

MELHORIA DA EFICIÊNCIA DE TROCA TÉRMICA EM SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO ¹

Exemplo Aplicado no LTQ da Arcelor Mittal Tubarão

Rodrigo Sepulcri Rosalem²

Maria Letícia Burrel de Lima³

Carlos Segundo Krenz⁴

Sergio de Oliveira Lima Júnior⁵

Felício Castro Valente⁶

Kirlene Salgado Fernandes Penna⁷

Resumo

Este trabalho tem por objetivo apresentar a metodologia utilizada para definição do tratamento químico mais adequado, com avaliação da tendência à corrosão e ocorrência de incrustações causadas pela água no sistema indireto de resfriamento do LTQ da Arcelor Mittal Tubarão – que é exposto à temperaturas críticas – através de simulações computacionais baseadas nas análises físico-químicas da água e em dados de processo. Os dados de processo e da qualidade de água utilizada para resfriamento foram imputados num programa computacional específico que calculou a tendência à corrosão e incrustações em função das condições de processo, como pH e Temperatura, para vários tipos de compostos químicos incrustantes. O software indicou as condições ótimas para a temperatura e o pH da água bem como indicou quais os melhores produtos para tratamento químico a serem utilizados. O software também indicou a dosagem de produtos em função das possíveis variações do Processo. Com a utilização do software foram tomadas ações preventivas ao tratamento químico da água para melhorar a eficiência de troca térmica e reduzir os custos de manutenção, especialmente referentes à paradas para limpezas mecânicas ou químicas. Como o programa informa a dosagem ótima de produto para cada condição de processo também foi possível uma otimização do consumo de produtos.

Palavras-chave: Tratamento de água; Simulação; Corrosão; Incrustação.

HEAT EXCHANGE IMPROVEMENT IN COOLING SYSTEMS

Example of Arcelor Mittal Tubarão's HSM

Abstract

This work intends to present the methodology used to determine the most suitable chemical treatment, with the estimation of the corrosion trend and scaling potential from the water in the indirect cooling system of the Arcelor Mittal Tubarão's Hot Strip Mill - that it is submitted to critical temperatures - through computational simulation based in the physic-chemical analyses of the water and in process data. The process data and the quality of water used for cooling had been imputed in a specific computational program that calculated the trend to corrosion and scaling in function of the process conditions, as pH and Temperature, for some types of scaling components. The software indicated the best conditions for the temperature and pH of the water as well as indicated which is the best chemical treatment to be used. The software also indicated the dosage of products in function of process variations. Thought the use of software, preventive actions had been taken about the chemical treatment of the water to improve the cooling efficiency and to reduce the costs of maintenance, especially stops for mechanical or chemical cleannesses. As the software informs the best dosage of product for each condition of process, the optimization of the products consumption was possible too.

Key words: Water treatment; Simulation; Corrosion; Scale

¹ Contribuição técnica ao 44º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 16 a 19 de outubro de 2007, Campos do Jordão – SP, Brasil.

² Engenheiro Químico, Representante Técnico da Buckman Laboratórios

³ Engenheira Química, Gerente Regional de Vendas da Buckman Laboratórios

⁴ Engenheiro Químico, Gerente Técnico da Buckman Laboratórios

⁵ Engenheiro Civil, Gerente da Seção de Laminação, Arcelor Mittal Tubarão

⁶ Engenheiro Mecânico, Especialista em Laminação, Arcelor Mittal Tubarão

⁷ Química Industrial, Engenheira de Processos da Buckman Laboratórios

1 INTRODUÇÃO

1.1 Corrosão

A Corrosão é um fenômeno de deterioração que pode ser definido como sendo o retorno de certos metais à sua forma mais estável (originalmente encontrada na natureza), ou seja, à forma de óxidos. Em todo processo corrosivo ocorre uma perda de metal. A região onde este metal é perdido é denominada “zona anódica” ou ânodo.

A Figura 1 demonstra uma “**célula de corrosão**” envolvendo várias reações:

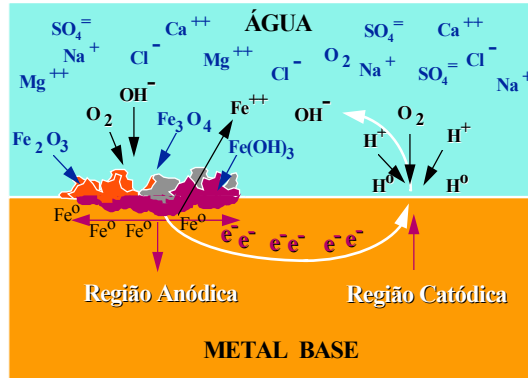
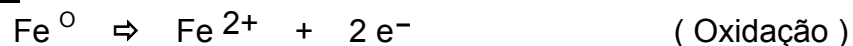


Figura 1 – Célula de Corrosão

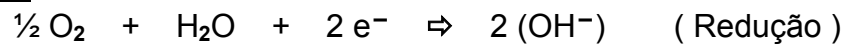
Neste caso o ferro é solubilizado pela água e se oxida para a forma bivalente. Como resultado da formação de ferro bivalente, dois elétrons “fluem” pelo metal no sentido da região catódica ou cátodo. O oxigênio dissolvido na água dirige-se para a região catódica, fechando o circuito elétrico (através da combinação com os elétrons disponíveis, no cátodo formam-se íons hidróxidos sobre a superfície metálica).

Os hidróxidos se combinam novamente com o ferro formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As reações químicas básicas envolvidas neste processo, podem ser assim representadas:

Ânodo:



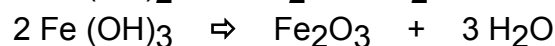
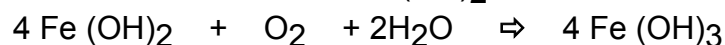
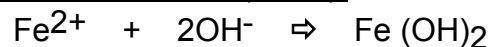
Cátodo:



Deve-se notar que a perda de metal se dá na região anódica, pois nela ocorre dissolução do íon ferroso.

Este íon ferroso combina-se rapidamente com hidroxilas, formando produtos de corrosão que se depositam sobre a região anódica, acelerando ainda mais o processo corrosivo (pela diferença de potencial gerado pelo contato entre metais não-similares).

Produtos de Corrosão (Ferro):



A formação destes depósitos traz efeitos indesejáveis como:

- ✓ Redução da taxa de transferência de calor, nos equipamentos de troca térmica, resultando em uma operação deficiente.
- ✓ Formação de células por aeração diferencial, originando corrosão localizada, perfurando rápida e profundamente o metal.
- ✓ Custos com manutenção.
- ✓ Perdas de Produção.
- ✓ Perda de Metal

1.2 Incrustação

As incrustações são depósitos indesejáveis aos sistemas de troca-térmica, visto que são depósitos que possuem como característica serem isolantes térmicos. Em outras palavras, quando ocorre a formação de depósitos sobre as superfícies de transmissão de calor, a água de resfriamento não consegue absorver eficientemente o calor dos fluidos de processos. As incrustações também podem propiciar corrosão sob os depósitos, além de favorecer o crescimento de microorganismos anaeróbicos. Estes microorganismos, normalmente produzem corrosão às superfícies metálicas.

As incrustações são previsíveis, em função das leis da química. A seguir são apresentados os tipos de incrustação mais freqüentes em sistemas de resfriamento:

- **Carbonato de Cálcio:** É um dos primeiros compostos a se precipitar sobre as superfícies de troca térmica pois sua solubilidade é inversamente proporcional ao aumento de temperatura. Além disso, há precipitação do Carbonato de Cálcio sobre interferência dos sólidos totais dissolvidos, da Alcalinidade Total, da Dureza Cálcica e do pH da água.
- **Ferro:** A precipitação de óxidos de ferro é um fenômeno diferente da formação de outros depósitos. Inicialmente o íon ferroso (Fe^{++}) encontra-se na forma solúvel, entretanto, ao ser aerado na torre de resfriamento ou sob influência da cloração, é convertido à íon férrico (Fe^{+++}), insolúvel, que precipita-se.
- **Fosfato de Ferro $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$:** Ocorre quando são encontrados altos níveis de ferro solúvel na água de alimentação, e quando são observados elevados teores de orto-fosfatos na água de recirculação. Também podemos encontrar o Fosfato de Ferro na forma FePO_4 , que é uma combinação entre ferro insolúvel e o íon PO_4^{-3} .
- **Fosfato de Cálcio:** A combinação de orto-fosfatos (geralmente encontrados em inibidores de corrosão), com o cálcio presente na água de recirculação, em presença de pH elevado e principalmente sob influência de altas temperaturas de película nos trocadores de calor, induzem à formação de lamelas de fosfato Tricálcico.
- **Fosfato de Magnésio:** Da mesma forma que o cálcio reage com o fosfato, o magnésio também o faz, produzindo um depósito aderente - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.
- **Fosfato de Zinco:** É uma deposição resultante de altos valores de pH e altos teores residuais de zinco ou fosfato, associados à ausência de dosagem de dispersantes específicos
- **Hidróxido de Zinco:** O Hidróxido de Zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) tem uma curva de solubilidade inversa após alcançar 60°C e é altamente instável quando o pH do sistema ultrapassa 7,5. O zinco é um excelente inibidor de corrosão,

porém para não produzir deposição de hidróxido de zinco é recomendada a utilização de dispersantes estabilizadores.

- **Silicato de Cálcio e Magnésio:** CaSiO_3 e MgSiO_3 são tipos tenazes de depósito, de difícil remoção e dependentes do pH e da concentração de cálcio ou magnésio e sílica na água de recirculação.
- **Sílica:** Raramente se apresenta sob a forma de incrustações vítreas, pois para tanto necessitaria atingir altas concentrações, altas temperaturas de película, além de submissão do sistema à baixos valores de pH .
- **Sulfato de Cálcio:** Não é uma incrustação comumente encontrada na maioria dos sistemas de resfriamento, pois para ocorrer necessita altos teores de cálcio e de sulfato na água de recirculação.

A maneira mais comum de controlar a ocorrência de depósitos é através da adição de produtos químicos. Há uma série de produtos que podem ser utilizados no combate às incrustações, destacando-se entre eles:

- **Agentes Modificadores ou de Distorção de Cristais:** São constituídos por polímeros derivados do ácido acrílico, os quais possuem a habilidade de modificar, distorcer e fluidizar depósitos já cristalizados.
- **Agentes Quelantes ou Sequestrantes:** São constituídos por ácidos derivados do EDTA ou NTA, os quais possuem a habilidade de seqüestrar íons solúveis, com potencial latente de transformarem em fouling inorgânico, quando sujeitos à oxidação.
- **Agentes Orgânicos:** São constituídos por polímeros naturais com diferentes tamanhos de cadeia carbônica. Dentre os agentes orgânicos mais conhecidos, destacam-se as ligninas, os surfactantes, os detergentes, os emulgantes, os lignossulfonatos e as dimetil amidas. Tais agentes possuem diferentes habilidades, dentre elas a de fracionar matéria orgânica, dispersar óleo, mudar tensão superficial da água, etc.
- **Agentes Dispersantes:** São constituídos por polímeros dispersantes com diferentes pesos moleculares. Podem estar combinados com agentes orgânicos, tais como ligninas, surfactantes, detergentes, emulgantes, lignossulfonatos, dimetil amidas ou mesmo associados à agentes inorgânicos, tais quais os de distorção de cristais ou mesmo quelantes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar a tendência incrustante da água utilizam-se algumas ferramentas, com o Índice de Langelier e índice de Ryznar. Em função da complexidade química da água, estes índices não são capazes de avaliar o potencial de incrustação de todos os tipos de compostos. Uma ferramenta bem mais completa – um software desenvolvido pela Buckman – pode ser utilizado para esta finalidade.

O software permite que o gestor do tratamento de água avalie preventivamente o potencial de incrustação dos compostos em função da variação da composição química, da temperatura e do pH da água, sem a necessidade de cálculos manuais complexos dos índices mais comumente utilizados, como o Índice de Saturation de Langelier, de estabilidade de Ryznar, do equilíbrio de Puckorius, e grau de saturação de Fosfato Tricálcico.

Mesmo quando todos estes índices estão disponíveis, resultados conflitantes podem induzir à erros de interpretação. O software fornece informações adicionais na forma de indicadores de potencial de incrustação e corrosão que são calculados

com base nos parâmetros operacionais especificados e são apresentados na forma de gráficos ou tabelas.

O software pode ainda ajudar ao gestor do tratamento de água a estabelecer os limites de controle baseados na relação de concentração (ciclos de concentração), no pH, e na temperatura. O programa pode ajudar a estimar a demanda de ácido ou alcalinizante necessária para manter o controle de pH desejado.

Algumas das possíveis utilizações do software são apresentadas a seguir:

- Avaliar o potencial da incrustação da água em relação aos parâmetros operacionais;
- Avaliar o potencial de incrustação de um sistema de resfriamento em relação ao ciclo de concentração, bem como estabelecer limites de controle;
- Avaliar os benefícios do controle do pH em relação ao controle do potencial de incrustação assim como a demanda de ácido ou alcalinizante exigida.
- Rever de forma ágil os indicadores de incrustação em função de mudanças na qualidade de água e/ou contaminações ambientais.
- Avaliar mais detalhadamente a interação da química da água e das condições operacionais (pH, temperatura) usando o programa como um simulador do sistema.

O exemplo apresentado neste trabalho tem por objetivo avaliar formas de aumentar a eficiência de troca térmica do sistema de refrigeração dos skids do forno de reaquecimento de placas do Laminador de Tiras à Quente da Arcelor Mittal Tubarão.

Para tanto foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- 1) Levantamento dos dados de processo e da qualidade da água a serem considerados para a simulação;
- 2) Input, no software, os dados coletados;
- 3) Simulação da tendência incrustante de cada composto químico em função das variáveis (pH e Temperatura);
- 4) Identificação do tipo mais provável de incrustação;
- 5) Realização de análise química de depósitos coletados no sistema para validar o resultado da simulação;
- 6) Simulação da tendência incrustante com a aplicação de produtos químicos para identificar aquele mais eficiente;
- 7) Seleção do produto mais adequado;
- 8) Avaliação da dosagem necessária do produto selecionado.

2.1 Dados de Processo

Os dados de processo utilizados para a realização da simulação são apresentados na Figura 2.

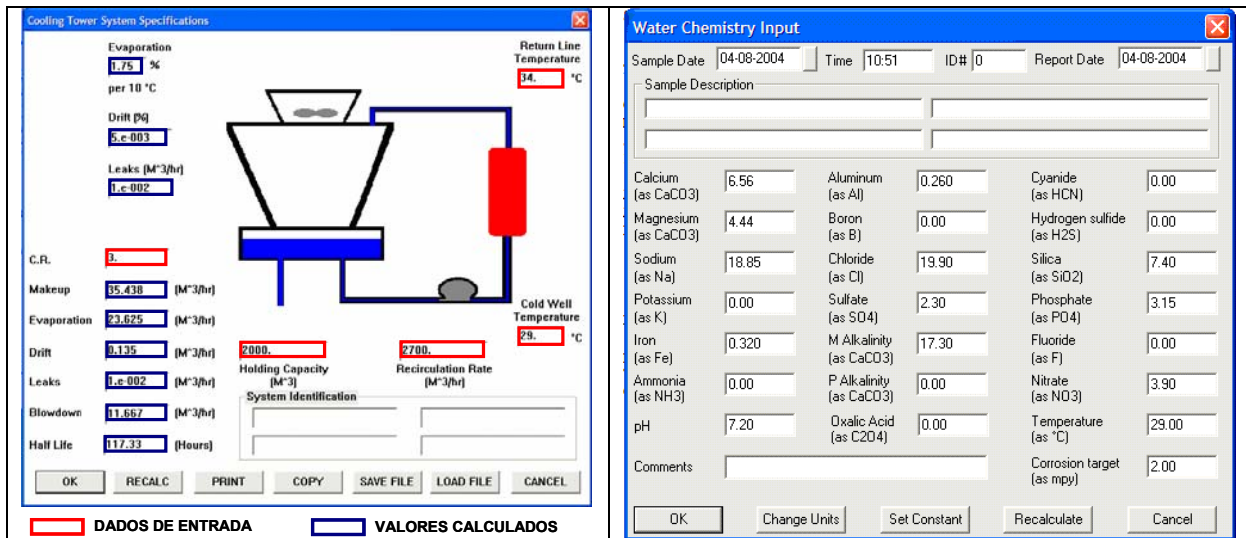


Figura 2 – Dados de Processo

2.2 Simulação da Incrustação

Com base nos dados de entrada, foram realizadas simulações da tendência incrustante de diversos tipos de compostos químicos. Alguns dos resultados são apresentados na Figura 3.

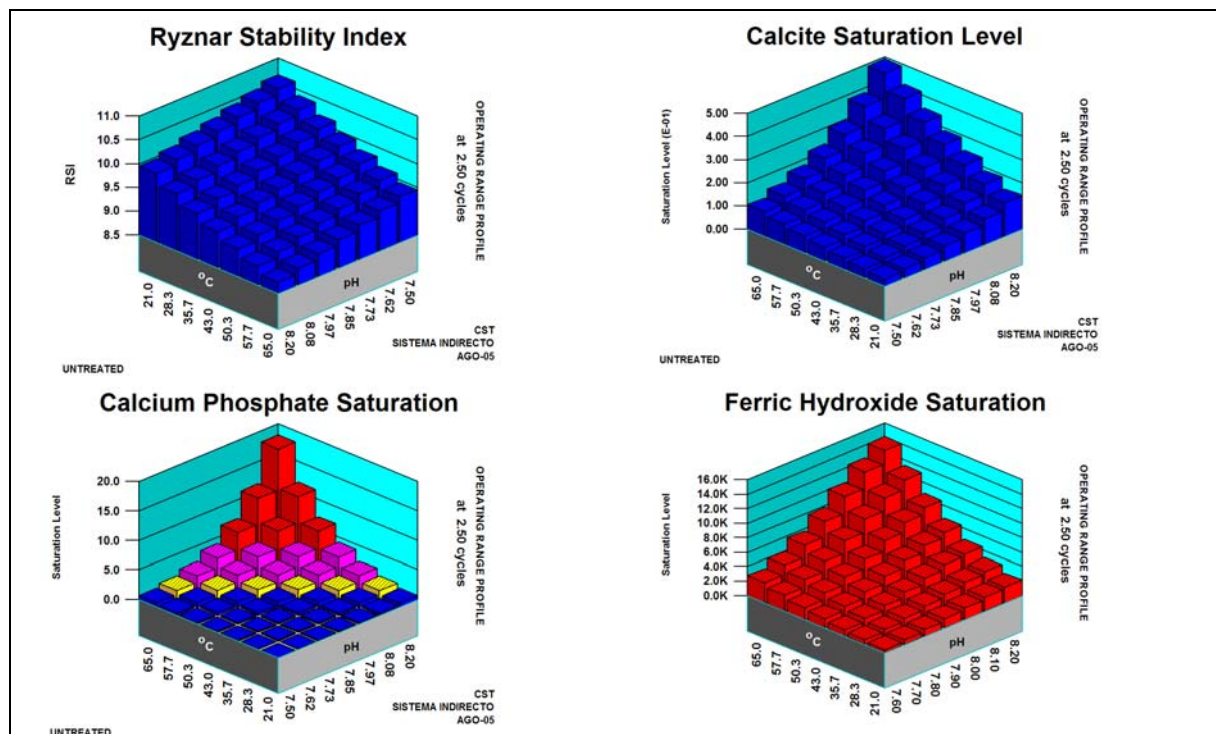


Figura 3 – Exemplos de gráficos obtidos na simulação

Na Figura 3, **azul** significa uma zona segura; **verde** indica um problema brando, podendo se tornar potencial se as condições mudarem levemente; **amarelo** chama a atenção para uma checagem nas medições por estar próximo à região de problemas; **magenta** indica um provável problema e é necessário tomar ações

corretivas e **vermelho** adverte a ocorrência de um problema indicando que o tratamento químico ou outra ação corretiva é necessária.

Analisando os gráficos da Figura 3 observa-se a possibilidade de formação de incrustação de Hidróxido Férrico e Fosfato de Cálcio em determinadas condições de pH e temperatura. Análises realizadas em depósitos coletados na tubulação do sistema confirmaram o resultado indicado pela simulação computacional.

2.3 Seleção do Tratamento

A Figura 4 apresenta a simulação da incrustação de Fosfato de Cálcio para a aplicação de quatro diferentes produtos químicos:

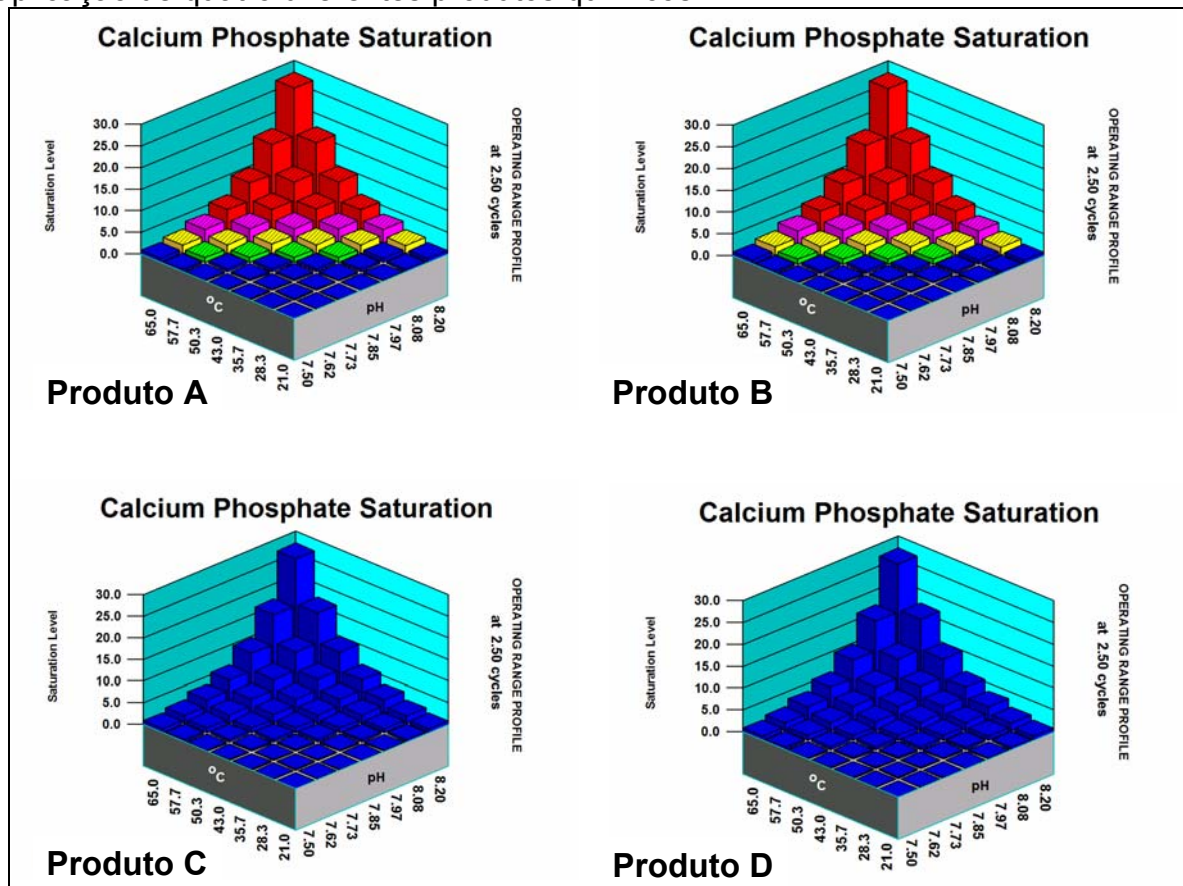


Figura 4 – Simulação do Tratamento Químico

Observa-se que para os produtos A e B ainda há a possibilidade de formação de incrustação, indicado pela cor vermelha nos gráficos. Já para os produtos B e C simulação indicou a eliminação da tendência de formação de incrustação, indicado pela cor azul.

A Figura 5 apresenta a dosagem indicada para cada um dos produtos considerados adequados:

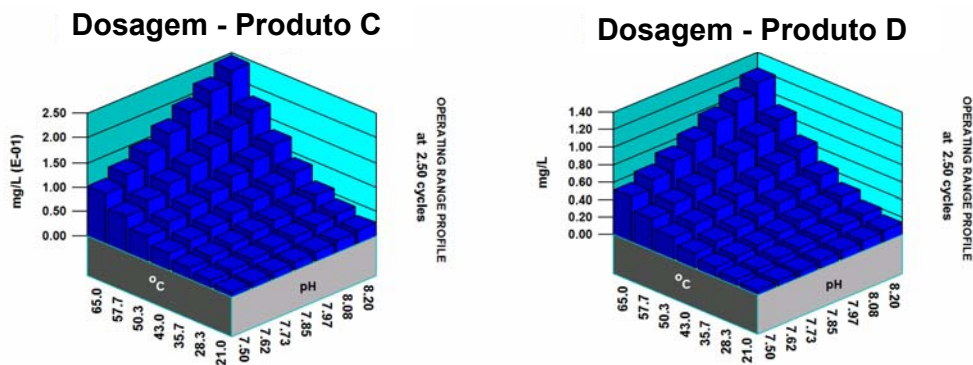


Figura 5 – Dosagem Recomendada

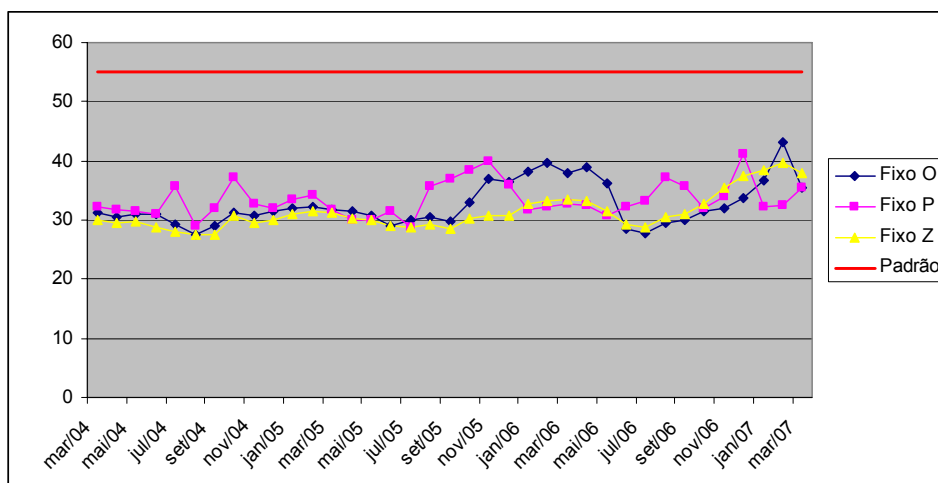
A seleção do produto a ser utilizado em planta passa por uma interpretação mais completa de suas interações químicas, que deve ser feita por especialistas no tratamento de água que conheça a formulação do produto. Além disso, deve ser realizada uma avaliação financeira do custo x benefício de cada produto.

Em função desses critérios o produto selecionado foi o Produto D, cuja aplicação em planta foi iniciada em outubro de 2003.

3 RESULTADOS

Os parâmetros utilizados para avaliação de performance do produto foram as temperaturas de saída da água de recirculação utilizada no resfriamento da tubulação dos skids do forno de aquecimento que haviam passado por limpeza química, antes da aplicação do produto, para remoção de incrustações. São eles os skids fixos: O, P e Z.

A Figura 6 apresenta o histórico da temperatura desses skids após a limpeza química, a partir da aplicação do produto:



Nota: O registro de temperatura foi iniciado em Março/2004, portanto não há histórico anterior à esta data.

Figura 6 – Histórico das Temperaturas

Observa-se que, desde que o monitoramento das temperaturas foi iniciado, os resultados têm mantido valores conforme o padrão, indicando a eficiência do produto utilizado. A Figura 7 apresenta a melhoria nos tempos de campanha dos skids avaliados:

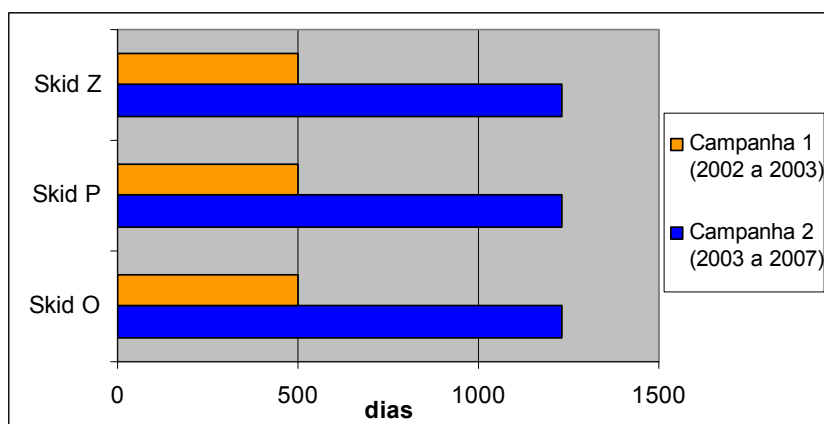


Figura 7 – Histórico das Temperaturas

Verifica-se um aumento significativo do tempo de campanha dos skids, de 500 dias a partir do start up para 1230 na segunda campanha (2003 a 2007).

4 CONCLUSÃO

Com base nos dados apresentados pode-se verificar que o software é uma ferramenta importante para a avaliação e predição de possíveis problemas relacionados à água de refrigeração, já que é capaz de simular com eficiência e precisão as condições de cada sistema.

O software também auxilia na seleção dos melhores produtos químicos a serem utilizados, e indica a dosagem recomendada, de forma a possibilitar a otimização do consumo do produto e conseqüentemente dos custos do tratamento químico.

O produto recomendado apresentou excelentes resultados, garantindo a capacidade operacional do sistema, já que possibilitou um aumento significativo no tempo de campanha do equipamento.