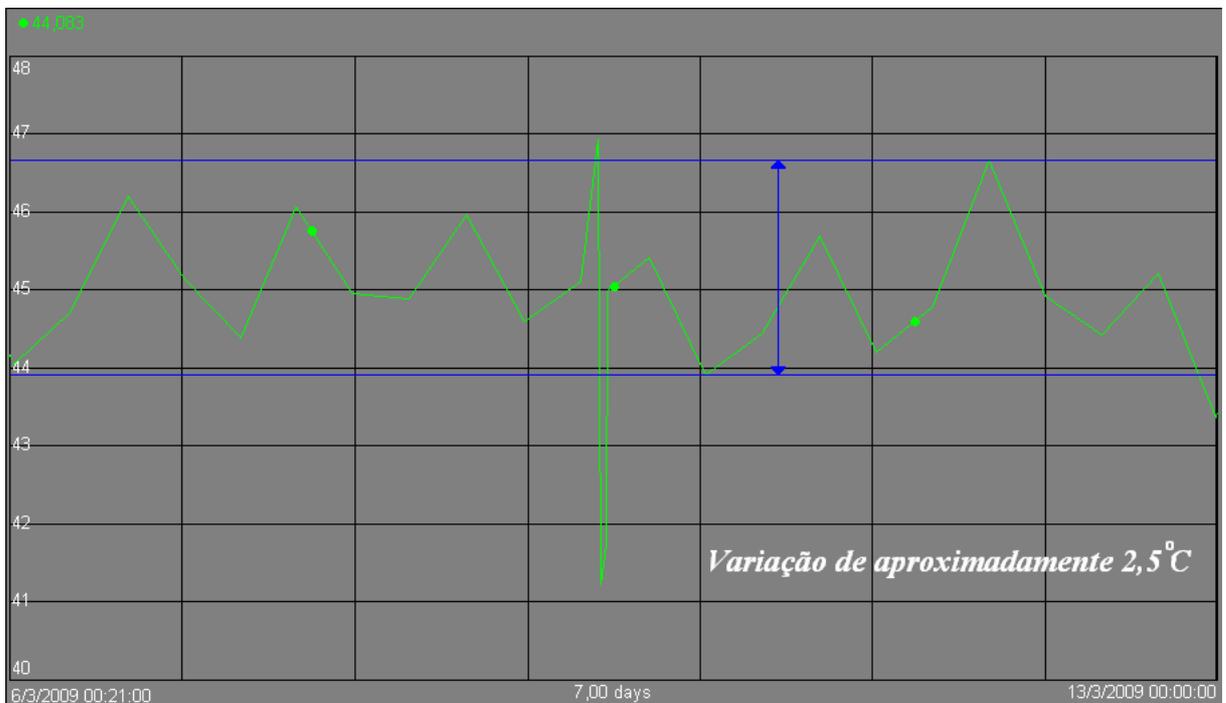


Figura 4.32 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-EF e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

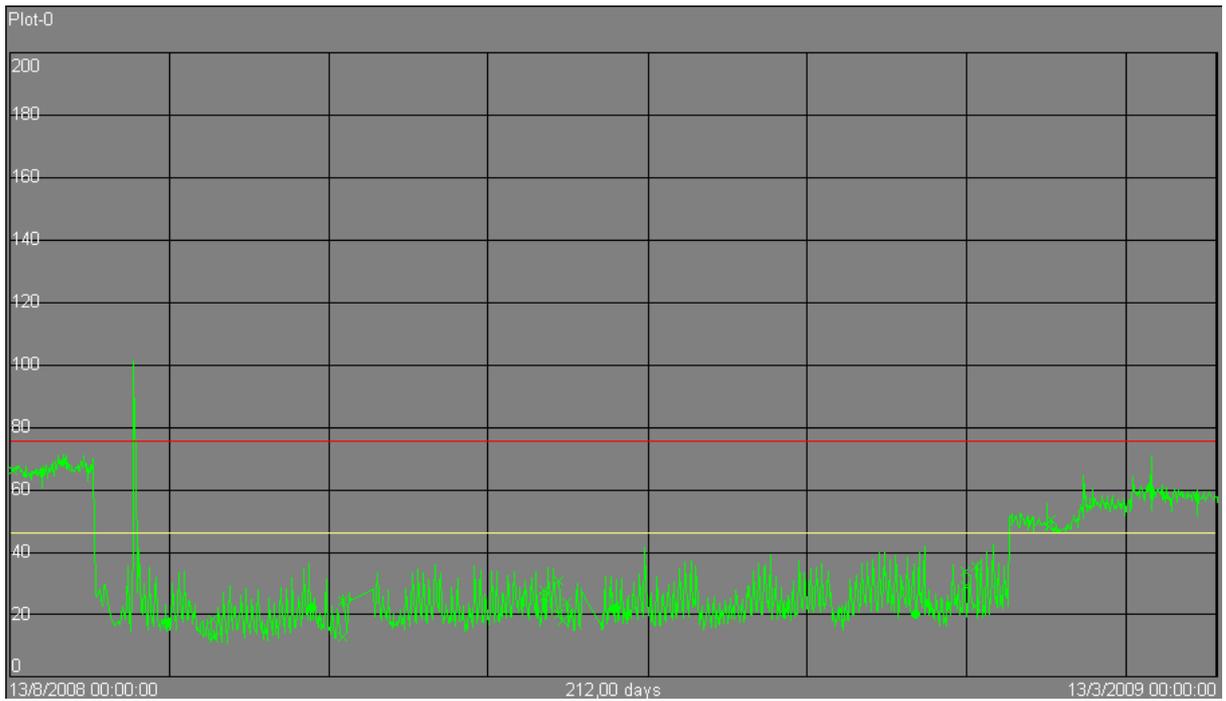


Figura 4.33 - Gráfico da temperatura de saída da água do para II-EF, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

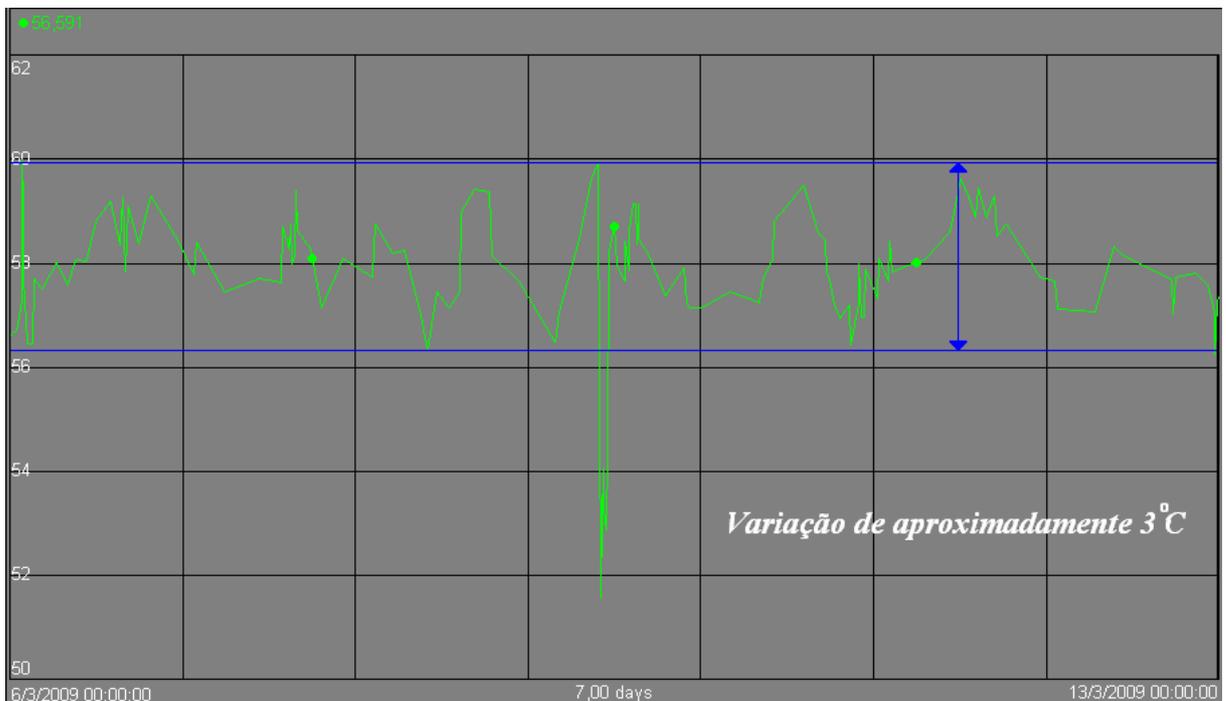


Figura 4.34 - Gráfico da temperatura de saída da água do par II-EF e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

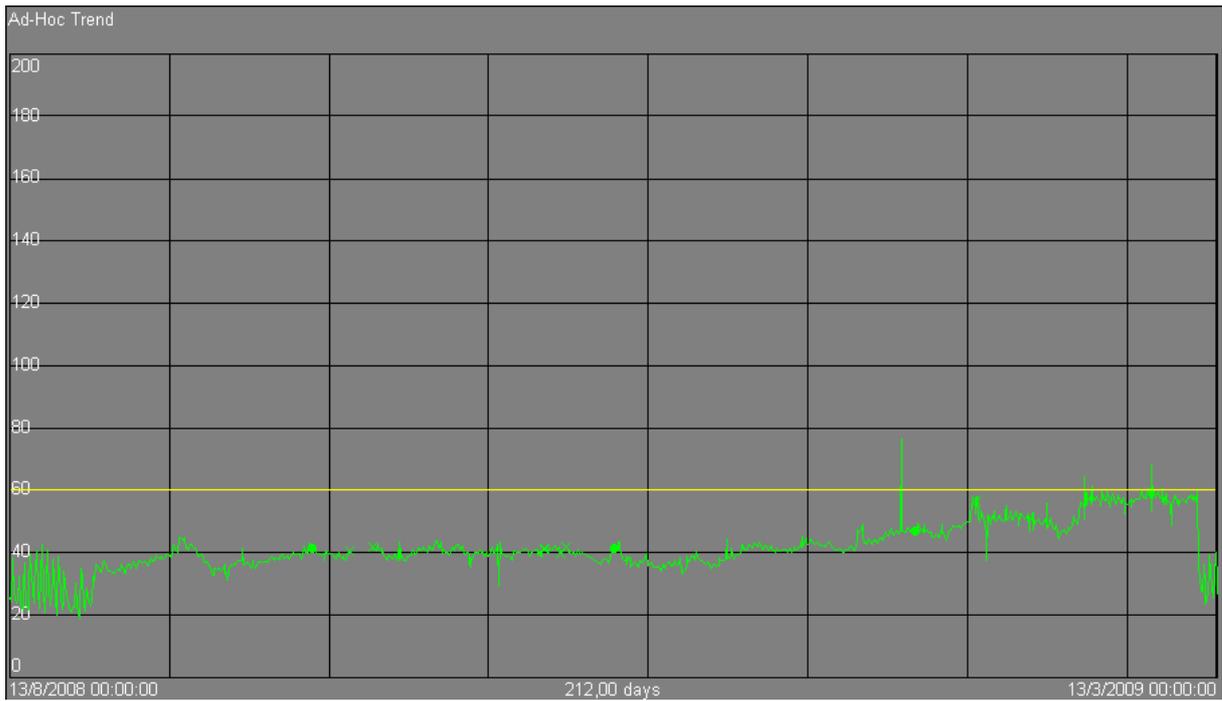


Figura 4.35 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-GH e o limite previsto de processo (linha amarela), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

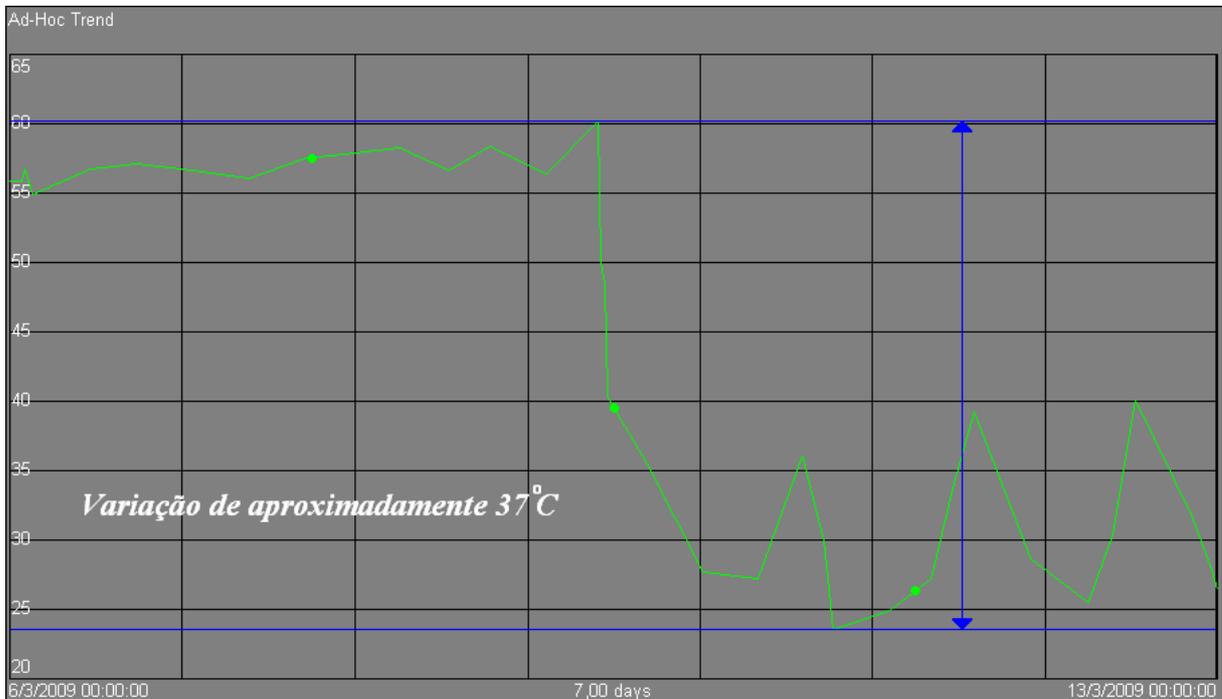


Figura 4.36 - Gráfico da temperatura de saída da carga do par II-GH e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

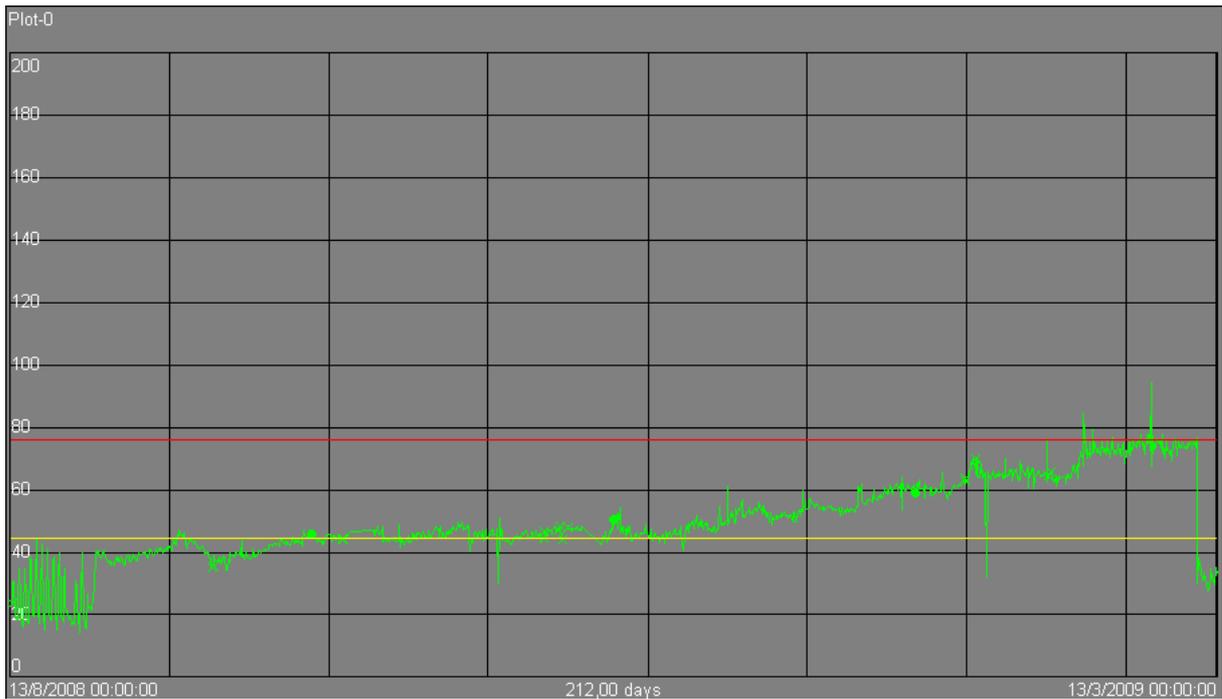


Figura 4.37 - Gráfico da temperatura de saída da água do para II-GH, limite previsto de processo (linha amarela) e de projeto (linha vermelha), de 13/08/2008 a 13/03/2009.

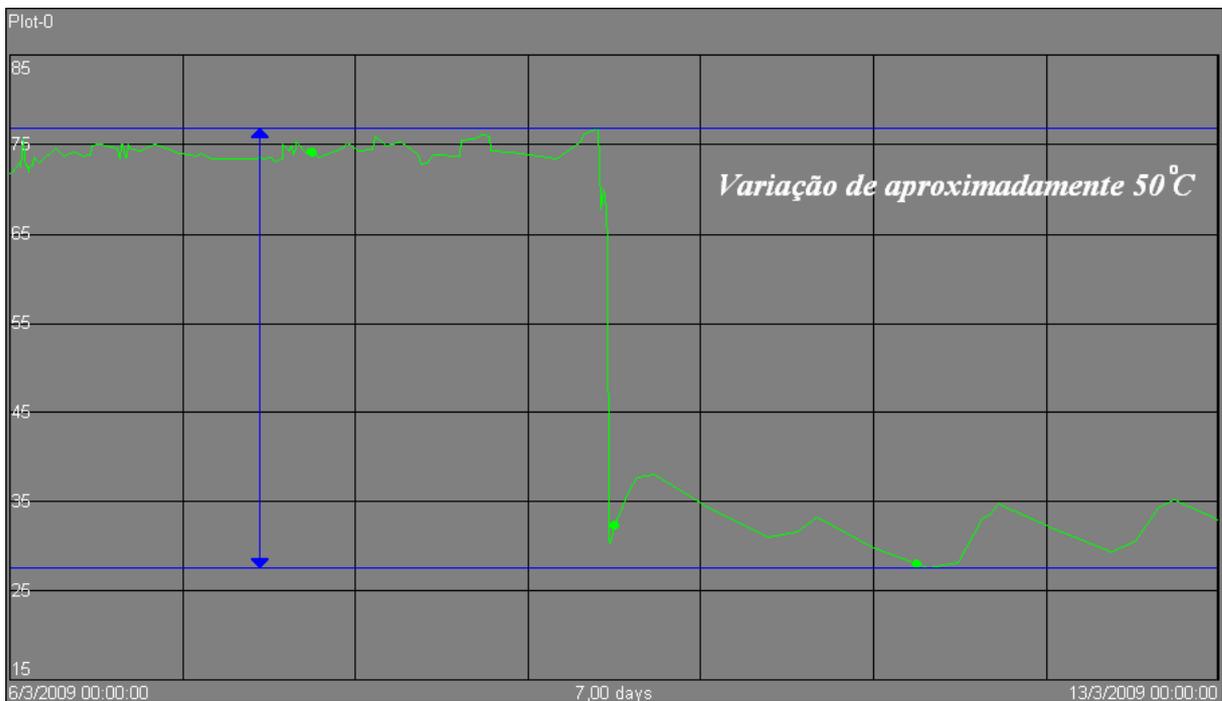


Figura 4.38 - Gráfico da temperatura de saída da água do par II-GH e a máxima variação desta (linhas azuis), entre 06/03/2009 e 13/03/2009.

4.2.1 - Permutadores da Unidade de Craqueamento – Histórico do Grupo II

Início de operação em 25/12/2003, como parte da expansão e modernização da unidade;

Nos últimos cinco anos;

- Total de 20 intervenções;
- Total de 10 trocas de feixe tubular;
- Total de 15 eventos de falhas, com contaminação da água de resfriamento;

As condições mais severas de degradação são observadas nos feixes B/D/F/H, em especial em II-B e II-C. Isto é coerente com a suposição de que haja problemas de vazão, uma vez que, estando estes permutadores trabalhando em serie, é esperado que devido às perdas de carga os segundos de cada serie sejam mais afetados.

4.3 - Resultados dos Cupons de Corrosão

A monitoração por cupons de corrosão mostra uma variação muito acentuada das taxas de corrosão uniforme, em todas as árvores de monitoração, de ambas as torres de resfriamento. No entanto, esta medida não representa nenhuma influência direta significativa para processos de deterioração como a corrosão sob depósito, nos quais a agressividade do eletrólito externo ao depósito tende a ser muitas vezes maior abaixo deste.

Uma taxa de corrosão uniforme reduzida pode ocultar taxas acentuadas tanto sob depósitos quanto sob tubérculos, caso estes já estejam formados e ativos. De qualquer forma, até por ilustrarem bem a grande variabilidade das condições que podem ser observadas em sistemas de água de resfriamento, são mostradas as taxas de corrosão medidas em ambas as árvores da Torre I, na Figura 4.39; e da única árvore da Torre II, na Figura 4.40.

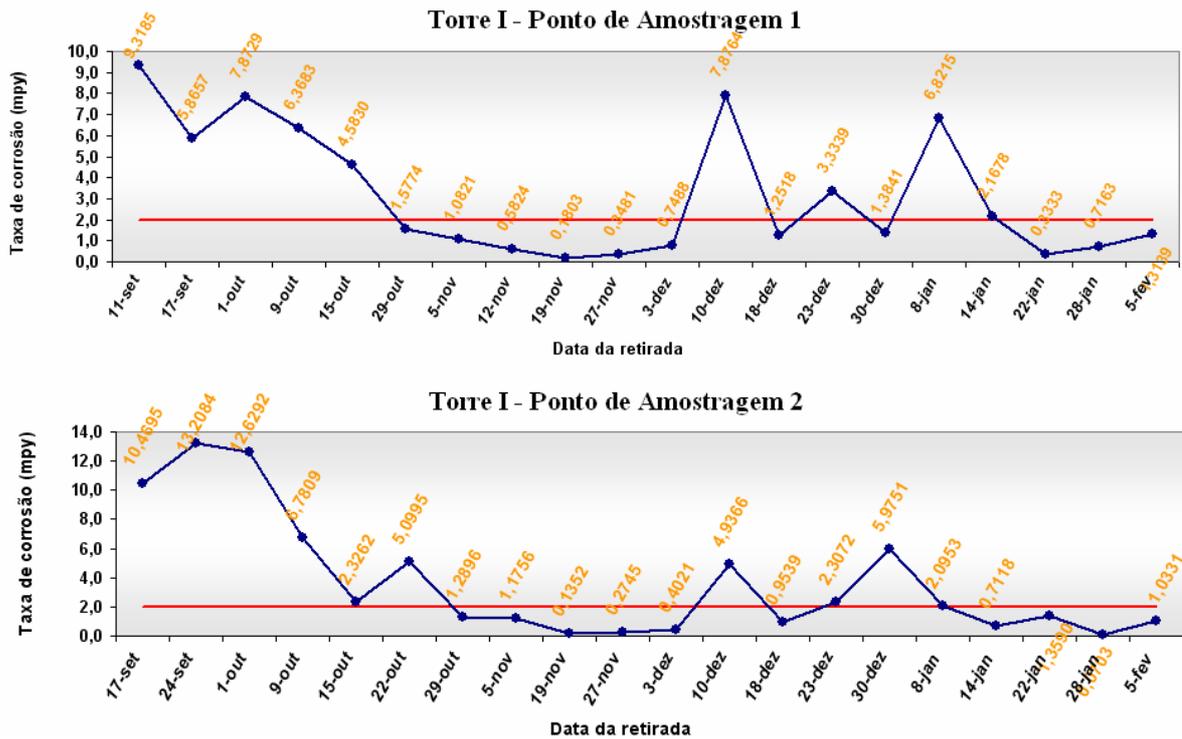


Figura 4.39 - Taxas de corrosão nos dois pontos de amostragem da Torre I, com meta (linha vermelha), e com o Ponto 1 no período de 11/09/2008 a 05/02/2009 e o ponto 2 no período de 17/09/2008 a 05/02/2009.

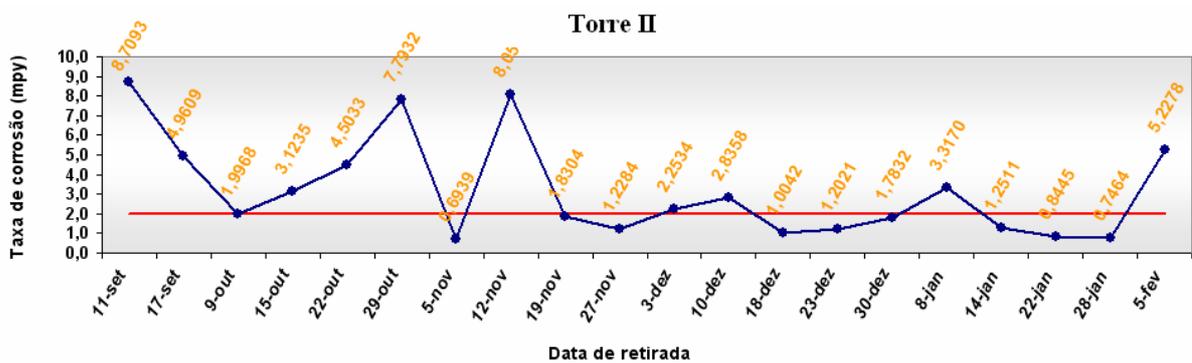


Figura 4.40 - Taxas de corrosão no ponto de amostragem da Torre II, com meta (linha vermelha), e no período de 11/09/2008 a 05/02/2009.

4.4 - Resultado da Análise do Produto de Corrosão

A macrografia mostrada na Figura 4.41 mostra o aspecto interno do depósito e da corrosão gerada no interior de uma amostra de tubo do permutador II-C. A coloração avermelhada é indicativa da predominância da associação de hidróxido ferroso e hidróxido férrico, ou seja, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Figura 4.41 - Macrografia de um tubo do permutador II-C, mostrando corrosão interna.

A análise por micro-sonda de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) de um ponto de deposição e corrosão da amostra do tubo permutador II-C, mostrado na Figura 4.42, gerou o espectro mostrado na Figura 4.42, no qual são vistos picos característicos das diferentes valências do ferro no produto de corrosão (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e de Si.



Figura 4.42 - Ponto de deposição e corrosão da amostra do tubo permutador II-C analisado por micro-sonda EDS.

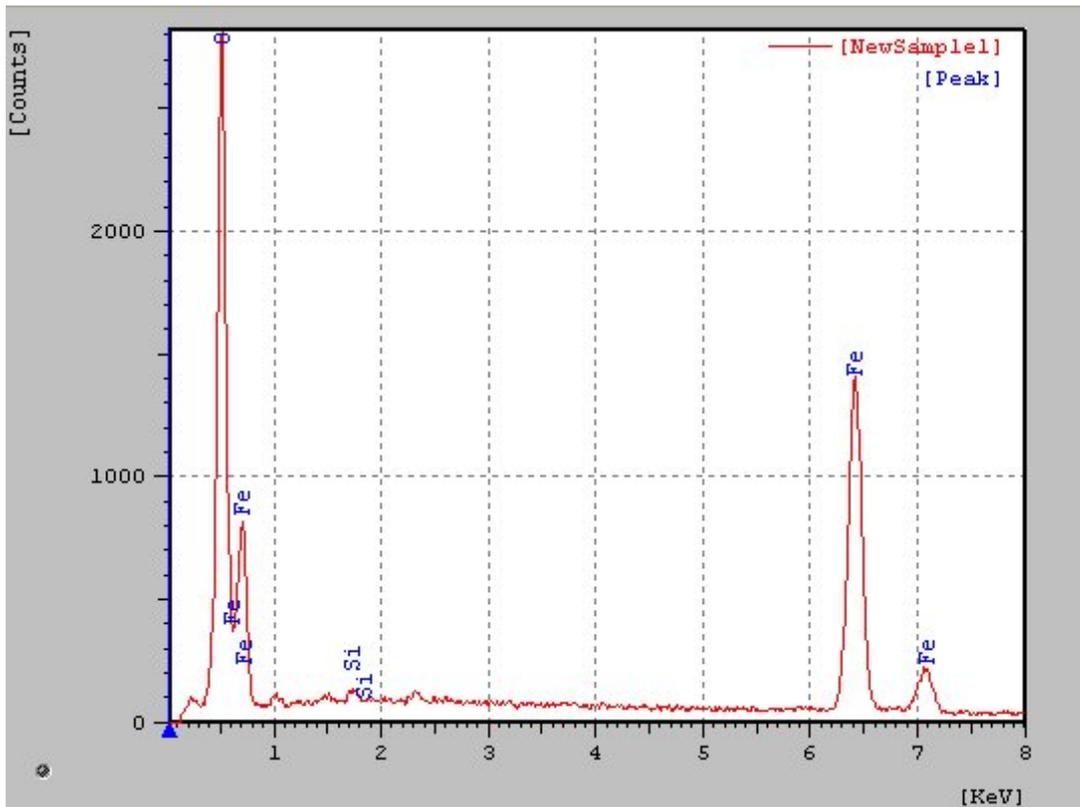


Figura 4.43 - Espectro em micro-sonda EDS do produto de corrosão do tubo do permutador II-C, mostrando picos de Fe e Si.

A presença de Si mais provável em decorrência de presença de particulado, silicatos ou simplesmente areia, porém pode ser indicativa da necessidade de maior controle da presença destes na água de resfriamento.

5 - CONCLUSÕES

Com base nos dados de campo, sobretudo o acompanhamento das temperaturas das cargas e da água de resfriamento, pode-se concluir que, com relação ao Grupo I, representativo da unidade de lubrificantes estudada:

- Têm como causa mais provável de seu menor histórico de falhas, quando comparado ao Grupo II, o fato de ter suas temperaturas mais adequadas aos valores recomendados pelas normas. No entanto a proximidade destes com os limites propostos e a ocorrência de transientes pode explicar o desempenho destes em relação a outros da bateria de água de resfriamento, onde há permutadores que não falharam no período analisado;
- Em tendo operado com as temperaturas e vazões de carga iguais ou menores que as de projeto, com as temperaturas da água também enquadradas nestes, pode-se concluir qualitativamente que este grupo de permutadores não apresenta indícios de problemas de vazão de água de resfriamento.

Com relação ao Grupo II, representativo da unidade de craqueamento estudada:

- Têm como causa mais provável de seu maior histórico de falhas, quando comparado ao Grupo I, o fato de ter suas temperaturas muito acima dos valores recomendados pelas normas. De fato, em alguns instantes estas chegam próximas às temperaturas limites de projeto, que são da ordem de duas vezes as recomendadas pela API 571, sendo a corrosão sob depósito um fenômeno termicamente ativado;
- Em tendo operado com as temperaturas e vazões de carga, em média, iguais ou menores que as de projeto, as elevadas temperaturas de saída da água também podem ser um indicio qualitativo de que este grupo de permutadores apresenta problemas de

vazão de água de resfriamento. Uma medição das vazões, realizada em 2006, concluiu que alguns dos permutadores da unidade de craqueamento operavam com quase a metade das vazões previstas. Como esta unidade passou por ampliação em 2003, podem estar havendo problemas com dimensionamento do sistema.

Com relação à totalidade do sistema de água de resfriamento, das unidades estudadas:

- A implantação de sistemas de monitoração das vazões de água de resfriamento poderia auxiliar a prevenção e o controle de falhas devido a depósitos, inclusive porque com a ocorrência destes no interior dos tubos, há aumento das perdas de carga nos permutadores;
- Revisão de critérios de projeto e operação para buscar, quando possível, adequar as temperaturas e vazões dos permutadores aos valores recomendados para minimizar a ocorrência de corrosão sob depósito.

6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para uma análise mais detalhada dos problemas relacionados à corrosão sob depósito e a própria água de resfriamento em si, um levantamento dos aspectos de tratamento físico-químico desta seriam muito relevantes.

Como foi visto, a presença de material insolúvel ou de baixa solubilidade é crucial. O depósito ocorre, para dadas temperaturas e vazões, dentro de faixas definidas de sólidos ou precipitados (nucleados em dadas condições físico-químicas).

Outro aspecto a ser estudado, embora bem mais complexo, é a otimização das variáveis operacionais de cada sistema. Já que os valores das temperaturas e vazões sugeridas em norma são uma generalização e não correspondem ao comportamento de todos os sistemas, em quaisquer condições, pois há uma sinergia muito grande entre estas e muitas outras variáveis na corrosão sob depósito.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API, API RP 571, Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, 1st Edition, American Petroleum Institute, Washington, United States, 2003a.

BENJAN, A. & KRAUS, A. D., **Heat Transfer Handbook**, John Wiley & Sons Inc., New York, United States of America, 2003.

DREW, **Princípios de Tratamentos de Águas Industriais**, Drew Produtos Químicos S.A., 1979.

FERRAZ, R. C., **Avaliação de Sistema Alternativo de Proteção Contra a Corrosão em Circuito de Água de Resfriamento**. Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro para obtenção do grau de mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007.

FONTANA, M. G & GREENE, N. D., Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York City, United States of America, 1967

GEAQUINTO, R. H., **Descrição Geral de Permutadores de Calor**, Apostila de Trocadores de Calor, Curso de Formação de Engenheiros de Equipamentos, Universidade Petrobras, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**, 3^aed., LTC Editora S.A, Rio de Janeiro, RJ. 1996.

GREGORY, R., Impact of Physical Conditioning on Small Particles and Consequences for Flocculation and Corrosion, **Cranfield University**, 3rd Symposium, Cranfield, United Kingdom, April, 1999.

JAMBO, H. M & FÓFANO, S. **Corrosão – Fundamentos, monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.

LUDWIG, E. E., **Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants**, Vol.3, 3rd Edition, GPP, Texas, United States of America, 2001.

MATAR, S. & HATCH, L. F., **Chemistry of Petrochemical Processes**, 2nd Edition, GPP, Massachusetts, United States of America, 2000.

MOHIUDDIN, A. K. M. & KANT, K., **Knowledge Base for Systematic Design of Wet Cooling Towers – Part I: Selection and Tower Characteristics**, International Journal of Refrigeration, Volume 19, Number 1, pp. 43-51, 1996.

NALCO (Nalco Chemical Company), **The NALCO Guide to Cooling Water Systems Failure Analyses**, McGraw-Hill Inc., New York, United States of America, 1993.

NALCO (Nalco Chemical Company), **The NALCO Water Handbook**, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, United States of America, 1988.

NETTO, A. **Tratamento de águas de abastecimento**. Editora da Universidade de São Paulo, 1966.

OHADI, M. M., **Heat Exchangers**. In: Dorf, R. C., The Engineering Handbook, 2nd Edition, CRC Press, Florida, United States of America, 2005.

PERDOMO, J. J. & SONG, I., Chemical and Electrochemical Conditions on Steel Under Disbonded Coatings: The Effect of Applied Potential, Solution Resistivity, Crevice Thickness and Holiday Size, **Corrosion Science**, Number 42, pp.1389-1415, 2000.

KENNEL, G. F., EVITTS, R. W. & HEPPNER, K. L., A Critical Crevice Solution and IR Drop Crevice Corrosion Model, **Corrosion Science**, Number 50, pp.1716-1725, 2008.

RASHID, N., ALAVI-SOLTANI, S & ASMATULU, R., **Crevice Corrosion Theory, Mechanisms and Prevention Methods**, 3rd Annual GRASP Symposium, Wichita State University, Kansas, United States of America, 2007.

ROZENTAL, L.Y., **Avaliação de Tratamentos de Água de Sistemas de Refrigeração Semi Abertos por Meio de Medidas Eletroquímicas**. Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro para obtenção do grau de mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 1999.

SABINO, R. S, **Inspeção de Feixes Tubulares de Trocadores de Calor**, Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação de Engenharia em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção do grau de mestre em Engenharia Mecânica, 2008.

SCHWEITZER, P.A., **Corrosion Engineering Handbook – Fundamentals of Metallic Corrosion – Atmospheric and Media Corrosion of Metals**, 2nd Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, United States of America, 2007.

SONG, F. M. & SRIDHAR, N., Modeling Pipeline Crevice Corrosion Under a Disbonded Coating with or without Cathodic Protection Under Transient and Steady State Conditions, **Corrosion Science**, Number 50, pp.70-83, 2008.

VANKEERBERGHEN, M., Critical Characteristic Dimension or Geometry for Determining the Susceptibility of a Crevice to Crevice Corrosion, **ProQuest Science Journals**, Corrosion Science Section, Volume 60, Number 8, page 707, 2004.