

MARINHA DO BRASIL
CENTRO DE INSTRUÇÃO ALMIRANTE GRAÇA ARANHA - CIAGA
CURSO DE APERFEIÇOAMENTO PARA OFICIAIS DE MÁQUINAS - APMA

VAGNER BARROS TEIXEIRA

**TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CALDEIRAS EM UNIDADES FLUTUANTES DE
PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO E TRANSFERÊNCIA DE PETRÓLEO (FPSO)**

RIO DE JANEIRO

2014

VAGNER BARROS TEIXEIRA

**TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CALDEIRAS EM UNIDADES FLUTUANTES DE
PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO E TRANSFERÊNCIA DE PETRÓLEO (FPSO)**

Monografia apresentada ao Curso de Aperfeiçoamento para Oficiais de Máquinas do Centro de Instrução Almirante Graça Aranha como parte dos requisitos para obtenção de Certificado de Competência Regra III/2 de acordo com a Convenção STCW 78 Emendada.

Orientador: Msc. Luiz Otávio Ribeiro Carneiro.

RIO DE JANEIRO

2014

VAGNER BARROS TEIXEIRA

**TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CALDEIRAS EM UNIDADES FLUTUANTES DE
PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO E TRANSFERÊNCIA DE PETRÓLEO (FPSO)**

Monografia apresentada ao Curso de Aperfeiçoamento para Oficiais de Máquinas do Centro de Instrução Almirante Graça Aranha como parte dos requisitos para obtenção de Certificado de Competência Regra III/2 de acordo com a Convenção STCW 78 Emendada.

Data da Aprovação: ____/____/____

Orientador: Msc. Luiz Otávio Ribeiro Carneiro

Assinatura do Orientador

NOTA FINAL: _____

Dedico este trabalho aos meus pais pela felicidade proporcionada ao cumprir esta etapa na minha vida profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me permitiu chegar até aqui.

Agradeço a minha esposa que me apoiou e incentivou em todos os momentos deste caminho.

Agradeço aos profissionais da plataforma Petrobras XXXIII, especialmente aos oficiais de máquinas, pelo apoio e incentivo que possibilitaram a minha participação neste curso de aperfeiçoamento.

Agradeço ao corpo docente do Centro de Instrução Almirante Graça Aranha pelo aprendizado proporcionado, em especial ao Professor Luiz Otávio, a Professora Denise Batista e Professora Raquel Apolaro que me orientaram na realização deste trabalho.

RESUMO

A partir da década de 80 a fronteira da exploração de petróleo em alto mar começou a caminhar para regiões cada vez mais distantes da costa atingindo profundidades progressivamente maiores. Esta mudança teve como reflexos alteração nos custos, avanços tecnológicos e necessidade de novos tipos de instalações para desempenhar a função das tradicionais plataformas de produção que não tinham capacidade de armazenamento nem possibilidade de bombeio da produção devido a distância e a não existência de oleodutos instalados. Uma solução encontrada foi a transformação de navios petroleiros do tipo *Very Large Crude Carrier* (VLCC) em FPSO onde foram instalados equipamentos para processamento de petróleo e outros, adequando a embarcação a seu novo tipo de atividade. Em alguns projetos, os navios que possuíam propulsão por turbinas a vapor tiveram seu sistema de propulsão removido, uma vez que não seria mais necessário, e tiveram mantido o sistema de geração de vapor, a fim de atender sistemas originais da embarcação e a outros que foram adicionados. Os cuidados necessários para uma boa operação do sistema de geração de vapor não tiveram mudança significativa, porém, algumas condições se alteraram. Um FPSO é projetado para ficar no campo de produção, em alto mar, por aproximadamente 20 anos. A facilidade de estar periodicamente em um porto ou realizando reparos num estaleiro deixaram de existir. Os requisitos de segurança, de logística para o embarque de pessoas e material e a limitação do número de pessoas embarcadas entre outros aspectos, exigiram adequação da gestão da embarcação para atender as diversas necessidades e manter em operação sistemas como a geração principal de energia, a capacidade de transferência de óleo (*offloading*) e a injeção de água no reservatório de petróleo (sistemas fundamentais num FPSO). Todos estes sistemas dependem diretamente do sistema de vapor e conseqüentemente de um correto tratamento de água para caldeiras.

Palavras-chave: FPSO. Tratamento de água. Sistema de geração de vapor.

ABSTRACT

From the 80s the frontier of oil exploration offshore began walking toward more distant regions of the coast reaching progressively greater depths. This change was reflected as changes in costs, technological advances and the need for new types of facilities to perform the function of traditional production platforms that had no storage capacity or allow pumping of production due to distance and lack of pipelines installed. One solution was to change the oil tankers of the Very Large Crude Carrier (VLCC) in FPSO where processing equipment for oil and other were installed, adjusting the vessel to its new type of activity. In some designs, the ships that had propelled by steam turbines had removed its propulsion system, since it would no longer necessary, and had kept the steam generation system in order to meet unique systems of the vessel and the others who were added. Necessary for proper operation of the steam generation system care had no significant change; however, some conditions have changed. An FPSO is designed to remain in the field of production, offshore, for approximately 20 years. The ease of being periodically in a harbor or doing repairs in a shipyard ceased to exist. The security requirements of logistics for the embarkation of persons and equipment and limiting the number of people embedded among other things, demanded adequacy of the management of the vessel to meet the diverse needs and maintain operating systems as the main power generation capacity, oil transfer (offloading) and the injection of water into the oil reservoir (core systems on a FPSO). All of these systems depend directly on the steam system and consequently a correct water treatment for boilers.

Key-words: FPSO. Water treatment. Steam generation system.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Cinco instantes na formação da bolha de vapor	18
Figura 2 -	Incrustação, depósitos e corrosão	22
Figura 3 -	Corrosão por Oxigênio, <i>Pittings</i>	25
Figura 4 -	Corrosão caustica	26
Figura 5 -	Fragilização por hidrogênio	28
Figura 6 -	Caldeira com tratamento de água eficiente (tubulão de água)	29
Figura 7 -	Caldeira com tratamento de água eficiente (tubulão de vapor)	30
Figura 8 -	Desenho esquemático do desarejador	31
Figura 9 -	Válvulas de borriço do desarejador com vazamento por juntas	43
Figura 10 -	Condensador Auxiliar Lado de água salgada - Manutenção	44
Figura 11 -	Condensador Auxiliar Lado de água salgada - Manutenção	44
Figura 12 -	Corrosão em feixe tubular de dessuperaquecedor	46
Figura 13 -	Retubulação de caldeira em andamento	46
Figura 14 -	Interno da amostra de tubo - forte processo corrosivo	47
Figura 15 -	Externo da amostra de tubo - ausência de corrosão	48
Figura 16 -	Aspecto da superfície interna do tubo evidenciando forte processo corrosivo e perda de espessura a partir da superfície interna	49
Figura 17 -	Seção transversal - presença de partículas metálicas aderidas no produto de corrosão	49
Figura 18 -	Micrografia de uma seção transversal do tubo. Sem ataque	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	09
2	DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE VAPOR TÍPICO DOS FPSO	11
3	ÁGUA PARA GERAÇÃO DE VAPOR	14
4	TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CALDEIRAS	16
4.1	Depósitos	16
4.1.1	Composição e formação	16
4.1.2	Tipos de depósitos	19
4.1.3	Medidas preventivas contra formação de depósitos	20
4.2	Corrosão	23
4.2.1	Tipos de corrosão	23
4.2.2	Causas específicas da corrosão no sistema de vapor	24
4.2.3	Medidas preventivas contra ocorrência de corrosão	30
4.3	Arraste	33
5	PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE E DOSAGEM	34
5.1	Importância das análises para o programa de tratamento da água	34
5.2	Parâmetros requeridos	35
5.3	Rotina de análises	36
5.3.1	Análise da Água das Caldeiras	36
5.3.2	Análise da Água de Alimentação	38
5.3.3	Análise do Condensado	39
5.4	Considerações sobre análises e dosagens químicas	40
6	PROBLEMAS EM FPSO ENVOLVENDO TRATAMENTO DE ÁGUA DE CALDEIRAS	42
6.1	Deficiência de operação do desarejador	42
6.2	Contaminação com água salgada por falha nos condensadores	43
6.3	Ocorrência severa de corrosão em curto período de tempo	45
6.4	Retubulação de uma caldeira em alto mar	46
6.5	Análise em laboratório de tubo com corrosão	47
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1 INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo no alto-mar, em águas ultra profundas, criou a necessidade de utilização de novos tipos de instalações marítimas capazes de extrair, realizar tratamento primário, estocar e transferir a produção. Na Bacia de Campos – Rio de Janeiro, uma das soluções adotadas foi a utilização de Unidades Flutuantes de Produção, Armazenamento e Transferência (FPSO - *Floating Production Storage and Offloading*). Alguns projetos adotados consistiram na transformação de navios petroleiros do tipo *Very Large Crude Carrier* (VLCC) em FPSO. Esta transformação consistiu na instalação de equipamentos relacionados a produção de petróleo e a remoção de sistemas do navio que não seriam mais utilizados.

Nos primeiros projetos implementados o sistema de geração de vapor dos navios foi mantido, não mais para fazer funcionar o sistema de propulsão, mas atendendo importantes sistemas como geração principal de energia, acionamento das turbo-bombas de transferência de óleo e das turbo bombas de injeção de água no reservatório. Os projetos de unidades de produção subsequentes foram concebidos sem a utilização de caldeiras. A recente descoberta e exploração de jazidas petrolíferas na camada Pré-sal trouxe novamente, em alguns projetos, a necessidade de utilização de sistemas de geração de vapor para aquecimento e processamento do óleo.

O sistema de geração de vapor utilizado com base para estruturação deste trabalho sobre tratamento de água para caldeiras foi o dos primeiros projetos de FPSO pois representam de uma forma significativa todos os sistemas desse tipo de instalação.

O bom funcionamento e a disponibilidade do sistema de geração de vapor estão diretamente ligados a viabilidade econômica deste tipo de instalação marítima. Um exemplo da importância da continuidade operacional do sistema de geração de vapor é a afirmação, usada na atividade de exploração de petróleo, que tão importante quanto extrair o óleo de um reservatório é injetar água neste para manter sua pressão e permitir que o máximo de produto ali acumulado possa ser extraído. Em outras palavras, para cada metro cúbico de óleo extraído uma quantidade equivalente de água deve ser injetada. As bombas que realizam este serviço neste tipo de FPSO são movidas por turbinas a vapor. Quando estes equipamentos não

podem operar, todas as plataformas e unidades de produção que atuam naquele campo petrolífero tem a produtividade afetada de forma gradativa, provocando significativos prejuízos diretos e indiretos. As unidades de produção trabalham de forma integrada e problemas em qualquer uma delas traz consequências para as demais.

Toda instalação industrial possui sua maneira própria de operação e de gerenciamento. O tratamento de água para caldeiras representa apenas uma pequena parte integrante do conjunto numeroso de operações existentes em uma plataforma de produção, porém se não conduzido de maneira apropriada pode comprometer todo o funcionamento da instalação, evidenciando desta forma toda sua criticidade e importância e a necessidade de atenção especial na sua supervisão e execução.

2 DESCRIÇÃO DE SISTEMA DE VAPOR TÍPICO DE FPSO

O sistema é composto por duas caldeiras aquatubulares, com capacidade nominal de produção de vapor de 80 t/h por caldeira, com vazão máxima de trabalho de 60 t/h por caldeira, à pressão de trabalho de 60 Kgf/cm², na temperatura de vapor superaquecido a 515 °C, e vapor dessuperaquecido a 390 °C, na mesma pressão.

O vapor superaquecido é utilizado por:

- a) Sistema de geração principal de energia elétrica, composto de 02 turbo-geradores;
- b) Sistema de injeção de água, composto por 05 turbo-bombas de injeção.

O vapor dessuperaquecido é utilizado por:

- a) 03 Turbo-bombas da água de alimentação;
- b) 04 Turbo-bombas de carga;
- c) 01 Turbo-bomba de lastro;
- d) 03 Destiladores;
- e) 01 Desarejador de água de alimentação;
- f) 02 Aquecedores de água de alimentação;
- g) 01 Aquecedor de água para acomodações;
- h) Casa de Bombas (Bba Stripping, Aq. Butterworth, Serviços gerais);
- i) Caldeiras (atomização, abafamento e ramonagem);
- j) Serviços gerais na Planta de Processo e convés principal.

O vapor, após ter sua energia térmica convertida em energia mecânica nas turbinas de acionamento dos equipamentos, é direcionado aos Condensadores Auxiliares que trabalham com pressão atmosférica. Nos Condensadores Auxiliares, que são do tipo casco e tubo, a água salgada circula no interior dos tubos e o vapor proveniente dos equipamentos condensa na superfície externa, sendo coletado e enviado para o Tanque de Dreno por ação da gravidade.

O vapor proveniente dos turbo geradores é direcionado para o aquecedor de água de alimentação 1º estágio onde irá ceder calor para a água de alimentação da caldeira e se condensará, sendo também enviado para o Tanque de Dreno por ação da gravidade.

O Tanque de Dreno, responsável por captar o vapor condensado do sistema, possui 03 bombas centrifugas acopladas a ele, denominadas Bombas de Dreno. Estas bombas são responsáveis por enviar o condensado para o Desarejador, que fica localizado na parte mais elevada da praça de máquinas, próximo a chaminé. Antes de chegar ao desarejador, o condensado bombeado pelas bombas de dreno passa pelo aquecedor 1º estágio onde sofre seu primeiro aquecimento, passa pelo condensador de suspiro e posteriormente é admitido no Desarejador.

O Condensador de Suspiro é um trocador de calor instalado acima do desarejador e tem a função de condensar o vapor que estiver misturado com os gases não condensáveis que são removidos da água no desarejador e encaminhados para a atmosfera. Realizando esta função o equipamento recupera uma quantidade de a água que seria descartada sob forma de vapor devolvendo-a para o sistema.

O Desarejador é um dos equipamentos mais importantes no sistema de vapor. Ele tem a função de remover o oxigênio dissolvido e outros gases do condensado. O condensado, ao entrar no equipamento, é nebulizado e as gotículas formadas são lavadas pelo vapor que é injetado de forma contínua no interior do desarejador para remover os gases dissolvidos. Os gases removidos irão para atmosfera através de um suspiro, passando pelo condensador de suspiro. O Desarejador é projetado para que a água na sua saída tenha no máximo 7 partes por bilhão de oxigênio dissolvido. Além disto, promove um novo aquecimento na água e por este motivo também é denominado como 2º estágio de aquecimento da água de alimentação.

A água proveniente do desarejador é encaminhada por gravidade para a aspiração das bombas de alimentação de água da caldeira. Existem 03 bombas de alimentação são acionadas por turbinas a vapor e 01 Bomba acionada por motor elétrico (cuja a função é alimentar o sistema ainda frio, antes da entrada em operação da caldeira).

A água recalçada pelas bombas de alimentação passa em dois aquecedores montados em série, denominados de aquecedores 3º e 4º estágios, onde atinge a temperatura de 210°C e posteriormente é introduzida nas caldeiras onde todo o processo é reiniciado. Estes aquecedores recebem calor proveniente do vapor

extraído do sistema de vapor dessuperaquecido. Após ceder calor este vapor se condensa e retorna ao sistema.

O fornecimento de água salgada para os Condensadores Auxiliares é realizado por 03 bombas centrífugas, dedicadas a esta função (operando com uma ou duas bombas, dependendo da condição operacional e a terceira ficando de reserva).

O sistema possui um resfriador para coleta de amostras onde se pode coletar água na entrada de água de cada caldeira (amostra da água de alimentação), na descarga das bombas de dreno (amostra de condensado) e do tubulão superior de cada caldeira (amostra de água de caldeira).

Cada caldeira possui válvulas para realização de extração de superfície, extração de fundo e extração contínua. A extração contínua é realizada através de placa de orifício. As extrações de água são direcionadas para o mar e tem a finalidade de controlar quantidade de sólidos dissolvidos e em suspensão na água da caldeira,

O sistema possui três bombas para dosagem de produtos químicos, duas injetando no tubulão superior de cada caldeira e uma injetando no sistema de água de alimentação.

3 ÁGUA PARA GERAÇÃO DE VAPOR

A operação de toda caldeira tem como premissa a transferência de calor para água a fim de gerar vapor e usá-lo executando trabalho numa instalação. A água usada a bordo de um FPSO para este propósito é proveniente da água do mar que apresenta a seguinte composição:

Tabela - Composição média da água do mar

Elemento	Simbolo Químico	Concentração
Cálcio	Ca ⁺⁺	400 ppm
Magnésio	Mg ⁺⁺	1250 ppm
Cloretos	Cl.	19000 ppm
Sódio	Na ⁺	10500 ppm
Sílica	SiO ₂	10 ppm
Brometo	Br ⁻	70 ppm
Potássio	K ⁺	350 ppm
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	140 ppm
Sulfato	SO ₄ ^{- -}	2700 ppm
Estrôncio	Sr ⁺⁺	14 ppm
Outros		60 ppm

Fonte: Drew Prod.Químicos S.A. -Tratamento de água aplicado a caldeiras marítimas

Com o objetivo de possibilitar o uso água do mar para a produção de vapor de forma adequada e segura, os sais e outros contaminantes nela existentes devem ser removidos. É nos equipamentos chamados Destiladores onde ocorre o processo de purificação da água do mar até que ela contenha apenas leves traços de sais e possa ser armazenada em tanques como água destilada, para posterior uso nas caldeiras. A água do mar também contém gases dissolvidos que foram absorvidos da atmosfera ou formados pela decomposição de matéria orgânica. Os gases dissolvidos que ainda estejam presentes na água destilada poderão ser removidos por processo térmico/mecânico que ocorre no equipamento Desarejador e pela aplicação de tratamento químico.

Os principais problemas encontrados em uma caldeira e no seu sistema de alimentação relacionados a qualidade da água são:

- a) Formação de Incrustações - acarreta a redução de eficiência da troca de calor nos tubos da caldeira podendo levar ao surgimento de falha nos tubos como consequência do superaquecimento do metal.
- b) Corrosão - influenciada pelas soluções de continuidade da superfície metálica e impurezas contidas na água. As principais causas num sistema de geração de vapor são a presença de gases dissolvidos, níveis de pH inadequados e condições mecânicas/ operacionais inadequadas.
- c) Arraste - sais dissolvidos e sólidos em suspensão na água da caldeira podem ser carregados com o vapor produzido, acarretando a formação de depósitos nas paredes dos tubos do superaquecedor ou nas pás de turbinas, trazendo graves consequências.

Um efetivo programa de tratamento de água minimiza a formação de depósitos, corrosão e arraste. Uma vez que a destilação da água do mar e o processo de desaeração não são capazes de eliminar todos os contaminantes, algumas rotinas operacionais e a utilização de um programa de tratamento químico são necessárias para manter a eficiência do sistema de geração de vapor.

Os principais objetivos de um programa de tratamento de água para um sistema de geração de vapor são:

- a) Manter limpos e livres de depósitos as superfícies, do lado da água, onde ocorre a transferência de calor na geração de vapor;
- b) Prevenir a perda de metal devido à corrosão;
- c) Garantir uma produção eficiente de vapor nas caldeiras sem a ocorrência de arraste, formação de espuma, ou contaminações;
- d) Prevenir a formação de depósitos nos sistemas de vapor e condensado;
- e) Minimizar a perda de energia térmica do sistema devido à realização de excessivas extrações de água das caldeiras;
- f) Manter todos os sistemas associados a utilização de vapor nos mais elevados índices de eficiência, minimizando custos.

4 TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CALDEIRAS

4.1 Depósitos

4.1.1 Composição e formação

A água tem como uma de suas principais propriedades a sua elevada capacidade de dissolução tendendo a dissolver tudo que com ela entra em contato. Por esta propriedade ela é conhecida como solvente universal. Os materiais possuem diferentes níveis de solubilidade na água variando em função da temperatura, pressão, pH, composição mineral e tempo de contato, podendo ser agrupados em três categorias: Sólidos muito solúveis, sólidos levemente solúveis e Sólidos relativamente insolúveis. Sob certas condições qualquer dessas três categorias poderão produzir indesejáveis depósitos em uma caldeira, reduzindo sua eficiência operacional

Sólidos inorgânicos dissolvidos na água são materiais que se dissociaram na sua forma iônica (Cátions e Ânions) e suas combinações constituem a maioria dos minerais encontrados na água do mar.

Sais podem ser inseridos no sistema de água de uma caldeira através de baixa qualidade do processo de destilação de água, contaminação com água do mar através de vazamentos ou por reposição do sistema com água proveniente de terra. Alguns são muito solúveis e causam pequenos problemas devido a sua relativa solubilidade (exemplo: Sais de Sódio são compostos muito solúveis), entretanto contaminantes podem se volatilizar e serem arrastados com o vapor e se depositarem nos tubos do superaquecedor ou no empalhetamento das turbinas.

Sólidos levemente solúveis são solúveis em condições atmosféricas porém um aumento de temperatura e pressão pode provocar a precipitação e/ou a deposição. Um exemplo típico deste tipo de material são os sais de cálcio e magnésio. A solubilidade do Sulfato de Cálcio (CaSO_4) aumenta até a temperatura aproximada de 38°C , porém acima deste valor ela diminui rapidamente.

Uma pequena quantidade dos sólidos relativamente insolúveis irá se dissolver na água de caldeira, porém a maior parte deste material não se dissolverá e irá se depositar ou circular com a água como sólidos em suspensão. Alguns dos sólidos

em suspensão mais comumente encontrados são produzidos como resultado da aplicação do tratamento químico na água, sendo menos propensos a formar depósitos aderentes. Este tipo de material, propositalmente obtido, é preferido uma vez que pode ser removido através da extração de água da caldeira.

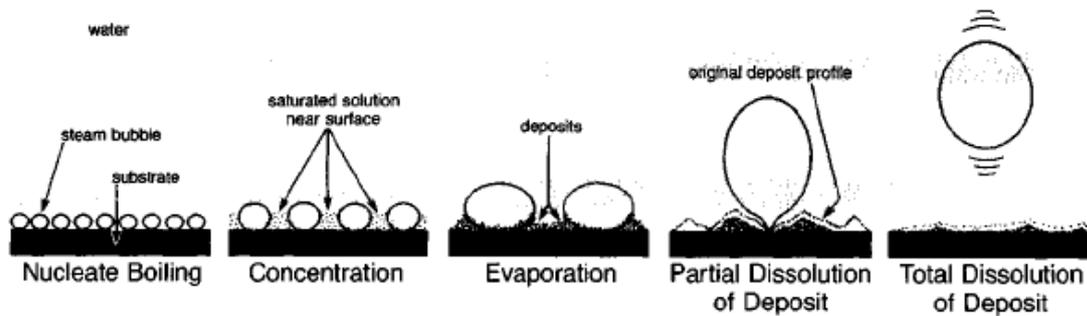
Existem óxidos metálicos e sais de ferro e cobre que se inserem na água da caldeira sob a forma de produtos de corrosão oriundos das tubulações de vapor e retorno de condensado, corrosão interna dos tubos geradores de vapor, de alimentação de água ou dos tubulões da própria caldeira, corrosão de condensadores ou de destiladores.

O aparecimento de contaminantes orgânicos, como derivados de petróleo, produtos químicos orgânicos ou microrganismos, também podem ocorrer através de vazamentos em serpentinas de aquecimento de carga ou combustíveis ou outros sistemas auxiliares. Este tipo de material tende a se decompor e pode agir como ligante para sólidos em suspensão, acarretando a aderência destes as paredes metálicas dos tubos da caldeira.

Pode-se afirmar que os depósitos ocorridos em caldeiras possuem quatro fontes principais: minerais presentes na água, tratamento químico, produtos de corrosão e contaminantes. Os depósitos destas fontes podem interagir aumentando a taxa de deposição, produzindo camadas mais tenazes e servir como locais de nucleação para a formação de depósitos. Estas espécies podem incluir óxidos metálicos, cobre, fosfatos, carbonatos, silicatos, sulfatos e contaminantes bem como uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

Um processo de deposição envolve a concentração de materiais solúveis e insolúveis em uma fina película que faz fronteira com a superfície metálica durante a formação da bolha de vapor. O material segregado na interface vapor/água se desloca ao longo da interface, se depositando na base da bolha a medida que a bolha cresce.

Figura 1 - Cinco instantes na formação da bolha de vapor



Fonte: The NALCO Guide to Boiler Failure Analysis

Quando a bolha de vapor se desloca da superfície o material depositado é dissolvido pela água,

Outros mecanismos de deposição envolvem a precipitação de soluções e a decantação de partículas maiores de material. A relação inversa entre a temperatura e a solubilidade causa a deposição nos locais onde a transferência de calor é elevada. A tendência de formação de depósitos está relacionada com a entrada localizada de calor, turbulência da água e composição da água junto a superfície metálica. Quando a bolha de vapor inicia sua separação da superfície metálica os depósitos são “lavados” pela água.

A taxa de formação destes depósitos está relacionada com a taxa de formação das bolhas de vapor e a efetiva solubilidade do depósito. Quando uma elevada quantidade de calor é inserida, uma camada estável de vapor pode ser formada sobre a superfície metálica, causando uma concentração de material solúvel em água. A presença da camada de vapor impede que a superfície metálica seja lavada. Irregularidades na superfície também podem resultar na formação da camada de vapor pois causam distúrbio no fluxo da água e a formação de áreas de baixa pressão a jusante das irregularidades, favorecendo o acúmulo de vapor e a consequente formação de depósitos.

4.1.2 Tipos de depósitos

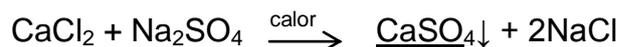
Nos equipamentos marítimos geradores de vapor são três os tipos de material formadores de depósito:

- a) Depósitos de produtos de corrosão - a maioria dos produtos de corrosão é insolúvel na água da caldeira, sendo geralmente encontrados no fundo dos tubulões e coletores da caldeira, onde não constituem um problema. Podem também se depositar sobre as superfícies das tubulações da caldeira e agir como isolantes térmicos, retardando a transferência de calor para a água e causando o superaquecimento da tubulação, além de levarem a formação de pontos de corrosão para ataque cáustico ou ácido. Sua ocorrência pode ser minimizada pelo controle adequado do pH, oxigênio e dióxido de carbono dissolvidos na água.
- b) Incrustações - formadas pela deposição de sais de cálcio e magnésio (sais de dureza) da água do mar. Quando estes contaminantes estão presentes na água da caldeira sem o tratamento adequado e à temperaturas elevadas a precipitação ocorre na forma de incrustações. Os tipos usualmente encontrados são:

- Carbonato de Cálcio (CaCO_3) - é formado pela decomposição de bicarbonatos e carbonatos na água da caldeira a temperaturas e pH elevados.



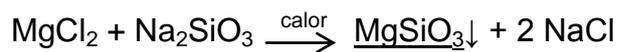
- Sulfato de Cálcio (CaSO_4) - mais solúvel que o carbonato de cálcio, pode se depositar se a concentração de sulfatos na água for elevada. Sua solubilidade decresce rapidamente com o aumento da temperatura.



- Hidróxido de Magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) - produzido pela decomposição de bicarbonatos ou carbonatos. Sob condições adequadas de equilíbrio químico a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ não provoca incrustações



- Silicato de Calcio (CaSiO_3) e Silicato de Magnésio (MgSiO_3) - podem ser formados quando a água da caldeira contiver silicatos, formando os diferentes compostos encontrados nas incrustações. Um controle adequado no tratamento da água impede a formação deste tipo de incrustação.



- c) Depósitos de Lama - formados na caldeira por qualquer tipo de sólido em suspensão, orgânico ou inorgânico, que possa aderir a uma superfície metálica. Estes sólidos podem ser constituídos de produtos de corrosão em suspensão, sólidos em suspensão formados pela reação entre sais de cálcio e magnésio e produtos químicos de tratamento de água. Ocorrem quando a uma excessiva quantidade destes contaminantes ou quando a purga de água não estiver sendo eficiente.

4.1.3 Medidas preventivas contra formação de depósitos

A presença de depósitos em qualquer região onde ocorra transferência de calor em uma caldeira irá proporcionar o efeito de isolante térmico, resultando na redução da eficiência do combustível utilizado na geração de calor e potencializando a ocorrência de falhas nos componentes a caldeira devido ao superaquecimento provocado no material das tubulações. As medidas a serem tomadas para evitar a formação de depósitos se dividem em ações mecânicas e tratamento químico.

As ações mecânicas consistem na realização da operação de purga de água da caldeira conhecidas como Extrações. A extração é um procedimento necessário, que deve ser realizado obedecendo às recomendações do fabricante de cada equipamento e tem como objetivo a remoção de sólidos precipitados que se acumulam nas partes inferiores da caldeira, sólidos dissolvidos ou em suspensão trazidos pelo sistema de alimentação de água e dos sais que se concentram na caldeira como resultado do processo de evaporação. A extração pode ser:

- a) De Superfície - é a extração intermitente realizada no tubulão superior com a finalidade de manter sob controle a concentração de sólidos na água;
- b) Contínua - realizada de forma contínua a partir do tubulão superior, controlando a concentração de sais, principalmente os produtos do processo de evaporação;
- c) De Fundo - realizada de forma intermitente no tubulão inferior com a finalidade eliminar precipitados. Em algumas caldeiras somente pode ser realizada com a caldeira pressurizada, porém apagada, pois durante a realização da extração pode ocorrer deficiência de circulação de água em algumas regiões da caldeira e conseqüentemente o superaquecimento de tubulações.

É importante ressaltar que caso ocorram leves contaminações ou se a água de alimentação contiver a presença de dureza (sais de cálcio ou magnésio) extrações adicionais a rotina normal devem ser realizadas para remover a precipitação do fosfato de cálcio e do hidróxido de magnésio.

Outras ações mecânicas podem ser executadas para limitar a entrada de contaminantes na caldeira. As maiores fontes de contaminantes provem da água de alimentação e podemos minimizar este problema com as seguintes medidas:

- a) Utilização de água destilada de boa qualidade que depende da correta operação e manutenção dos destiladores e tanques de armazenamento de água;
- b) Evitar que ocorram arrastes nos destiladores também depende de uma boa operação;
- c) Minimizar a perda de condensado do sistema, pois isto aumenta a necessidade de reposição de água no sistema depende da pronta identificação e reparo de vazamentos no sistema;
- d) Evitar a contaminação do condensado por vazamentos em trocadores de calor (ex.: vazamento de água salgada nos condensadores) tomando ações constantes de monitoração e correção de problemas tão logo eles ocorram.

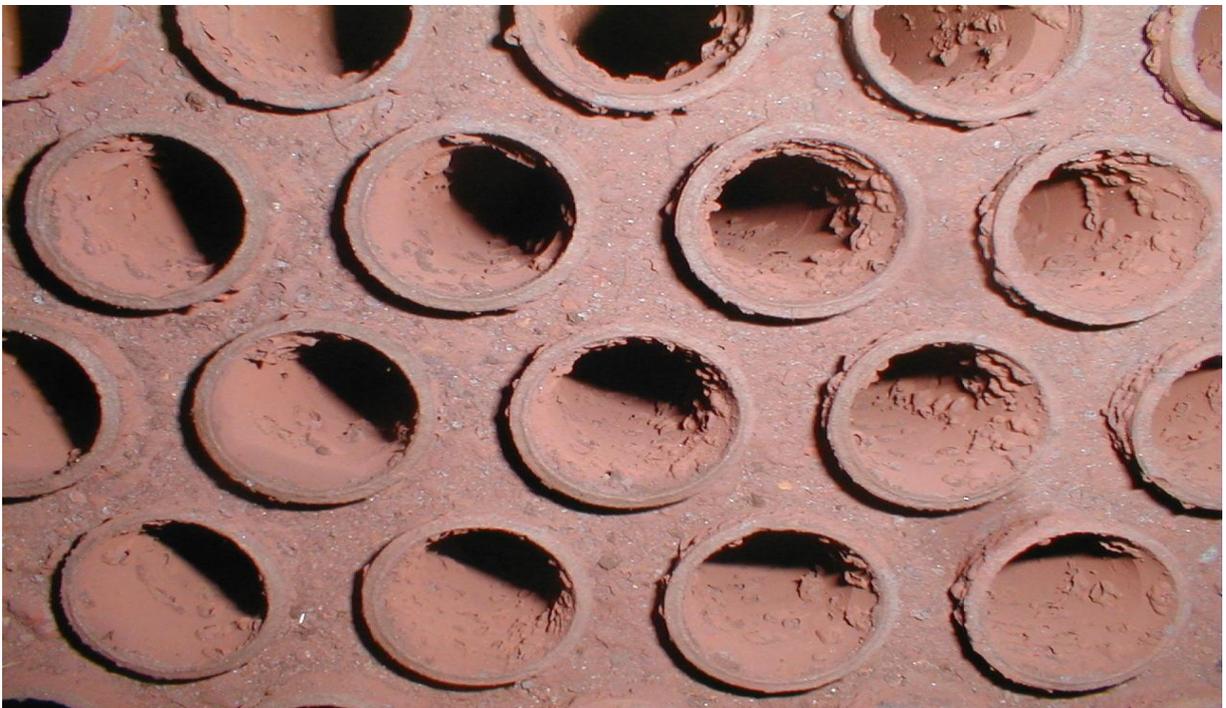
O tratamento químico tem como um dos objetivos impedir a formação de incrustações pela formação de sólidos em suspensão não aderentes às superfícies metálicas. Estes sólidos gradualmente vão sedimentando nas partes inferiores da caldeira e são posteriormente removidos através da extração de fundo. Em caldeiras de baixa e média pressão os tratamentos com fosfato de sódio e carbonato de sódio

ou hidróxido de sódio são usados para prevenir a formação de incrustações duras e aderentes provocando a precipitação do cálcio na forma de fosfato de cálcio e do sódio na forma de hidróxido de magnésio, formando uma lama que será mantida num estado de mobilidade e poderá ser removida com a aplicação de extração de água.

Para caldeiras de alta pressão é necessário efetuar um cuidadoso controle sobre o tratamento químico porque este tipo de equipamento possui baixa tolerância para variações dos níveis de produtos químicos e do total de sólidos dissolvidos, não fazendo distinção entre tratamentos químicos e contaminantes. Normalmente é utilizado um tratamento chamado Fosfato-pH coordenado que consiste em manter a água numa faixa alcalina, utilizando fosfato trissódico, com a presença de hidróxido de sódio somente decorrente a hidrólise da água.

Abaixo temos um exemplo onde ocorreram falha no tratamento da água e na operação do sistema:

Figura 2 - Incrustação, depósitos e corrosão



Fonte: Apostila de Inspeção em Caldeiras Marítimas – Transpetro revisão jun/2001.

4.2 Corrosão

Ligas metálicas ferrosas e não ferrosas são usadas na construção da maior parte das instalações marítimas a vapor. Todos estes metais são lentamente dissolvidos na água, a menos que a água sofra um tratamento adequado. Esta lenta dissolução é chamada corrosão. O aumento de temperatura e pressão acelera o processo de corrosão. O propósito de todo tratamento completo de água é proteger todos os equipamentos auxiliares e sistemas localizados antes e depois da caldeira além da própria caldeira contra a ocorrência de corrosão, tanto quando o sistema encontra-se em operação ou nos períodos em que se encontra fora de serviço.

4.2.1 Tipos de corrosão

A corrosão é definida como a deterioração de um metal ou liga ou das suas propriedades devido à reação com o seu ambiente. Alguns dos principais tipos que podem ocorrer num sistema de vapor marítimo são:

- a) Corrosão Generalizada - caracteriza-se por uma corrosão contínua e que abrange uma área significativa do metal, provocando a diminuição da espessura do tubo metálico. Este tipo de redução de espessura pode chegar até um ponto tal que o metal não possa conter a pressão interna podendo acarretar a sua dilatação anormal e eventualmente explosão;
- b) Corrosão puntiforme localizada (*pitting*) - um ataque localizado e seletivo ao metal, caracterizado pela formação de cavidade arredondada e profunda na superfície metálica. É considerada uma das mais sérias formas de corrosão estando frequentemente associada ao ataque com oxigênio;
- c) Corrosão por Fissura - afeta geralmente ligas metálicas, mistura de materiais, que são mais sensíveis a formação de fissuras (ex.: aço inoxidável, latão almirantado) e ocorre ao longo de uma faixa muito estreita do material
- d) Esfoliação ou Separação da liga - corrosão associada com a reação seletiva de apenas um dos metais da liga.
- e) Fragilidade - é um efeito de corrosão que altera as propriedades físicas de um metal. Em alguns casos os metais perdem sua dureza e ductilidade normais e se tornam fracos e quebradiços.

4.2.2 Causas específicas da corrosão no sistema de vapor

A corrosão é o resultado da ação química e eletrolítica da água ou ar sobre o metal. A taxa de corrosão é influenciada pelas impurezas presentes nos metais e na água. As mais comuns das causas de corrosão em sistemas de vapor e caldeiras são a presença de gases dissolvidos na água, níveis impróprios de pH, presença de íons de cloretos e condições mecânicas dos equipamentos, como veremos a seguir:

a) Corrosão por Oxigênio - o oxigênio é o contaminante gasoso mais indesejado em um sistema de vapor. Ele se dissolve na água atingindo a caldeira e os equipamentos auxiliares, acarretando uma elevada taxa de corrosão. A severidade do ataque irá depender da concentração de oxigênio dissolvido, do valor de pH e temperatura da água. O oxigênio reage com a superfície metálica ferrosa formando uma superfície de óxido férrico (Fe_2O_3) de cor vermelha/castanha. Esse tipo de película formada é porosa e não protetora, sendo indesejável pois é facilmente removida e permite a continuação do processo corrosivo.

Em superfícies de cobre a presença do oxigênio pode formar o óxido cúprico que não é aderente e não forma uma película protetora para a superfície do metal. O oxigênio também provoca corrosão sob forma alveolar ou "*pitting*", geralmente associada a frestas, depósitos ou incrustações e zonas próximas ao nível água/vapor do tubulão da caldeira. A formação de uma película de produto de corrosão sobre a superfície metálica, onde o produto de corrosão age como um isolante, impedindo mais reações químicas e conseqüentemente inibindo a corrosão é chamada de passivação.

Um dos objetivos principais do tratamento químico é manter na água as condições que promovam e mantenham a passividade superficial de equipamentos de aço e cobre, formando camadas protetoras de Magnetita (Fe_3O_4) e óxido cuproso (Cu_2O) respectivamente.

Figura 3 - Corrosão por Oxigênio, *Pittings*



Fonte: Apostila de Inspeção em Caldeiras Marítimas – Transpetro revisão jun/2001.

b) Corrosão por Dióxido de Carbono - no processo de destilação da água do mar o calor causa a decomposição dos carbonatos e bicarbonatos da salmoura e neste processo é formado o dióxido de carbono (CO_2) deixando o evaporador do destilador junto com o vapor de água. O gás CO_2 causa corrosão nas tubulações do condensado porque ao reagir com a água forma o ácido carbônico (H_2CO_3) além de íons livres de hidrogênio (H^+), que definem uma condição ácida. Desta forma ele acelera a corrosão, pois reduz o pH do condensado, acelerando a reação anódica. A redução de pH reduz a concentração de íons hidroxila (OH^-) inibindo a formação do hidróxido ferroso protetor ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e da magnetita (Fe_3O_4). O CO_2 também favorece a formação de bicarbonato ferroso que é um composto altamente solúvel e que não tem efeito passivador. Estes efeitos são semelhantes em sistema de cobre.

c) Corrosão Ácida - quando a água de alimentação e o condensado são contaminados por água do mar, um dos sais introduzidos no sistema de vapor é o cloreto de magnésio. O magnésio é o segundo cátion mais abundante e os cloretos os ânions mais abundantes na composição da água do mar. A altas temperaturas os íons magnésio reagem com os fosfatos e os íons hidroxila, ocorre a precipitação de hidróxido de magnésio reduzindo o pH da água da caldeira. A redução da concentração de íons hidroxila resulta em ataque de ácido clorídrico sobre as superfícies metálicas. A concentração deste ácido sob depósitos existentes nas

superfícies metálicas pode elevar extremamente as taxa de corrosão provocando sérios danos em curto intervalo de tempo.

d) Corrosão Cáustica - Pode ocorrer nas caldeiras devido a presença de hidróxido de sódio (NaOH). A presença de íons hidroxila (OH^-) é desejável para as superfícies de aço e cobre, porém existe uma faixa de condições (valores de pH) acima da qual esta presença pode ser nociva.

O hidróxido de sódio é um dos principais produtos químicos utilizado no tratamento da água das caldeiras com a finalidade de manter a concentração de ions hidroxila em uma faixa ideal para a formação da camada protetora de magnetita (Fe_3O_4) sobre a superfície de aço. Além disso, ela ajuda a formação de lama não aderente, ao invés de incrustações, quando sais de dureza penetram na água da caldeira. Sua presença em excesso na presença do aço, particularmente em caldeiras de alta pressão, pode reagir formando um material solúvel que se precipita na forma de um depósito não compacto e poroso de magnetita. Pode ocorrer corrosão localizada quando o hidróxido de sódio se concentra sob grossos depósitos formados sobre a tubulação.

A formação de colchão de vapor na superfície dos tubos, devido a ebulição excessiva ou separação de vapor e água em tubos horizontais e inclinados, favorece que a água contendo hidróxido de sódio seja projetada sobre a superfície coberta de vapor e, à medida que é evaporada, torne as concentrações de NaOH excessivamente elevadas. Este processo pode ser causado por deficiência de circulação de água na caldeira ou devido a incidência direta de chamas sobre os tubos, provocando taxas de transferência de calor muito elevadas. O hidróxido de sódio pode também ser um dos agentes responsáveis da forma de corrosão sob tensão em caldeiras, quando em presença de suficiente esforço de tração (trincas transgranulares no aço carbono).

Figura 4 - Corrosão caustica



Fonte: Apostila de Inspeção em Caldeiras Marítimas – Transpetro revisão jun/2001.

- f) Ataque por Hidrogênio - tipo de ataque que danifica a estrutura interna do metal, tornando-o quebradiço, sendo sua ocorrência característica de caldeiras de alta pressão, quando existir uma reação de corrosão muito rápida. Os átomos de hidrogênio formados nas regiões catódicas do metal são pequenos o suficiente para penetrarem no material da caldeira, reagindo com o carbono normalmente existente. Esta reação produz uma molécula gasosa de metano que faz com que haja a formação de pressão interna dentro do metal da tubulação, causando a separação das partículas do aço e eventualmente produzindo fendas.

Os ataques deste tipo mais frequentemente observados, após incidentes de corrosão ácida, foram causados por vazamentos de água salgada em condensadores e controle inadequado do pH da água da caldeira. Um dos aspectos mais sérios deste tipo de ocorrência é que somente pode ser identificada através da remoção dos tubos para ensaios metalográficos. Caldeiras podem continuar com regiões danificadas e inseguras mesmo após a realização de reparo em tubos

danificados, devido a impossibilidade de se realizar este tipo de ensaio em todos os tubos.

Figura 5 - Fragilização por hidrogênio



Fonte: Apostila de Inspeção em Caldeiras Marítimas – Transpetro revisão jun/2001.

f) Corrosão por Amônia - forma de corrosão que pode afetar as tubulações de cobre de condensadores e aquecedores da água de alimentação, ocorrendo pela presença de quantidades excessivas de oxigênio e de amônia. Com o objetivo de manter dentro de uma condição ótima de pH os sistemas de condensado e água de alimentação, são adicionados produtos químicos como amônia e outras aminas ou hidrazina(N_2H_4), que é usada como sequestrante de oxigênio, em quantidades um pouco maiores. O excesso destes produtos escapa do tubulão da caldeira juntamente com o vapor e se decompõe às altas temperaturas presentes no superaquecedor, formando o gás de amônia que irá se dissolver no condensado. Por ser um material alcalino, tem o efeito de elevar o pH do condensado que quando mantida na faixa ideal não representa problemas. Entretanto quando ocorrem simultaneamente quantidades excessivas de oxigênio e amônia, a corrosão pode ocorrer pois o oxigênio transforma os óxidos cuprosos protetores em óxidos cúpricos

e estes reagem com a amônia formando compostos cobre-amônia que são extremamente solúveis. A remoção da camada passivadora da superfície possibilita a rápida progressão da corrosão que tanto pode ocorrer na forma de corrosão generalizada como na forma de *pitting*.

g) Efeitos Mecânicos - Desgastes pelo efeito da velocidade do líquido ou pela turbulência estão sempre relacionados simultaneamente a efeitos de corrosão e erosão. A formação de óxidos protetores impede o progresso da corrosão uma vez que não podem ser removidas facilmente pelos efeitos mecânicos como a velocidade (erosão). A erosão é principalmente causada por problemas de projeto dos equipamentos, mas seus efeitos podem ser minimizados mantendo-se as condições químicas da água que favoreçam a passivação das superfícies metálicas.

Abaixo seguem exemplos onde o aspecto de um tubo de água e um tubo de vapor com um excelente tratamento químico da água de alimentação é evidenciado pela formação da película de magnetita (coloração cinza-escuro):

Figura 6 - Caldeira com tratamento de água eficiente (tubo de água)



Fonte: CDROM 1º Seminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC- Out/2007.

Figura 7 - Caldeira com tratamento de água eficiente (tubulão de vapor)



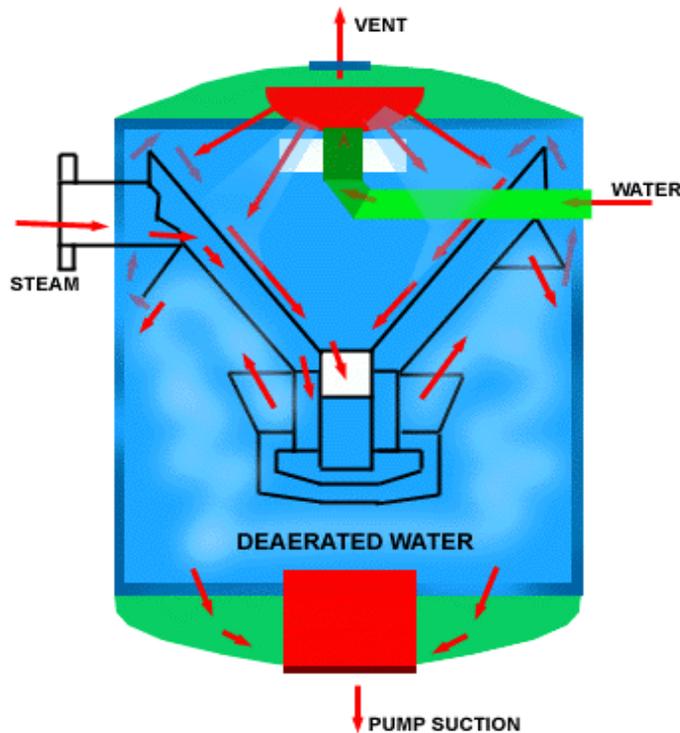
Fonte: CDROM 1ºSeminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC- Out/2007.

4.2.3 Medidas preventivas contra ocorrência de corrosão

A principal causa de corrosão em caldeiras e nos sistemas de água de alimentação e condensado é a presença de gases dissolvidos, principalmente o oxigênio. A redução desses contaminantes é possível através de um processo mecânico suplementado por tratamento químico.

A remoção mecânica de oxigênio e outros gases dissolvidos na água de alimentação é um processo típico adotado para operação de caldeiras de alta pressão e também é conhecido como desaeração. Este processo ocorre no equipamento chamado Desarejador que além desta função funciona com um aquecedor.

Figura 8 - Desenho esquemático do desarejador



Fonte: CDROM 1º Seminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC- Out/2007.

À água do sistema de condensado e alimentação é introduzida no desarejador, sendo forçada no seu interior através de um conjunto de válvulas nebulizadoras (*spray valves*) que a pulverizam, ficando exposta ao jato de vapor que é injetado no equipamento. Neste processo os gases dissolvidos no líquido são liberados e eliminados através do suspiro do desarejador enquanto a água retorna para o sistema de alimentação da caldeira. Alguns cuidados devem ser observados na operação deste equipamento, tais como verificar a diferença de temperatura entre o espaço de vapor e o espaço da água dentro do desarejador. Diferença acima de 2°C indica que o equipamento está deficiente e deverá ser aberto para inspeção de suas válvulas, molas e outros componentes tão logo seja possível. Deve ser verificado se a linha de suspiro está operando adequadamente, se a placa de orifício nela instalada encontra-se em boas condições bem como se as válvulas existentes nesta tubulação estão alinhadas e integras.

O controle da temperatura dos tanques atmosféricos de água de reposição e retorno de condensado em níveis adequados reduz a dissolução dos gases atmosféricos que mais facilmente ocorreria na presença de água fria.

Todo o oxigênio remanescente após o processo de desaeração pode ser removido com a adição de produtos químicos sequestrantes de oxigênio. Os produtos mais usados são a hidrazina, o dietilhidroxilamina e o sulfito de sódio.

O sulfito de sódio é eficiente na remoção de oxigênio, reagindo com este e formando um composto estável (sulfato de sódio), porém adiciona sólidos dissolvidos na água, sendo esta a razão para seu uso não ser recomendado em caldeiras de alta pressão. Além disto, ele não é volátil, não apassiva as superfícies metálicas e não oferece proteção ao sistema de condensado.

A hidrazina reage com o oxigênio produzindo água e nitrogênio, que é um gás inerte e não ataca o metal existente do sistema. Além de não produzir sólidos, após um curto período de operação com concentrações adequadas de hidrazina a camada de oxido protetor magnetita é formada e simultaneamente os óxidos não protetores vão se convertendo em magnetita, passivando as superfícies metálicas. Uma quantidade residual de hidrazina deve ser mantida na água evitando que as reações químicas protetoras sejam revertidas e o processo corrosivo reinicie. A hidrazina por ser volátil é carregada junto com o vapor e ao se condensar desenvolve um processo passivador nos metais ferrosos e não ferrosos do sistema de condensado de forma similar ao que ocorre na caldeira.

O Dietilhidroxilamina é o mais recente sequestrante de oxigênio utilizado na indústria naval, sendo também conhecido como DEHA. Este produto reage formando ácido acético, nitrogênio e água. O ácido acético na caldeira é neutralizado pelas hidroxilas e removido através de extrações na forma de acetato de sódio. O DEHA também forma a camada passivadora de magnetita e por ser volátil estende sua ação sequestrante através dos sistemas de água de alimentação e condensado, contribuindo para a neutralização do pH do condensado.

4.3 Arraste

É o transporte pelo vapor de partículas de água no estado líquido e/ou de sólidos presentes na água da caldeira, devido a um processo de ebulição violenta ou elevação excessiva do nível d'água da caldeira. O vapor pode ser contaminado por dois fatores distintos:

- a) Espuma - causada por excessiva concentração de sólidos na água, excessiva alcalinidade cáustica, matéria orgânica em suspensão na água (óleo, graxas, etc) e a redução na pressão de operação da caldeira;
- b) *Spray* - causada por danos nos aparelhos separadores de vapor (dryers), nível alto no tubulão e variação brusca de carga da caldeira.

Existe também o arraste volátil da Sílica (SiO_2), que inicia a volatilização a pressão de trabalho superior a 35 Kgf/cm^2 , acompanha a água no seu estado de vapor e pode ser arrastado para as turbinas, causando desbalanceamento, e para os tubos do superaquecedor, causando precipitação e incrustação.

As ações para impedir a formação de arraste consistem em identificar e eliminar fontes contaminadoras da água de alimentação, aplicação de extrações a fim de reduzir a concentração de agentes formadores de espuma, cuidados para a correta operação relacionados a pressão, taxa de produção de vapor e controle de nível de água. Em casos mais severos pode ser necessária a parada da caldeira para realização de limpeza.

5 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE E DOSAGEM

O tratamento da água do sistema de geração de vapor em um FPSO engloba um conjunto de processos que englobam desde a destilação da água do mar até a utilização de reagentes químicos com a finalidade de manter a água utilizada na geração de vapor dentro de certos limites que se obedecidos vão garantir o perfeito funcionamento do sistema, evitando falhas, aumentando a disponibilidade da instalação e reduzindo custos com manutenção.

Para manter a água enquadrada dentro de determinados parâmetros, considerados ideais, existe a necessidade de se realizar testes e análises. O resultado destes procedimentos são os primeiros passos na execução de um programa de controle e detecção de problemas. Existem no mundo diversas companhias especializadas no tratamento de água. Os procedimentos e tratamentos adotados por todas elas são equivalentes, diferindo em algumas particularidades. Normalmente estas companhias prestam serviço de assessoria, fornecimento de produtos químicos para tratamento, reagentes químicos para análise, suporte técnico, treinamento de pessoal e tudo mais que envolva o tratamento da água.

5.1 Importância das análises para o programa de tratamento da água

O gerenciamento de um programa de tratamento de água somente existe se houver um monitoramento deste programa através da análise de amostras. O objetivo da amostragem de água é obter uma porção do volume de água que represente verdadeiramente as condições existentes no ponto onde foi coletada. Uma amostra aleatória representa as condições existentes apenas no ponto e tempo de amostragem. Os resultados do ensaio são significativos apenas quando a amostra é representativa da água no sistema no momento do teste. O teste é a análise do desempenho do programa de tratamento de água, em uma base contínua, para determinar se o programa está atingindo os objetivos estabelecidos. Amostragem e ensaios adequados garantem que os produtos químicos utilizados estão produzindo o efeito esperado, que mudanças na química da água não afetaram o desempenho dos produtos dosados, que mudanças operacionais (pressão e temperatura, etc) não afetaram o desempenho dos produtos e que o

desempenho do sistema está sendo mantido, possibilitando o julgamento apropriado para avaliar se a tecnologia química ou procedimentos operacionais precisam ser modificados.

Existe a necessidade que os testes sejam realizados a bordo, cumprindo uma rotina diária e para isto eles devem ser seguros, executados nas condições recomendadas, de fácil realização, com resultados precisos e envolvendo uma quantidade mínima de reagentes de medição e geração de resíduos. Todos os resultados, dosagens e alterações operacionais devem ser registrados em mapas de análises permitindo o acompanhamento das ações realizadas sobre o sistema de vapor.

5.2 Parâmetros requeridos

De acordo com a pressão de operação, os níveis de contaminantes e resíduos de produtos químicos do sistema de vapor têm os seus valores permitidos reduzidos a faixas mais estreitas, devido ao aumento da criticidade. Os cuidados requeridos para a manutenção das condições ideais são necessariamente redobrados para a perfeita operação. Abaixo segue uma tabela comparativa dos limites adotados por uma companhia especializada em tratamento de água para as diferentes pressões de operação de caldeira:

Valores para água de caldeira	Pressão de operação da caldeira		
	0-32 kg/cm ²	32-60 kg/cm ²	60-84 kg/cm ²
Fosfato	20 a 40 ppm	20 a 40 ppm	15 a 25 ppm
Alcalinidade parcial	100 a 150 ppm	90 a 130ppm	Referência
Alcalinidade total	< 2 x Alc. Parcial	< 2 x Alc. Parcial	Referência
Ph	Não aplicado	Não aplicado	9,8 a 10,2
Cloreto	300 ppm max	36 ppm max.	16 ppm max.
Condutividade	700 µmhos max	700 µmhos max	120 µmhos max.
Sílica	Não aplicado	Não aplicado	6 ppm max.

Fonte: Drew Marine Division -Shipboard water treatment manual 4.1 edition

5.3 Rotina de análises

Considerando o sistema de geração de vapor encontrado nos FPSO que trabalham com caldeiras de alta pressão, a seguinte rotina de análises e tratamento é normalmente aplicada:

5.3.1. Análise da Água das Caldeiras

a) Análise de Cloreto - realizada diariamente.

- Limite máximo desejado 16ppm.
- A correção é feita com extrações de superfície e/ou contínua;
- Os cloretos na água da caldeira são geralmente resultado da contaminação da água de alimentação por vazamento do condensador ou por arraste do evaporador do destilador. Os cloretos são sempre acompanhados de quantidades menores de minerais formadores de incrustações, principalmente sais de cálcio e de magnésio. O Ca (cálcio) e o Mg (magnésio) reagem com os produtos químicos de tratamento e formam sólidos em suspensão. Desta maneira, os cloretos facilmente determinados, são uma medida indireta mais confortável dos sais de Ca e Mg - que não podem ser medidos diretamente com facilidade. Os limites de cloretos estão baseados nas quantidades máximas de sais de Ca e Mg que podem ser tolerados. Devido à temperatura, estes cloretos se concentram embaixo de depósitos ou locais onde não há a camada protetora de magnetita, gerando condições para a reação de hidrólise dos mesmos com formação de ácido clorídrico, e queda do pH.

b) Análise do Fósforo - realizada diariamente

- A faixa recomendada é de 15 a 25 ppm;
- A correção é feita adicionando produto a base de fósforo ou com a aplicação de extração.
- O Fenômeno do Fósforo ou HIDE-OUT é um fenômeno que ocorre eventualmente em caldeiras. Ele é caracterizado por uma redução rápida de fósforo residual na água da caldeira quando é aumentado o seu débito de vapor, ou ainda, pelo aumento rápido de fósforo residual quando uma caldeira é isolada ou operada com baixo débito de vapor. Este fenômeno não é uma

condição desejável, porque torna difícil o tratamento da água da caldeira, entretanto não existem evidências de que leve a problemas sérios na caldeira. Frequentemente ele é um indicador de que a caldeira está suja, sendo necessária realização de uma limpeza.

c) Análise do pH - realizada diariamente

- Faixa recomendada é de 9,8 a 10,2
- A correção é feita adicionando produto a base de soda caustica ou realizando extração;
- O ataque ácido dos tubos e tubulões da caldeira caracteriza-se pelo desgaste generalizado das superfícies metálicas. Condições ácidas ocorrem quando a água de alimentação sofre contaminações, em função de arraste no evaporador ou vazamentos de água salgada em condensadores. Se cloreto de magnésio contaminar o sistema, ele se dissociará nos íons Mg^{++} e Cl^- . Os íons cloreto reagirão com os íons hidrogênio na água formando HCl, conseqüentemente haverá redução de pH e o ataque ácido na superfície metálica. Os íons de Magnésio reagirão com os fosfatos e as hidroxilas, se estes tratamentos estiverem presentes, para formar lama.

d) Análise de Condutividade - realização diária:

- Limite máximo desejado é de 120 μ mhos;
- A correção é feita com extrações contínuas e ou de superfície;
- A condutividade mede o total de sólidos dissolvidos (mais adequadamente, todos os eletrólitos) no gerador de vapor - tanto contaminantes como agentes químicos de tratamento da água. A super concentração de sólidos dissolvidos pode provocar arraste, portanto um limite máximo de condutividade é estabelecido. A condutividade da solução pode ser relacionada com a quantidade de material dissolvido na água. Ácidos, bases, sais e gases dissolvidos tais como amônia e dióxido de carbono - todos aumentam a condutividade da água e a medição da condutividade pode, portanto, ser usada para determinar a quantidade de impurezas presentes.

e) Análise de Sílica - realização semanal:

- A limite máximo desejado é de 6 ppm;
- Ajustar através de extrações contínuas e ou de superfície;
- A maior parte da sílica encontrada na água das caldeiras é proveniente de água potável, poeira e sujeiras que penetram na caldeira durante as montagens ou trabalhos de manutenção. A sílica é indesejável ao sistema de alimentação das caldeiras. A sílica pode depositar-se na forma de incrustações tenazes e perigosas, ela se torna volátil a altas pressões de vapor podendo formar depósitos nas turbinas da instalação.

f) Análise de Alcalinidade Parcial - realizado semanalmente

- Resultado é usado como referencia e acompanhamento
- O controle é feito em função da análise de pH

g) Análise de Alcalinidade Total - realizado semanalmente

- Resultado é usado como referencia e acompanhamento
- O controle é feito em função da análise de pH

h) Análise de Ferro Total - realizado semanalmente

- Valor recomendado = zero.

5.3.2. Análise da Água de Alimentação

a) Análise de Cloreto - realizada diariamente

- O limite máximo é de 4 ppm;
- Indica possíveis contaminações no sistema

b) Análise de Dureza - realizada diariamente

- Valor recomendado - ausência
- Uma água contém dureza quando sais de cálcio e de magnésio estão presentes. A quantidade de dureza é igual à soma das concentrações de cálcio e magnésio na água. Os compostos de cálcio e magnésio são isolados

para identificação desta maneira porque eles são os elementos formadores de incrustações mais comuns em águas de caldeiras.

c) Análise de Condutividade - realizada diariamente

- Resultado é usado como referencia e acompanhamento
- Limite máximo recomendado é de 10 μ mhos

d) Análise de Residual de DEHA - realizada diariamente

- A valor recomendado de DEHA é de 0,2 a 0,5 ppm;
- A correção é feita adicionando produto a base de Dietilhidroxilamina;
- Além de ser mantido um residual de 0,2 a 0,5 ppm de DEHA, (sequestrante de oxigênio dissolvido na água de alimentação), será necessário observar manter os parâmetros de operação do desarejador (temperatura 145,5 °C e pressão de 3,3 Kg/cm²).

e) Análise de Oxigênio Dissolvido - realizada diariamente

- Valor máximo recomendado é de 7,0 ppb (0 007ppm).
- Serve como indicação das condições operacionais do desarejador e eficiência do tratamento químico

5.3.3 Análise do Condensado

a) Análise de Cloreto - realizada diariamente

- A valor máximo é de 4 ppm.
- Indica contaminação no tanque de dreno de condensado

b) Análise do pH - realizada diariamente

- A faixa ideal é de 8,6 a 9,0
- A correção do pH do condensado é feita adicionando produto a base de morfolina na água da caldeira.;
- Morfolina é uma amina neutralizante volátil que reage com dióxido de carbono para neutralizar o ataque ácido nas linhas de condensado

- O pH do condensado entre 8.6 e 9.0 é desejado pois representa a faixa de pH menos corrosiva para sistemas construídos com metais não ferrosos (Ex: Condensadores, permutadores, etc).

c) Análise de Amônia - realizada semanalmente

- O limite máximo é de 0,5 ppm;
- A correção é feita diminuindo a dosagem do sequestrante de oxigênio, da morfolina, e garantindo o funcionamento da aberta a válvula e linhas de purga do condensador de suspiro acima do desarejador.
- O surgimento de amônia torna-se muito rápido no sistema quando ocorre aumento de concentração dos produtos químicos e deficiência de operação do Desarejador.

d) Análise de Ferro Total do Condensado - realizado semanalmente

- Valor recomendado = zero.

5.4 Considerações sobre análises e dosagens químicas

Cada produto químico será dosado no sistema em quantidades proporcionais ao resultado das análises efetuadas, obedecendo as recomendações técnicas do tipo de tratamento adotado. No sistema de vapor e nas caldeiras existem pontos pré-determinados para que sejam realizadas as coletas de amostra e a injeção dos produtos químicos necessários. A execução de todos estes procedimentos exige a utilização dos EPIs apropriados para cada etapa bem como o cumprimento dos procedimentos operacionais dos equipamentos envolvidos.

Os produtos químicos utilizados para o tratamento devem ser armazenados em locais com boa circulação de ar e preferencialmente abrigados da exposição solar e alterações das condições atmosféricas. Deve ser observada a data de validade e exigido do fabricante a folha de informação de segurança do produto - FISPQ. Qualquer anormalidade observada deve ser comunicada.

O controle do estoque e do ressuprimento deve levar em consideração as dificuldades de logística evitando que o tratamento seja interrompido por falta de produtos, reagentes ou equipamentos de medição.

6 PROBLEMAS EM FPSO ENVOLVENDO TRATAMENTO DE ÁGUA DE CALDEIRAS

Toda instalação industrial possui seus problemas característicos e acaba adotando soluções particulares para cada situação. Diversos fatores são determinantes na tomada de decisão. O tipo de gerenciamento adotado, a logística disponível, a disponibilidade e proximidade de fornecedores e prestadores de serviço, a conformidade com requisitos legais e de segurança estão entre os muitos aspectos a serem observados. Um FPSO está sujeito a todas estas situações além de estar localizado em alto-mar, sem possibilidade de se deslocar, onde está sujeito as variações das condições meteorológicas que influenciam diretamente nas operações industriais e de logística. Abaixo serão citadas algumas ocorrências que poderiam ter sido corrigidas com velocidade e maneiras diferentes se acontecessem em outro tipo de instalação.

6.1 Deficiência de operação do desarejador

Analisando o resultado das análises de água de alimentação foi observado que o teor de oxigênio livre na água estava acima do desejado e o residual de DEHA não se mantinha na faixa adequada mesmo com o aumento de dosagem de sequestrante de oxigênio. Feitas todas as verificações possíveis a eficiência do desarejador foi contestada, sendo necessário parar o sistema de vapor e realizar a inspeção do equipamento.

A parada do sistema foi negociada de forma a ser realizada num período entre duas operações de transferência de carga (*Offloading*), não comprometendo a capacidade de armazenamento da unidade, uma vez que as bombas que fazem esta operação para o navio aliviador são movidas a vapor. Além desta preocupação havia a necessidade disponibilizar pessoal para a realização tarefa, uma vez que o número máximo de pessoas embarcadas é limitado pela capacidade do sistema de salvatagem e outros serviços estavam sendo realizados a bordo.

Como o serviço demandaria a movimentação de pesos, somente poderia ser realizado se as condições de mar não provocassem um balanço acentuado na embarcação. Após 3 meses as condições necessárias foram atendidas e o serviço foi realizado num intervalo de 5 dias contando desde a parada do sistema até os

preparativos para reinício de operação. Durante este longo período de espera o sistema operou com níveis indesejáveis de oxigênio. Foi constatado que as juntas de vedação de algumas válvulas de borrifo (spray valves) estavam dando passagem e haviam válvula presas. O conjunto de 20 válvulas foi substituído.

Figura 9 - Válvulas de borrifo do desarejador com vazamento por juntas



Fonte Acervo pessoal.

6.2 Contaminação com água salgada por falha nos condensadores

O sistema de vapor possui dois condensadores auxiliares que recebem o vapor vindo dos principais equipamentos. O equipamento em condições normais atende a demanda de vapor, sendo mantido um em operação e o outro como reserva. Uma situação se apresentou onde um dos condensadores estava desmontado e aguardando o início do processo de retubulação por ter apresentado tubos furados e obstruídos e o outro estava em operação. Os problemas relacionados a aquisição de material e número de vagas disponíveis a bordo se prolongaram por quase 1 ano e o condensador que estava em operação contínua, sem poder sofrer manutenção, começou a apresentar aumento da salinidade do condensado produzido especialmente quando a demanda de vapor estava elevada. Esta situação levou a restrição na operação de equipamentos a vapor, tendo consequência nos índices de água injetada, que trabalham com bombas movidas a

vapor. Foi priorizada a conclusão da retubulação do permutador parado, em detrimento de outros serviços, a fim de evitar a parada do sistema.

Figura 10 - Condensador Auxiliar Lado de água salgada - Manutenção



Fonte: CDROM 1ºSeminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC- Out/2007.

Figura 11 - Condensador Auxiliar Lado de água salgada - Manutenção



Fonte: CDROM 1ºSeminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC- Out/2007.

6.3 Ocorrência severa de corrosão em curto período de tempo

Caldeira entrou em operação em março de 2005. Em janeiro de 2006 foi realizada inspeção geral no equipamento inclusive nos feixes tubulares do dessuperaquecedor e do atemperador sem observar anormalidades. Em maio de 2007 Feixe tubular do dessuperaquecedor apresentou falha devido a severo problema de corrosão e precisou ser substituído, deixando a caldeira fora de operação. Análise do problema concluiu que diversos fatores conjugados podem ter contribuído para a ocorrência da avaria em tão curto espaço de tempo, dentre eles:

- a) Falta de reagentes químicos para análise e calibração de instrumentos prejudicaram a correta realização dos procedimentos de análise por períodos de até dois meses consecutivos. A falta de controle adequado de estoque somado a dificuldades no fornecimento de produtos foram os problemas a serem corrigidos
- b) Falta de sequestrante de oxigênio e produto para controle do pH do condensado por longos períodos devido a dificuldade de fornecimento dos produtos obrigou que o estoque mínimo a bordo fosse aumentado consideravelmente evitando que a situação se repetisse.
- c) Durante inspeção no condensador de suspiro e desarejador foram detectados diversos tubos bujonados e dezenove tubos furados, comprometendo a eficiência do desarejador. Parte da água que deveria passar nas válvulas de borrião no interior do desarejador vazava pelos tubos furados do condensador de suspiro era recolhida no próprio desarejador sem passar pelo processo de desaeração.. Este fato associado aos problemas de análise e dosagem de produtos acima mencionados foi muito importante na evolução do quadro de corrosão encontrado. O condensador precisou ser desembarcado para realizar a sua retubulação total.
- d) O Dispositivo com placa de orifício para controle na linha de extração contínua vinha apresentando constantes obstruções e dificultando o controle de cloretos e condutividade na água da caldeira. Foi necessária a substituição do o dispositivo de orifício e trechos da tubulação para corrigir os problemas.

Figura 12 - Corrosão em feixe tubular de dessuperaquecedor



Fonte: CDROM 1ºSeminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC-Out/2007.

6.4 Retubulação de uma caldeira em alto mar

Devido a ocorrência de baixa espessura generalizada e as constantes paradas da caldeira para reparar vazamentos de água nos tubos da fornalha, foi decidido que seria realizada a retubulação geral do equipamento. Para realizar este tipo de tarefa uma infinidade de problemas se apresentam, passando por contratação de serviços, aquisição de material, logística, atendimento a legislação entre outros. No caso de uma instalação em alto mar todas as dificuldades são potencializadas. No exemplo citado foram necessários 18 meses após o início dos trabalhos para que a caldeira entrasse novamente em operação.

Figura 13 - Retubulação de caldeira em andamento



Fonte: CDROM 1ºSeminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC- Out/2007.

Todos os reparos realizados num FPSO em atividade enfrentam os problemas de logística para embarque e desembarque de material e pessoal, através de embarcações e aeronaves. Limitação de vagas a bordo, necessidade de mão de obra qualificada para realizar os reparos e com os cursos e habilitações necessárias para trabalhar embarcado numa unidade em alto mar também são fatores que diferenciam e dificultam o reparo quando comparadas as condições impostas em uma instalação terrestre ou em embarcação que esteja no porto ou estaleiro. Superar estas dificuldades sempre demanda tempo e recursos elevados.

6.5 Análise em laboratório de tubo com corrosão

Em abril de 2006 foram detectados 4 tubos furados e 8 tubos com baixa espessura na fornalha de uma caldeira. Os reparos foram providenciados e uma amostra de tubo danificado foi enviada para laboratório em terra com o objetivo de avaliar o processo corrosivo. Abaixo seguem a fotos e conclusões da avaliação:

Figura 14 - Interno da amostra de tubo - forte processo corrosivo



Fonte: Relatório Técnico da TECMETAL – 2006.

Figura 15 - Externo da amostra de tubo - ausência de corrosão



Fonte: Relatório Técnico da TECMETAL – 2006.

Resumo descrito no relatório:

O tubo analisado apresentou características metalúrgicas compatíveis com as esperadas para tubos ASTM A 178 grau A.

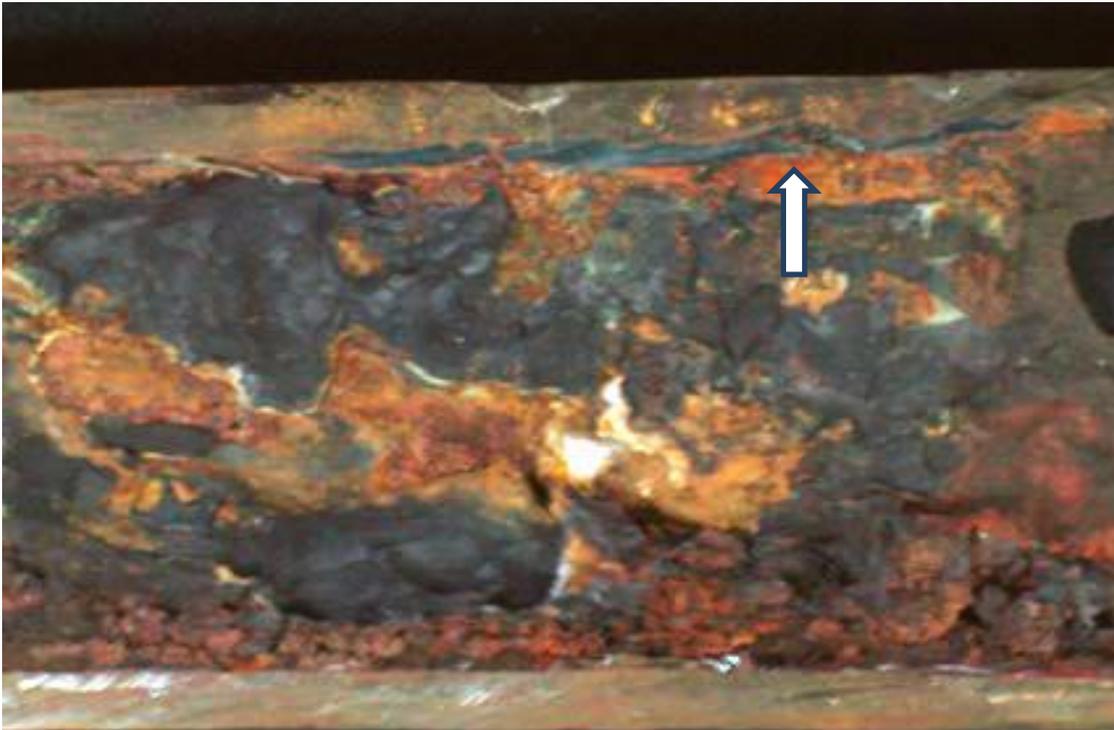
Foi verificado na superfície interna do tubo um filme escuro, não uniforme, onde se formaram os alvéolos, chegando a perfurar o tubo em um dos pontos.

Os alvéolos se mostraram preenchidos com depósitos ricos em cloro, sódio, enxofre e partículas metálicas, típicos de elementos oriundos do sistema de alimentação de água de caldeira, que atuam como catalisadores de processo corrosivo sob depósito.

Estas características indicam processo corrosivo com presença de agentes agressivos na água (cloro), sugerindo contaminações e inefetividade no tratamento. A presença de partículas metálicas pode estar favorecendo a corrosão pela formação de pilha galvânica.

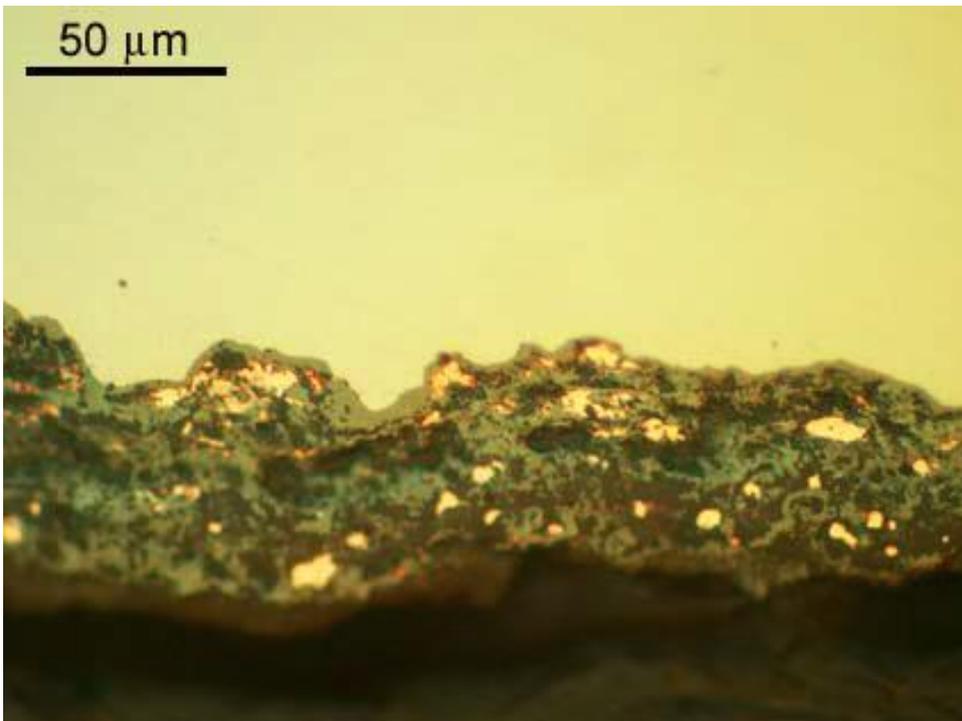
Sugere-se avaliar o sistema de tratamento de água.

Figura 16 - Aspecto da superfície interna do tubo evidenciando forte processo corrosivo e perda de espessura a partir da superfície interna (seta)



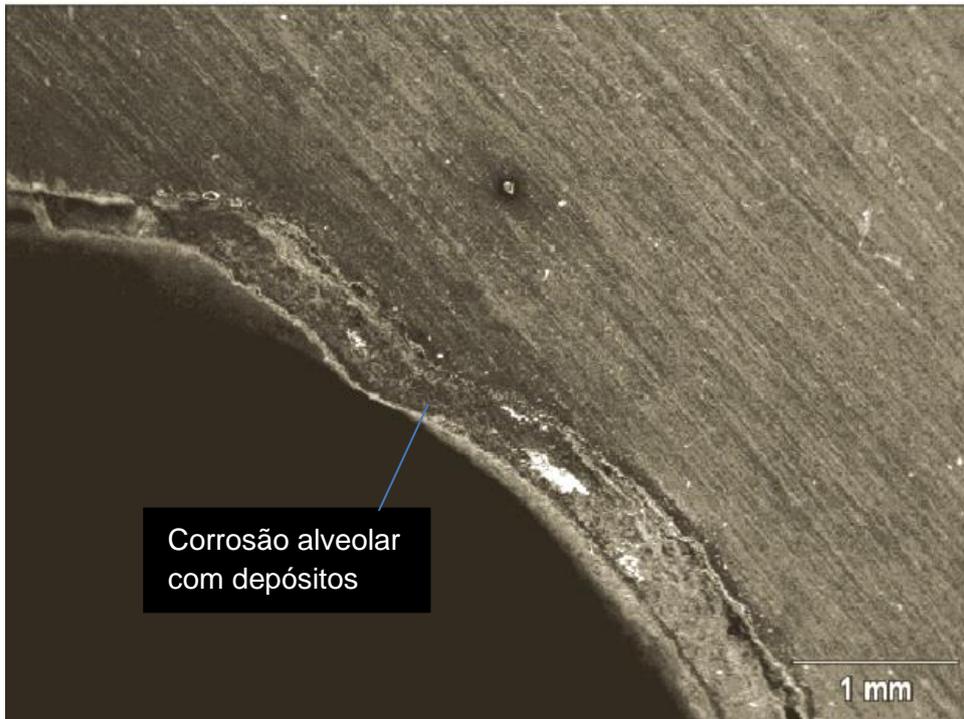
Fonte: Relatório Técnico da TECMETAL -2006.

Figura 17 - Seção transversal - presença de partículas metálicas aderidas no produto de corrosão



Fonte: Relatório Técnico da TECMETAL -2006.

Figura 18 - Micrografia de uma seção transversal do tubo. Sem ataque



Fonte: Relatório Técnico da TECMETAL -2006.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A boa saúde de um ser humano é mantida em função de uma infinidade de fatores dos quais muitos são ainda desconhecidos ou não podem ser controlados. O avanço da ciência revelou diversos processos e mecanismos físicos, químicos e biológicos que permitiram ao homem zelar pelo bom funcionamento do seu próprio organismo, aumentando a sua longevidade e melhorando suas condições. A qualidade dos alimentos ingeridos, a escolha do modo de vida, o monitoramento regular das condições fisiológicas através de exames, a prevenção de doenças com uso de medicamentos do corpo, todos estes aspectos são determinantes na saúde do homem moderno.

Analogamente ao corpo humano, as boas condições operacionais de um sistema de geração de vapor e sua vida útil dependerão da qualidade da água nele inserida, do modo de gerenciamento e operação da instalação, do monitoramento da qualidade da água e equipamentos através de análises e inspeções, da prevenção de desgastes e avarias com o uso de produtos químicos e das medidas de manutenção. A água no sistema de vapor equivale ao sangue no corpo humano e todas as medidas possíveis para manter a “saúde” deste fluido vital deverão sempre ser aplicadas.

O conhecimento é o instrumento básico para fundamentar a implantação de um sistema de tratamento. Pessoas devidamente treinadas e comprometidas são indispensáveis para o processo. Na área de operação de um FPSO as pessoas envolvidas precisam conhecer a importância dos mecanismos usados no tratamento de água permitindo que as rotinas sejam realizadas conscientemente, que a avaliação de problemas e busca de soluções seja criteriosa e consistente. Na área de gerenciamento o conhecimento promove a valorização e a priorização dos processos logísticos, dos registros de ocorrência, das necessidades de manutenção, dos processos de contratação de serviços, entre outros. A adoção de boas práticas, relacionadas ao tratamento de água são fundamentais para a viabilidade econômica de um sistema de geração de vapor e devem ser consideradas como um investimento indispensável e de retorno garantido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TALPLIN, Harry. **Boiler plant and distribution system optimization manual.** Estados Unidos da América: The Fairmont Press, Inc., 1991.

SKELLY, J.D. **Water treatment:** marine engineering practice. volume 2 Part 14. Londres: Marine Management (Holdings) Ltd., 1987.

PORT, Robert D.; HERRO, Harvey M. **The Nalco guide to boiler failure analysis:** the Nalco Chemical Company. Estados Unidos da América: McGraw-Hill, Inc., 1991.

DREW PRODUTOS QUÍMICOS S/A. **Tratamento de água aplicado às caldeiras marítimas.** São Paulo: Drew Produtos Químicos S/A, 1984.

THE BABCOCK & WILCOX COMPANY. **Steam its generation and use.** Estados Unidos da América: John B. Kitto and Steven C. Stultz, 41 ed., 2005.

ASHLAND, Inc.. **Shipboard water treatment manual.** 4.1.ed. Estados Unidos da América: Ashland, Inc., 2001.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, U.S. Army Corps of Engineers Installation Support Division. **Boiler Water Treatment:** lessons learned. Public Works Technical Bulletin No. 420-49-21 Alexandria, VA .10 November 1999.

ASHLAND, Inc.. **The importance of full chemical treatment for low-pressure boiler/feedwater systems.** Technical Paper. Estados Unidos da América: Ashland, Inc., 2004.

ASHLAND, Inc.. **The blowdown considerations in low-pressure boiler/feedwater Treatment Programs,** Technical Paper. Estados Unidos da América: Ashland, Inc., 2004.

ASHLAND, Inc.. **High pressure boiler water treatment and its control.** Technical Paper. Estados Unidos da América: Ashland, Inc., 2004.

ASHLAND, Inc.. **Proper marine boiler blowdown.** Technical Paper. Estados Unidos da América: Ashland, Inc., 2006.

ASHLAND, Inc.. **Controlling condensate corrosion in marine boiler systems.** Technical Paper. Estados Unidos da América: Ashland, Inc., 2004.

ASHLAND, Inc.. **Metal passivation.** Technical Paper. Estados Unidos da América: Ashland, Inc., 2002.

ASHLAND, Inc.. **Importance of water treatment testing.** Technical Paper. Estados Unidos da América: Ashland, Inc., 2003.

ALMEIDA, Jorge; MARQUES, Ana Isabel. Tratamento de água. **O propulsor.** Lisboa, n.212, p.9-12, maio/jun. 2006.

ALMEIDA, Jorge; MARQUES, Ana Isabel. Tratamento de água, Geradores de Vapor. **O propulsor**. Lisboa, n.217, p.7-8, mar/abr.2007.

ASHLAND DO BRASIL. **1º Seminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC**. Macaé: Petrobras, 2007. 1 CD-ROM

HARRIS PYE BRASIL. **1ºSeminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC**. Macaé: Petrobras, 2007. 1 CD-ROM

PETROBRAS. **1ºSeminário de sistemas de vapor da Petrobras/UO-BC**. Macaé: Petrobras, 2007. 1 CD-ROM

FONTES, Carlos Henrique M. **Relatório técnico 521/2006**. Rio de Janeiro: TECMETAL, set. 2006.