

Solução dos problemas de corrosão de um ciclo água-vapor de alta pressão numa indústria química

História de sucesso com a tecnologia Adicontrol

D. Gutiérrez, N. Ramos, P. Infante, C. Sanabria, M. C. Royo, N. Adroer y J. Aumatell

ADIQUÍMICA

Com base nas recomendações do EPRI (Electric Power Research Institute) e da IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) para os ciclos água-vapor de alta pressão, a empresa Adiquimia apresenta a sua tecnologia Adicontrol, que proporciona uma proteção anticorrosiva eficaz das superfícies metálicas de todo o ciclo água-vapor de alta pressão.

Palabras clave: Corrosão; Ciclo água-vapor de alta pressão; Permutadores de calor; Adicontrol.

Based on the recommendations that the organizations EPRI (Electric Power Research Institute) and IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) make for high pressure water-steam cycles, the company Adiquimia presents its Adicontrol technology, which allows achieve effective anti-corrosion protection of the metal surfaces of the entire high-pressure water-steam cycle.

Keywords: Corrosion; High pressure water-steam cycle; Heat exchangers; Adicontrol.

Introdução

Ciclo de água-vapor de alta pressão

O ciclo água-vapor a alta pressão é um processo industrial que tem, pelo menos, um dos dois objetivos seguintes:

- Transferir energia térmica para uma determinada unidade de produção.
- Transformar a energia térmica contida no vapor gerado em energia cinética que, por sua vez, será transformada em energia elétrica através de um alternador acoplado à turbina a vapor do sistema.

Problemáticas associadas às propriedades químicas da água nos ciclos água-vapor

A qualidade físico-química da água num

ciclo água-vapor a alta pressão é um fator determinante para o correto funcionamento deste tipo de sistemas, especialmente daqueles cujo objetivo é a geração de energia elétrica a partir da conversão da energia cinética/mecânica contida no vapor sobreaquecido gerado. Para tal, organizações internacionais como o EPRI (Electric Power Research Institute) ou a IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) e outras desenvolveram guias de "boas práticas" que reúnem o conhecimento empírico obtido em ciclos água-vapor reais, traduzindo-o sob a forma de recomendações e limites a manter para determinados parâmetros físico-químicos da água/vapor.

O objetivo destas recomendações é normalizar a química da água neste tipo de sistemas para os proteger contra os processos de corrosão química ou acelerada pelo fluxo (FAC), e evitar o transporte de compostos químicos no vapor, impedindo a sua deposição noutras partes do sistema, principalmente na turbina, o que poderia causar danos na mesma, bem como perdas significativas de desempenho.

O objetivo destas recomendações é normalizar a química da água neste tipo de sistemas para os proteger contra os processos de corrosão química ou acelerada pelo fluxo (FAC), e evitar o transporte de compostos químicos no vapor, impedindo a sua deposição noutras partes do sistema, principalmente na turbina, o que poderia causar danos na mesma, bem como perdas significativas de desempenho.

Um ciclo água-vapor apresenta problemas comuns a qualquer sistema em que a água entra em contacto com superfícies metálicas de composição diferente. No entanto, estes são exacerbados pelas condições extremas de funcionamento em termos de pressão e temperatura. Para além disso, a inclusão de elementos críticos no processo, tais como turbinas, sobreaquecimento e condensado, tornam o ciclo água-vapor um sistema particularmente sensível à qualidade da água, tanto líquida como em vapor.

Tendo em conta os atuais processos de pré-tratamento da água nas instalações de produção de vapor, os principais

problemas de corrosão nas superfícies de transferência de calor devem-se à deposição de óxidos metálicos (principalmente ferro) nas superfícies. [1].

» Os principais problemas de corrosão nas superfícies de transferência de calor devem-se à deposição de óxidos metálicos.

Uma das primeiras consequências da formação destes depósitos, para além do desenvolvimento de problemas de corrosão, é o facto de atuarem como isolantes e provocarem o sobreaquecimento das superfícies de transferência de calor. Por exemplo, no caso da hematite (Fe_2O_3) e da magnetite (Fe_3O_4), o coeficiente de transferência de calor pode ser até 80 vezes inferior ao do aço-carbono. É importante assegurar o tratamento da água da caldeira, uma vez que é importante garantir que a taxa de deposição e aglomeração das partículas de ferro nas superfícies de transferência de calor seja reduzida.

Os principais fatores a ter em conta para um funcionamento ótimo do ciclo água-vapor podem ser resumidos nos pontos seguintes:

- **Entrada de contaminantes na água de reposição ao ciclo.** Certas substâncias químicas, presentes na água do gerador como sólidos dissolvidos ou coloidais, podem passar para o vapor através de processos de vaporização seletiva, causando problemas de corrosão, dissolução e/ou deposição, diminuindo a sua eficiência nominal [2-4]. A sílica é um dos contaminantes mais problemáticos nos ciclos água-vapor, pois forma incrustações muito aderentes no interior das caldeiras e turbinas, o seu potencial de arrastamento aumenta com o aumento da pressão de vapor e pode penetrar muito facilmente num sistema de vapor. O sódio é outro contaminante que causa problemas nas caldeiras, pois é a principal causa de muitos processos de corrosão. Por isso, é importante monitorizar a água nos ciclos água-vapor. A qualidade da água à saída do pré-tratamento pode ser avaliada com base na sua condutividade específica. A condutividade catiónica representa um dos índices mais relevantes no funcionamento de um ciclo água-vapor, sendo normalmente

água a la salida del pre-tratamiento puede evaluarse en función de la conductividad específica de la misma. La conductividad catiónica representa uno de los índices de mayor relevancia en la operación de un ciclo de agua-vapor, y se suele monitorizar con medidores en continuo en los diferentes puntos de ciclo agua-vapor.

monitorizada con medidores continuos en los diferentes puntos del ciclo

- **pH da água do ciclo.** Os valores de pH são indicados em todos os pontos, de acordo com as recomendações do fabricante e o tipo de tratamento químico. Valores de pH adequados permitem trabalhar em condições ótimas do ponto de vista da minimização dos fenómenos de corrosão das superfícies metálicas.

- **Níveis de oxigénio dissolvido na água do ciclo.**

O oxigénio pode ser considerado como a força motriz da corrosão e, por esta razão, são feitos grandes esforços para evitar a sua presença na água da caldeira. O oxigénio dissolvido deve ser removido por degaseificação térmica da água de alimentação, sendo esta ação completada pela adição de redutores que destroem os vestígios de oxigénio ainda presentes na solução. Portanto, embora o equipamento de degaseificação presente no ciclo seja responsável pela eliminação da maior parte do oxigénio dissolvido presente na água, é necessário aperfeiçoar esta eliminação para atingir os valores recomendados nas normas e diretrizes correspondentes. Em qualquer caso, é interessante recordar que as camadas protetoras são um produto da oxidação do metal, a um valor inferior ao máximo. Se a oxidação progredir, estas camadas protetoras deixam de se formar e a corrosão progride impulsionada pelo meio oxidante.

Caso de estudo de um episódio de corrosão por depósito nos permutadores de calor de uma fábrica da indústria química avançada

Descrição das instalações

Este estudo descreve a solução adotada pela Adiquimica para resolver um episódio de corrosão sob depósito nos permutadores de calor de uma fábrica da indústria química.

A figura 1 mostra o diagrama de fluxo do ciclo água-vapor da fábrica. Os elementos característicos da instalação são detalhados de seguida:

- Sistema de pré-tratamento da água, ou operações unitárias para condicionar a água de alimentação ao ciclo, que serve para compensar as perdas do sistema (descargas aplicadas ao sistema, vapor não condensado ou condensado não recuperado).

- Desgaseificador, ou sistema para a remoção de gases dissolvidos por contacto da água de alimentação com vapor a baixa pressão. O parâmetro característico de um desgaseificador é o seu desempenho na remoção do oxigénio dissolvido contido na água, que é o principal responsável pela oxidação das linhas metálicas de circulação de água.

- Caldeira, ou vaporizador de água por transferência de calor proveniente da combustão do combustível utilizado na instalação. De acordo com a classificação estabelecida pela organização internacional EPRI (Electric Power Research Institute) [5, 6], a caldeira opera a altas pressões de geração de vapor, pois opera acima de 40 bar (aproximadamente 600 psi), estando, portanto, sujeita às recomendações estabelecidas por esta organização.

- Condensador, entre o vapor que sai dos tubos do permutador de calor e a água de arrefecimento da instalação (ela própria arrefecida por um dispositivo de arrefecimento evaporativo). Este elemento, que funciona sob vácuo, tem por objetivo condensar o vapor para uma utilização máxima dos recursos da instalação.

- Este estudo descreve a solução adotada pela Adiquimica para resolver um episódio de corrosão sob depósito nos permutadores de calor de uma fábrica da indústria química.

Figura 1. Diagrama de fluxo dos principais elementos do ciclo água-vapor do caso de estudo

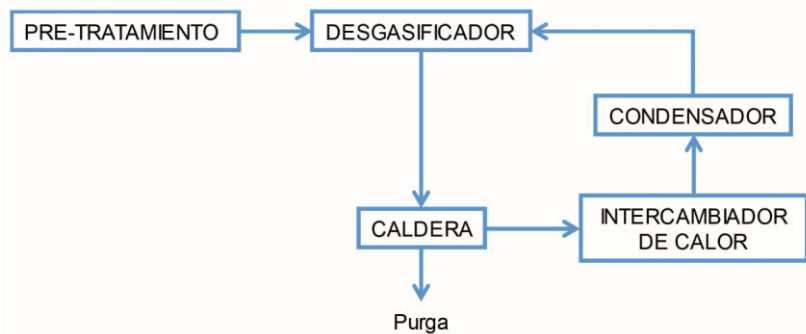


Figura 2. Tubos da instalação afetados por corrosão baixo depósito

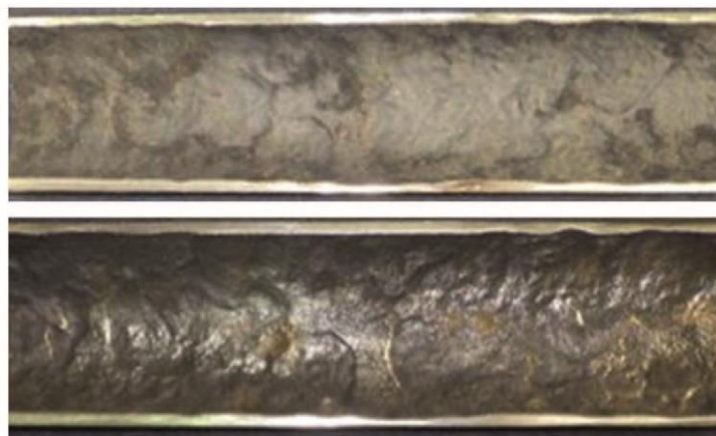


Figura 3. Tubos do permutador de calor bloqueados devido à acumulação de depósitos elevados



Problemática da corrosão em sub-depósitos antes da intervenção com aditivos

Antes da intervenção da Adiquimica, um dos permutadores de calor da instalação encontrava-se obstruído e deformado. No ciclo água-vapor ocorreram os seguintes problemas, que originaram paragens de produção adicionais às programadas, com os custos associados, quer em termos de materiais a substituir, quer em termos de paragem temporária da atividade produtiva:

- Corrosão sob depósito nos tubos do permutador de calor. Os tubos afetados sofreram uma perda de espessura devido à corrosão, o que provocou uma fuga. A figura 2 mostra os tubos afetados pelos fenómenos de corrosão.
- Elevada acumulação de depósitos no coletor de admissão e nos tubos

do permutador de calor. Os depósitos provêm da corrosão das superfícies metálicas do ciclo água-vapor. A figura 3 mostra os tubos do permutador bloqueados.

A causa da corrosão sob o tanque foi o tratamento inadequado e a falta de controlo dos parâmetros críticos do ciclo água-vapor antes da intervenção da Adiquimica. O pH da caldeira e dos condensados situava-se entre 5 e 6. A figura 4 mostra os valores de pH antes da intervenção da Adiquimica. O pH médio era de pH=5,74 na caldeira e pH=5,81 no condensado. Para operar em condições ótimas do ponto de vista da minimização dos fenómenos de corrosão das superfícies metálicas, recomendam-se valores de pH da ordem das 9,2 unidades em todos os pontos do ciclo água-vapor. Assim, os baixos valores de pH no ciclo água-vapor favoreceram os fenómenos de corrosão das superfícies metálicas. Como consequência da elevada

corrosão registada na instalação, observaram-se os seguintes fenómenos. Foram detetados níveis elevados de ferro na caldeira e nos condensados. A Figura 5 mostra os valores de ferro antes da intervenção da Adiquimica. A concentração média de ferro era de 5.000 ppb na caldeira e 1.000 ppb nos condensados.

Ações de melhoria para o controlo do ciclo do vapor de água

Solução da Adiquimica

Com o objetivo de manter o máximo rendimento do ciclo água-vapor e evitar os fenómenos de corrosão do ciclo e a acumulação de depósitos no permutador, a Adiquimica implementou as seguintes ações de melhoria:

- Otimização do tratamento químico.
- Implementação da tecnologia
- Adicontrol para o ciclo água-vapor.

Figura 4. Evolução do pH na purga da caldeira e no condensado antes e depois da intervenção da Adiquimica.

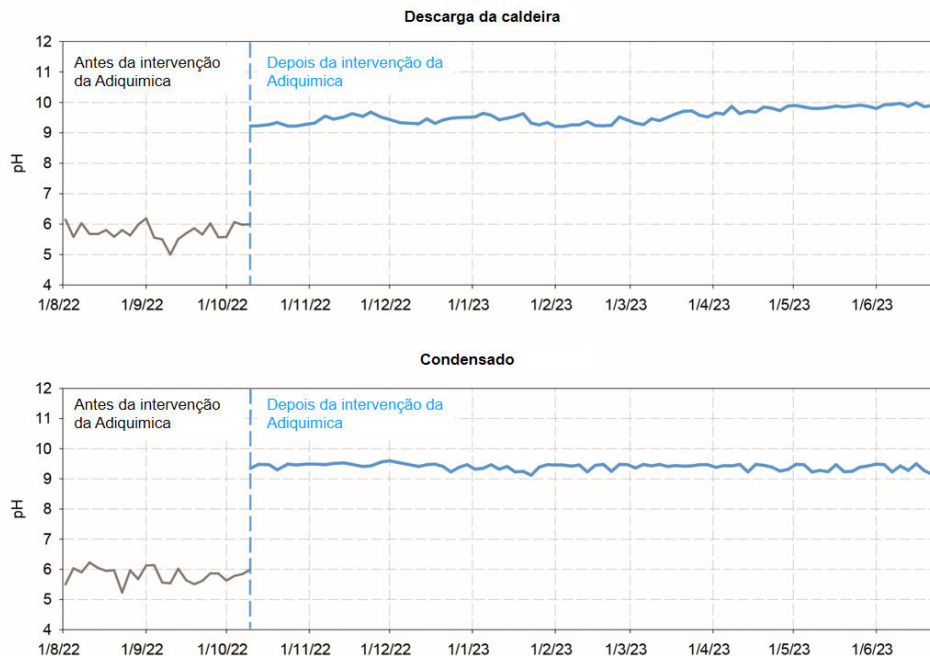
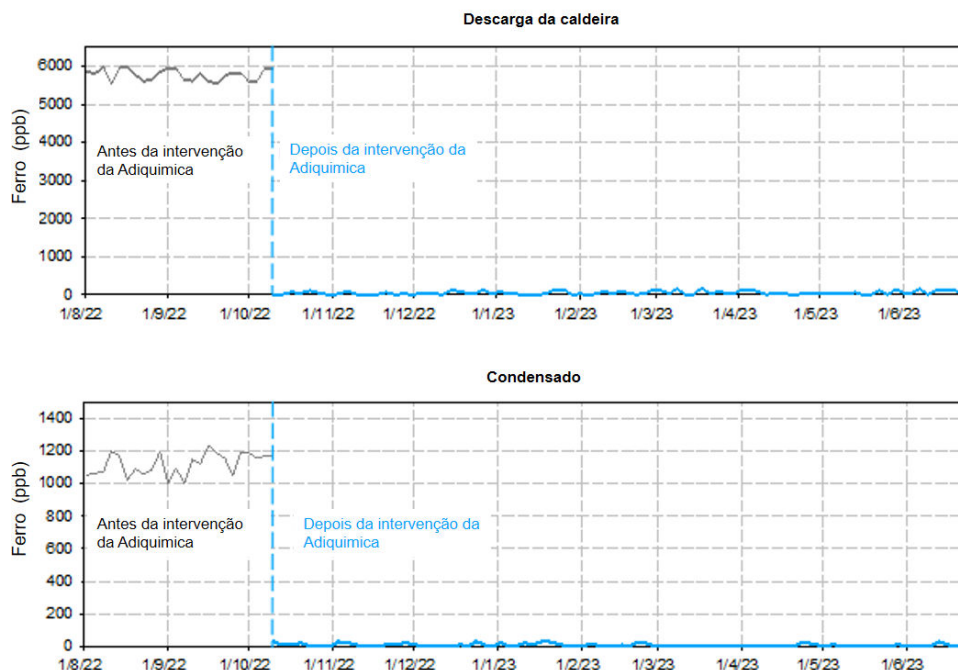


Figura 5. Evolução da concentração de ferro na descarga da caldeira e no condensado antes e depois da intervenção da Adiquimica.



Tratamento químico otimizado do ciclo água-vapor

Foi implementado um tratamento baseado em redutor de oxigénio, alcalinizador de voláteis e alcalinizador de água do permutador, com os seguintes objetivos:

- Redução do oxigénio residual na alimentação e nas linhas de vapor e de condensados.
- Alcalinização das linhas de alimentação e de condensados.

Ambos os tratamentos baseiam-se na utilização de compostos com contribuição salina nula e de natureza volátil, de modo a atuarem em todos os pontos do ciclo, mesmo que sejam doseados na linha de alimentação após a operação de desgaseificação.

Os redutores de oxigénio utilizados têm também um efeito passivante, ou seja, permitem que as camadas superficiais de óxido não protetoras sejam

transformadas em magnetite ou em óxidos de ferro mistos de natureza protetora. Dada a volatilidade dos redutores utilizados, esta funcionalidade mantém-se nas linhas de alimentação, de vapor e de condensados, proporcionando uma proteção completa do circuito.

Os compostos alcalinizantes utilizados baseiam-se em misturas de compostos neutralizantes voláteis com duas funções distintas:

- Neutralização do CO₂ proveniente da decomposição térmica das espécies carbonosas contidas na água de alimentação do ciclo.
- Aumento do pH sem aumento substancial da carga salina da água.

A alcalinização da água do gerador, ao mesmo tempo que promove a formação de um tampão com pH da ordem das 9,2 unidades, tem como objetivo neutralizar eventuais descidas de pH provocadas por

perturbações no ciclo, tais como eventuais contaminações por compostos orgânicos de baixo peso molecular, degradação de produtos de tratamento, etc.

Tecnologia Adicontrol para o ciclo água-vapor

O ciclo água-vapor é fundamental para a eficiência da produção da fábrica. Por isso, um tratamento ótimo e personalizado da água do ciclo água-vapor é importante para manter a eficiência da produção de vapor. Adicontrol é uma tecnologia desenvolvida inteiramente pela Adiquimica que permite um controlo integral e fiável dos nossos tratamentos do ciclo água-vapor. Proporciona a segurança de saber que as instalações estão controladas, poupando água, energia e dinheiro.

A nossa experiência em tratamentos dos ciclos água-vapor de alta pressão, e a constante inovação, permite-nos oferecer uma solução

adaptada a cada instalação, informações a partir da Web com personalizando e utilizando os produtos e a tecnologia mais avançados. A tecnologia Adicontrol foi concebida especificamente para as necessidades da fábrica, monitorizando as condições do sistema e o desempenho do ciclo água-vapor em tempo real. A tecnologia Adicontrol implementa um sistema de controlo e suporte especializado adaptado à Indústria 4.0, resultando numa maior eficiência, produtividade e rentabilidade do processo. Melhora o desempenho do processo, controla a corrosão, mantém as superfícies limpas e reduz o consumo de água e energia. Os resultados permitem que os objetivos de sustentabilidade sejam cumpridos com a produção contínua de vapor e a proteção do sistema, reduzindo os custos operacionais e as emissões de CO₂.

O Adicontrol está ligado a um servidor que regista continuamente todas as variáveis do processo. Os dados monitorizados são avaliados através de análise de cenários e inteligência artificial que permitem a gestão integral da informação e a aprendizagem dos padrões de comportamento de cada instalação. Gera relatórios de indicadores chave de processo (KPIs). Dispõe de um sistema de alarme avançado em caso de desvio. É um serviço ativo 24 horas por dia, 365 dias por ano. Permite a visualização online das

informações a partir da Web com qualquer dispositivo.

A nossa equipa de técnicos e especialistas gere permanentemente as informações relevantes e os principais aspetos da instalação para fazer um diagnóstico preciso do estado do processo, fazer recomendações para ajudar na tomada de decisões, otimizar e adaptar o desempenho de forma dinâmica, intervir antes que o problema ocorra, tomar medidas imediatas em resposta a alarmes e desvios e resolver situações complexas.

Resultados das ações de melhoria

A implementação do tratamento otimizado e da tecnologia Adicontrol permitiu que o ciclo água-vapor funcionasse com os valores recomendados dos parâmetros críticos da instalação, tal como estabelecido pelas diretrizes EPRI [5, 6]. Os problemas de corrosão nas superfícies de transferência de calor foram eliminados. As figuras 4 e 5 mostram os valores de pH e ferro na caldeira e no condensado, após a aplicação das ações de melhoria propostas pela Adiquímica. O pH aumentou e estabilizou-se em valores recomendados superiores a 9,2 unidades. E os níveis de ferro foram reduzidos para uma média de 57 ppb e 3,5 ppb na caldeira e nos condensados, respetivamente, indicando que se conseguiu uma proteção eficaz contra a corrosão das superfícies metálicas.

» A implementação de um tratamento químico otimizado e da tecnologia Adicontrol permite um controlo abrangente do ciclo água-vapor a alta pressão.

Conclusões

A implementação de um tratamento químico otimizado e a tecnologia Adicontrol permitem um controlo integral do ciclo água-vapor de alta pressão, permitindo operar de acordo com as recomendações das organizações EPRI (Electric Power Research Institute) e IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam), em parâmetros relevantes como o pH e a condutividade, evitando intervenções corretivas e minimizando os custos de operação.

O tratamento químico à base de redutor de oxigénio, alcalinizante volátil e alcalinizante da água do gerador, consegue uma proteção anticorrosiva eficaz das superfícies metálicas de todo o ciclo água-vapor de alta pressão.

A tecnologia Adicontrol monitoriza as condições do sistema e o desempenho do ciclo água-vapor em tempo real, melhora o desempenho do processo, controla a corrosão, mantém as superfícies limpas e reduz o consumo de água e energia. Os resultados permitem que os objetivos de sustentabilidade sejam cumpridos com a produção contínua de vapor e a proteção do sistema, reduzindo os custos operacionais e as emissões de CO₂.

Bibliografia

- [1] A. Ramesh, N. Laycock, P. Shenai, A. Barnes, H. Van Santen, A. Thyagarajan, A. M. Abdullah, and M.P. Ryan. Critical Deposit Loading Thresholds for Under Deposit corrosion in Steam Generators. Science Section, Vol. 78 (2022) [2] I.F. Wright, P.F. Tortorelli, and M. Schütze. Oxide Growth and Exfoliation of Alloys Exposed to Steam. EPRI Report No. 1013666 (2007).
- [3] I.G. Wright and R.B. Dooley. A review of the oxidation behavior of structural alloys in steam. International Materials Reviews, 55 (3), 129-167 (2010).
- [4] Daniel, P.L., Durisaille, J.C., Watage of Economizer Inlet Header Tube Stubs. The Babcock & Wilcox Compan, Barberton, OH, U.S.A., 186-4019 (1993).
- [5] Electric Power Research Institute. Cycle Chemistry Guidelines for Combined – Cycle/ Heat recovery Steam Generators (HRGs), Palo Alto, CA:2006. 1010438 [6] Electric Power Research Institute. Interim Consensus Guidelines on Fossil Plant Cycle Chemistry. Palo Alto, June 1986. CS-4629.