

## 1 – INTRODUÇÃO

O presente estudo tem como objetivo abordar o tratamento da água das caldeiras marítimas, especialmente no que diz respeito à sua conservação, manutenção, eficiência, preservação de sua vida útil e prevenção de acidentes. O tratamento da água utilizada nas caldeiras é de relevante importância para que se possa evitar a sua queda de rendimento e evitar problemas que se situam em uma escala de gravidade desde a perda de sua eficiência até às explosões violentas. A vida útil e segurança de uma caldeira dependem muito da condução correta pelo operador, incluindo o tratamento adequado da água de alimentação. Para tanto, torna-se necessário efetuar análise diárias, interpretar com exatidão os resultados e decidir que medidas se fazem necessárias, aplicando-se produtos químicos específicos para cada situação, evitando obter a formação de incrustações e corrosões, e conseqüentemente uma produção de vapor limpo.

O tratamento de água da caldeira marítima é fator relevante não só para os aspectos que envolvem a segurança do navio e de seus tripulantes, mas também significa uma medida de economia, uma vez que os custos de prevenção são bem menores do que os custos de reparação.

Neste sentido, cabe ressaltar que o desenvolvimento tecnológico colocado à disposição das indústrias vem oferecendo a cada dia modernas caldeiras e, conseqüentemente, produtos químicos cada vez melhores para tratamento da água dessas caldeiras.

Um bom padrão de eficiência de caldeiras depende de sua manutenção preventiva, que pode evitar paradas não programadas e diminuir custos com a manutenção corretiva. O "homem-operador" por meio de sua dedicação e esforço profissional, aliado aos produtos químicos corretos para o tratamento da água das caldeiras contribuirá para que a otimização deste funcionamento propicie segurança máxima, aumente a vida útil dos equipamentos e resulte em menores custos para a instituição.

Um dos problemas mais recorrentes que ocorrem nas caldeiras marítimas são as incrustações e corrosão no sistema de vapor. A partir disto, busca-se um tratamento químico efetivo da sua água para que se possam minimizar tais ocorrências. Como a dessalinização e a desaeração mecânica/térmica não conseguem remover todos os contaminantes, programas de tratamento químico de rotina são necessários para uma manutenção eficiente dos equipamentos geradores de vapor.

## 1.1 - O que é Caldeira

Caldeira é um equipamento que produz vapor e sua principal finalidade é produzir trabalho.

Uma caldeira é composta de dois sistemas básicos separados. Um é o sistema vapor-água, também chamado de lado de água da caldeira, e o outro é o sistema combustível-ar-gás da combustão, também chamado de lado de fogo da caldeira.

A entrada do sistema vapor-água ou lado de água da caldeira é a água. Esta água, que recebe o calor através de uma barreira de metal sólido, é aquecida, convertida em vapor e deixa o sistema na forma de vapor.

As entradas do sistema combustível-ar-gás da combustão ou lado de fogo da caldeira são o combustível e o ar de combustão necessário à queima deste combustível. Neste sistema, o combustível e o ar de combustão são completa e cuidadosamente misturados, sendo em seguida queimados na câmara de combustão. A combustão converte a energia química do combustível em energia térmica, ou seja, calor. Este calor é transferido para o sistema vapor-água, para geração de vapor.

Todos os tipos de caldeira sempre possuem três partes essenciais, que são: a fornalha ou câmara de combustão, a câmara de água e a câmara de vapor. Os condutos para descarga dos gases e a chaminé não formam parte integral da caldeira, pois constituem construções independentes que são adicionadas ao corpo resistente da mesma, não estando expostas à pressão do vapor.

A água contém impurezas que podem provocar corrosão e depósitos e por isso deve ser devidamente tratada.

O tratamento pode ser de dois tipos:

Externo: retira as impurezas que causam problemas antes da água entrar na caldeira.

Interno ou químico: trata das impurezas dentro da caldeira.

O tratamento externo de água para caldeiras pode ser dividido em 4 etapas:

### **1.1.1 Clarificação**

### **1.1.2 Filtração**

### **1.1.3 Abrandamento**

### **1.1.4 Desmineralização**

### **1.1.1 Clarificação**

Remove as partículas coloidais e sólidos suspensos, reduzindo a turbidez, cor e carga orgânica. (manter a turbidez em 1 a 1,5 NTU)

4 etapas são envolvidas:

#### **A. Neutralização**

#### **B. Coagulação**

#### **C. Floculação**

#### **D. Sedimentação**

#### **A – Neutralização**

Elimina as cargas eletrostáticas superficiais

Partículas (SS) apresentam sua superfície carregada eletricamente;

Cargas elétricas aumentam a repulsão entre as partículas;

Dificultam a aglomeração e formação de agregados maiores e de mais fácil sedimentação.

#### **B – Coagulação**

aglutinação das partículas neutralizadas

$Al_2(SO_4)_3$  – Sulfato de Alumínio

PAC – Policloreto de Alumínio

$FeCl_3$  – Cloreto Férrico

$Ca(OH)_2$  - Hidróxido de Cálcio

Polímeros (aniônicos, não-iônicos e catiônicos)

#### **C – Floculação**

Crescimento dos flocos

Velocidade da água deve ser suficiente para promover o contato;

Adição de polieletrólitos (auxiliares de floculação);

“pontes” entre as partículas já coaguladas e a cadeia do polímero

## D – Sedimentação

Decantação dos flocos

Quanto maior a velocidade de decantação menor o tempo de residência no clarificador;

Velocidade de sedimentação depende principalmente do diâmetro da partícula e de sua densidade.

Teste de Jarro – “Jar Test”



Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992

### 1.1.2 Filtração

É a passagem de água através de um meio poroso a fim de reter partículas suspensas, normalmente flocos de pequenas dimensões que não foram retidos nos clarificadores.

Tipos de filtros: de cartucho, por gravidade, de pressão.

Filtros por gravidade

Turbidez da água filtrada - 0,1 a 0,15 NTU

Desaeração e Descarbonatação

Torres descarbonadoras

Arraste com ar ou vapor d'água.

Torres desaeradoras

Arraste com vapor d'água.

### 1.1.3 Descarbonatação

Objetivo: remover o dióxido de carbono dissolvido na água.

- As torres decarbonatadoras recebem a água em sua parte superior.  
 - O ar, em fluxo ascendente em contra-corrente entra em contato íntimo com a água.

- Ocorre o transporte de massa do CO<sub>2</sub> dissolvido na água para a fase gasosa.

Corrente de entrada em torno de 25 ppm CO<sub>2</sub>

Corrente de saída 2 a 3 ppm CO<sub>2</sub>

- Recheio - anéis de Pall

Tratamento Interno

Tratamento interno ou químico

Reações químicas

Impureza + Produto Químico      Substância não prejudicial à caldeira

As substâncias resultantes dessas reações químicas (lama) são retiradas através de purgas.

Problemas e Controle

Corrosão

Ataque da água ao metal da caldeira

diminui a resistência do metal podendo provocar o rompimento dos tubos.

Causas:

presença de oxigênio dissolvido na água

baixo pH

Como evitar:

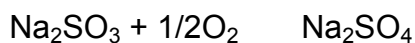
eliminando o oxigênio

controle do pH

Os principais seqüestrantes de oxigênio são:

Sulfitos

O sulfito retira o oxigênio da água para formar o sulfato



Hidrazina

com o oxigênio produz água e nitrogênio, gás inerte que se desprende com o vapor.



Para elevar o pH da água, utilizam-se alcalinizantes

O principal alcalinizante é a soda cáustica

pH ótimo - 8,8 a 9,6

**Corrosão na seção pós-caldeira:** é o ataque do condensado às tubulações na seção pós-caldeira

**Causas:** o gás carbônico dissolvido na água é liberado com o vapor e baixa o pH do condensado.

**Como evitar:** adicionando aminas neutralizantes na água de alimentação ou diretamente na caldeira.

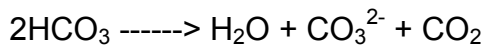
**Incrustação:** as impurezas contidas na água podem depositar-se e ficar presas nas tubulações, provocando as chamadas incrustações

**Causas:** Impurezas como cálcio, magnésio, sílica e carbonatos

Condensado contaminado

Tratamento químico mal aplicado

Exemplo: íons bicarbonato decompõe-se pela ação da temperatura



na presença de íons de cálcio



Efeitos:

Redução do rendimento da caldeira

aumento do consumo de combustível

1 mm de  $\text{CaCO}_3$  - 4% de aumento no consumo

1 mm de incrustações silicosas - 8%

rompimento dos tubos devido ao superaquecimento dos depósitos, provocando a redução da resistência mecânica.

#### *Composto Químico*

#### *Condutividade Térmica*

Incrustação a Base de Sílica	0,2 ~ 0,4
Incrustação a Base de Carbonato	0,4 ~ 0,6
Incrustação a Base de Sulfato	0,6 ~ 2,0
Liga de Aço Carbono	40 ~ 60

Liga de Cobre

320 ~ 360

Como evitar: adição de anti-incrustantes e dispersantes Fosfatos

Bicarbonato de Cálcio + Fosfato + Alcalinidade Hidróxida

Lama de Fosfato Básico Tricálcico (Hidroxiapatita de Cálcio)

Dispersantes (polímeros)

Bicarbonato de Cálcio + Dispersante Alta Concentração

Composto Solúvel (Quelação Estequiométrica)

### Principais compostos formadores de incrustações:

Carbonato de Cálcio	$\text{CaCO}_3$
Hidróxido de Magnésio	$\text{Mg(OH)}_2$
Silicato de Cálcio	$\text{CaSiO}_3$
Silicato de Magnésio	$\text{MgSiO}_3$
Sílica	$(\text{SiO}_2)_n$
Óxido de Ferro	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$ , etc
Hidróxido de Zinco	$\text{Zn(OH)}_2$
Piro-Silicato Básico de Zinco	$\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hidroxiapatita	$[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3\text{Ca(OH)}_2$

Água potável: pós-cloração (0,5 ppm de cloro residual); correção do pH (7 a 7,5 com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

#### 1.1.4 Abrandamento

Abrandamento por precipitação química

“A água também pode ser abrandada, embora não totalmente, por processos químicos como tratamento com cal  $\text{Ca(OH)}_2$  e barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) também chamado “cal sodada” ou fosfatos. Estes processos são usados quando a dureza da água é excessivamente elevada e não se encontra nenhuma outra fonte de água de melhor qualidade”, garante Douglas Silveira Moraes, gerente de produtos da TechFilter.

Neste caso, o processo se dá por adição de cal ( $\text{CaO}$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). A cal é utilizada para elevar o pH da água fornecendo a alcalinidade necessária, enquanto o carbonato de sódio pode fornecer a alcalinidade para a reação e também os íons carbonato necessários.

Abrandamento por troca iônica.

“Este método consiste em fazer a água atravessar uma resina catiônica que captura os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , substituindo-os por íons que formarão compostos solúveis e não prejudiciais ao homem, tais como o  $\text{Na}^+$ . As resinas possuem limites para a troca iônica, ficando saturadas de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Esta saturação recebe o nome de ciclo. Após, completado o ciclo, deve ser feita a regeneração da resina, que acontece com a adição de solução de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ )”, explica Alberto Abrikian da Ecosan.

### **Abrandadores:**

Os abrandadores são vasos de pressão geralmente construído em aço carbono revestido ou fibra de vidro, em seu interior é inserido as resinas catiônicas responsáveis pela remoção da dureza, Jefferson Bega, supervisor de marketing da Techfilter, destaca as principais características de seus produtos, “Eles possuem vazões de 2 m<sup>3</sup>/h a 16 m<sup>3</sup>/h – Sistemas OD; Vazões de 20 m<sup>3</sup>/h a 250 m<sup>3</sup>/h – Sistemas HS”, conta. “Uso de resina catiônica com regeneração por salmoura; Válvula automática mecânica instalada apenas no vaso principal; Sistema completamente automático, o que elimina totalmente a necessidade de pessoas para operá-lo, pois o processo crítico na operação é a regeneração e este é controlado pela válvula automática que funciona com o fluxo e a pressão da água em linha, dispensando o uso de energia elétrica e controladores CLP, afirma.

“Para o processo de regeneração, a diluição do sal é completamente automática, ou seja, não é necessário preparar manualmente a salmoura. O sistema tem um dispositivo que dilui o sal na quantidade certa, proporcionando economia de sal e melhor desempenho da resina, já que a mesma será mais bem regenerada. Com isso, fica descartado a necessidade de bombas, tanques, agitadores e painel elétrico. Como a diluição é automática, o processo é isento de erros humanos e garante que em todo ciclo de regeneração sempre será usada a mesma concentração de sal”, salienta.

“Pela razão do sistema ser mais eficiente devido ao seu sistema de regeneração, a quantidade de resina usada é menor que em outros sistemas. A durabilidade esperada das resinas é de 2 a 3 anos; Os cátions que são removidos são preferencialmente o cálcio, o magnésio, o ferro e o manganês; Continuidade do fornecimento de água abrandada mesmo no processo de regeneração, já que o sistema é composto por dois (02) vasos de pressão (principal e remoto) que trabalham em conjunto ou alternadamente, sendo que enquanto um vaso está regenerando o outro continua trabalhando”, frisa Jefferson. “O tanque de regenerante é fabricado em polietileno e os vasos são fabricados em polietileno reforçado com fibra de vidro (PRFV). Com isso, evitamos a possibilidade



de ocorrer a corrosão dos equipamentos; O sistema por ser modular, permite que novos módulos sejam adicionados em caso de necessidade de aumento de vazão, sendo que o incremento desse sistema não aumenta significativamente o espaço ocupado”, ressalta. Jefferson ainda destaca as desvantagens de se possuir abrandadores com um único tanque de produção: “Em um sistema manual e de um tanque (01), quando ocorre a necessidade da regeneração, o abrandador pára de produzir água abrandada por mais ou menos uma hora e meia; Para que ocorra corretamente a regeneração em um equipamento manual, o operador deve diluir a salmoura na concentração determinada, realizar manobras de válvulas na sequência, injetar a salmoura na vazão e tempo determinado. Sistema totalmente dependente de operador, que pode ocasionar erro nas dosagens e tempo de contato; Os abrandadores com sistemas automáticos que usam válvulas solenóides, controles via CLP, painel elétrico e outros componentes eletro eletrônicos, apresentam gastos excessivos em manutenção contínua desses componentes e podem ser danificados facilmente com descargas elétricas”.

#### **1.1.5 Desmineralização**

Pode-se obter a desmineralização de água empregando-se sistemas de desmineralização tanto por Troca Iônica (TI) como pela tecnologia de osmose reversa (OR). Há alguns critérios que influenciam na decisão de qual a tecnologia escolher, são eles: local de instalação, qualidade da água tratada requerida e da bruta disponível para desmineralização, os quais influenciam diretamente no pré-tratamento de maior ou menor complexidade. Para águas de baixo teor de sais dissolvidos (TSD), o processo de resinas de troca iônica é mais econômico em operação que o de osmose reversa. Águas com alto TSD devem ser preferencialmente desmineralizadas empregando-se processos de OR, pois a maior frequência de regenerações implica em maior consumo de produtos químicos.

Consumo de produtos químicos.

Os sistemas de troca iônica requerem produtos químicos agressivos, porém de baixo custo como NaOH para regeneração da resinas aniônicas ou HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para as catiônicas. Outro ponto negativo é que o efluente, gerado do processo de regeneração das resinas, requer uma etapa adicional de neutralização antes que possa ser descartado.

Por outro lado, sistema de OR exige pequenas quantidades de antincrustantes especiais e/ou produtos químicos para limpeza das membranas, que é feita, normalmente, em intervalos de 60 a 90 minutos.

#### Geração de Efluentes:

Osmose Reversa gera mais água residual pois a recuperação é de 50 a 80%, sendo o rejeito destinado para o esgoto ou para uma aplicação menos exigente. Já um sistema de Troca Iônica moderno tem uma recuperação de 96% aproximadamente. Deve-se observar, contudo, que o rejeito da OR pode ainda ser adequado para uma utilização secundária como sistemas de resfriamento, limpezas, etc.

Em uma situação como esta, o rendimento total de OR pode estar perto de 100%.

#### Qualidade da água produzida:

TI produz uma maior qualidade de água em comparação com OR, pois normalmente rejeita até 95-98% dos minerais. Com tecnologias mais modernas, remove-se até 99% dos sais. É possível e comum adicionar um equipamento para polimento (um segundo sistema de OR ou leito misto de resinas de troca iônica) tanto após a TI como depois da OR, fazendo com que ambos os processos produzam água desmineralizada de alta qualidade (baixo teor de sais minerais).

#### Qualidade de água de alimentação requerida:

OR remove todas as espécies de partículas presentes na água de forma muito eficaz, mas requer um pré-tratamento adequado, pois deve eliminar completamente os sólidos em suspensão, ferro e dureza da água bruta.

As membranas devem ser cuidadas para evitar proliferação de microorganismos, e requerem atenção dos operadores, para promoverem limpezas sempre que os indicadores de processo indicarem.

A falta de atenção para com o sistema, pode converter rapidamente um sistema de osmose reversa em um de “osmose perversa”, não raramente implicando na necessidade de substituição das onerosas membranas de osmose que são o coração do sistema.

Os sistemas de troca iônica, por sua vez, são muito mais tolerantes quanto a sólidos e falhas de operação.

#### Consumo Energético:

Membranas de osmose trabalhando com água de superfície ou poços de baixa salinidade operam com pressões na ordem de 7 a 12 bars. Um sistema de OR convencional requer até 10 vezes mais KWh para funcionar.

Em grande escala de produção, o consumo de energia para sistemas de osmose e consumo de químicos em sistemas de troca iônica devem ser confrontados para a tomada de decisão.

- James Watt, 1765, introduziu a primeira caldeira de forma diferente da esférica, sendo utilizada para transporte. Caldeira de formato semicilíndrica, na parte superior, e suas laterais inferiores e base, côncavas, para facilitar o fluxo dos gases de combustão antes destes saírem pela chaminé. Alguns acessórios foram incluídos: manômetro com mercúrio como fluido transmissor, uma bóia sobre o mercúrio, uma seta apontavam para uma escala graduada, dois tubos inseridos para permitir a determinação do nível ideal da água, um no espaço de vapor e outro no espaço da água, e uma válvula de quebra-vácuo.

- Final do século XVIII houve o acréscimo da utilização do vapor e da sua pressão de trabalho.

- Richard Trevithick, engenheiro inglês, deslocou a combustão para dentro do interior do vaso de pressão, aumentando a economia da caldeira. Podemos dizer que este tipo foi o precursor de todas as caldeiras de combustão interna e tipos subsequentes.

- James Barlow, 1793, apresentou a primeira caldeira aquatubular. Apresentava uma caixa de água com tubos horizontais conduzindo água, aumentando a área para transferência de calor, apresentava limites de circulação de água no seu interior.

- John Cox, 1804, projetou a caldeira tipo “porco-espinho”, que apresentava tubos cegos emergindo de um recipiente central com água tendo por cima um domo de acúmulo de vapor, os gases da combustão eram direcionados para passar entre os tubos. Podia alcançar pressão na faixa de 50 Kgf/cm<sup>2</sup>. Apresentava problemas de circulação da água.

- Wilcox, 1865, baseada na caldeira de James Barlow inventou a caldeira aquatubular.

## **2 - As Caldeiras podem ser Aquatubulares e Flamotubulares.**

### ***Vantagens:***

#### **2.1 Flamotubulares:**

- Equipamento compacto.
- Com capacidade até 20 ton/hr tem menor custo e são mais econômicas do que as caldeiras aquatubulares.

- Perdas por radiação são minimizadas devido ao fato do isolamento térmico ser mais fácil.

- Apresentam alta eficiência de transferência de calor, cerca de 40% maior que as caldeiras aquatubulares por área de troca térmica.
- Aceita grandes variações de carga rapidamente (3,5 vezes mais rápido que caldeira aquatubular similar em capacidade).
- Simplicidade operacional.
- Manutenção mais fácil.

## **2.2 Aquatubulares:**

- Não necessitam manutenção constante.
- Com o fluxo de água pelo interior dos tubos, a perda de carga dos gases diminui.
- Podem ser montados tubos retos ou curvos nas mais diversas posições.
- Para uma mesma capacidade, as caldeiras aquatubulares ocupam volume menor e menor peso comparado com as flamotubulares.
- Rendimento de 80% à 90%.
- Menor espaço de tempo entre início da operação (caldeira inativa) e início da vaporização.
- Permitem desenvolver uma combustão muito superior, porque a fornalha não forma parte integral da caldeira.

### ***Desvantagens:***

#### **Flamotubulares:**

- Apresentam sérios problemas de incrustação, depósito no lado dos gases.
- Necessitam de manutenção freqüente .
- Dificuldade de acesso para manutenção e inspeção.
- Não podem trabalhar intermitentemente, pois problemas na zona de fixação dos tubos (mandrilamento) podem surgir, devido a dilatações diferentes.
- Não geram vapor superaquecido.
- Rendimento 70 à 80%.
- Baixas capacidades de geração de vapor e pressão de trabalho (máxima 12 ton/h e máxima 18 Kgf/cm<sup>2</sup>.mano).
- A espessura de construção do corpo cilíndrico aumenta proporcionalmente à pressão e diâmetro, ultrapassados determinados limites seria necessário construir caldei-

ras com chapas de excessivas espessuras que tornaria: custo elevado, peso exagerado e difícil conformação.

- Custam mais a produzir vapor devido a grande capacidade de água.
- Devido a simplicidade operacional e por não constar com muitos instrumentos para monitorização de sua operação, muitas vezes sua operação é um tanto negligenciada. Lidera as estatísticas de acidente (normalmente explosão).

#### **Aquatubulares (Aquotubulares):**

- Altos custos iniciais, exigindo grandes investimentos em projetos de engenharia, montagem e instrumentação.

### **3 - NOÇÕES BÁSICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA SISTEMAS DE VAPOR**

**3.1 Objetivo:** Proporcionar conhecimentos básicos sobre tratamento de água, para profissionais que trabalham com sistemas de geração e distribuição de vapor marítima, principalmente.

#### **3.2 Conceitos principais:**

##### **3.2.1 Incrustação.**

São depósitos nas superfícies internas da caldeira, formados principalmente por carbonato de cálcio, silicato de cálcio ou magnésio, silicatos complexos contendo ferro, alumínio, cálcio e sódio, borras de fosfato de cálcio ou magnésio e óxidos de ferro não protetores. Os sais de cálcio e magnésio, que são os principais formadores de depósitos, tem a solubilidade diminuída com elevação da temperatura, precipitando-se facilmente nas superfícies metálicas. Estes depósitos acarretam problemas sérios, tais como:

\* aumento do consumo de combustível: depósitos de baixa condutividade térmica, provocam uma baixa transferência de calor aumentando, consideravelmente, o consumo de combustível, onerando excessivamente o custo do vapor.

\* formação de áreas propícias à corrosão: os depósitos de natureza porosa facilitam a migração de soda cáustica ou íons cloretos para baixo deles, originando corrosão acentuada.

\* ruptura dos tubos por fluência: o superaquecimento do metal, sob o depósito, modifica sua estrutura cristalina, fazendo-o perder as suas características de resistência à pressão.

##### **3.2.2 Alcalinidade.**

É o estado ou a quantidade de ser ou conter alcali ou base.

### **3.2.3 PH.**

É a medida do número de íons de hidrogênio presentes numa solução ( $H^+$ ).  
Solução ácida menor que 7 e solução básica maior que 7.

### **3.2.4 Condutividade.**

É a medida elétrica da habilidade de uma solução em conduzir corrente elétrica. Quanto maior a concentração de sais ou gases na água, mais alta é a condutividade. A condutividade é medida em micromhos ( $\mu mhos$ ) e varia com a temperatura da água, normalmente é padronizada para sua medição de controle ( $25^{\circ}C$ ).

**Nota:** atentar para a performance do resfriador de amostras. Necessárias para o correto tratamento químico d'água do sistema de vapor.

### **3.2.5 Arraste.**

É a passagem de gotas de água da caldeira para as linhas de vapor pós-caldeira.

O vapor pode ser contaminado por dois meios distintos:

a) Espuma → causada por:

- excessiva concentração de sólidos na água.
- excessiva alcalinidade cáustica.
- matéria orgânica em suspensão na água como: óleo, graxas, etc.

b) "Spray" → causada por:

- danos nos aparelhos separadores de vapor.
- nível alto no tubulão.
- variação brusca de carga.

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

### **3.2.6 Magnetita (Óxido Ferroso).**

Filme altamente protetor do aço nas condições de operação das caldeiras.

### **3.2.7 Mecanismo de Formação de Depósitos.**

Existem duas causas básicas de formação de depósitos em caldeiras:

a) As temperaturas elevadas encontradas em geradores de vapor, que provocam a precipitação de compostos cujas solubilidades são inversamente proporcionais à temperatura da solução.

b) A concentração da água da caldeira, que faz com que certos compostos ultrapassem sua solubilidade máxima a uma determinada temperatura, forçando a precipitação em áreas de concentração mais elevada.

### **3.2.8 Tipos de materiais depositados.**

Existem três tipos de materiais, que podem formar depósitos em equipamentos geradores de vapor, assim divididos:

a) Os produtos de corrosão sobre superfícies metálicas. Estes produtos podem ser formados e permanecerem sobre superfícies metálicas e, eventualmente, tornarem-se bastante espessos, ou podem ser removidos da superfície metálica sobre a qual foram formados, e serem arrastados como sólidos em suspensão pelo condensado ou pela água de alimentação. Estes produtos de corrosão podem se redepositar em outros locais. Óxidos de ferro e de cobre formados sobre as superfícies de condensado e água de alimentação são arrastados para o interior da caldeira, onde se verifica formação de depósitos. Os produtos de corrosão podem também se soltar de superfícies de aço de caldeira e serem transportados para outros pontos pela água em circulação. Quase todos produtos de corrosão são insolúveis na água de caldeira. Os produtos de corrosão insolúveis podem muitas vezes ser encontrados no fundo de tubulão e de coletores, nestes locais eles geralmente não constituem um problema. Os produtos de corrosão podem se depositar nas superfícies da tubulação da caldeira agindo como isolantes térmicos, com isto provocando o superaquecimento da tubulação. Os depósitos de produtos de corrosão levam a formação de pontos de corrosão.

b) Sais de cálcio e magnésio podem formar depósitos denominados incrustações (relativamente duros e aderentes). A formação de incrustações em caldeiras resulta de crescimento localizado de cristais sobre o lado da água da superfície de transferência de calor e é mais grave nas áreas do gerador de vapor em que ocorre máxima transferência de calor. A formação de incrustações está geralmente associada com compostos, cujas solubilidades decrescem com o aumento de temperatura.

\* As incrustações podem se formar nos geradores de vapor, quando a água de alimentação da caldeira não for devidamente destilada ou quando vazamentos se desenvolvem no condensado, contaminando a água de alimentação com sais de dureza.

c) Os depósitos de lama, relativamente mole e menos aderente, podem ser constituídos de sólidos em suspensão formados pela reação entre sais de cálcio e magnésio e produtos químicos de tratamento de água. Os depósitos podem ser formados, quando quantidades excessivas de cálcio e magnésio penetrarem na caldeira (vide item 2.07) ou quando a purga não tiver sido eficiente na remoção de partículas em suspensão.

Os depósitos de lama são precipitados diretamente na água do gerador de vapor, quando suas solubilidades são ultrapassadas.

A deposição de lama ocorre após uma reação química, ou quando a circulação de água permite ou em pontos quentes, onde pode “cozinhar” sobre superfícies metálicas.

### **3.2.9 Purga (Extração).**

Uma operação durante a geração de vapor com a finalidade de manter a concentração de sólidos em suspensão e dissolvidos dentro dos limites permitidos e/ou arrastar os sólidos precipitados que se acumulam nas partes inferiores da caldeira.

A purga pode ser:

- Superfície → Manter a concentração de sólidos, é realizada através do tubo-lão superior.
- Fundo → Eliminar precipitados, é realizada através do tubo-lão inferior.

**Nota:** Na utilização de água potável em substituição a água destilada, as operações de extrações de fundo e superfície tornam-se mais necessárias.

### **3.2.10 Contaminação por água do mar.**

Este acidente pode ocorrer principalmente em sistemas, onde os trocadores de calor são resfriados com água do mar. Estes equipamentos apresentando vazamentos no feixe tubular contaminam a água de alimentação que é enviada a caldeira.

A água do mar apresenta elevadas concentrações de  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  e  $NaCl$  que presentes em águas de caldeiras podem muitas vezes serem responsáveis pelas corrosões existentes, assim como depósitos (vide item 2.07). Em concentrações elevadas, os cloretos podem migrar para debaixo de depósitos ou locais onde há a camada protetora de magnetita.

O ácido clorídrico formado reage com a magnetita da superfície metálica, gerando cloretos de ferro:

Podemos observar pelas reações anteriores que o processo é contínuo (cíclico), acarretando grandes alvéolos e pites nas caldeiras. A alcalinidade da água da caldeira diminui.



### **3.2.11 Pontos quentes localizados ou superaquecidos.**

Estes pontos podem, por várias razões, ser prejudiciais ao gerador de vapor. A formação rápida de vapor da superfície de transferência de calor é um fator que contribui substancialmente para a formação de incrustações. O acúmulo de lama “cozida” ou de agentes orgânicos carbonizados ou incrustações podem também ocorrer nestes pontos quentes, estes depósitos fazem com que a área se torne mais sensível à perda de transferência de calor e, portanto, mais suscetível a danos resultantes de superaquecimento.

Podemos acrescentar a nossa demonstração anterior, que o contato direto da chama com os tubos do gerador de vapor é uma das principais causas do surgimento de pontos quentes.

### **3.2.12 Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>).**

O aparecimento de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) no sistema de vapor é grande parte originária de reações químicas internas das impurezas existentes na água, que em presença de calor se decompõem, segundo as reações:

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é arrastado junto com o vapor da caldeira e ao dissolver-se na água do condensado gera ácido carbônico, reduzindo a alcalinidade na água do sistema de vapor.

### **3.2.13 Ferro e Cobre.**

Na água das caldeiras há a necessidade periódica de verificarmos a presença de cobre e ferro. A presença de um ou de ambos os elementos, acima da faixa admissível/tolerável, assinala a presença de corrosão no sistema. Admite-se na água de alimentação das caldeiras

Na água das caldeiras há a necessidade periódica de verificarmos a presença de cobre e ferro. A presença de um ou de ambos os elementos, acima da faixa admissível/tolerável, assinala a presença de corrosão no sistema. Admite-se na água de alimentação das caldeiras os limites média máximo de 0,01 ppm e 0,02 ppm, respectivamente Cu e Fe, para caldeiras de média e baixa pressão.

Os limites média máximo de 0,01 ppm e 0,02 ppm, respectivamente Cu e Fe, para caldeiras de média e baixa pressão.

## **4 - Tratamentos externos e internos.**

- Tratamento Externo

Utilização de equipamento (ex.: aquecedor desaerador)

- Tratamento Interno

Tem como finalidade remover os gases corrosivos, corrigir o valor de PH da caldeira e condensado e evitar incrustações ou depósitos nas superfícies de geração de vapor.

#### **4.1 - Remoção de Gases.**

Na água temos como principais elementos contaminantes: oxigênio ( $O_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e dióxido de enxofre ( $SO_2$ ). Com exceção do nitrogênio, os outros gases acarretam problemas no sistema de vapor, tais como: corrosão e diminuição da alcalinidade. Com o aumento da pressão de trabalho dos equipamentos, a eliminação destes gases tornou-se mais desejável, necessitando de maior controle.

##### **a) TRATAMENTO EXTERNO (CONTROLE MECÂNICO).**

###### **a.1 - Aquecedor Desareador:**

Este equipamento serve a duas finalidades em um sistema gerador de vapor: aumentar a temperatura de água de alimentação, por contato direto com vapor de exaustão a baixa pressão, e remover a maior parte dos gases dissolvidos indesejáveis.

Tipos: - bandeja.

- nebulização.

- combinação bandeja - nebulização.

##### **b) TRATAMENTO INTERNO (CONTROLE QUÍMICO)**

###### **b.1 - Eliminação de oxigênio:**

Os produtos químicos utilizados são: sulfito de sódio ( $Na_2SO_3$ ) e hidrazina ( $N_2H_4$ ). O **Sulfito de Sódio ( $Na_2SO_3$ )** é utilizado em geradores de baixa e média pressão.

Uma das desvantagens da utilização do sulfito de sódio está relacionado ao aumento do teor de sólidos dissolvidos na água da caldeira, aumentando a demanda de purga e o potencial de arraste.

O sulfito de sódio está limitado a temperatura de trabalho de aproximadamente  $275^\circ C$ , quando a partir desta temperatura inicia um processo de decomposição.

###### **b.2 - Eliminação do dióxido de carbono ( $CO_2$ ), Gás sulfúrico ( $H_2S$ ) e dióxido de enxofre ( $SO_2$ ):**

Os produtos químicos utilizados são aminas voláteis, que protegem as linhas de vapor e condensado. As aminas podemos classificar em :

- Aminas Neutralizantes → aumenta o PH reage com CO<sub>2</sub>.
- Aminas Fílmicas → forma filme protetor em toda superfície metálica.

### **AMINAS FÍLMICAS.**

- Octadecilamina → C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NH<sub>2</sub>

#### **b.3 - Remoção dos elementos incrustantes:**

**b.3.1 - Tratamento interno de caldeiras de baixa e média pressão:** Tratamento precipitante (Fosfato + Polieletrólito)

Tratamento gera precipitações de fácil extração. Tratamento baseado nas adições de fosfato e polieletrólito para facilitar a extração do produto gerado (lama de tratamento) e manter o meio alcalino.

O sucesso de todo tratamento a base de fosfato e polieletrólito depende das extrações de lama arrastadas para o fundo das caldeiras. A eliminação desta lama, através da extração de fundo (vide item 2.12), é mais função do número de descargas do que do tempo de cada descarga. A quantidade de lama precipitada numa caldeira é decorrente do grau de dureza da água de alimentação e dos ciclos da água de alimentação e de concentração na caldeira.

#### **c) Tratamento misto**

Este tratamento consiste na associação de agentes quelantes (EDTA - sal tetrassódico do ácido etilenodiamino tetra-acético) ao tratamento anterior.

#### **d) Tratamento com Soda Cáustica**

Este tratamento procura evitar o HIDE OUT pelo fosfato, não existe precipitação de traços de cálcio e, sob depósito, pode ocasionar corrosão por hidróxido de sódio.

### **5 - Operação:**

Destacamos abaixo alguns pontos a serem lembrados durante a operação de uma caldeira.

#### **5.1) Superaquecedor:**

- **Superaquecedor de radiação:** apresentam uma redução na temperatura do vapor superaquecido, quando há o aumento de carga da caldeira.

- **Excesso de ar:** quanto maior for o excesso de ar, maior será a temperatura do vapor nos superaquecedores de convecção, pois o excesso de ar reduz o calor na fornalha e aumenta a velocidade dos gases na fornalha devido a diminuição da vaporização, aumenta o calor disponível por medida de massa de vapor no superaquecedor.

- **Pressão de Vapor:** quanto menor for a pressão de vapor gerado, menor será a temperatura do vapor na entrada do superaquecedor, em ambos os tipos de superaquecedor.

- **Vazão de gases de combustão:** quanto menor for a vazão de gases de combustão, menor será a temperatura de vapor superaquecido gerado, principalmente no tipo de convecção.

- **Temperatura da água da alimentação:** o aumento da temperatura da água de alimentação provoca a diminuição na temperatura do vapor produzido. O fato se deve, nestas condições, a vazão do combustível diminuirá, diminuindo conseqüentemente o tamanho da chama e a vazão de vapor.

Apresenta um menor salto entálpico.

- **Tipo de combustível:** Nos superaquecedores de radiação, quanto maior for a queima de gás combustível em relação à de óleo combustível, menor será a temperatura do vapor superaquecido, devido a maior formação de água nos produtos de combustão, face a maior porcentagem de hidrogênio no gás. Já nos superaquecedores de convecção, a temperatura do vapor aumenta, devido a maior vazão dos gases, face a necessidade de maior relação ou/ combustível.

- **Posição dos maçaricos:** Alterando a disposição dos maçaricos, modifica-se a temperatura do vapor superaquecido em um superaquecedor de radiação que seja sensível a geometria da chama. Distribuindo-se a carga uniformemente pelos maçaricos, provoca-se a modificação na temperatura do vapor.

- **Fuligem nas superfícies externas dos superaquecedores:** Durante a operação normal, há uma contínua formação de fuligem nas superfícies externas dos tubos das caldeiras. O depósito de fuligem na superfície dos tubos dificulta a troca de calor, causando assim redução na temperatura do vapor produzido.

- **Diminuição da temperatura de saída de vapor superaquecido:** Durante a operação normal de uma caldeira a temperatura poderá diminuir devido a:

1) dessuperaquecedor ou controlador de temperatura, trocador de calor (feixe tubular) - apresenta furo comunicando os fluidos internos e externos ao tubo.

2) depósitos externos ao tubo do superaquecedor.

3) avaria na válvula de controle de fluxo para o trocador de calor (feixe tubular), não permitindo controle de fluxo (não permite diminuir ou aumentar temperatura).

- **Queda Repentina nos Índices Residuais na Água da Caldeira, ppm**

Durante a operação da caldeira sem execução de extrações (contínua, fundo e superfície) os ppm de cloretos, fosfato, ... começam a diminuir. O primeiro passo é medir

a quantidade de água consumida por alguma unidade de tempo (hora, dia,...) nas caldeiras. Caso apresente uma tendência para aumento de consumo d'água analisar criteriosamente, manter um controle mais intenso, defasado em horas e relacionado com a operação a executar ou já executada pelo navio. Pode(m) estar ocorrendo vazamentos através de furo(s) em tubo(s), não nos do superaquecedor, ou em postigo(s), "hand holes", com problema de vedação, não nos coletores do superaquecedor. Caso necessário, interromper a operação do equipamento e posteriormente testar hidrosticamente a caldeira.

- **Aumento Repentino do Consumo de água, sem queda nos índices residuais na análise da água:** Observar a existência de vazamentos para o exterior no sistema de vapor e medir a quantidade de água consumida por dia para as caldeiras. Pode estar ocorrendo vazamento pelo superaquecedor. Caso necessário, interromper a operação do equipamento e posteriormente executar teste hidrostático na caldeira.

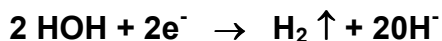
- **Caldeiras Elétricas:** As caldeiras elétricas a eletrodos por efeito de eletrólise de água, dissociam hidrogênio e oxigênio.

De acordo com as condições e as proporções da mistura de hidrogênio com oxigênio, podem ocorrer deflagrações, explosões ou detonações, com diferentes velocidades de chama e ondas de pressão.

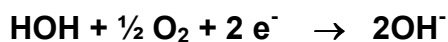


**Reação catódica (redução)** - no catodo, isto é, na região onde há fornecimento de elétrons ao eletrólito pode-se ter uma das seguintes reações:

- Meio neutro ou básico, não areado.



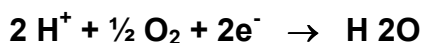
- Meio neutro ou básico, areado.



- Meio ácido, não aerado.



- Meio ácido, aerado.



Em caldeiras elétricas a corrente empregada é a alternada, que não justificaria a ocorrência do fenômeno, considerando que a cada meio ciclo da corrente elétrica ele exerce alternadamente a função de anodo e catodo temos a dissociação d'água a cada

meio período. O material e o formato dos eletrodos represam as bolhas de gás geradas, no ciclo seguinte tem-se a síntese da água com a recombinação da maior parte do oxigênio com o hidrogênio. A retenção das bolhas de gás geradas não é eficiente, por qualquer motivo (fato que sempre ocorre), as bolhas se posicionam no topo da caldeira e na sua saída, juntamente com o vapor. A eliminação deste gás acumulados nos pontos altos podem ser eliminados por equipamentos semelhantes a purgadores termostáticos. Estes purgadores podem ser do tipo expansão líquida, bi-metálicos e pressão balanceada. Os eletrodos de ferro fundido e de aço carbono de alto teor de carbono são os que menos geram gases.

Embora as quantidades de gases gerados sejam muito pequenas e o vapor iniba qualquer explosão há que se considerar os seguintes pontos:

a) As pequenas quantidades de hidrogênio e oxigênio, juntamente com outros gases incondensáveis (componentes do ar, que sempre penetram nos sistemas de vapor) irão se acumular nos pontos mais altos do sistema (caldeiras, tubulões, linhas de vapor,...), e

b) Quando a caldeira é retirada de operação e o vapor deixa de circular, inicia o processo de condensação. Consequentemente o efeito inibidor da explosão cessa.

Como podemos constatar um sistema inoperante poderá gerar graves consequências, bastando para isso a geração de uma centelha (ex.: maçarico, solda elétrica,...), que somado aos gases acumulados podem ocasionar uma explosão.

Os gases incondensáveis são péssimos condutores de calor, em mistura com o vapor apresentam temperaturas inferiores a do vapor saturado.

## **6 - Óleo Combustível - Teor de Água e Sedimentos:**

A contaminação do óleo combustível por água pode levar a formação de emulsões difíceis de quebrar. A água provoca problemas de corrosão nos tanques de armazenamento, redes, equipamentos,... além de gerar perturbações nos tanques de armazenamento, devido ao aquecimento do óleo, com alterações de volume, havendo grande quantidade de água e esta atingir a temperatura de ebulição.

Os sedimentos (areia, resíduos de corrosão,...) podem gerar queda de eficiência na combustão, além de danificar bicos dos maçaricos, bombas, ...

Podemos resumir nos seguintes problemas gerados por sedimentos e água no óleo:

- centelhas na chama;
- chama pulsante;

- retorno de chama ao queimador;
- perda de calor;
- entupimentos de filtros e outros elementos;
- erosão nos bicos dos maçaricos e outros elementos;
- extinção da chama;
- paralisação dos equipamentos.

### **6.1 - Causas Básicas de Explosões em Fornalhas:**

A causa básica da explosão de fornalhas é a ignição de uma mistura combustível confinada no interior da fornalha, dutos ou ventiladores.

Uma mistura combustível perigosa, confinada na caldeira, consiste no acúmulo de qualquer quantidade de combustível não queimado, misturado com ar em proporções que resultem em combustão rápida e descontrolada na presença de uma fonte de ignição. O resultado desta ignição pode ser um incêndio (“flash”), uma sobrepressão (“furnace puff”) ou uma explosão. A magnitude e a violência da explosão dependem: da quantidade de combustível, da homogeneidade da mistura com o ar e da relação combustível/ar no momento da ignição.

As causas mais comuns de formação e ignição de misturas explosivas são:

- perda momentânea de chama, devido a falta de ar ou perda de suprimento de combustível seguida de reacendimento;
- vazamentos de combustível em fornalhas apagadas, seguidas de ignição por centelhas ou outras fontes de ignição;
- repetidas tentativas de acendimento mal sucedidas sem que seja dada purga(ventilação) entre as mesmas;
- perda de chama em um queimador na presença de outros queimadores acesos, durante a operação normal ou durante o acendimento;
- acúmulo de combustível devido a perda total de chama na fornalha seguido de ignição pela tentativa de reacendimento dos queimadores, e
- queima incompleta do combustível devido a baixa razão ar combustível.

### **6.2 - Cuidados Especiais na Operação com Óleo Combustível:**

- os óleos combustíveis tem elevado poder calorífico por unidade de volume, portanto vazamentos, mesmo pequenas quantidades são fontes elevadas de riscos de incêndios e explosões;

- a viscosidade do óleo deve ser sempre mantida dentro dos limites que permitam uma boa atomização. Deve-se sempre verificar a viscosidade em duas temperaturas para o ajuste do sistema de aquecimento;
- água, borra e sedimentos podem resultar em apagamentos ou pulsações perigosas dos queimadores. Estes problemas podem ser devidos a entupimentos de filtro ou bicos de queimadores;
- mudanças de tanques de combustível podem resultar em variações súbitas no poder calorífico e composição do combustível gerando problemas de má combustão devido à variações de viscosidade ou de poder calorífico;

**Notas:**

Variações superiores a 5% na medida do diâmetro recomendam a sua imediata substituição, e

A fluência pode ser manifestar sob a forma de aumento do diâmetro dos tubos e por flambagem.

Nas baixas tensões que caracterizam as condições operacionais, a deformação por fluência é acompanhada da formação de vazios nos contornos de grãos, normais a direção da tensão principal de tração. A multiplicação desses vazios acaba produzindo alinhamento nos contornos, favoravelmente orientados.

A interligação dos vazios alinhados gera microtrincas que se propaga até a fratura.

A fratura por superaquecimento de longa duração em aços de baixa liga e aços carbono, ocorre com a decomposição da perlita (vide cap. III D). Caso o superaquecimento continue, teremos a formação de vazios de fluência e finalmente a ruptura do tubo.





**Corrosão na Chapa do Invólucro – Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992**

As ações para evitar avarias estão restritas as ações preventivas:

- Impedir a formação de  $\text{SO}_3$ .
- Impedir a formação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Impedir a ação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  já formado.
- Caso haja necessidade de isolar a caldeira, mantê-la aquecida a temperatura superior ao ponto de orvalho (dew point), para o nosso óleo combustível aproximadamente  $160^\circ\text{C}$ 
  - Otimização de lavagens (lavagem, neutralização e aquecimento).
  - Empregar óleo combustível (diesel) horas antes de isolar a caldeira.
  - Atentar para a estanqueidade das válvulas de alimentação dos aparelhos de ramagem (vazamento para o interior da caldeira). Qualquer vazamento d'água na área de gases de combustão deve ser interrompido.



**Corrosão nos Tubos, Área do Refratário**



Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992

Na ocorrência de falha por corrosão a frio, recomenda-se remover algumas áreas de refratário, inspecionar visualmente os tubos e caso possível, medir suas espessuras. O surgimento desta falha torna o equipamento não confiável, apesar de todas as recomendações de inspeção solicitadas.

**Nota:** As medições de espessura dos tubos nas áreas classificadas dificilmente terão valores considerados, caso estas áreas estejam integralmente danificadas.

**6.3 - Oxidação** - Oxidação geralmente refere-se a uma reação que produz elétrons. O termo oxidação é também freqüentemente usado para designar uma reação entre um metal ou liga e ar ou oxigênio produzindo óxidos. Os termos “corrosão seca” e “corrosão quente” também referem-se a reações de oxidação entre metais e gases a temperaturas superiores a 100° C. A “corrosão úmida” (corrosão em presença de um meio aquoso) pode também ocorrer em temperaturas acima de 100°C, seja em caldeiras pressurizadas ou em autoclaves. A oxidação pode ocorrer sob uma variedade de condições, e pode também variar em intensidade desde “leve”, como no caso de reações com ar à temperatura ambiente, até “severa”, como no caso dos escapamentos de gás, motores de foguete, caldeiras, fornos e processos petroquímicos a altas temperaturas.

O meio gasoso pode variar de gases monomoleculares à misturas complexas contendo vários gases, tais como oxigênio, nitrogênio, dióxido de enxofre, dióxido de carbono e outros. Uma vez que, virtualmente, todos os metais e ligas reagem com ar à temperatura ambiente, e a altas velocidades para temperaturas altas, a preocupação está relacionada com a resistência à oxidação na maioria das aplicações metalúrgicas.

Exposto ao ar, o aço carbono pode trabalhar em temperaturas até 480° C, sem apresentar oxidação acentuada. Esta temperatura é próxima das temperaturas usuais do vapor de alta pressão gerado nas caldeiras. A combustão nos queimadores faz com que o teor de oxigênio nos gases que circulam na caldeira seja baixo. Esta atmosfera pouco oxidante não provoca corrosão externa significativa dos tubos da caldeira.

A oxidação pode ser acentuada nos superaquedores ou em tubos com deficiência de circulação ou com incidência de chama. Neste caso forma-se um óxido negro, fortemente aderido à superfície metálica.

A oxidação do ferro leva a formação de três óxidos: FeO (wustita), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita). Todos os três tipos podem ser encontrados juntos, sob certas condições, quando o ferro é aquecido em ar ou oxigênio. Experiências têm mostrado que sobre o ferro puro aquecido na faixa de temperatura de 400° C à 1200°C, em oxigênio a pressão de 1 atm, a camada de óxido que se forma a temperaturas superiores a 625°C é essencialmente de FeO (wustita) (98%). Wustita não é estável abaixo de

575°C e o principal óxido que se forma a temperaturas inferiores a 400°C é  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita). A baixas temperaturas, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) também é formado. A velocidade de oxidação do ferro a 200°C segue aproximadamente uma lei parabólica. O desenho abaixo representa esquematicamente a oxidação do ferro em oxigênio. A escama de óxido consiste de camadas de três tipos de óxidos. O óxido mais rico em metal ( $\text{FeO}$ ) forma-se mais próximo da superfície metálica e o mais pobre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mais distante da superfície metálica. Em termos de espessura da camada, a camada de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mais externa é a mais fina.

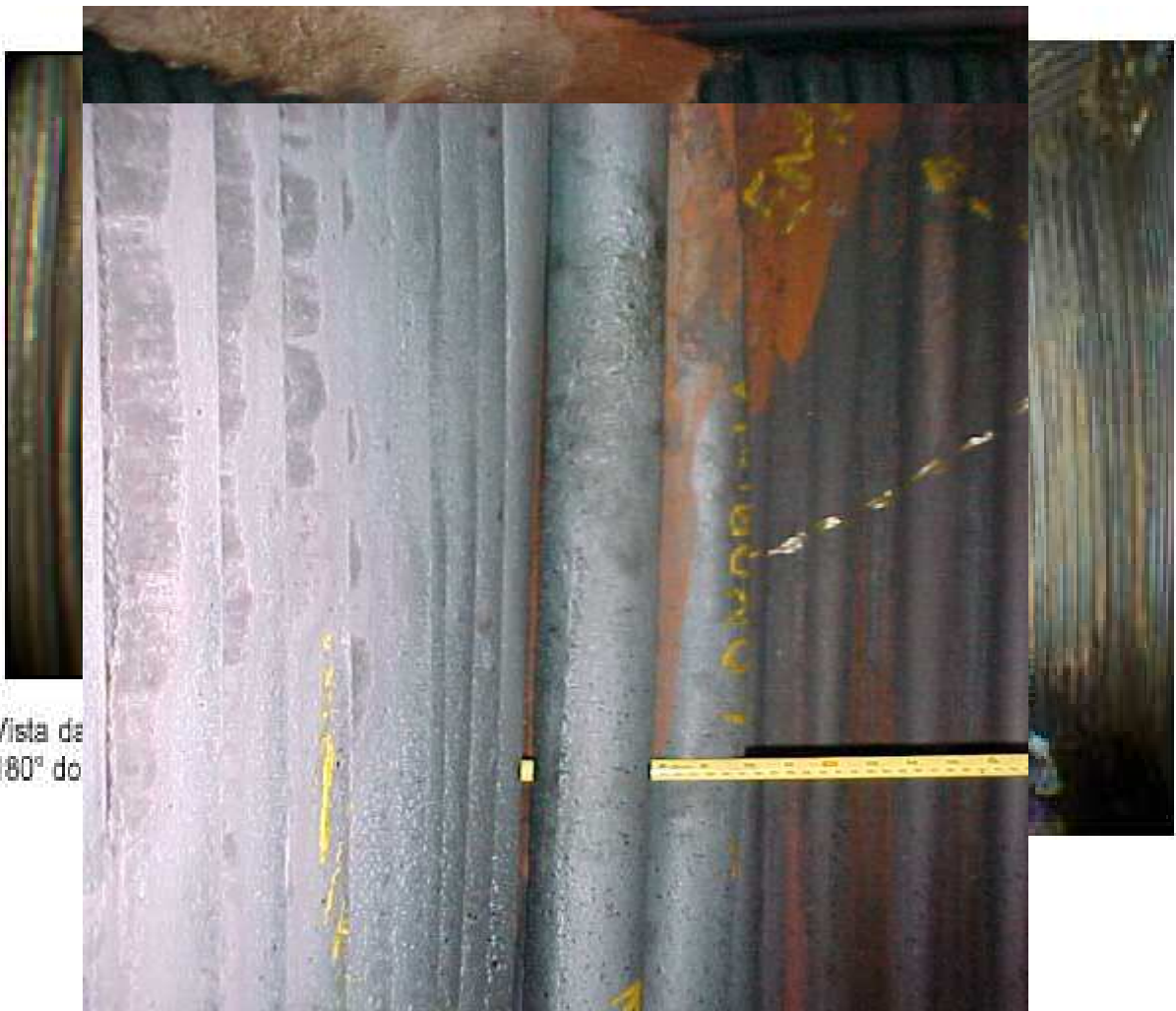
O mecanismo de oxidação a alta temperatura é diferente do mecanismo a baixa temperatura. Abaixo de 570°C, a velocidade de oxidação total é dada pela velocidade de crescimento do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , enquanto uma camada de  $\text{FeO}$  é formada somente como uma película muito fina na interface primeira camada-ferro.

A resistência mecânica da camada do produto de oxidação ou óxido é normalmente desprezível, a oxidação tem efeito de reduzir as áreas das seções dos componentes metálicos. O óxido ou produto de oxidação pode ser uniforme ou penetrar localmente até profundidades relativamente grandes. A importância do óxido sobre a oxidação posterior origina-se do fato de que ele forma uma barreira entre os reagentes, como é mostrado abaixo.

**Nota:** Comumente dizemos que os tubos estão “azuis”, quando oxidados a alta temperatura.



**Flambagem e Oxidação Negra – Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992**



Vista de  
180° do

**6.4 - Corrosão por cinzas fundidas** - Durante a operação da caldeira, os resíduos de combustão (partes não queimadas do combustível) depositam-se nas superfícies internas da caldeira. As partículas mais pesadas caem no piso; as mais leves se depositam nos tubos e paredes ou saem junto com os gases pela chaminé.

A maior parte desses resíduos é fuligem - uma mistura de partículas de carbono e hidrocarbonetos pesados. A outra parte é composta por uma grande variedade de sais:

Compostos encontrados em cinzas e seus pontos de fusão (°C)

$V_2O_3$	1970	$Na_3Al(SO_4)_3$	646
$V_2O_4$	1970	$K_3Al(SO_4)_3$	654
$V_2O_5$	675	$NaFe(SO_4)_2$	690
$Fe_2O_3$	1565	$K_3Fe(SO_4)_2$	694
$NiO$	2090	$Na_2S_2O_7$	400
$Al_2O_3$	2049	$K_2S_2O_7$	300
$MgO$	2500	$2Na_2O.V_2O_5$	640
$CaO$	2572	$Na_2O.3V_2O_5$	702
$Na_2SO_4$	880	$3Na_2O_3.V_2O_5$	850
$K_2SO_4$	1069	$Fe_2O_3.2V_2O_5$	855
$Fe_2(SO_4)_3$	480	$Fe_2O_3.V_2O_5$	860
$Al_2(SO_4)_3$	770	$2NiO.V_2O_5$	899
$NiSO_4$	840	$3NiO.V_2O_5$	899
$MgSO_4$	1124	$5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$	535
$CaSO_4$	1450	$Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$	625
$K_3Fe(SO_4)_3$	618	$Na_2O.6V_2O_5$	669
$Na_3Fe(SO_4)_3$	623		

A camada de produtos depositada sobre os tubos permanece aquecida pelos gases de combustão e resfriada pela parede do tubo, tendendo a ter uma temperatura superior à do tubo. Se a temperatura do depósito ultrapassar a temperatura de fusão dos componentes da cinza, estes componentes se liqüefarão (observar as temperaturas de fusão na tabela, acima). Devido à temperatura elevada e ao estado líquido, os diversos elementos químicos presentes nas cinzas fundidas tem alta reatividade, e que torna a

cinza muito corrosiva. Quanto maior a temperatura, mais compostos se liqüefazem e maior a corrosão. A corrosão é maior entre 550 e 800° C. Os elementos mais prejudiciais são o sódio e o vanádio, que formam vanadatos e sais com temperaturas de fusão inferiores a 600°C.

As regiões mais atacadas são as submetidas a temperaturas mais altas: refratário do piso, serpentina do superaquecedor, suportes de tubos e elementos dos queimadores (mais freqüente nos bicos atomizadores), e chicanas.

As taxas de corrosão são muito elevadas sendo maiores nas partes mais baixas, onde escorrem as cinzas, e nas partes onde incide a chama.

A temperatura de fusão das cinzas pode ser elevada a ponto de não causar problemas, se o excesso de ar de combustão não ultrapassar 3%, para aço carbono.

**Nota:** A corrosão por cinzas fundidas é intensa quando os teores de sódio e vanádio é ultrapassado em 20 e 50 ppm, respectivamente. O mecanismo de ataque por cinzas fundidas ainda apresenta discordâncias. Muitos autores acreditam que as cinzas atuam como fundente, removendo a camada de óxido protetor, outros autores consideram que as cinzas fundidas atacam diretamente o metal, outros que o oxigênio que se difunde através das cinzas é o agente agressivo.

**Nota:** a queda drástica da taxa de corrosão entre 1200°F e 1300°F (680°C e 700°C) é devido a decomposição do trissulfato

**Nota:** ligas especiais com aproximadamente 50% de Cr – 50% de Ni ou 60% de Cr – 40% de Ni apresentam desempenho satisfatório.

O piso refratário sofre a ação das cinzas fundidas e do óleo derramado pelos maçaricos (termoclase). Este óleo é lançado sobre o piso em condições anormais de queima. Os resíduos de óleo e cinzas difundem pela estrutura do refratário, formando novas fases cerâmicas. Algumas fases tem volume maior que a fase original. O crescimento de volume na superfície atacada do refratário provoca trincas e levantamento do piso, principalmente durante o resfriamento da caldeira.

**Nota:** Atentar para a espessura máxima de refratário perdido.

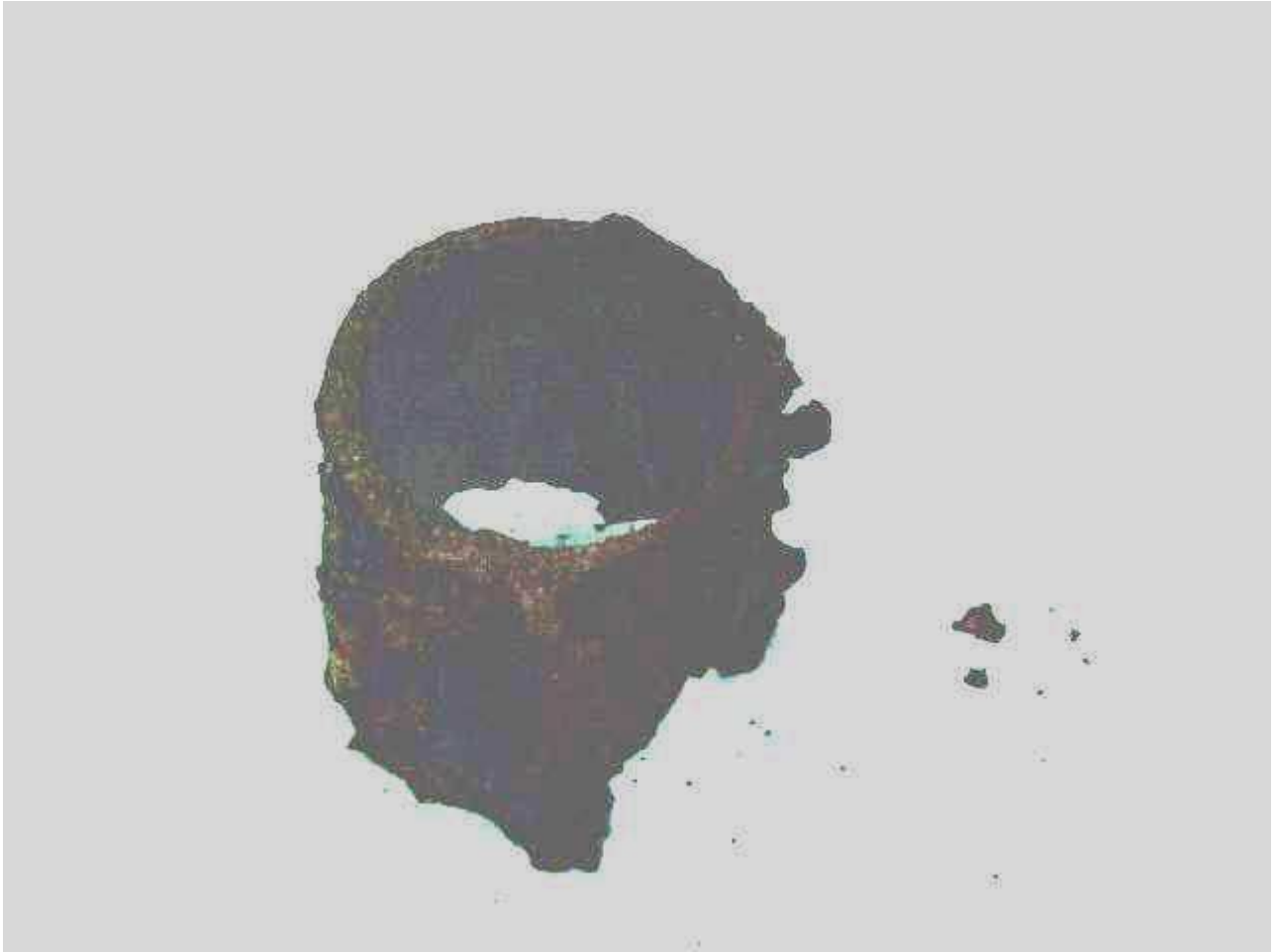


**Avaria no Refratário por Derramamento de Óleo Combustível e, Possivelmente pela Mistura Refratário X Água.** Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992

Os bicos de queimadores de gás, os difusores dos queimadores e os suportes de tubos expostos a altas temperaturas e à corrosão por cinzas fundidas podem ser especificados em liga de aço inoxidável 50Cr - 50Ni, que apresenta resistência superior às ligas AISI 309, AISI 310 e AISI 312 usualmente empregadas.

**Nota:** Somente após a limpeza e inspeção visual podemos comentar sobre o estado físico do equipamento.





**Desgaste de Tubos por Erosão e Corrosão Externa** – Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992

Nestes casos, é possível que o vazamento inicial não seja percebido pelos operadores, eliminando com isso vestígios da causa do primeiro vazamento. O jato de vapor provoca a perda de espessura do tubo vizinho, até que este não resiste à pressão interna.

- **Ação Interna:** O fluxo de vapor saturado úmido no interior das tubulações com curvas acentuadas, curvas U, mudanças bruscas de direção,... isto associado principalmente a pequenas partículas em suspensão.

- **Erosão causada por cavitação:** Ocorre em regiões de sistemas onde a combinação de fluxo e temperatura causa o crescimento e colapso subsequente de grande quantidade de bolhas de vapor num fluxo de líquido. Os danos ocorrem em pontos de colapso de bolhas.

- **Abrasão:** Tubos podem ser danificados pela abrasão (atrito) provocada pelo contato com tubos vizinhos, entre tubo e suporte,... A operação da caldeira provoca vi-

bração dos tubos e caso existam suportes quebrados ou mal projetados, um tubo pode atritar com outro ou no seu próprio suporte ou ... e este atrito continuado acarreta rompimento das paredes dos tubos.

**Notas:**

- O alinhamento e espaçamento entre os tubos são necessário.
- medição de espessura nos locais de maior possibilidade de erosão e abração é necessário, que o inspetor faça durante suas inspeções.



**Desgaste de Tubos por Abrasão** – Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992

**Fadiga** - Ocorre devido à aplicação cíclica de tensões de tração na superfície metálica tensões inferiores ao limite de resistência ou limite de escoamento. A fadiga ocorre geralmente em locais de concentração de tensão ou de mudança de forma. A existência de pequenas trincas ou defeitos superficiais aceleram o rompimento. A propagação da trinca de fadiga depende do nível de tensão aplicado e do número de ciclos. A fratura é caracterizada por apresentar uma área com estrias (marcas de praia) brilhantes e uma

área irregular. A área estriada deve-se à propagação lenta da trinca inicial. Quando a trinca atinge um tamanho crítico, o metal rompe rapidamente, provocando a marca irregular.

Em caldeiras, a fratura em baixa temperatura será encontrada em elementos rotativos de bombas e sopradores. Alguns elementos de tubulação e partes estruturais submetidos a oscilações também poderão apresentar trincas de fadiga. Os locais mais propícios à fratura são os cordões de solda, filetes de rosca de conexões e outros entalhes.

As principais providências que devem ser tomadas para evitar este tipo de fatura são:

- não deixar filetes de rosca expostos, quando da selagem de conexões rosqueadas.
- executar acabamento superficial em juntas soldadas ou materiais expostos a solicitações cíclicas.
- suportar adequadamente as tubulações e acessórios para evitar tensões anormais e vibrações.

**Fadiga por vibração** - Este tipo de falha poderá ocorrer, principalmente, em função da passagem do fluxo de gases através de bancos de feixes tubulares, produzindo a sua ressonância durante muitas horas de operação, gerando a fadiga do material nos pontos de fixação e a geração de trincas. Atentar para a região próximo ao tubulão inferior, principalmente quando existe comprometimento de espessura dos tubos.

**Fadiga Térmica** - A fadiga térmica é um trincamento associado a variações de temperatura. A tensão atuante na fadiga térmica é muito elevada (tensões térmicas são da ordem do limite de escoamento do aço ou superiores).

Os coletores de vapor superaquecido, os coletores do economizador e os orifícios dos tubulões são locais onde podem ocorrer grandes variações de temperatura, principalmente durante o início de operação da caldeira. Alguns locais sofrem variações de temperatura mesmo em campanha, como é o caso de bocais de injeção de produto e água de alimentação, dessuperaquecedores e tubulões a jusante destes. Os choques térmicos continuados podem provocar trincamento por fadiga térmica. Caldeiras com mais de 20 anos de operação devem ter estes componentes inspecionados com cuidado. Atentar que a propagação da trinca é da superfície para o interior da espessura.



**Fadiga Térmica** – Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992

**Notas:**

- Executar ensaio de líquido penetrante nos principais tomadas de admissão: Alimentação de água, coletor de superaquecedor, coletor da entrada do economizador,...
- Corrosão e fadiga térmica são dois mecanismos de falha várias vezes observadas em ação conjunta.

**Baixo Controle da Qualidade** - Existe a necessidade de avaliar: Os procedimentos operacionais do sistema de vapor, abrangendo tratamento de água, procedimentos de limpeza (lavagem, ramonagem) procedimentos de reparo e empresas executoras. Várias avarias podem ocorrer por razões externas aos equipamentos, gerando em alguns, perda total destes.

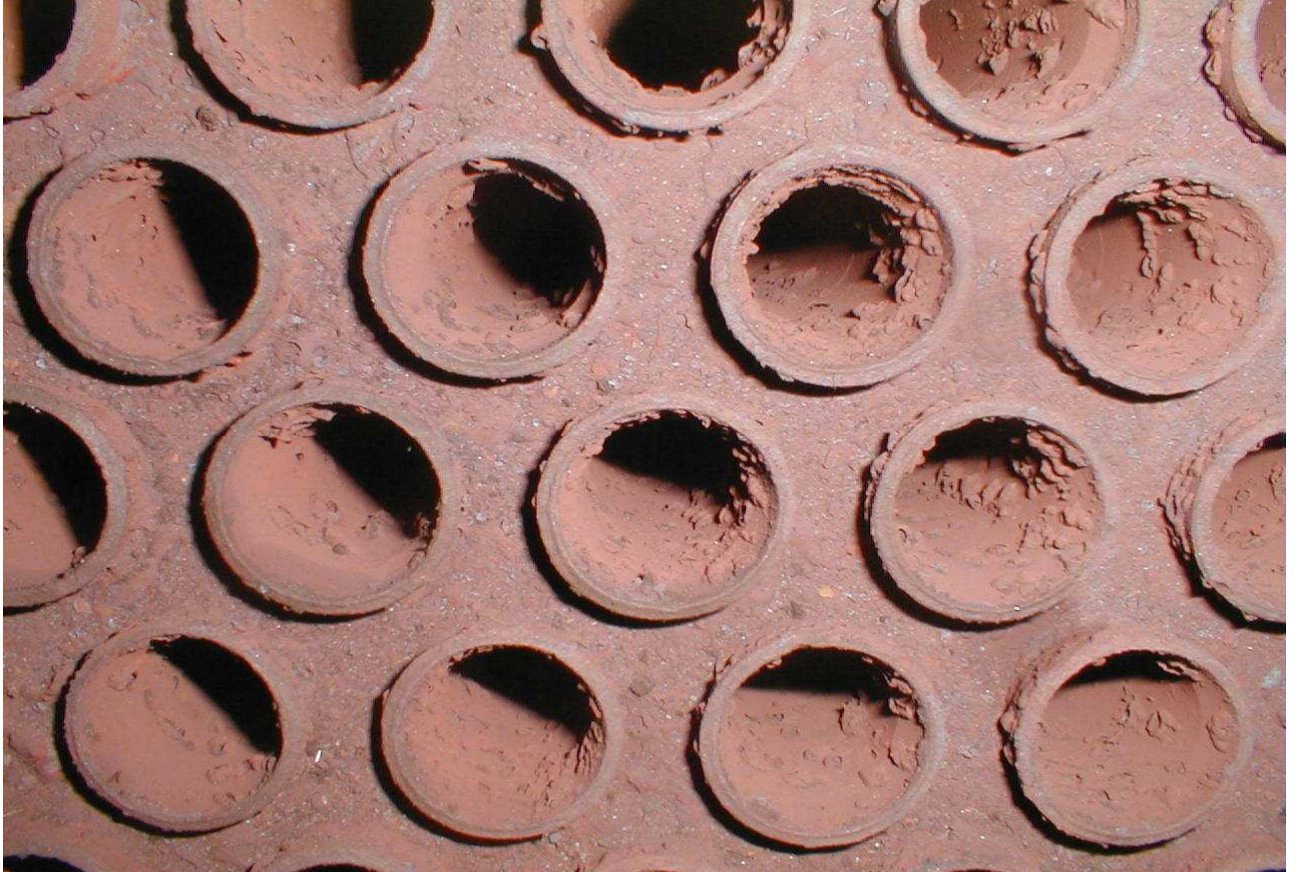


**Retorno pelo Condensado, Corrosão no Sistema – Fonte: Drew Ameroid  
Marine USA 1992**

Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992

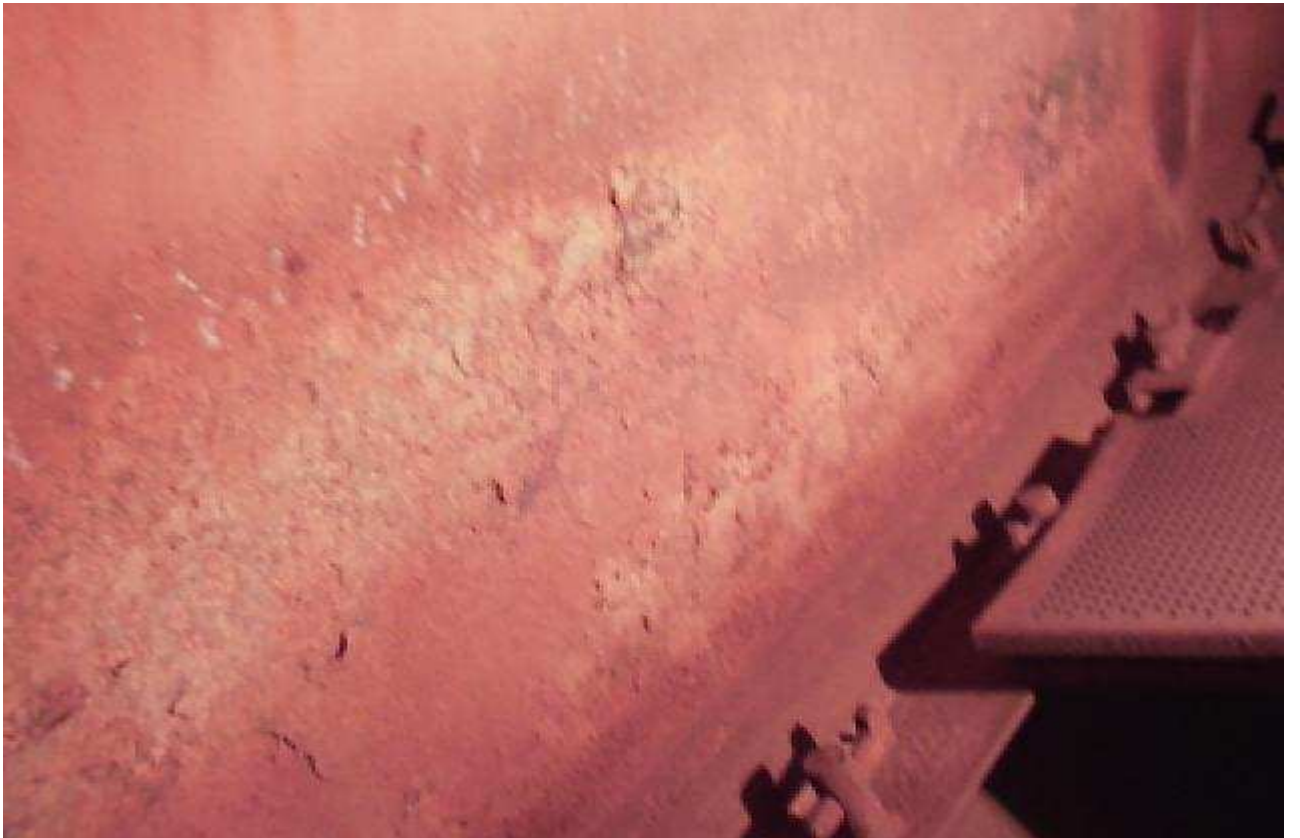


**Incrustação, Depósitos e Corrosão** - Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992



**Incrustação, Depósitos e Corrosão – Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992**

**Falha no Tratamento d'Água, Operação**





**Incrustação, Depósitos e Corrosão – Fonte: Drew Ameroid Marine USA 1992**



Presença de 12 tubos geradores buijonado na região da cortina d'água



Presença de incrustação no lado interno dos tubos geradores



**Contaminação da Caldeira e do Sistema de Vapor com a Carga Transportada pelo Navio ou Óleo Combustível**



**FONTE: DREW AMEROID MARINE USA 1992**

## 7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Do presente estudo, pode-se concluir que o tratamento de água de alimentação das caldeiras marítimas demanda cuidados especiais para que as mesmas possam funcionar corretamente e ter um bom rendimento por um longo período de vida útil.

Foi visto que as principais causas da existência de depósitos em caldeiras são: excesso de impurezas presentes na água de alimentação, processo de corrosão que forma subprodutos depositantes, condensado ou vapor contaminado e tratamento químico aplicado de forma inadequada.

A análise de água deve ser feita regularmente, para se verificar eventuais alterações nas qualidades da mesma. Desta forma serão colhidos subsídios necessários para as correções posteriores e controle das dosagens de produtos químicos adicionados. A periodicidade de uma análise varia muito com as condições de operação da caldeira e da natureza e gravidade dos problemas constatados.

Um tratamento químico preventivo pode ser eficiente num sistema de geração de vapor, desde que se faça um estudo completo das características do equipamento e da água a ser usada no mesmo, e posteriormente utilizá-lo de forma correta, para se garantir a manutenção da eficiência do mesmo.

## 8 – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

BENER, RENE J - “**Steam Generator**” - A Special Report Power, USA 1991.

DREW AMEROID MARINE. **Shipboard water treatment manual**. USA 1992

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 4ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora. 2003.

LIMA, A. C; Mello, P.J.S; Barbosa, A.T ; Martins, M .G ; Rodrigues, J.M; **Trabalho de Processos Unitários da Indústria Química I**; UFRJ; Novembro, 1996

MAINIER, F. B; RAMOS, M. A. **Estudo de corrosão em caldeira de navio**. 9º Seminário Nacional de Corrosão, 1982, Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Corrosão, 1982. p. 325-334.

MINISTÉRIO DA MARINHA. **Caldeira**, Departamento de Ensino de Máquinas, 1957.

MINISTÉRIO DA MARINHA. **Texto para o curso de Aperfeiçoamento de Caldeiras**, 1º edição/1980.

TROVATTI, J. **Tratamento de água para geração de vapor**. Rio de Janeiro: Inter-ciência, 2003.