

DETR.PD-072/79

TITULO
 TRATAMENTO DE ÁGUA DE CALDEIRAS

NOTAS CORRELATAS

OBJETIVO
 Efetuar estudos referentes à corrosão, devido ao oxigênio dissolvido, em caldeiras de alta pressão a fim de aplicá-los no tratamento de água do Circuito de Testes de Componentes (CTC).

LISTA DE DISTRIBUIÇÃO

SUPED * (1)
 ASPC.PD * (1)
 DETR.PD (2)
 AUTOR (1)
 SEDOTE.PD (1)
 DISCO.PD (2)
 LABTEH.PD (1)

RESUMO E CONCLUSÕES
 Águas de alimentação de caldeiras de alta pressão devem ser desmineralizadas, deaeradas mecanicamente e o oxigênio remanescente deve ser retirado através da injeção de produtos químicos.

O sulfito de sódio é o agente químico mais comumente empregado para deaeração química pelo seu baixo custo e facilidade de manuseio. Entretanto, o sulfito de sódio não é recomendado para caldeiras operando acima de 1000 psi.

* Apenas folha de rosto

A hidrazina tem a vantagem de não introduzir sólidos em suspensão na água da caldeira. Seu principal inconveniente é que se decompõe à temperatura de 204°C.

Apresenta-se a aplicação destes dois compostos para a deaeração química da água, suas determinações, bem como os métodos utilizados na conservação de caldeiras.

ÍNDICE

1. Introdução	2/12
2. Controle do pH	2/12
3. Corrosão Devida ao Oxigênio Dissolvido	3/12
4. Conservação de Caldeiras	8/12
5. Conclusões	11/12
Bibliografia	12/12



/jrob

Nº. CÓPIAS 9

AUTOR (ES)	VISTO	DATA	APROVAÇÃO	VISTO	DATA
Bruno C. Neiva	<i>Bruno C. Neiva</i>	12/11/80	CHEFE DO LAB. OU GRUPO		
			CHEFE DA DIVISÃO	<i>[Signature]</i>	04/12/80

CLASSIFICAÇÃO

TAREFA: 11.16

TRATAMENTO DE ÁGUA DE CALDEIRAS

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de água de caldeiras é efetuado para minimizar a corrosão da caldeira, do sistema de água de alimentação, do condensado e do sistema de vapor. A corrosão provoca formação de incrustações sobre as superfícies de transferência de calor diminuindo a eficiência da unidade.

Águas de alimentação de caldeiras de alta pressão devem ser desmineralizadas ou destiladas por evaporadores. Devem ser deaeradas e exigem ajuste de pH bem como o combate ao oxigênio remanescente dissolvido.

2. CONTROLE DO pH

A solubilidade do ferro em água aumenta com a diminuição do pH abaixo do ponto neutro. Exceto em casos especiais de corrosão em caldeiras de alta pressão, é desejável manter um pH mínimo de 10,5 na água da caldeira.

A contaminação ácida pode também entrar no sistema pela operação imprópria do sistema de desmineralização.

O gás carbônico (CO_2) sendo o anidrido do ácido carbônico, quando dissolvido em água, baixa o valor do pH do meio pelo aparecimento do ion H^+ na solução. Assim é que aumentando o pH da água até um certo valor, há uma tendência menor do Fe^{2+} e Cu^+ entrarem em solução e há uma tendência maior em conservar as películas protetoras que se formam sobre Fe e Cu.

A soda cáustica (NaOH) era utilizada para o combate ao CO_2 dissolvido na água de alimentação, mas começou a se tornar corrosiva ao metal dos tubos nas caldeiras com pressões superiores a 800 psi. Com 2,0 a 3,0 ppm de soda cáustica mantinha-se um pH entre 9,5 e 10,0.

Posteriormente utilizou-se o amoníaco (NH_3) ou a sua solução aquosa (NH_4OH). Uma solução de 0,25 ppm possui $\text{pH} = 9,0$ quando preparada com água pura. Um excesso de NH_3 provocará aumento do pH devido ao aparecimento de OH^- livre na água.

A péssima distribuição da amônia entre vapor e água explicava os valores baixos de pH ($\sim 6,0$) normalmente encontrados no condensado formado. Os problemas de corrosão em turbinas na zona de baixa pressão ficaram então identificados como sendo devidos à essa péssima distribuição.

A morfolina ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$) e a cicloexilamina ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$) são atualmente usadas para se efetuar o combate ao CO_2 e a correção do pH de águas de alimentação de caldeiras. A seguir apresentam-se algumas características destes dois compostos:

	Cicloexilamina	Morfolina
Peso molecular	99	87
Fator Distribuição		
Vapor:água	3:1	0,4:1
ppm necessários para		
$\text{pH} = 9,0$ com água pura	1,5	4

A morfolina produz mais NH_3 , por decomposição, que a cicloexilamina e passou-se a usar esta última para corrigir o pH , pois os teores altos de cobre devidos à corrosão foram atribuídos à elevada concentração de NH_3 .

Cicloexilamina, morfolina ou amônia, quando usadas para correção de pH de água de alimentação de caldeiras, devem ser injetadas continuamente na sucção da bomba de alimentação ou na descarga da bomba de condensado. A solução é diluída a 20 a 40% em volume.

Verificou-se experimentalmente que, para a maioria das caldeiras de alta pressão, pode-se adotar com segurança um pH entre 8,8 a 9,2.

O medidor de pH deve ser colocado no efluente do deaerador.

3. CORROSÃO DEVIDA AO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

A solubilidade do oxigênio em água a 25°C é de ~ 10 ppm e em

água quente, nas temperaturas iguais às do ciclo de água de alimentação, é de apenas 3 ppm.

A corrosão do oxigênio ocorre como furos ("pitting") tal que o ataque é concentrado numa pequena área da superfície metálica.

Quando oxigênio ocorre na água de alimentação da caldeira uma parte deixará a mesma junto com o vapor; o oxigênio remanescente poderá atacar a caldeira e o ponto de ataque geralmente está concentrado adjacente ao nível de água no tambor da água de alimentação.

A seguir apresenta-se os tipos de caldeiras de acordo com a pressão de operação:

Caldeira	Pressões	
	Psi	Kg/cm ²
Baixa Pressão	100 a 400	7 a 28
Média Pressão	400 a 800	28 a 57
Alta Pressão	800 a 3000	57 a 212
Pressão Supercrítica	acima de 3000	acima de 212

O primeiro passo para a eliminação do oxigênio é a deaeração mecânica da água de alimentação da caldeira. Os fabricantes de deaeradores, para usinas térmicas de grande porte, garantem um máximo de 0,005 ppm de oxigênio dissolvido na água após a deaeração.

Quando uma unidade possui caldeira de alta pressão e está em funcionamento, as concentrações de oxigênio dissolvido na água de alimentação variam de 0,002 a 0,006 mesmo na presença de hidrazina. Na água das caldeiras a concentração de oxigênio não ultrapassa 0,000006 ppm, pois a maior parte do oxigênio da água de alimentação é liberada no espaço de vapor, ficando em equilíbrio dinâmico entre as fases de água e vapor.

A distribuição de oxigênio em função da pressão é a seguinte:

Pressão na Caldeira (psi)	O ₂ na água de alimentação (ppm)	O ₂ na água da caldeira (ppm)
2000	0,003	0,000006
1000	0,006	"
600	0,018	"
200	0,030	"

O oxigênio e o CO₂ remanescentes na água deaerada somente podem ser combatidos através da injeção de produtos químicos.

3.1 Remoção de Oxigênio pelo Sulfito de Sódio

Sulfito de sódio (Na₂SO₃) é o agente químico mais comumente empregado para deaeração química devido a seu baixo custo e facilidade de manuseio.

A reação entre o sulfito de sódio e oxigênio produz o sulfato de sódio.



A remoção de 1,0 ppm de oxigênio dissolvido teoricamente requer 7,88 ppm de sulfito de sódio quimicamente puro. Geralmente, na prática, necessita-se de 10 ppm de sulfito de sódio por ppm de oxigênio. Esta quantidade também dependerá da concentração em excesso de sulfito mantida na água da caldeira, para assegurar completa remoção do oxigênio. Esta concentração residual dependerá, entre outros fatores, da concentração do oxigênio dissolvido e da variação na concentração do oxigênio dissolvido na água de alimentação. Geralmente utiliza-se um resíduo de 20 ppm na água da caldeira.

Com água destilada a reação do sulfito é mais vagarosa e somente 75% do oxigênio é removido após 10 minutos. Sulfito de sódio catalizado é usado em sistemas operando em temperaturas menores.

Quando a pressão de operação da caldeira aumenta, duas desvantagens no uso do sulfito tornam-se evidentes:

- O produto da reação é Na₂SO₄ que aumenta a concentração dos sólidos dissolvidos na água da caldeira. No caso de caldeiras a alta pressão este aumento é prejudicial.

- Em altas pressões o sulfito da caldeira tende a decompor para formar gases ácidos (SO₂ e H₂S) que podem contribuir para a corrosão no sistema de retorno do condensado.

Portanto, a injeção de sulfito não é recomendada para caldeiras operando acima de 1000 psi.

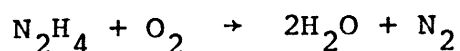
A injeção de sulfito de sódio deverá ser contínua na sucção da bomba de alimentação da caldeira, evitando assim a formação de depósitos na linha de alimentação. O sulfito de sódio pode também ser injetado na seção de acumulação ("storage section") do aquecedor da água de alimentação ("feedwater heater").

3.2 Remoção de Oxigênio pela Hidrazina

A hidrazina (N_2H_4) é um líquido claro com ponto de ebulição $113,5^{\circ}C$ e com densidade igual a 1 g/cm^3 . É miscível em água em todas as proporções e comercialmente é concentrada sob a forma de hidrazina hidratada ($N_2H_4 \cdot H_2O$) em soluções de 15 a 60% em peso de N_2H_4 .

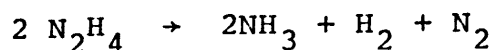
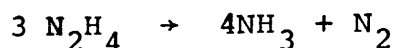
A hidrazina é um líquido tóxico e, portanto, deve ser manuseada com cuidado. A hidrazina pura tem um baixo ponto de ignição ("flash point") tal que uma solução aquosa a 35%, que não tem ponto de ignição, é geralmente empregada.

A hidrazina reage com o oxigênio da seguinte forma:



Desse modo, a hidrazina tem a vantagem, em relação ao sulfito, de não introduzir sólidos na água da caldeira e como ela é volátil atinge todo o ciclo de água e vapor.

A velocidade da reação da hidrazina é função da temperatura e é bastante rápida no intervalo entre 66 a $121^{\circ}C$ (150 a $250^{\circ}F$). Na temperatura de $204^{\circ}C$ ($400^{\circ}F$) a hidrazina decompõe produzindo amônia e nitrogênio, segundo as reações:



Testes realizados a temperaturas e pressões elevadas mostram que cerca de 75% do excesso de hidrazina, em relação ao oxigênio dissolvido se decompõem. Esta decomposição começa a $200^{\circ}C$ e atinge o seu ponto máximo a $315^{\circ}C$. A amônia produzida tem caráter alcalino e, portanto, não atacará o aço. Entretanto, em grande quantidade, ela pode

atacar ligas de cobre na presença de oxigênio. Ao mesmo tempo a amônia neutralizará o CO_2 tal que a corrosão na linha de retorno será minimizada.

Teoricamente 1.0 ppm de hidrazina é necessário para reagir com 1.0 ppm de oxigênio dissolvido. Contudo na prática, utiliza-se 1,5 a 2,0 partes de hidrazina por parte de oxigênio dissolvido. Para evitar concentração excessiva de amônia no vapor, a concentração residual de hidrazina na água da caldeira é mantida no máximo em 0,1 ppm.

Apesar de ser um redutor poderoso, a hidrazina, nas condições em que é usada, não reduz o Cu_2O nem a magnetita (Fe_3O_4) e, assim, não destrói a película protetora formada por esses óxidos.

Em alguns casos, a injeção de ambos sulfito de sódio e hidrazina é conveniente em instalações de alta pressão. Nestes casos, um excesso mínimo de sulfito é deixado na água da caldeira de modo que é minimizada a corrosão pelos gases ácidos, mas uma reserva de deaerante é disponível para reagir no evento de um aumento de oxigênio.

Em adição a injeção de sulfito de sódio, a hidrazina é injetada numa quantidade para manter uma concentração residual mínima na água da caldeira para remover a concentração normal de oxigênio sem perigo de liberação excessiva de amônia. A injeção de hidrazina deverá ser na água de alimentação e a do sulfito de sódio na água da caldeira.

Pelo fato da reação da hidrazina com oxigênio ser relativamente baixa e porque a hidrazina decompõe acima de 200°C (400°F), ela é sempre injetada no sistema de água de alimentação. Controles automáticos e analisadores são utilizados para regular as bombas de deslocamento positivo, controlando a introdução de hidrazina.

É prática comum manter uma concentração residual de hidrazina de 0,01 a 0,02 ppm na entrada da caldeira. Durante a operação, ajustes serão feitos quando os testes de controle indicarem tal necessidade. Estes ajustes envolvem mudança no curso do pistão da bomba ou variação na concentração da solução que está sendo bombeada.

A vazão de hidrazina deve ser regulada diariamente para determinar a concentração residual nas amostras retiradas do sistema sob

condições de operação e protegidas de qualquer contato com ar até serem analisadas.

3.3 Determinação de Oxigênio Dissolvido

Experiência mostra que o conteúdo de oxigênio dissolvido deverá ser menor que 0,03 ppm e na água de alimentação para caldeiras de alta pressão deverá estar abaixo de 0,005 ppm. Para concentrações baixas de oxigênio, de 0 a 0,1 ppm, utiliza-se o método colorimétrico. Este método utiliza o oxigênio dissolvido presente na amostra para oxidar uma solução redutora de Índigo carmin. Assim é que concentrações de zero a 0,005 ppm de oxigênio dissolvido produzem, na solução, uma coloração amarela nítida. Concentrações de 0,010 ppm produzem uma coloração rosa muito pálida. Concentrações de 0,05 produzem coloração rosa intensa e concentrações de 0,10 ppm ou mais produzem coloração azulada.

O medidor de oxigênio dissolvido na água deve ser colocado no efluente do deaerador.

A Ref. 1 apresenta os testes padrões elaborados pela ASTM para determinação de oxigênio dissolvido em água.

3.4 Determinação da Hidrazina e Sulfito de Sódio

A hidrazina é geralmente determinada em concentrações abaixo de 0,1 ppm utilizando o para-dimetilaminobenzaldeído. Este composto produz um composto de cor amarela ao reagir com a hidrazina. A intensidade da coloração amarela é proporcional à quantidade de hidrazina na água e segue a lei de Beer.

Em caldeiras paradas a hidrazina pode estar presente em concentrações de até 200 ppm.

A determinação da hidrazina pelos métodos da ASTM é apresentada na Ref. 2.

A Ref. 3 mostra os métodos de determinação do sulfito de sódio.

4. CONSERVAÇÃO DE CALDEIRAS

Quando uma caldeira é colocada fora de serviço ela deve ser resfriada até que a água esteja abaixo do ponto de ebulição à pressão

atmosférica, mas não inferior a 82°C. Depois a caldeira é esvaziada e lavada com um jato forte de água ("flushed out").

4.1 Conservação a Seco

É usada quando a caldeira estiver fora de serviço por um período superior a um mês.

A caldeira deverá ser drenada, efetuada sua limpeza e secada por meio de ar quente. Um material absorvente de umidade, num recipiente impermeável a água, deverá ser colocado no tambor da caldeira. Os absorventes de umidade mais utilizados são a cal viva e sílica gel, sendo que esta última é mais eficiente e pode ser regenerada por aquecimento, podendo ser utilizada novamente.

A quantidade de cal viva deverá ser de 0,9 kg (2 lb) e a de sílica gel de 0,6 kg (1,33 lb) por m³ (~33,3 ft³) de volume interno.

Após colocar a cal viva ou a sílica gel na caldeira, todas as aberturas deverão ser fechadas. A umidade será testada cada 2 ou 3 meses para remoção da cal ou regeneração da sílica gel.

4.2 Método Úmido

A armazenagem úmida deve ser aplicada para um período de parada inferior a um mês.

A caldeira deverá ser esvaziada, fechada e inundada até o topo com água juntamente com produtos químicos para minimizar a corrosão.

Se água deaerada não for disponível, os gases dissolvidos deverão antes ser retirados levando a água ao ponto de ebulição, por um curto período de tempo, com a caldeira aberta à atmosfera. Pressão da água, maior que a atmosférica, deverá ser mantida dentro da caldeira durante o período de parada. Um tanque ("head tank") deve ser conectado ao suspiro mais elevado da caldeira para manter a pressão acima da atmosférica.

A alcalinidade da água da caldeira deverá ser ajustada com

soda cáustica a um mínimo de 400 ppm. Sulfito de sódio deverá ser também adicionado numa concentração de aproximadamente 200 ppm. As quantidades de soda cáustica e sulfito necessários serão aproximadamente 0,37 kg (~0,79 lb) e 0,18 kg (0,39 lb), respectivamente, por m³ (~ 263 galões) de água na caldeira.

Como uma alternativa, a caldeira pode ser armazenada com água no nível de operação normal e nitrogênio, com uma pressão superior à atmosférica, mantido em todos os espaços de vapor. Para prevenir entrada de ar, é necessário suprir nitrogênio nos respiradores antes que a pressão da caldeira caia a zero, quando ela é colocada fora de serviço.

Testes deverão ser conduzidos semanalmente e adição de produtos químicos deverá ser feita para manter as concentrações mínimas. Em caso de necessidade de adição de produtos químicos, a água da caldeira deverá ser circulada por meio de uma bomba externa, ou diminuindo o nível da água para o nível de operação e produzindo vapor na caldeira por um curto espaço de tempo. A caldeira, então, deverá ser de novo totalmente inundada.

Quando a caldeira retorna a serviço, uma grande descarga ("blowdown") é mantida inicialmente para que a alcalinidade e o sulfito sejam reduzidos aos níveis de operação normal.

A condutividade elétrica da água da caldeira é um indicador dos sólidos totais presentes na água e deverá ser medida para indicar a vazão de descarga necessária.

Os condutivímetros devem ser colocados no efluente de deaeradores, em linhas de descarga de água de caldeiras e no efluente dos desmineralizadores.

As Refs. 4 e 5 apresentam os métodos de amostragem de água e vapor. A Ref. 6 apresenta os testes padrões de dureza de água e a Ref. 7 os testes relativos à condutividade elétrica da água.

5. CONCLUSÕES

Do estudo efetuado sobre a corrosão, devida ao oxigênio dissolvido em caldeiras de alta pressão, verificou-se que a injeção de sulfito de sódio não é recomendada para caldeiras operando acima de 1000 psi. A hidrazina tem a vantagem, em relação ao sulfito, de não introduzir sólidos na água da caldeira, mas tem o inconveniente de decompor a temperaturas acima de 200°C.

Como uma alternativa, a injeção de ambos sulfito de sódio e hidrazina pode ser efetuada em instalações de alta pressão.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM D 888-66 (Reapproved 1977) - Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water
- [2] ASTM D 1385-78 - Standard Test Method for Hydrazine in Water.
- [3] ASTM D 1339-78 - Standard Test Methods for Sulfite Ion in Water
- [4] ANSI/ASTM D 1192-70 (Reapproved 1977) - Standard Specification for Equipment for Sampling Water and Steam
- [5] ASTM D 3370-76 - Standard Practices for Sampling Water
- [6] ASTM D 1126-67 (Reapproved 1974) - Standard Test Methods for Hardness in Water
- [7] ASTM D 1125-77 - Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water
- [8] COHEN, P. Water Coolant Technology of Power Reactors ANS
- [9] HAMILTON, C.E. Manual on Water ASTM STP 442 A
- [10] BETZ HANDBOOK OF INDUSTRIAL WATER CONDITIONING - Sixth Edition 1962.