

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DA CORROSÃO DO Ni200 NOS TUBOS DO 1º EFEITO DE
EVAPORAÇÃO EM PLANTAS DE CONCENTRAÇÃO DE SODA
CÁUSTICA**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

para a obtenção do grau de

MESTRE PROFISSIONAL EM ENGENHARIA MECÂNICA

DANIEL COSTA RODAS

Florianópolis, Fevereiro de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA CORROSÃO DO Ni200 NOS TUBOS DO 1º EFEITO DE
EVAPORAÇÃO EM PLANTAS DE CONCENTRAÇÃO DE SODA
CÁUSTICA

DANIEL COSTA RODAS

Esta tese ou dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE PROFISSIONAL EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA

sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Edison da Rosa, Dr. Eng., Orientador

Prof. Júlio César Passos, Dr., Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Júlio César Passos, Dr. (Presidente)

Prof. Acires Dias, Dr. Eng.

Prof. Pedro Amedeo Nannetti Bernardini, Dr. Eng.

**“Poucos aceitam o fardo da
própria vitória; a maioria
desiste dos sonhos quando eles
se tornam possíveis.”**

Paulo Coelho

**Aos meus pais Reinaldo e Zilma, os maiores professores.
A minha esposa Maria Antonieta, sempre ao meu lado nessa caminhada.
Ao meu filho Nicolás, a realização mais brilhante da minha vida.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus colegas, pelo grande apoio pelo grande espírito de grupo que tivemos durante todo o período do curso.

Ao meu orientador, Professor Edison da Rosa, que sempre esteve disponível nos momentos necessários e que foi fundamental para a estruturação deste trabalho.

À instituição pela excelente qualidade do curso e da formação.

A BRASKEM pelo patrocínio financeiro e por acreditar que investir em capacitação é o caminho certo para o crescimento e perpetuidade da empresa.

Ao amigo Amílcar Sales, que além de ser o principal facilitador para a concepção e realização deste curso, é também o grande elemento motivador de todos os participantes neste desafio.

Ao amigo Lamartine Lopes, que é o inspetor responsável pelos equipamentos objeto deste estudo, pelo acompanhamento e organização de muitas das informações utilizadas neste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS	XIII
ABREVIATURAS E TERMOS UTILIZADOS.....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XV
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO	2
1.2 – JUSTIFICATIVA.....	5
1.3 – OBJETIVOS..	6
1.4 – PROPOSTA DE TRABALHO	7
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DOS DADOS DE FALHA	9
2.1 – DETALHAMENTO DO PROCESSO E DO EQUIPAMENTO.....	10
2.2 – DETALHAMENTO DO PROBLEMA.....	13
2.3 – TENTATIVAS ANTERIORES DE RESOLUÇÃO DO PROBLEMA.....	20
2.3.1 – INSTALAÇÃO DE LUVAS NA EXTREMIDADE SUPERIOR DOS TUBOS	20
2.3.2 – INSTALAÇÃO DE CHICANAS INFLUINDO NO FLUXO DO VAPOR NO CASCO	24
2.3.3 – NOVO PROJETO MECÂNICO PERMITINDO A INVERSÃO DO TROCADOR.....	28
2.4 – DADOS QUANTITATIVOS DE FALHAS	29
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 – CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA E TEMPERATURA DE PROCESSO	32
3.2 – PRESENÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS COMO CONTAMINANTES	34
3.2.1 – PRESENÇA DE SÓLIDOS	35
3.2.2 – PRESENÇA DE CLORATO DE SÓDIO (NaClO ₃) E DO HIPOCLORITO DE SÓDIO (NaClO).....	36
3.3 – TENSÕES DE TRAÇÃO	43
3.4 – VELOCIDADE DE FLUXO	43
CAPÍTULO 4 – DESENVOLVIMENTO.....	45
4.1 – ACOMPANHAMENTO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO.....	45

4.1.1 – CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA	46
4.1.2 – TEMPERATURA DE PROCESSO	46
4.1.3 – PRESENÇA DE SÓLIDOS (SAL APARENTE)	48
4.1.4 – PRESENÇA DE CLORATO DE SÓDIO (NaClO ₃).....	49
4.1.5 – PRESENÇA DE HIPOCLORITO DE SÓDIO (NaClO).....	50
4.1.6 – VELOCIDADE DE FLUXO.....	51
4.2 – AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS E INSPEÇÕES.....	52
4.2.1 – MEDIÇÕES DE ESPESSURA	52
4.2.2 – AVALIAÇÕES POR METALOGRAFIA.....	57
4.2.3 – AVALIAÇÕES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	58
4.3 – ANÁLISE DE FLUXO TÉRMICO NAS REGIÕES CRÍTICAS.....	61
4.3.1 – PROPOSIÇÃO TEÓRICA.....	62
4.4 – ESTIMATIVA DE PERÍODOS PARA MANUTENÇÃO UTILIZANDO ANÁLISE DE WEIBULL.....	67
4.5 – CAUSAS FÍSICAS DAS FALHAS	72
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	75
CAPÍTULO 6 – RECOMENDAÇÕES	77
6.1 – VIABILIDADE DAS MUDANÇAS DE PROCESSO AO LONGO DO TEMPO .	77
6.2 – ADEQUAÇÃO DA ESTRATÉGIA DE MANUTENÇÃO	78
6.3 – MODIFICAÇÕES DE PROCESSO E PROJETO.....	79
6.3.1 – REDUÇÃO DA TEMPERATURA DE PROCESSO E GRADIENTES DE TEMPERATURA NA PAREDE DO TUBO.....	80
6.3.2 – REDUÇÃO DO TEOR DE CLORATO DE SÓDIO	81
6.3.3 – ADIÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO	81
6.3.4 – MUDANÇAS NO MATERIAL DOS TUBOS DOS TROCADORES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

RESUMO

Uma das etapas de produção de soda cáustica a 50% em solução aquosa é a evaporação do licor de células (solução de soda cáustica a 12,9%) produzido nas células eletrolíticas.

Um dos equipamentos principais das duas plantas de evaporação da unidade Cloro-Soda da BRASKEM em Alagoas é conhecido como trocador de calor do 1º efeito, que promove o aquecimento (com vapor) do licor cáustico no evaporador do 1º efeito de uma planta de evaporação de soda cáustica de triplo efeito.

Ao longo do tempo de operação das plantas, o trocador de calor do 1º efeito apresentou falhas nos seus tubos, ocasionando vazamentos de vapor para o licor cáustico, desconcentrando a solução e inviabilizando a produção. Os tempos de vida dos tubos foram reduzindo a cada campanha, aumentando bastante os custos de manutenção em função da substituição regular do feixe tubular de níquel (Ni200).

Os objetivos deste trabalho são: analisar as razões pelas quais a falha acontece, quais motivos a tornaram mais severa com o passar do tempo, caracterizar o modo de falha presente e seus fatores de influência e discutir possíveis soluções para minimização do problema e também de melhor convivência com as políticas de manutenção adequadas à confiabilidade dos equipamentos.

Todos os fatos avaliados permitiram concluir que trata-se de um problema relacionado à corrosão e que a influência do projeto mecânico do trocador de calor possui pouca ou nenhuma influência na ocorrência das falhas.

Palavras chave: 1. Soda cáustica 2. Corrosão 3. Célula de diafragma 4. Níquel

ABSTRACT

A major step in 50% caustic soda solution production is the concentration of the liquor cell (weak caustic solution – 12,9%) produced in electrolytic cells.

One of the main equipment in BRASKEM Chlor-Alkali plant is the first effect heat exchanger, what is the equipment which heats (with steam) the caustic liquor in the first effect evaporator in triple effect concentration plant.

During the unit operational life, the first effect heat exchanger tubes have failed, causing steam leaking to the caustic liquor, diluting the solution, and reducing production efficiency. The tubs lifetime were becoming lower in each campaign, increasing the maintenance costs, mainly to substitute the nickel (Ni200) tubesheet regularly.

The objectives of this research are: analyze the reasons by which the failure happens, what are the motives that increased the severity of the failure, define the failure modes and its influence factors and discuss some possible solutions, and improve the way we manage this problem by adopting optimized maintenance policies based on reliability issues.

All the evidences allowed the conclusion that this problem is related to corrosion, and the mechanical design of the heat exchanger has no influence on the failure.

Key words: 1. Caustic soda 2. Corrosion 3. Diafragm cell 4. Nickel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema simplificado de uma planta de cloro soda com células eletrolíticas de diafragma.....	3
Figura 1.2 – Desenho esquemático das plantas de concentração de soda cáustica.....	4
Figura 2.1 – Vista geral dos evaporadores da área de evaporação de NaOH (A-228).....	9
Figura 2.2 – Vista em detalhe da posição operacional do trocador de calor do 1° efeito da A-228.....	9
Figura 2.3 – Desenho esquemático do arranjo dos equipamentos do 1° efeito de evaporação e dados de projeto das variáveis de processo.....	10
Figura 2.4 – Desenho esquemático do fluxo operacional do trocador de calor do primeiro efeito e seus principais componentes.....	12
Figura 2.5 – Detalhe típico de inspeções realizadas na região do espelho superior dos trocadores de calor do 1° efeito depois da parada da planta por falha do mesmo.....	14
Figura 2.6 – Detalhe da região e da localização do dano em relação à posição do espelho superior.....	15
Figura 2.7 – (A) Tubo apresentando colapso, porém sem causar vazamento; (B) Tubo apresentando colapso e degola; (C) Tubo isolado por meio de plug.....	16
Figura 2.8 – A extremidade superior do tubo apresenta furos por pites (conforme destaque), bem como formação de anel com maior taxa de degradação na região de interface com o espelho.....	17
Figura 2.9 – Tubo do trocador de calor do 1° efeito da A-328 que apresentou processo de formação de pites generalizados.....	18
Figura 2.10 – Tubo do trocador de calor do 1° efeito da A-328 que apresentou processo de formação de pites generalizados ocasionando furos.....	19
Figura 2.11 – Detalhe da luva de reforço instalada para dar maior resistência à região crítica do tubo.....	21
Figura 2.12 – Amostra de um tubo do trocador de calor do 1° efeito da unidade A-328, no qual a superfície interna apresenta maior taxa de degradação logo abaixo da luva de reforço.....	22
Figura 2.13 – Vista em detalhe da figura 2.12. A linha pontilhada mostra o ponto de maior degradação do tubo, localizado abaixo da luva.....	23
Figura 2.14 – Localização do dano após instalação da luva de reforço.....	24
Figura 2.15 – Localização do dano após instalação das chicanas.....	26

Figura 2.16 – Amostra de um tubo do trocador de calor da A-328 com falha na região da chicana. As linhas pontilhadas mostram a posição da chicana em relação à superfície interna do tubo.....	27
Figura 2.17 – Amostra de um tubo do trocador de calor da A-328 com falha na região da chicana. O tubo apresentou taxas de corrosão distintas na mesma posição vertical.....	28
Figura 3.1 – Taxas de corrosão no Ni200 em função da concentração de soda cáustica e temperatura da solução (extraído de <i>Schillmoller</i> , 1988).....	33
Figura 3.2 – Taxas de corrosão no Ni200 em função da presença de cloratos na solução de hidróxido de sódio (extraído de <i>Schillmoller</i> , 1988).....	37
Figura 3.3 – Relação entre o teor de clorato encontrado no licor de células e o teor de níquel encontrado na soda cáustica a 50% (extraído de <i>Barkel</i> , 1979).....	39
Figura 3.4 – Relação entre o teor de clorato e a taxa de corrosão no níquel causada por soda cáustica a 47%, 148°C com circulação de solução e fluxo térmico (extraído de <i>Barkel</i> , 1979).....	41
Figura 4.1 – Acompanhamento dos dados de vazão e pressão de vapor de alimentação do trocador de calor do 1° efeito da área A-228 ao longo do tempo.....	46
Figura 4.2 – Acompanhamento dos dados de vazão e pressão de vapor de alimentação do trocador de calor do 1° efeito da área A-328 ao longo do tempo.....	47
Figura 4.3 – Acompanhamento dos dados de concentração de sal aparente (NaCl) em volume nas duas unidades de evaporação ao longo do tempo.....	48
Figura 4.4 – Progressão do teor de clorato no licor de células em relação às melhorias realizadas nas casas de células com objetivo de redução do consumo de energia elétrica.....	50
Figura 4.5 – Progressão do teor de hipoclorito de sódio no licor de células.....	51
Figura 4.6 – Volume de produção de soda cáustica de cada uma das unidades e concentração de NaOH no licor de células.....	52
Figura 4.7 – Detalhe da extremidade superior dos tubos dos trocadores. O ponto em destaque mostra onde foram feitas as verificações do diâmetro interno como forma de medir indiretamente a espessura remanescente.....	54
Figura 4.8 – Detalhamento das quatro regiões com taxas de degradação distintas nos tubos do trocador de calor do 1° efeito da área A-228. Os dados de campo mostram que o trocador da área A-328 possui taxas de corrosão correspondentes à metade das taxas da área A-228.....	56
Figura 4.9 – Extremidade superior do tubo de uma amostra da área A-328. Aumento 100x.....	57
Figura 4.10 – Detalhe da figura 5.9. A parte direita da imagem mostra a superfície interna do tubo na região de corrosão generalizada, enquanto a parte esquerda mostra o ponto de corrosão localizada. Aumento 500x.....	58

Figura 4.11 – Detalhe da extremidade de um tubo que apresentou falha por corrosão localizada abaixo do espelho.....	59
Figura 4.12 – Identificação dos elementos químicos presentes na região da corrosão. Verifica-se a abundância de níquel.....	60
Figura 4.13 – Amostra da parte inferior de um tubo que operou durante 14 meses no trocador de calor do 1º efeito da A-228.....	61
Figura 4.14 – Detalhe da extremidade de um tubo mandrilado a um espelho de trocador de calor.....	63
Figura 4.15 – Detalhe da extremidade superior do tubo após início do processo corrosivo. Nesta situação ocorre $d_3 > d_1 > d_2$	64
Figura 4.16 – Diferenças de fluxo térmico na extremidade superior do contato tubo espelho. Nesta situação ocorre $T_3 > T_2 > T_1$	65
Figura 4.17 – Padrão geométrico típico de um tubo antes do furo abaixo do espelho. Nesta situação ocorre $d_2 > d_3 > d_1$	66
Figura 4.18 – Redução da confiabilidade do trocador de calor do 1º efeito da A-228 ao longo do tempo.....	71

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	5
TABELA 2.1 – DADOS DE PROJETO DAS UNIDADES DE EVAPORAÇÃO E DADOS REAIS DE OPERAÇÃO. (EM DESTAQUE AS INFORMAÇÕES RELATIVAS AO 1º EFEITO DE EVAPORAÇÃO).....	13
TABELA 2.2 – DADOS HISTÓRICOS DAS CAMPANHAS DO TROCADOR DE CALOR DO 1º EFEITO DA A-228 (875 TUBOS).....	30
TABELA 2.3 – DADOS HISTÓRICOS DAS CAMPANHAS DO TROCADOR DE CALOR DO 1º EFEITO DA A-328 (675 TUBOS).....	30
TABELA 3.1 – DADOS DE TAXA DE CORROSÃO NO NÍQUEL. (DADOS EXTRAÍDOS DO COMUNICADO DA SWENSON).....	38
TABELA 3.2 – TESTE DE CORROSÃO DO NÍQUEL EM SODA CÁUSTICA A 47% A 148°C COM FLUXO DE SOLUÇÃO CÁUSTICA E FLUXO TÉRMICO NO CORPO DE PROVA.....	40
TABELA 3.3 – ESTUDO DA VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO, COM A VELOCIDADE E TEMPERATURA.....	44
TABELA 4.1 – MEDIÇÕES INDIRETAS DA PERDA DE ESPESSURA DOS TUBOS DO TROCADOR DA A-228 APÓS NOVE MESES DE OPERAÇÃO.....	54
TABELA 4.2 – MEDIÇÕES INDIRETAS DA PERDA DE ESPESSURA DOS TUBOS DO TROCADOR DA A-328 APÓS 12 MESES DE OPERAÇÃO.....	55
TABELA 4.3 – ARRANJO DAS INFORMAÇÕES PARA ANÁLISE DE WEIBULL.....	68
TABELA 4.4 – PREVISÃO DE NÚMERO DE TUBOS FALHOS AO LONGO DO TEMPO, EM FUNÇÃO DA CONFIABILIDADE DE UM TUBO.....	69
TABELA 4.5 – INDICADORES DE CONFIABILIDADE DAS CAMPANHAS DO TROCADOR DE CALOR DO 1º EFEITO DA A-228.....	71

ABREVIATURAS E TERMOS UTILIZADOS

DCE – Dicloro etano;

PVC – Policloreto de Vinila;

Efeito Flash – Processo no qual a ebulição de um líquido dá-se apenas pela redução da pressão, mantendo-se a temperatura constante;

TEMA – Thermal Exchangers Manufacturers Association;

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas;

CST – Corrosão Sob Tensão;

ABEND – Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos;

SNQC – Serviço Nacional de Qualificação e Certificação;

MTBF – Mean Time between Failures;

B10 – Tempo no qual a probabilidade de falha é igual a 10%;

MTTF – Mean Time to Failure;

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;

NIDI – Nickel Development Institute.

LISTA DE SÍMBOLOS

NaOH – Hidróxido de Sódio (Soda Cáustica);

NaCl – Cloreto de Sódio;

Ni – Níquel;

NiO – Óxido de Níquel;

Ni(OH)₂ – Dióxido de Níquel;

NaClO – Hipoclorito de Sódio;

NaClO₃ – Clorato de Sódio;

Na₂SO₄ - Sulfato de Sódio;

N₂ – Nitrogênio;

O₂ – Oxigênio;

H₂O – Água;

H₂ – Hidrogênio;

NaBH₄ – Boro Hidreto de Sódio;

SBH – Designação comercial de Boro Hidreto de Sódio;

Ni₂B – Boreto de Níquel;

€- Euro.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A produção de soda cáustica (NaOH) é mundialmente realizada com o uso de três tecnologias distintas para a eletrólise da salmoura. Essas tecnologias são usualmente conhecidas pela denominação dada às células eletrolíticas utilizadas: células de mercúrio, células de diafragma ou células de membrana, respeitando-se a ordem de evolução tecnológica crescente do setor. A unidade de cloro soda da BRASKEM situada em Maceió - Alagoas utiliza células de diafragma, que recebem como matéria prima a salmoura, produzindo principalmente cloro, hidrogênio e soda cáustica. A soda cáustica produzida nesta etapa é denominada “licor de células”, e sua concentração é da ordem de 12,9% em massa. Como o produto final da planta é a soda cáustica numa concentração de aproximadamente 50,0%, faz-se necessário uma planta de evaporação para atingir esse objetivo.

A evaporação da solução aquosa de NaOH a 12,9% para NaOH a 50,0% é realizada em duas plantas de evaporação de triplo efeito, onde dentre seus principais equipamentos estão os evaporadores do 1°, 2° e 3° efeitos, os quais possuem trocadores de calor (um trocador para cada evaporador) que são os principais meios de aquecimento da solução aquosa de NaOH. Esses trocadores de calor são denominados trocadores dos efeitos, assim sendo temos os trocadores do 1°, 2° e 3° efeitos.

Em termos de custos de manutenção e paradas não programadas das duas plantas de evaporação da BRASKEM cloro soda Alagoas, os equipamentos que se apresentam mais críticos são os dois trocadores de calor do evaporador do 1° efeito, que possuem reduzida campanha operacional, por motivo de falhas prematuras nos tubos de troca térmica em Ni200 (níquel comercialmente puro), o que acarreta a necessidade de substituição integral dos tubos.

Tecnicamente, o problema apresenta-se bastante desafiador devido ao fato de que o níquel é uma das especificações padrão para plantas de evaporação de soda cáustica, com respaldo em diversas referências bibliográficas, sendo, portanto um material consagrado para a aplicação. Outros materiais são citados na literatura, porém não demonstram apresentar melhor desempenho considerando um conjunto geral de critérios.

A resolução deste problema não parece ser muito óbvia e nem estar contida apenas num contexto restrito a poucas disciplinas das ciências mecânicas. Aparentemente, mostra-se bastante abrangente, permeando conceitos de corrosão, transferência de calor, efeitos mecânicos (tensões) e análise metalúrgica de falhas.

Aliar o desafio técnico-acadêmico da caracterização do modo de falha dos tubos de troca térmica dos trocadores de calor do 1º efeito, com o potencial de retorno financeiro à empresa patrocinadora do curso de mestrado, torna-se o principal fator motivador à realização do estudo.

1.1 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo produtivo de soda cáustica inicia com o processamento da salmoura, que nada mais é do que uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl). A origem do NaCl pode ser marinha ou oriunda de veios subterrâneos de minério de sal (denominado SALGEMA), este último é obtido por meio de lavra adequada à remoção da salmoura, e é a fonte de todo o NaCl utilizado na planta.

A fase de processamento da salmoura consiste basicamente na remoção de sais de cálcio e magnésio, filtragem para retirada de sólidos e correção da concentração de salmoura na solução.

Após o processamento da salmoura esta é enviada para a área que é considerada o “coração” de uma planta de cloro soda, a casa de células (para este caso específico trata-se de células de diafragma). A casa de células consiste em várias células eletrolíticas interligadas por barramentos de corrente contínua, onde dentro de cada célula ocorre o processo de eletrólise da salmoura. A eletrólise da salmoura produz principalmente: hidrogênio, cloro e licor de células (denominação dada à solução de soda cáustica a aproximadamente 12,9% produzida nas células de diafragma).

O hidrogênio é direcionado para a coluna de hidrogênio, que faz parte do sistema que tem a função de ajuste da concentração da salmoura. Após a passagem por essa coluna o hidrogênio é direcionado para as caldeiras onde é utilizado como combustível para geração de vapor.

O cloro é gerado na casa de células com elevado teor de umidade, portanto seu processamento consiste em resfriar o cloro úmido, retirar a umidade do cloro através de equipamentos específicos e contato direto com ácido sulfúrico, compressão, liquefação, armazenamento em tanques criogênicos, recuperação por vent (respiro) dos tanques e envio para cliente.

Especificamente, na planta de cloro soda da BRASKEM em Alagoas todo o cloro produzido é processado em outra unidade para produção do DCE (Dicloro Etano), que é matéria prima para o plástico PVC (Policloreto de Vinila).

O processamento da soda cáustica, no qual está inserido o equipamento objeto desse estudo, consiste simplesmente na evaporação da solução aquosa de uma solução inicialmente de 12,9% para um patamar próximo de 50% de concentração em massa.

A figura 1.1 mostra o fluxo do processo produtivo de uma planta de cloro soda baseada em células eletrolíticas de diafragma.

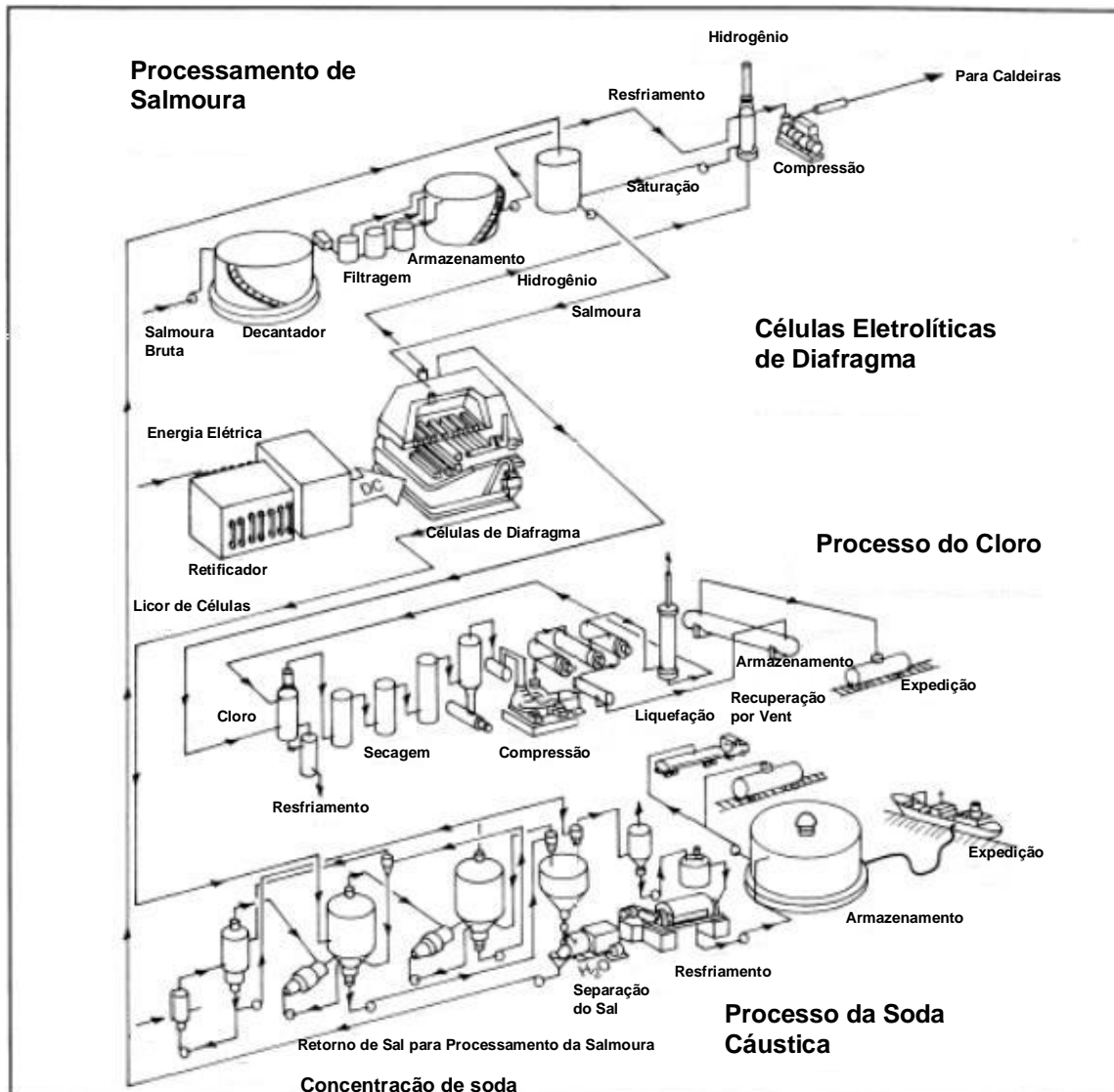


Figura 1.1 – Esquema simplificado de uma planta de cloro soda com células eletrolíticas de diafragma.

As duas unidades de evaporação de NaOH são assim denominadas: área 228 (A-228) e área 328 (A-328), e juntas são responsáveis por toda a produção de soda cáustica a partir do licor de células.

As duas unidades, apesar de terem capacidades produtivas diferentes, possuem o mesmo processo produtivo. A figura 1.2 a seguir mostra de forma mais detalhada o processo de evaporação de licor de células (NaOH a 12,9%) para atingir a especificação comercial de 50% de NaOH.

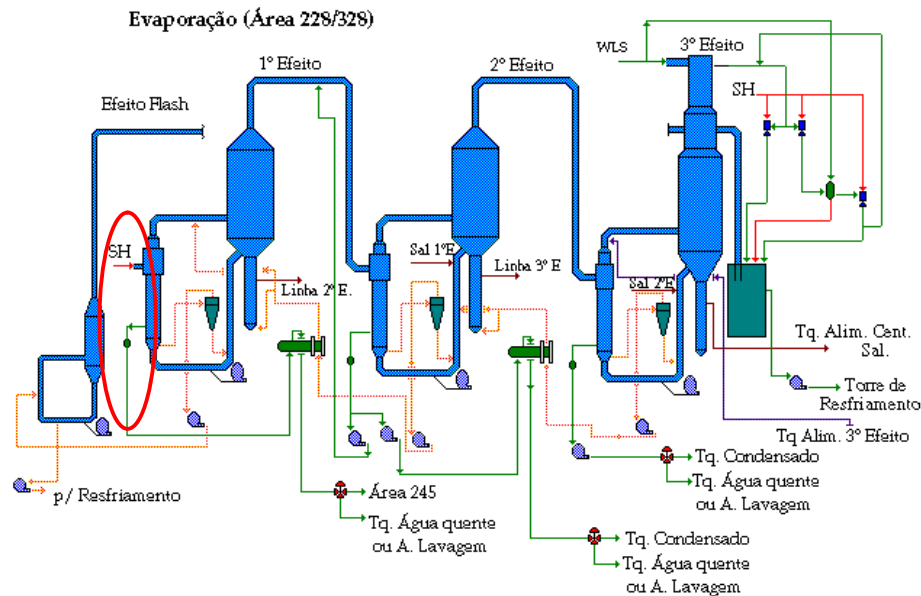


Figura 1.2 – Desenho esquemático das plantas de concentração de soda cáustica.

As plantas de evaporação possuem tecnologia de triplo efeito de evaporação. Cada um dos efeitos é constituído basicamente por um evaporador, um trocador de calor do efeito, uma bomba de circulação e um ciclone. A solução ao entrar em um dos efeitos é colocada em processo de constante circulação entre o evaporador (onde de fato ocorre a evaporação) e o trocador de calor (que é o responsável por manter a solução com temperatura próxima ao seu ponto de ebulição). A extração da solução de NaOH já em maior concentração é realizada através de um ciclone que retira a solução na linha da descarga da bomba de circulação. Depois de extraída pelo ciclone, a solução é enviada para um trocador pré-aquecedor que irá alimentar o efeito seguinte (o efeito de entrada do licor de células, ou 3º efeito, não possui um pré-aquecedor visto que o licor de células já é produzido numa temperatura adequada).

No processo de evaporação ocorre o aumento da concentração de sal aparente, sendo este removido através das pernas de decantação dos evaporadores, enviado para um sistema de centrifugação, e posteriormente será utilizado para ajuste da concentração da salmoura antes da entrada na casa de células.

O licor de células após ser produzido pelas células eletrolíticas, é enviado para o tanque que alimenta a unidade de evaporação, tanque este denominado Tanque de Alimentação do 3º efeito. A concentração de NaOH torna-se maior do 3º para o 2º efeito e posteriormente do 2º para o 1º

efeito, chegando neste último a aproximadamente 45% em massa de NaOH. Na fase final da evaporação o efeito *flash* promove um acréscimo na concentração, elevando esta para próximo dos 50%. Nessa fase final a evaporação é feita não mais por aumento de temperatura e sim por uma redução controlada de pressão ocasionando o efeito conhecido como *flasheamento*.

Mais adiante serão dados maiores detalhes a respeito das variáveis de processo presentes no 1º efeito, especificamente relacionadas ao trocador de calor.

1.2 - JUSTIFICATIVA

As duas unidades de evaporação de NaOH possuem similaridades de projeto e um único trocador de calor do 1º efeito. Os dois trocadores de calor são verticais de espelho fixo; o material do espelho e dos cabeçotes de entrada e saída são iguais ao dos tubos (Ni200) e o material do casco é aço carbono. Mecanicamente a diferença entre os dois trocadores está nas suas dimensões e quantidade de tubos (875 tubos na A-228 e 675 na A-328). A dimensão dos tubos é idêntica para os dois trocadores (diâmetro externo de 50,8 mm, espessura nominal de 2,1 mm e 4.572,0 mm de comprimento).

O Ni200 é um material bastante caro e nobre. Sua aplicação padrão é exatamente em componentes dos equipamentos utilizados nas plantas de concentração de soda cáustica, incluindo tubos de trocadores de calor. Existem outros materiais que se apresentam como opções ao Ni200 (SAF 2906, E-Brite 26-1 e Inconel 600), porém ainda sem estar de fato consolidados como reais opções, o SAF 2906 ainda é um desenvolvimento recente da SANDIVIK, o E-Brite 26-1, que é outro material tradicional de aplicação em NaOH, não mostra ter melhor desempenho considerando um conjunto geral de fatores e o Inconel 600 não é considerado um material típico para essa aplicação.

A tabela abaixo mostra a composição dos materiais Ni200, SAF 2906 e E-Brite 26-1:

TABELA 1.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS.

Nome Comercial	UNS	Composição
Ni200	N02200	99% Ni
SAF 2906	S32906	29% Cr; 6% Ni
E-Brite 26-1	44627	26% Cr; 1% Mo
Inconel 600	N06600	76% Ni; 15% Cr; 8% Fe

O custo unitário de um tubo com a referida especificação, em valores correspondentes à última aquisição, é de aproximadamente R\$ 1.220,00 (€280,00). Considerando que há a necessidade de substituir totalmente os tubos dos dois trocadores num período não maior que dois anos para A-228 e três anos para a A-328, estima-se que esses trocadores geram um custo de €185.500,00 anuais considerando uma projeção de seis anos, se forem contabilizados apenas os tubos, sem incluir demais custos de manutenção, lucros cessantes e homens - hora expostos ao risco.

Este é um problema crônico que está presente nestes equipamentos desde o início das operações, porém torna-se mais grave devido à tendência de redução do tempo de campanha. Muitas tentativas de solucionar o problema foram realizadas, entretanto nenhuma causou sequer o mínimo sinal de aumento na confiabilidade dos equipamentos. O desafio técnico de caracterizar o problema, tratado como o pilar fundamental para a futura proposição de soluções é sem dúvida outro grande fator motivador.

A forma como o problema se apresenta e a falta de uma informação literária definitiva para sua resolução implica no uso da metodologia científica como a base para compilação, análise crítica e validação das informações disponíveis.

O problema está sendo avaliado pela BRASKEM em conjunto com o detentor da tecnologia das unidades de evaporação de NaOH (SWENSON). A SWENSON, entretanto não se pronunciou de maneira efetiva em relação ao mecanismo de deterioração que ocorre nos tubos, tampouco em relação aos fatores de influência e à tendência de aumento da taxa de degradação em relação ao tempo. A busca por informações e conhecimento relativos a um problema desta magnitude torna esse estudo uma das maiores prioridades em termos de engenharia de equipamentos nas plantas da BRASKEM em Alagoas.

1.3 – OBJETIVOS

O estudo se propõe a elucidar as seguintes questões:

- Caracterizar os mecanismos presentes na falha funcional e crônica, presente nos tubos dos trocadores de calor do 1º efeito das áreas de concentração de soda cáustica da BRASKEM - Unidade de Vinílicos – Cloro Soda - Alagoas;
- Estabelecer indicadores de confiabilidade que mostrem como o mecanismo de deterioração vem evoluído através do tempo;

- Propor uma hipótese plausível para a ocorrência de taxas de corrosão mais acentuadas nas regiões internas, correspondentes a “descontinuidades externas” ao tubo;
- Verificar se ocorre processo corrosivo em outras regiões do tubo;
- Estimar as taxas de corrosão em função da espessura remanescente e tempo até ocorrência da falha;
- Avaliar a integridade da camada de óxido de níquel que atua como camada passivante do níquel nos tubos do trocador de calor;
- Verificar a influência de cada uma das variáveis de processo e isolar as de maior relevância;
- Verificar a influência de efeitos mecânicos que possivelmente possam estar contribuindo para a falha (vibração, dilatação diferencial, etc.);
- Predizer através de ferramentas de engenharia de confiabilidade o momento mais provável para a ocorrência da primeira falha;
- Discutir possíveis soluções para se atingir melhores níveis de confiabilidade para campanhas maiores dos trocadores.

1.4 - PROPOSTA DE TRABALHO

O objetivo maior da seleção deste problema para tema desta dissertação foi a busca pela identificação precisa do mecanismo de falha, isolando os fatores de maior relevância para seu desenvolvimento, de modo a auxiliar decisões a respeito das ações a serem tomadas no sentido do aumento da confiabilidade para um patamar de maior viabilidade econômica.

A caracterização do modo de falha foi realizada principalmente com a comparação das características das amostras de campo com as informações disponíveis na literatura. Cada um dos fatores de influência da corrosão do Ni200 em plantas de evaporação de soda cáustica foi avaliado quanto ao processo produtivo desenvolvido no equipamento avaliado e características das falhas apresentadas.

Também foi fundamental a análise do histórico das ações anteriores na tentativa de resolver o problema. O motivo pelo qual essas ações não lograram êxito traz muitas explicações sobre a relevância dos fatores que originaram essas ações.

Algumas verificações experimentais também foram necessárias objetivando consolidar informações verificadas na literatura.

O roteiro de trabalho adotado seguiu os seguintes passos:

- Estudo do processo da planta de evaporação de soda cáustica;
- Obtenção dos dados históricos, quantitativos e qualitativos;
- Verificação dos modos de falha presentes e verificação das várias maneiras as quais a falha se apresenta;
- Pesquisa na literatura das possíveis causas para a falha e seus fatores de influência;
- Reuniões com a engenharia de processo de modo a verificar quais dos possíveis fatores de influência no mecanismo de dano estão presentes no processo;
- Avaliação das variáveis de processo ao longo do tempo com o objetivo de se estabelecer correlações com a redução das campanhas do trocador;
- Reuniões com o grupo de inspeção de equipamentos com o objetivo de discutir o problema e de se obter informações adicionais a respeito do problema;
- Obtenção de amostras dos tubos com falhas e amostras de tubos que não falharam, neste último, especialmente tubos que operaram apenas num sentido de fluxo (dois tubos do trocador da A-228 aparentemente íntegros foram isolados do processo antes da inversão);
- Avaliação visual das amostras;
- Realizar medições de espessura nas amostras de tubos que operaram apenas em um sentido de fluxo;
- Realização de ensaio metalográfico nas regiões com furos;
- Realização de microscopia eletrônica de varredura nas regiões com furos e nas regiões aparentemente sem desenvolvimento de danos;
- Uma vez que o mecanismo de dano principal está relacionado com a posição do desgaste em relação ao espelho superior, foi necessária uma avaliação do fluxo térmico atuante nessa região.
- Discussão do problema com a SWENSON (detentora da tecnologia da plantas de evaporação de soda cáustica);
- Tratar os dados de falha com análise de Weibull de modo a estimar com maior precisão o tempo mais provável para ocorrência da primeira falha;
- Confrontar a previsão obtida pela análise de Weibull com os dados obtidos nas inspeções dos trocadores atualmente em operação.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DOS DADOS DE FALHA

Todo o trabalho visa estudar os dados de falhas dos dois trocadores de calor. É fundamental comparar os resultados de cada um deles, em especial no que se refere à comparação dos tempos de vida dos respectivos trocadores de calor do 1º efeito em relação às diferenças nas variáveis de processo de uma planta para a outra.

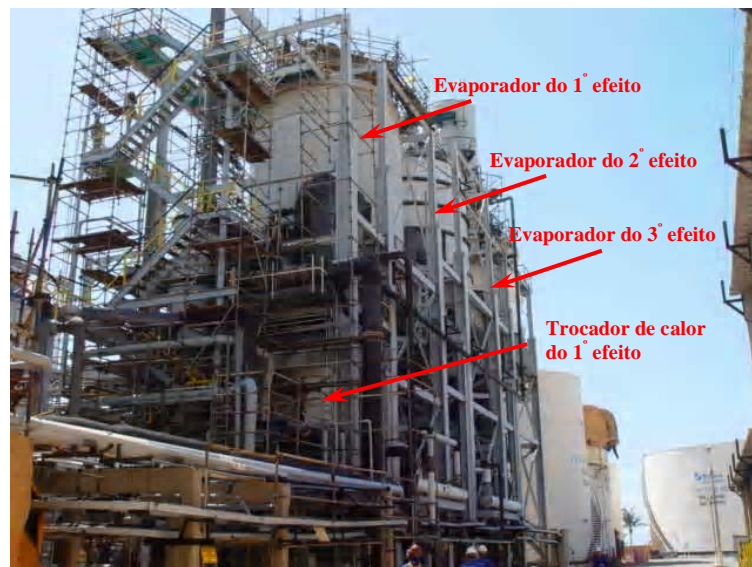


Figura 2.1 – Vista geral dos evaporadores da área de evaporação de NaOH (A-228).



Figura 2.2 – Vista em detalhe da posição operacional do trocador de calor do 1º efeito da A-228.

2.1 - DETALHAMENTO DO PROCESSO E DO EQUIPAMENTO

Conforme informado anteriormente, a solução de NaOH entra na unidade de evaporação pelo evaporador do 3º efeito, em seqüência é enviada para o evaporador do 2º efeito, evaporador do 1º efeito e por último para o efeito *flash*. Após o efeito *flash*, a solução já em sua especificação para venda, é enviada para os tanques de resfriamento de soda cáustica, depois para os tanques de produção diária onde será retirado o excedente de sal aparente, e por último para os tanques de armazenamento de soda para cliente.

O objeto de estudo dessa dissertação é o equipamento denominado trocador de calor do 1º efeito, este que está interligado ao evaporador do 1º efeito, onde a circulação da solução de NaOH é função da bomba de circulação do 1º efeito que fica localizada a jusante da entrada do trocador de calor. A figura 2.3 mostra o arranjo físico do trocador do primeiro efeito e as variáveis de processo relacionadas.

DADOS DE PROJETO - 1º EFEITO

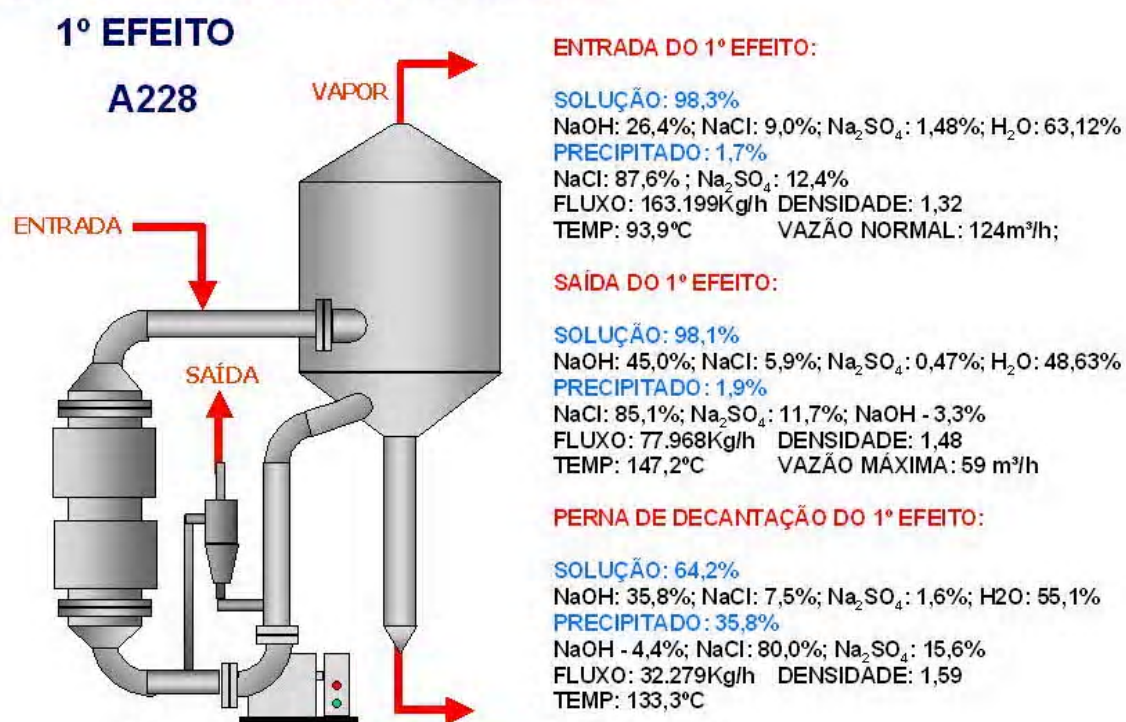


Figura 2.3 – Desenho esquemático do arranjo dos equipamentos do 1º efeito de evaporação e dados de projeto das variáveis de processo.

Trata-se de um trocador de calor tipo casco tubo, instalado na posição vertical, com espelhos fixos e passe único nos tubos e no casco. Os cabeçotes de entrada e saída são cônicos e possuem bocais de inspeção para acesso interno ao cabeçote e à face externa dos espelhos. A face interna dos espelhos é acessível somente nas intervenções de substituição dos tubos.

O trocador é alimentado na sua parte inferior com a solução de NaOH, a qual escoar nos tubos. O casco é alimentado por vapor de água oriundo das caldeiras a uma pressão de aproximadamente $10,5 \text{ kgf/cm}^2$. O vapor é alimentado a aproximadamente 60% da altura do trocador. O vapor ao entrar é direcionado para cima pelo anel de vapor antes de entrar em contato com os tubos e assumir a direção descendente, formando um regime de troca térmica com fluidos em contracorrente.

A solução de NaOH sofre apenas acréscimo de sua temperatura, sem que ocorra qualquer mudança de estado físico. O projeto da unidade prevê que não deve ocorrer evaporação nos tubos do trocador, esta deve ocorrer somente no evaporador. No lado vapor, a troca térmica deve ser tal que se forme um nível de condensado logo acima do espelho inferior, ou seja, a condensação ocorre no casco do trocador. Esse condensado é posteriormente recuperado e retorna ao sistema de alimentação das caldeiras.

A figura 2.4 mostra a seqüência de operação do trocador de calor do 1º efeito e seus componentes principais.

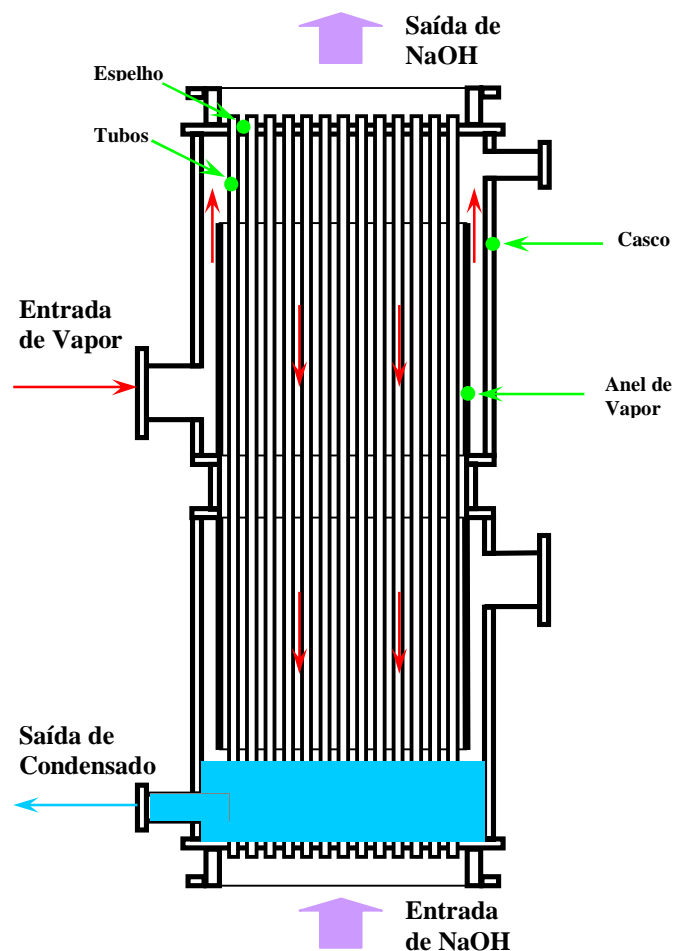


Figura 2.4 – Desenho esquemático do fluxo operacional do trocador de calor do primeiro efeito e seus principais componentes.

Conforme mostrado na figura 2.4 o trocador possui simetria mecânica (dois bocais de entrada de vapor, dois bocais de saída de condensado e dois anéis de vapor), podendo ser instalado em qualquer posição. Esta característica construtiva não estava presente no projeto original do trocador, e sim foi uma melhoria realizada como forma de melhor conviver com o mecanismo de dano ao qual o equipamento está submetido. Este ponto será discutido a seguir.

A tabela 2.1 mostra as variáveis operacionais das duas áreas (A-228 e A-328), tanto de projeto como das condições atuais de operação, fornecidas e acompanhadas pela engenharia de processo da BRASKEM.

TABELA 2.1 – DADOS DE PROJETO DAS UNIDADES DE EVAPORAÇÃO E DADOS REAIS DE OPERAÇÃO. (EM DESTAQUE AS INFORMAÇÕES RELATIVAS AO 1º EFEITO DE EVAPORAÇÃO)

Descrição	Áreas			
	228		328	
	Projeto	Real	Projeto	Real
Pressão de trabalho do efeito flash (mmHg a)	85	102	57	77
Pressão de trabalho do 1º efeito (mmHg a)	<904	1080	<1200	1190
Pressão de trabalho do 2º efeito (mmHg a)	282	300	228	207
Pressão de trabalho do 3º efeito (mmHg a)	85	95	57	80
Sal no sistema (linha/perna) 1º efeito (%)	15-25/25-35	23/--	15-25/25-35	25/--
Sal no sistema (linha/perna) 2º efeito (%)	15-25/25-35	8/--	15-25/25-35	20/--
Sal no sistema (linha/perna) 3º efeito (%)	15-25/25-35	27/--	15-25/25-35	25/--
Sal no sistema efeito flash (%)	5-10	10-15	5-10	15
Temperatura da soda no 1º efeito (°C)	148	161	149	156
Temperatura da soda no 2º efeito (°C)	93,3	104	87	96
Temperatura da soda no 3º efeito (°C)	61,5	66	52	57
Temperatura da soda no efeito flash (°C)	91,1	96	83	111

2.2 - DETALHAMENTO DO PROBLEMA

Considerando o início de cada campanha dos trocadores com tubos novos, após um determinado período de tempo (os tempos são diferentes para as duas unidades) os mesmos falham por furo nos tubos. Quando ocorre esse evento, acontece o vazamento de vapor de água para o lado da soda cáustica. A operação detecta o problema inicialmente pelo aumento do consumo de vapor da unidade. Após um período curto de tempo, nunca maior que 1 semana, a passagem de vapor torna-se maior pelo agravamento do dano, tornando inviável a operação da unidade, uma vez que o efeito desejado é o aumento da concentração da soda e o vazamento de vapor irá causar sua diluição.

Na ocorrência desse evento a ação de manutenção a ser realizada é a inspeção do trocador para identificação dos tubos falhos e imediato isolamento desses tubos para eliminação dos vazamentos. Como esta é uma tarefa meramente paliativa, já se toma a ação para aquisição de tubos novos e contratação do serviço de “retubagem”, que consiste basicamente na remoção dos tubos velhos e montagem dos novos. Ambas as intervenções necessitam da parada completa da unidade de evaporação, causando perdas de produção. A A-228 possui um trocador reserva em

almoxarifado, portanto a parada desta área ocorre para substituição do trocador, o que normalmente acarreta três dias de perda de produção. A A-328 não possui trocador reserva, sendo necessário retubar o trocador enquanto a área estiver parada, provocando aproximadamente sete dias de perda de produção.

Quando da ocorrência de uma parada por falha no trocador de calor do 1° efeito, em quaisquer das áreas, o que se verifica são danos visíveis, na região interna superior dos tubos (ver figura 2.5).



Figura 2.5 – Detalhe típico de inspeções realizadas na região do espelho superior dos trocadores de calor do 1° efeito depois da parada da planta por falha do mesmo.

É importante observar que os furos ocorrem numa mesma altura em tubos diferentes. Os tubos adjacentes aos tubos com falha mostram uma degradação severa nesta mesma região.

A figura 2.6 mostra a posição do dano em relação ao espelho. O espelho também é construído em Ni200, sua espessura nominal de projeto é de 32 mm. O critério de projeto diz que a projeção dos

tubos além do espelho é de no mínimo três milímetros. Este dano, conforme mostrado na figura 2.6, ocorre sempre a aproximadamente 35 mm da extremidade mais próxima do tubo.

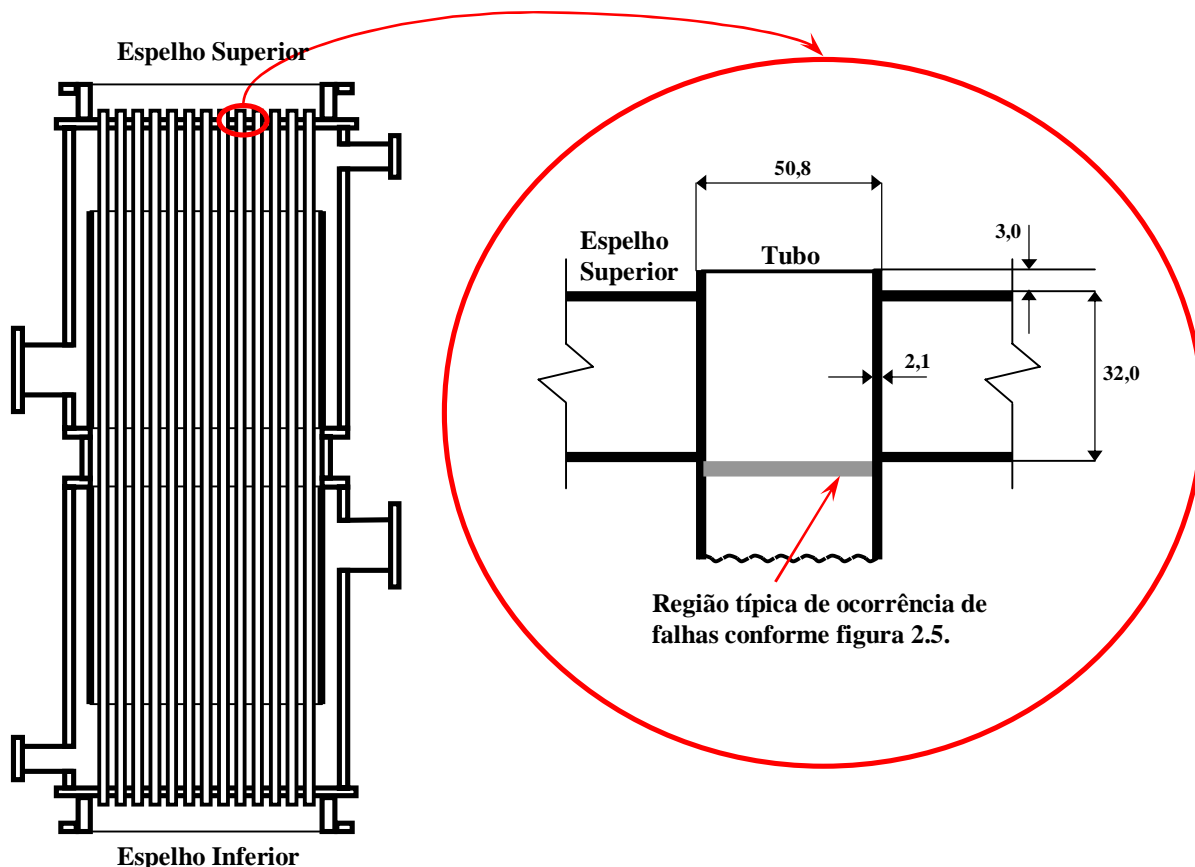


Figura 2.6 – Detalhe da região e da localização do dano em relação à posição do espelho superior.

As primeiras falhas por furo nos tubos do trocador ocorrem em sua grande maioria conforme mostrado nas figuras 2.5 e 2.6, porém com o decorrer do tempo e ocorrência de novas falhas, ocorrem outras duas maneiras típicas da falha se apresentar, porém sempre na mesma região do tubo (extremidade do tubo na região do espelho superior e logo abaixo do espelho).

Uma das maneiras é o colapso do tubo (ver figura 2.7, indicador A), que se apresenta literalmente como um “fechamento” do tubo. Esta forma isolada não causa parada da planta para intervenções corretivas no trocador, porém inutiliza o tubo para o processo produtivo e quando identificada é realizado o isolamento do tubo. A outra maneira da falha se apresentar é o colapso do tubo conjugado com sua ruptura total (degola) ou parcial exatamente no ponto onde existe maior taxa de degradação interna conforme figura 2.5 (ver figura 2.7, indicador B). A figura 2.7 mostra,

além das duas outras maneiras as quais a falha se apresenta, um tubo isolado do processo por meio de um plug de mesmo material dos tubos (indicador C).

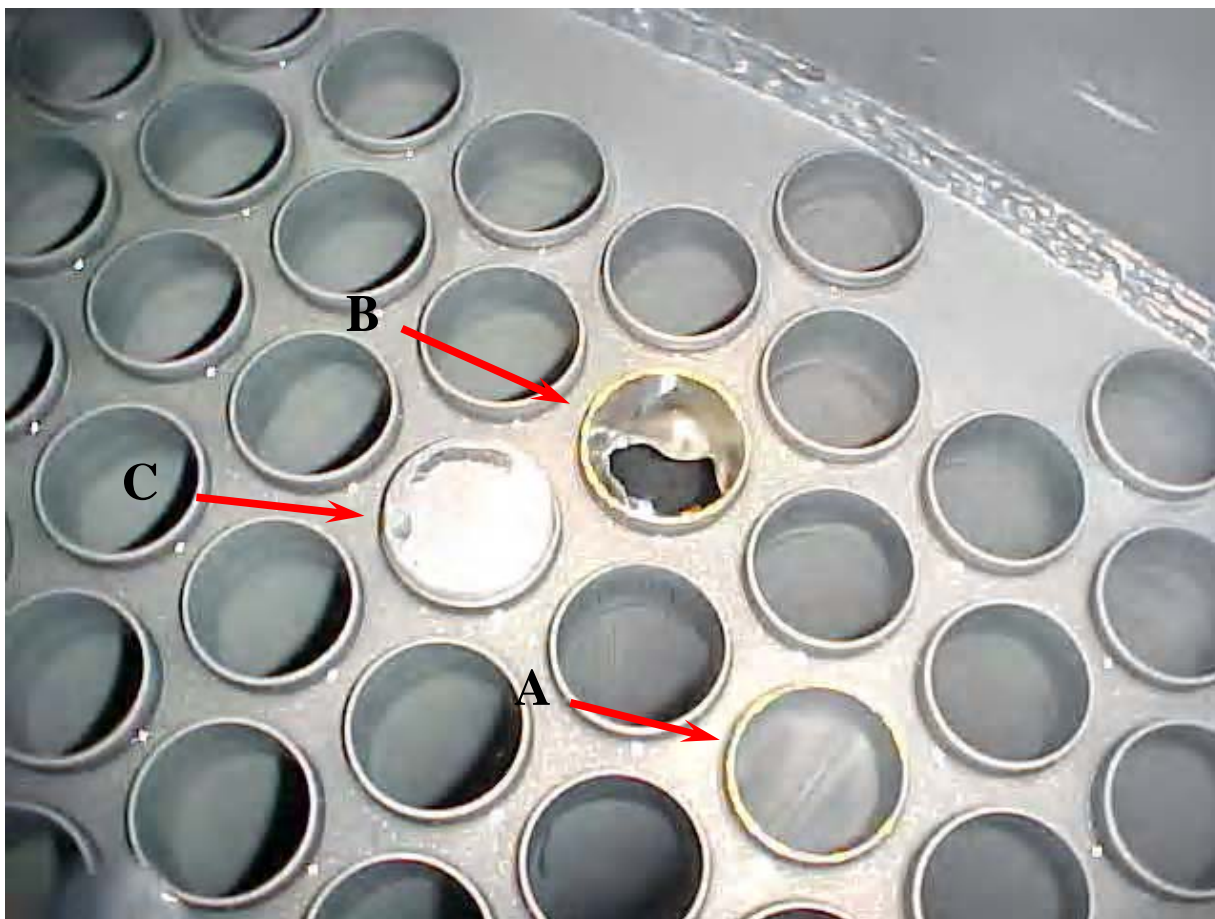


Figura 2.7 – (A) Tubo apresentando colapso, porém sem causar vazamento; (B) Tubo apresentando colapso e degola; (C) Tubo isolado por meio de plug.

Existe ainda um outro modo de falha que ocasiona furo nos tubos, porém atinge um número menor destes, e causa um número proporcionalmente menor de paradas do equipamento do que os modos de falha mostrados anteriormente. Trata-se de perdas localizadas na forma de pites, que quando aparecem estão normalmente localizados próximos à extremidade superior do tubo. A figura 2.8 mostra uma ocorrência recente deste modo de falha no trocador da A-228.



Figura 2.8 – A extremidade superior do tubo apresenta furos por pites (conforme destaque), bem como formação de anel com maior taxa de degradação na região de interface com o espelho.

Em algumas situações a formação de pites tornou-se generalizada e gerou furos em pontos mais distantes da extremidade superior, conforme figura 2.9..



Figura 2.9 – Tubo do trocador de calor do 1º efeito da A-328 que apresentou processo de formação de pites generalizados.

Uma informação fundamental para o entendimento futuro do mecanismo apresentado nas figuras 2.9 e 2.10 é o fato de que os tubos mostrados em detalhe nas fotos operaram num trocador que atingiu aproximadamente 45% dos tubos plugueados, ou seja, o trocador chegou a perder 45% de sua área de troca térmica. Como existe uma tendência das unidades em manter as vazões de processo mesmo em situações onde o trocador atinge esse patamar de perda de eficiência, os tubos restantes recebem uma maior vazão unitária de solução de NaOH, o que provoca uma intensificação no processo corrosivo.



Figura 2.10 – Tubo do trocador de calor do 1º efeito da A-328 que apresentou processo de formação de pites generalizados ocasionando furos.

Este modo de falha, bem como todos os outros mostrados serão posteriormente discutidos quanto à caracterização e fatores de influência. Foram identificadas então cinco modos de falha característicos do tubo, conseqüentemente do trocador de calor do 1º efeito, que são:

- Formação de um “anel” interno no tubo próximo a sua extremidade superior, por uma taxa de corrosão mais acelerada nesta região (figuras 2.5 e 2.6);
- Tubo apresentando colapso caracterizado pelo seu fechamento (figura 2.7A);
- Tubo apresentando colapso e degola (figura 2.7B);
- Furo por pites localizados próximos à extremidade superior dos tubos (figura 2.8);
- Furo por pites generalizados que ocorrem em regiões mais distantes da extremidade superior (figura 2.9).

É importante ressaltar que os três primeiros são os mais comuns e serão tratados sob a mesma importância. Os outros são muito menos frequentes, porém serão também avaliados.

Outro aspecto importante é que até o momento não se verificou processo corrosivo externo ao tubo, ou seja, o lado do vapor não causa processo corrosivo perceptível nos tubos de níquel.

2.3 - TENTATIVAS ANTERIORES DE RESOLUÇÃO DO PROBLEMA

É fundamental explorar as ações anteriores a esse trabalho que foram tomadas com objetivo de eliminar o modo de falha do trocador ou de prolongar o tempo de desenvolvimento da falha. A compreensão dos fatores que levaram ao insucesso dessas tentativas é base para algumas das conclusões que serão apresentadas ao final deste trabalho.

2.3.1 - INSTALAÇÃO DE LUVAS NA EXTREMIDADE SUPERIOR DOS TUBOS

Essa solução consiste na instalação de um reforço interno ao tubo na região a qual ocorre maior taxa de degradação (região do espelho superior). Essa é uma solução tradicional para trocadores de calor quando o mecanismo de dano se mostra mais agressivo numa das extremidades do tubo (geralmente na região de saída do escoamento quando o mesmo está sendo aquecido). Trata-se de uma luva do mesmo material dos tubos.



Figura 2.11 – Detalhe da luva de reforço instalada para dar maior resistência à região crítica do tubo.

Os dados disponíveis mostram que quando é colocada uma luva num tubo, a região de maior degradação transfere-se para um ponto logo abaixo da luva, e possui características similares à degradação que ocorre mais próxima ao espelho, e com similar taxa de degradação. A figura 2.12 traz uma amostra de um tubo retirado do trocador da A-328 mostrando a degradação verificada no ponto logo abaixo de uma luva de reforço. O esquema da figura 2.14 mostra a localização do dano.

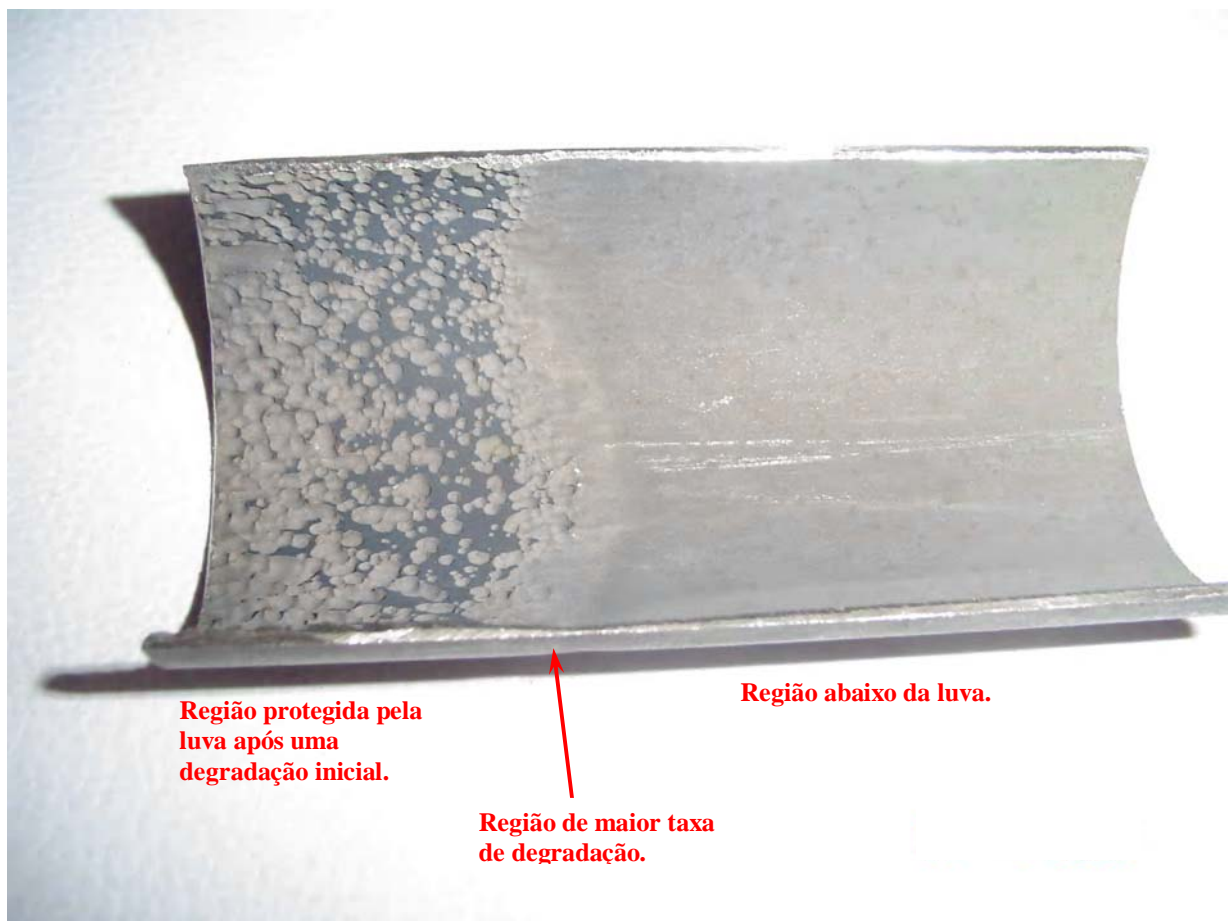


Figura 2.12 – Amostra de um tubo do trocador de calor do 1º efeito da unidade A-328, no qual a superfície interna apresenta maior taxa de degradação logo abaixo da luva de reforço.

A Fig. 2.12 mostra a superfície interna de um tubo submetido ao processo corrosivo similar ao das figuras 2.5 e 2.9. Definiu-se pela instalação das luvas de reforço no trocador. O resultado foi à ocorrência de uma degradação mais acelerada na região imediatamente abaixo da luva. A figura 2.13 mostra essa degradação em maior detalhe.



Figura 2.13 – Vista em detalhe da figura 2.12. A linha pontilhada mostra o ponto de maior degradação do tubo, localizado abaixo da luva.

Este tubo, caso continuasse em operação com a luva de reforço, muito provavelmente falharia por colapso e degola do tubo ocorrendo na localização indicada pela linha pontilhada.

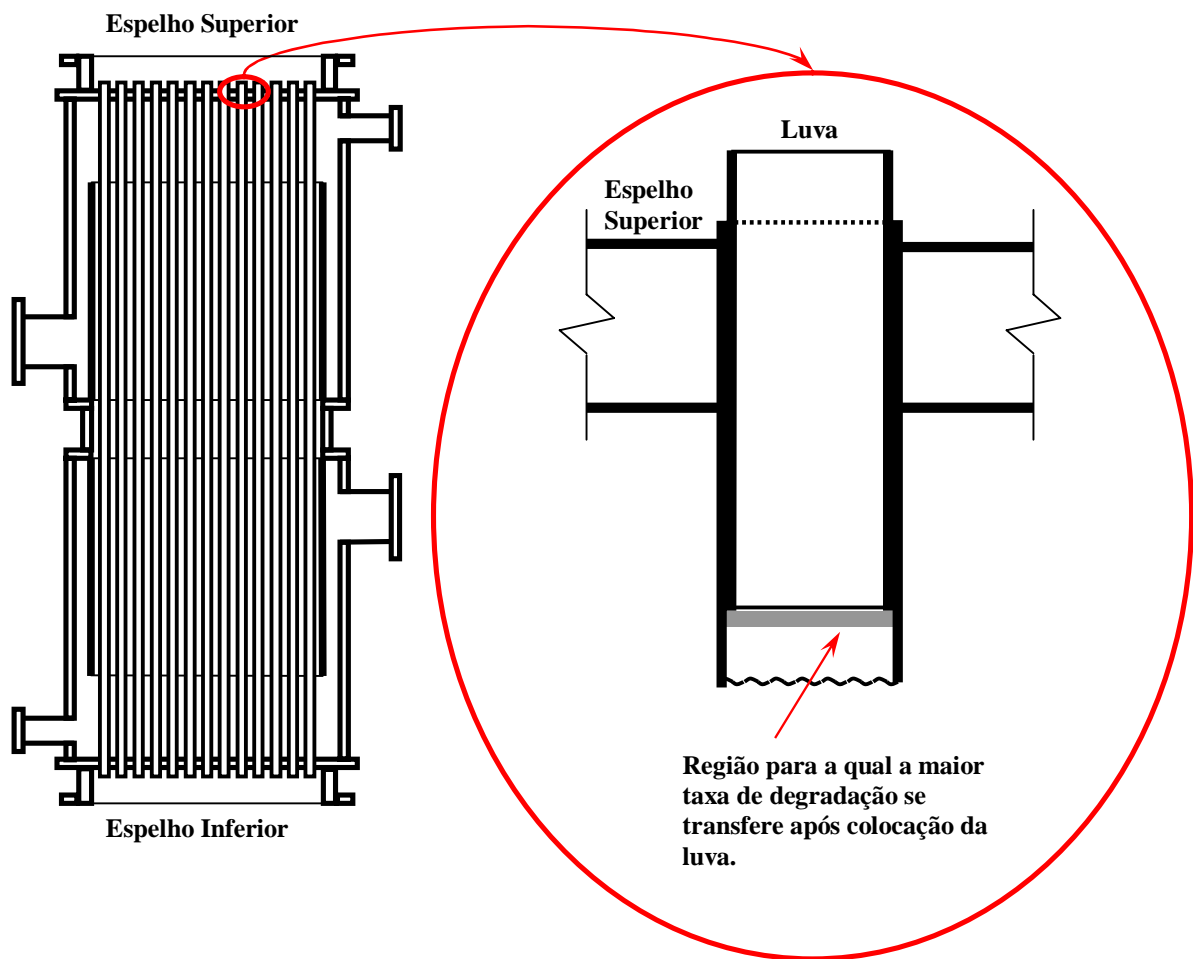


Figura 2.14 – Localização do dano após instalação da luva de reforço.

2.3.2 - INSTALAÇÃO DE CHICANAS INFLUINDO NO FLUXO DO VAPOR NO CASCO

Uma das hipóteses analisadas como causa raiz da falha foi a vibração nos tubos causada por deficiências no fluxo de vapor pelo casco. A hipótese propõe que a vibração seria o fator responsável pela redução da seção resistente do tubo na região próxima ao espelho superior e conseqüente aparecimento de furos ou degola.

Ao longo do tempo observou-se que a vibração do conjunto, a qual é claramente perceptível, vem aumentando. Uma análise fluido-mecânica identificou que o lado do vapor apresentava uma deficiência básica, a ausência de chicanas para direcionar corretamente o fluxo de vapor no casco. Sem as chicanas os tubos apresentam um vão livre de 4.502 mm, enquanto normas internacionais, como o TEMA (Thermal Exchanger Manufacturers Association), recomendam a

aplicação de chicanas para vãos maiores que 3.000 mm. Outro ponto identificado foi a esbeltez do tubo (a espessura era baixa para absorver os efeitos do fluxo de vapor).

Baseado nessa informação um novo projeto de trocador de calor foi proposto e basicamente teve duas alterações: a instalação de três chicanas para ajustar o fluxo de vapor e o aumento da espessura do tubo do trocador que era de 2,11 mm para 2,77 mm.

Tão logo realizadas as modificações propostas o resultado foi à abrupta redução nos níveis de vibração verificados, o que era o resultado esperado. Entretanto, o trocador voltou a apresentar furo nos tubos, na mesma frequência anterior, apesar de seus níveis de vibração permanecerem baixos.

As falhas detectadas nas inspeções e testes não mais estavam preferencialmente localizadas na região do espelho superior, e sim mais afastadas das extremidades. As estimativas iniciais quanto ao posicionamento dos furos mostravam grandezas que identificavam a localização aproximada das chicanas em relação aos tubos.

Com esse novo projeto, verificaram-se novos pontos onde a falha estava se desenvolvendo, porém ainda persistia a taxa de degradação acelerada na região próxima ao espelho superior sendo que não necessariamente esta degradação causava a falha do tubo.

A avaliação das amostras removidas dos tubos com falha nas regiões próximas às chicanas mostrou duas regiões com taxa de degradação interna claramente mais elevada numa das metades do tubo, entretanto na outra metade ocorria uma taxa de degradação bastante elevada em toda a região de “contato” com a chicana, com o furo ocorrendo no ponto médio dessa superfície de contato. A figura 2.15 mostra, em forma de um desenho esquemático, a região de desenvolvimento da falha após a instalação das chicanas. A figura 2.14 traz uma amostra de um tubo do trocador da A-328, onde o furo ocorreu na região das chicanas.

Atualmente, os trocadores de calor que estão em operação não possuem chicanas e têm os tubos com espessura de 2,11 mm. As medidas tomadas com relação à instalação de chicanas e aumento da espessura dos tubos foram posteriormente consideradas inúteis para a resolução do problema, porém trazem informações valiosas para este estudo. A compreensão dos motivos pelos quais as soluções tentadas não tiveram o sucesso desejado é fundamental para o entendimento das causas fundamentais destas falhas.

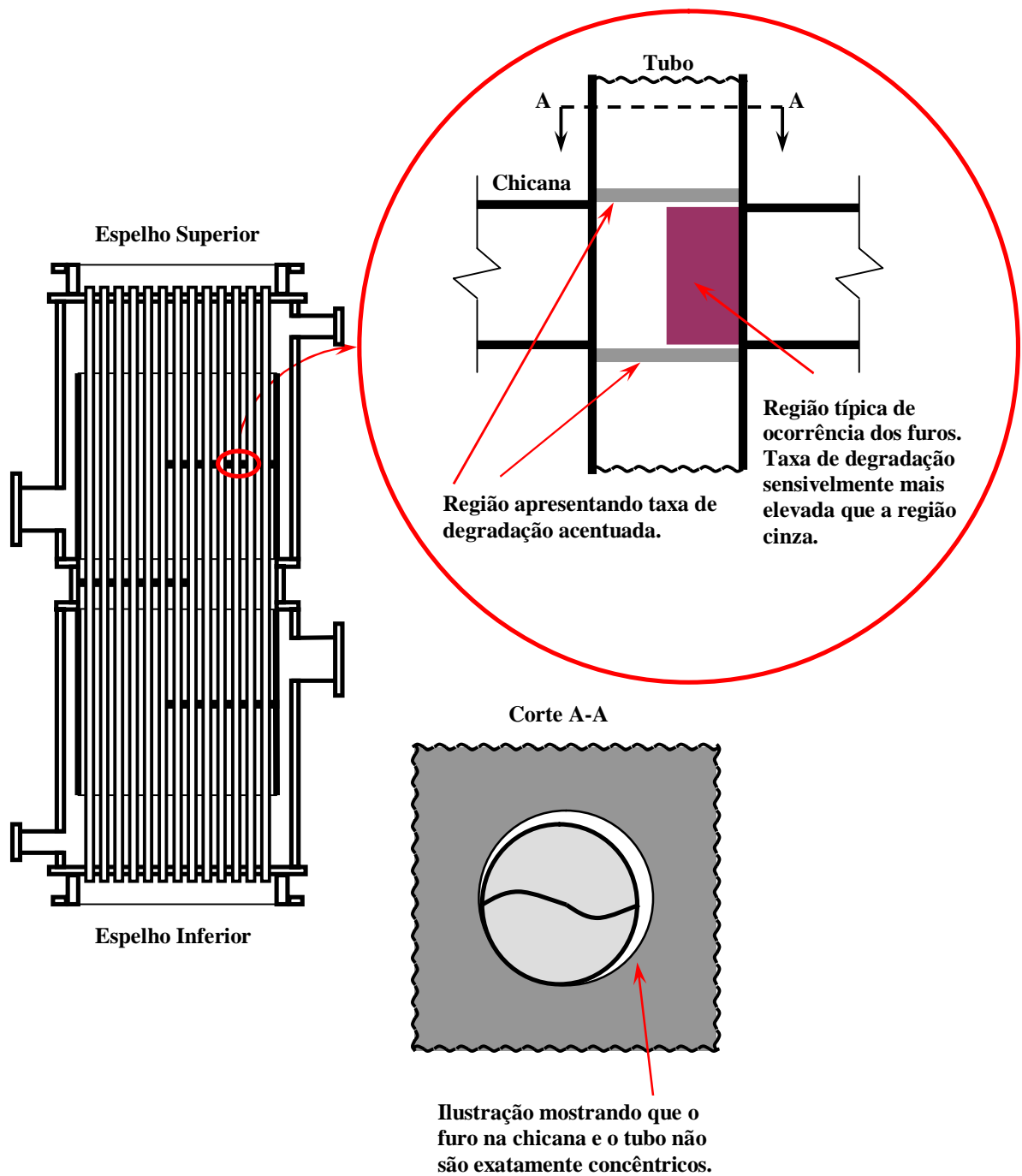


Figura 2.15 – Localização do dano após instalação das chicanas.

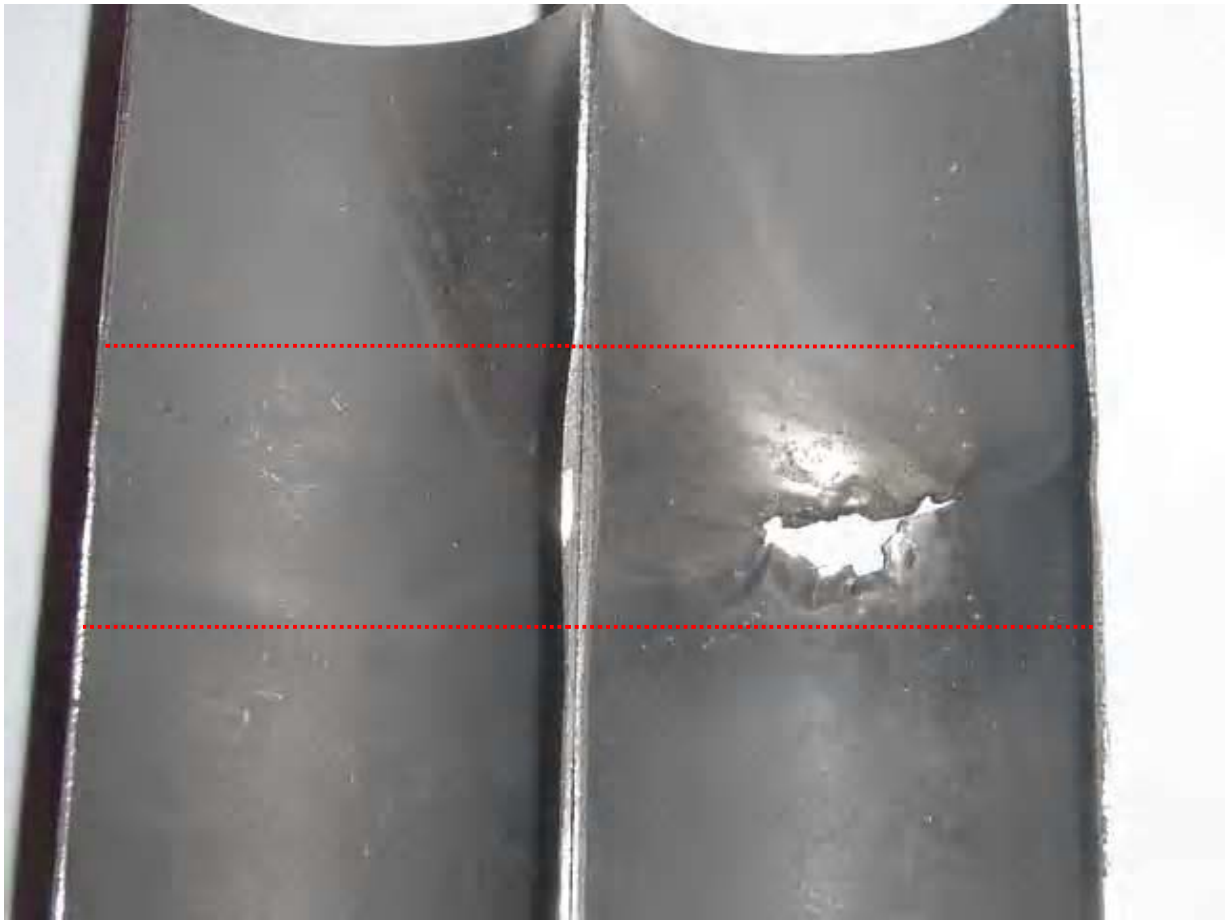


Figura 2.16 – Amostra de um tubo do trocador de calor da A-328 com falha na região da chicana. As linhas pontilhadas mostram a posição da chicana em relação à superfície interna do tubo.

O mecanismo de dano na região das chicanas desenvolveu-se de maneira bastante peculiar. Observa-se a formação de um anel com taxa de degradação acentuada conforme linhas pontilhadas da figura 2.16. Todavia a zona de maior degradação está localizada entre as linhas pontilhadas e apenas em uma das geratrizes do tubo. A geratriz exatamente oposta ao furo apresenta a menor taxa de degradação dessa região, mesmo estando entre as linhas pontilhadas. Qualquer que seja o mecanismo de dano atuante, parece sofrer influência do fato de que existe uma pequena excentricidade entre o tubo e o furo da chicana conforme mostrado na figura 2.15.



Figura 2.17 – Amostra de um tubo do trocador de calor da A-328 com falha na região da chicana. O tubo apresentou taxas de corrosão distintas na mesma posição vertical.

A figura 2.17 mostra claramente a diferença das taxas de degradação do tubo na região das chicanas. Enquanto numa das geratrizes o tubo chegou a furar, na geratriz exatamente oposta a perda de espessura foi mínima se comparada à que levou a falha.

2.3.3 - NOVO PROJETO MECÂNICO PERMITINDO A INVERSÃO DO TROCADOR

Conforme citado anteriormente e verificado nos desenhos esquemáticos apresentados até então, o trocador de calor do 1º efeito de ambas as áreas de evaporação possui duas entradas de vapor e duas saídas de condensado.

Originalmente o projeto do trocador de calor da A-228 (a primeira a partir) previa apenas uma entrada de vapor e uma saída de condensado. Quando esta começou a apresentar os danos visíveis localizados na extremidade superior dos tubos, estando a extremidade inferior

visualmente íntegra, veio a idéia de modificar o projeto adicionando uma simetria mecânica de modo que a posição dos espelhos fosse intercambiável.

O novo projeto permitia que a extremidade inferior dos tubos fosse colocada na região de maior degradação, uma vez verificados os danos na extremidade superior. O resultado esperado era obviamente a duplicação da campanha do trocador com a ocorrência de poucos eventos de falha.

Os resultados obtidos com essa mudança, a qual foi mantida no projeto atual, foram razoavelmente satisfatórios. A premissa adotada foi a de recomendar a inversão do trocador quando os primeiros eventos ocorressem. Adotando essa prática verificou-se a ocorrência de falhas na parte inferior dos tubos, uma vez que essa região agora estava com sua integridade comprometida. A falha ocorrendo na região inferior se mostra mais grave uma vez que nessa região há condensado no casco, portanto o vazamento para os tubos ocorre em maior quantidade, sendo rapidamente sentido pela operação por baixa eficiência do processo. Os resultados não foram considerados de todo insatisfatórios uma vez que se verifica que o desempenho da campanha após a inversão do trocador está intimamente relacionado com o tempo entre a ocorrência das primeiras falhas e o momento da inversão, ou seja, com o tempo o qual a região superior foi exposta ao mecanismo de dano.

Um dos resultados esperados deste trabalho é a previsão do tempo para a ocorrência da primeira falha, uma vez que se estima que seja este o momento ideal para a inversão, obtendo-se uma otimização da campanha do trocador com a ocorrência do menor número de falhas.

O trocador da A-328 foi concebido originalmente com a possibilidade de ser invertido, em função da experiência de campo com o trocador da A-228.

2.4 - DADOS QUANTITATIVOS DE FALHAS

A A-228 é a unidade de evaporação mais antiga. Sua partida coincide com a partida da fábrica em 1978. A A-328 é mais recente, tendo partido em 1990, como parte de um projeto de ampliação da capacidade de produção de soda cáustica.

Segue abaixo um resumo histórico das campanhas de cada um dos trocadores, conforme dados coletados nos relatórios técnicos de inspeção.

TABELA 2.2 – DADOS HISTÓRICOS DAS CAMPANHAS DO TROCADOR DE CALOR DO 1º EFEITO DA A-228 (875 TUBOS).

Trocadores	Período	Vida Total (meses)	Tubos Inutilizados no Período	% dos Tubos
1º trocador	Fev/77 - Fev/83	72	21	2,4%
2º trocador	Fev/83 - Mai/87	39	82	9,4%
3º trocador	Mai/87 - Jan/90	32	0	0,0%
4º trocador	Jan/90 - Fev/95	61	248	28,3%
5º trocador	Fev/95 - Ago/98	42	6	0,7%
6º trocador	Ago/98 - Fev/00	18	125	14,3%
7º trocador	Fev/00 - Jul/02	29	158	18,1%
8º trocador	Jul/02 - Mai/04	21	254	29,0%

As campanhas do 3º e do 5º trocador, os tubos foram substituídos antes do início da seqüência de falhas, portanto apresentaram baixo número de tubos inutilizados.

TABELA 2.3 – DADOS HISTÓRICOS DAS CAMPANHAS DO TROCADOR DE CALOR DO 1º EFEITO DA A-328 (675 TUBOS).

Trocadores	Período	Vida Total (meses)	Tubos Inutilizados no Período	% dos Tubos
1º trocador	Mar/90 - Out/97	91	40	5,9%
2º trocador	Out/97 - Jul/00	33	161	23,9%
3º trocador	Jul/00 - Fev/04	43	304	45,0%

É claramente visível o aumento da velocidade de degradação dos tubos ao longo do tempo nos dois trocadores de calor.

Nas tabelas 2.2 e 2.3 não estão relacionados os dados das campanhas atuais. Esses dados serão discutidos no desenvolvimento do trabalho, uma vez que servirão para a verificação da consistência de alguns resultados obtidos.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O foco do estudo foi pesquisar cada um dos fatores avaliados para a seleção dos materiais para aplicação no processamento de soda cáustica, bem como as conseqüências em se ultrapassar os limites do material em condições de campo. Portanto, o que será visto nesta revisão bibliográfica será uma estratificação das informações disponíveis na literatura em cada uma das premissas utilizadas na seleção dos materiais para processamento de soda cáustica.

Segundo *Schillmoller* (1988) existem seis fatores críticos para seleção de materiais de aplicação em contato com solução aquosa de soda cáustica:

- Concentração de soda cáustica;
- Temperatura de processo (incluindo transientes);
- Presença de outras substâncias químicas como o clorato de sódio e o hipoclorito de sódio;
- Tolerância à contaminação do produto por íons metálicos (limites de especificação do produto);
- Tensões de tração, residuais ou aplicadas, as quais podem afetar à resistência à corrosão;
- Considerações econômicas (custo do ciclo de vida).

Uma vez conhecidos esses fatores, é de se esperar que quaisquer processos corrosivos, influenciados por tensões ou não, que estejam ocorrendo no Ni200 numa planta de evaporação de NaOH possua como causas fundamentais desvios em uma ou mais dessas características de processo.

Cada um dos fatores será analisado para o ambiente específico de plantas de evaporação de NaOH, de modo a tornar possível a correlação das informações disponíveis na literatura com os efeitos encontrados conforme dados de campo.

Além dos fatores citados acima, também serão verificadas a ação da velocidade do fluxo de soda cáustica nos tubos e a concentração de sólidos na solução; em função de suspeitas do pessoal de campo e referências bibliográficas relativas a esses fatores.

O item relativo à tolerância do produto à contaminação por íons metálicos é irrelevante desde que neste trabalho o item em questão é a integridade do equipamento e não a qualidade do produto.

As considerações em termos de custo benefício da aplicação do Ni200 para evaporação de soda cáustica não serão exploradas, pois se trata da especificação padrão para a aplicação conforme várias referências bibliográficas.

Conforme *Barkel* (1979), o modo de falha típico do tubo de níquel no primeiro efeito da evaporação de soda é a perda de espessura uniforme até um valor tal que o tubo colapsa por pressão externa. Esse efeito é verificado na parte superior do tubo quando este está na vertical. A superfície da área afetada é lisa e brilhante, sem indícios de produtos de corrosão. A causa estaria relacionada com as melhorias tecnológicas realizadas nas células de diafragma.

Kearns e Johnson (1984) afirmam que o Ni200 é recomendado para utilização em processos de evaporação de soda cáustica até uma concentração de 70% de soda. Todavia as taxas de corrosão são pequenas em relação às taxas verificadas no campo, verificadas em laboratório para o níquel exposto a uma solução de 50% de soda à temperatura de ebulição da solução, o que sugere que no campo existem mais fatores de influência presentes, não reproduzidos na verificação de laboratório.

Fokin (1979) propõem que a alta estabilidade do Ni e das ligas de alto Ni (tipo Inconel) em soluções quentes de soda cáustica (acima de 100°C) deve-se aparentemente ao fato que mesmo o Ni sendo ativo em soluções concentradas de soda, sua taxa de corrosão é relativamente baixa.

Um experimento do *Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT* solicitado pela BRASKEM em 1985 e constando como parte integrante do histórico dos equipamentos, foi realizado com objetivo de se verificar o potencial de corrosão do Ni200 em algumas concentrações de soda cáustica, conclui que para uma solução a 45% em massa de NaOH o níquel encontra-se na região potencialmente ativa.

3.1 - CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA E TEMPERATURA DE PROCESSO

A especificação para utilização do Ni200 em relação à temperatura de aplicação possui seu limite máximo em 300°C. Ultrapassar esse limite pode provocar a precipitação de grafite (em função do teor de carbono do Ni200), o que reduz a ductilidade do material. Acima dessa temperatura o Ni201 (níquel de baixo carbono) deve ser utilizado.

A concentração de NaOH bem como a temperatura da solução são fatores intimamente relacionados com as taxas de corrosão do Ni200. A figura 3.1, extraída de *Schimoller* (1988), demonstra esse relacionamento.

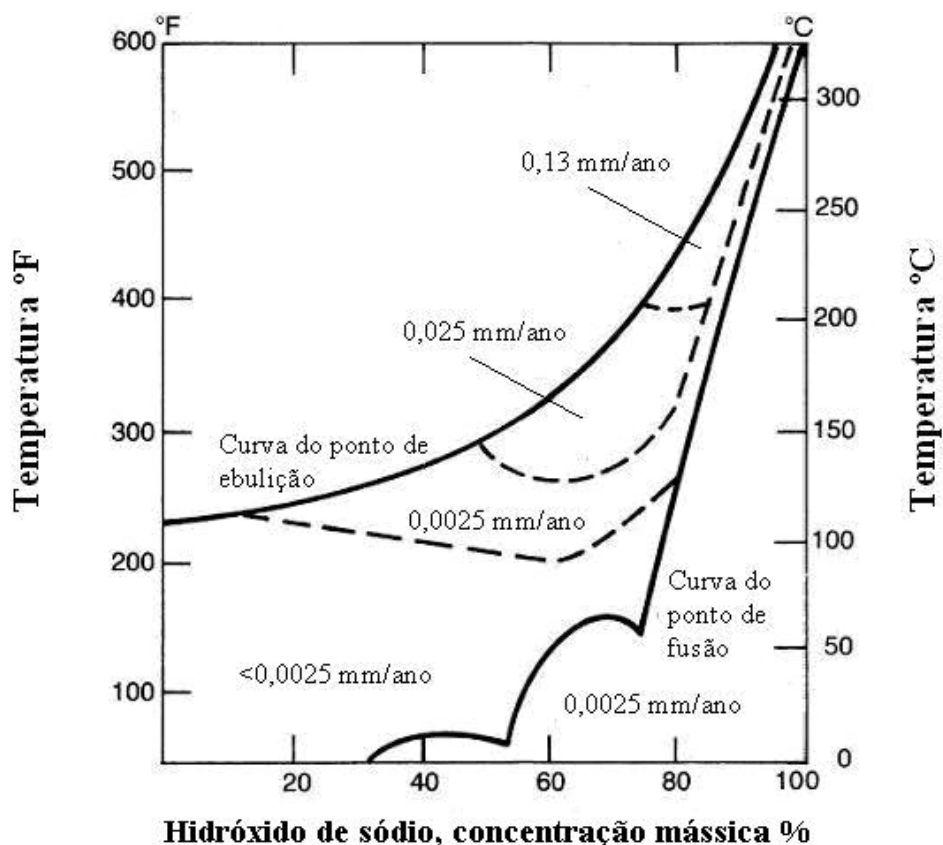


Figura 3.1 – Taxas de corrosão no Ni200 em função da concentração de soda cáustica e temperatura da solução (extraído de *Schillmoller*, 1988).

A figura 3.1 mostra uma correlação da taxa de corrosão no Ni200 como função da temperatura e concentração de NaOH. Tal correlação é fundamental para mostrar qualitativamente dois importantes fatores de influência no processo corrosivo do Ni200 em NaOH, porém os valores de taxas de corrosão não têm sido verificados em aplicações reais.

Kearns e Johnson (1984) citam que a temperatura é um dos fatores que potencializam a corrosão, não só no Ni200, como em outros materiais em contato com soluções de soda cáustica. A temperatura é um fator fundamental de influência sobre as reações químicas, entre elas as reações de corrosão. Geralmente, seu aumento gera uma maior velocidade nos processos de corrosão. Existem situações conhecidas em que a corrosão não ocorre em uma determinada temperatura (soda cáustica no aço carbono à temperatura ambiente), mas irá ocorrer quando esta estiver mais elevada (soda cáustica no aço carbono à temperatura de 120°C), por exemplo.

Levin e Levina (1995) mostraram que a taxa de corrosão é dependente do aumento da concentração e da temperatura da corrente de soda cáustica. A temperatura acelera a corrosão, devido ao aumento da atividade química do sistema.

Bommaraju e Orosz (2000) citaram em seu trabalho que a temperatura é um dos fatores que influencia significativamente o aumento da taxa de corrosão dos tubos de Ni200 dos evaporadores.

A *Special Metals Corporation* (2000), confirma tais dados e mostra que a taxa de corrosão cresce com a temperatura e com a concentração de soda cáustica.

Kearns e Johnson (1984) defendem que o processo corrosivo do níquel em soda cáustica é especialmente sensível a aumentos de temperatura na presença de clorato de sódio. A presença do clorato de sódio na solução de NaOH é obrigatória na produção de soda cáustica quando do uso da tecnologia de células eletrolíticas de diafragma.

Os dados de campo mostram que ocorreram campanhas com o aumento da taxa de degradação ao longo do tempo. Como a concentração não se alterou neste mesmo período, nada se tem a desenvolver em relação à hipótese de que este fator seja crítico para a redução das campanhas dos equipamentos.

A temperatura de processo, entretanto, foi uma variável que sofreu aumentos gradativos ao longo do tempo, portanto é um dos fatores a ser fortemente investigado. Outro ponto fundamental é o relato da potencialização dos efeitos da temperatura de processo quando existe clorato de sódio na solução de NaOH, o que é uma característica intrínseca do processo produtivo o qual estão inseridos os equipamentos em estudo.

3.2 - PRESENÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS COMO CONTAMINANTES

Conforme *Schillmoller* (1988) o licor de células produzido pelo banco de células eletrolíticas de diafragma é uma solução de NaOH a 10-12% em massa e apresenta outros constituintes secundários como cloreto de sódio não eletrolisado, clorato de sódio mais traços de cloro dissolvido (ambos poderosos oxidantes) e sulfato de sódio.

Um comunicado enviado pela SWENSON para a SALGEMA (antigo nome da planta de cloro soda da BRASKEM em Alagoas) em 30 de Outubro de 1986, relata que "... a vida dos tubos de níquel no primeiro efeito de uma planta de evaporação de NaOH pode variar de uma planta para outra e até mesmo na mesma planta. A vida dos tubos será de pelo menos dois a três anos e no

máximo aproximadamente oito anos. As taxas de corrosão aumentam em temperaturas mais altas e concentrações maiores de clorato de sódio e hipoclorito de sódio...”.

Para efeito da avaliação do efeito dos produtos contaminantes, assim está dividido o estudo:

- Presença de sólidos (cloreto de sódio – NaCl);
- Presença de clorato de sódio – NaClO₃;
- Presença de hipoclorito de sódio - NaClO.

3.2.1 - PRESENÇA DE SÓLIDOS

A corrosão de um metal em contato com o fluido em movimento é freqüentemente aumentada por efeitos dinâmicos. Tal corrosão pressupõe a existência de uma ação erosiva do meio, devido ao movimento do fluido passante com relação ao material.

A ação erosiva de líquidos é incrementada pela presença de partículas sólidas, podendo ser resultado de um fluxo multifásico no tubo ou de precipitação simples. A presença de tais sólidos ocasiona uma ação abrasiva do fluido sobre o material, causando atrito permanente e posterior corrosão. A erosão é, então, um fenômeno no qual há a combinação do atrito com o ataque químico que o fluido realiza sobre o material.

Barkel (1979) relata que a presença de precipitados na corrente de soda cáustica tem efeito abrasivo e erosivo nos tubos de níquel, diminuindo a espessura do filme passivador e aumentando a taxa de corrosão. Entretanto, relatos de experiências anteriores não mostraram uma relação clara entre a concentração de sólidos e a corrosão nos tubos. Sustenta ainda a hipótese de que a ocorrência do mecanismo de corrosão-erosão é inerente a esta aplicação, todavia não considera que este seja responsável pela redução da vida útil dos tubos de maneira tão brusca. Sua hipótese, a qual será observada em maiores detalhes mais adiante, é que o mecanismo de corrosão-erosão mantém-se presente nas campanhas mais curtas, porém auxiliado por outros fatores que aceleram o processo de corrosão propriamente dito (formação da camada passivadora).

Juchniewicz (1991) enumeram um dos fatores potencializadores da corrosão como sendo a concentração de sólidos em suspensão. Tal suspensão arrasta o filme passivador do Ni, por este possuir pouca aderência ao metal.

Gentil (2003) cita em seu texto que corrosão por erosão acontece habitualmente em estrangulamentos de tubulação ou desvios de fluxo, e que é proporcional, também, à velocidade deste.

Postlethwaite (1993) relata que a abrasão causada pelas partículas sólidas em solução danifica o filme passivador do Ni. Observou-se também que o dano ao filme pode ser diretamente relacionado à dureza relativa das partículas sólidas e do metal. Quando as partículas sólidas são menos duras que o metal atacado, a erosão cai significativamente. Segundo a literatura, a dureza (Mohs) do NaCl é 3,0 e a do Ni é 3,8, sendo a dureza do metal é maior que a dureza das partículas sólidas. Pode-se concluir que a erosão não prossegue, depois de rompida a camada apassivadora de NiO ou Ni(OH)₂. Entretanto, o processo ocorre tipicamente pelo mecanismo de corrosão-erosão, uma vez que após formação da camada apassivadora, esta é removida pela ação das partículas sólidas, sendo o substrato metálico submetido a um novo ciclo de formação e remoção da camada.

3.2.2 - PRESENÇA DE CLORATO DE SÓDIO (NaClO₃) E DO HIPOCLORITO DE SÓDIO (NaClO)

A influência do clorato de sódio na taxa de corrosão do Ni em meio cáustico é controversamente apresentada na literatura técnica. Alguns autores dizem que sua influência é preponderante enquanto outros advogam que sua influência é mínima nas taxas de corrosão dos tubos de Ni200.

Em pesquisa realizada para a BRASKEM pela empresa INTRATEC, foi verificado que essa controvérsia advém da realização de diferentes experimentos por diferentes autores. Os autores que se colocam em posição contrária à importância do clorato na corrosão do níquel procuram comprovar esses dados a partir de experimentos realizados sobre condições isotérmicas. Tais experimentos não representam adequadamente o trocador que tem com fundamento básico o fluxo de calor em sua operação. Todos os autores que fazem um cuidadoso experimento considerando o fluxo de calor pelo níquel comprovam a parcela vital do teor de clorato na corrosão do mesmo.

Leclef (1987) cita em seu artigo que a corrosão em sistemas de evaporação de soda cáustica, especialmente nos tubos de trocadores do 1º efeito, tem sido atribuída à presença de hipoclorito de sódio e clorato de sódio; e que por mais que sejam tomadas medidas para ajustar o processo,

estes contaminantes estarão sempre presentes, mesmo em pequenas quantidades. Seu artigo trata especificamente da solução do problema da corrosão por meio de adição de produtos redutores no processo.

Yasuda e Takeya (1982) estudaram o comportamento da corrosão no Ni, sob condições de fluxo de calor e presença de clorato. Foi observado que houve um aumento do potencial de corrosão, quando o metal está submetido a gradientes de temperatura em sua superfície. Entretanto, quando a solução de soda fica mantida aquecida à temperatura uniforme (condições isotérmicas), não ocorre corrosão. Então, foi concluído que a transição do potencial do Ni, da região de passivação para a de ativação, depende grandemente do fluxo térmico, combinado à presença de clorato.

A Figura 3.2 mostra a diferença entre a corrosão na presença de clorato e na ausência de clorato.

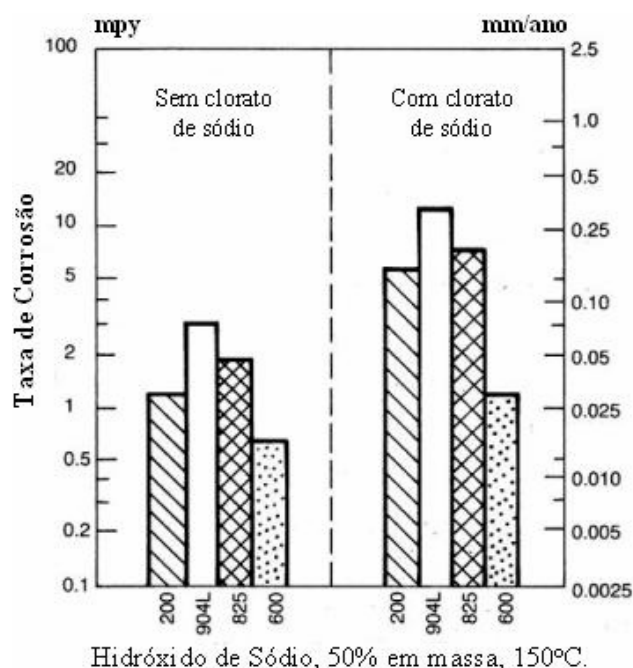


Figura 3.2 – Taxas de corrosão no Ni200 em função da presença de cloratos na solução de hidróxido de sódio (extraído de *Schillmoller*, 1988).

A figura 3.2 mostra que o Ni200, além de outros materiais, sofrem aumento da taxa de corrosão com o aumento do teor de clorato de sódio. Outra informação fundamental é o desempenho da liga Inconel 600, a qual, segundo *Schillmoller* (1998) é uma opção a ser avaliada em relação ao Ni200 no processamento de soda cáustica na presença de clorato de sódio.

Schillmoller (1998) cita em seu artigo que a presença de clorato na solução de soda cáustica aumenta em até dez vezes a taxa de corrosão:

“Tem sido registrado o efeito negativo do clorato em evaporadores de triplo efeito. A vida dos tubos do 1º efeito (tubos com maior temperatura e maior concentração de soda cáustica - 47-50%) varia de três a doze anos. A investigação mostrou que o teor residual de níquel no produto final era proporcional à concentração de clorato no licor de células, verificado para um intervalo entre 120-200 ppm. A corrosão do níquel e a redução dos cloratos ocorrem simultaneamente no trocador de calor do 1º efeito. Avaliações de laboratório a 148°C, temperatura do 1º efeito, confirmaram a experiência de campo. As taxas de corrosão do Ni200 cresceram rapidamente em soda cáustica contendo 100 ppm de clorato.”

Fokin (1979) propõem que a alta estabilidade do Ni e das ligas de alto Ni (tipo Inconel) em soluções quentes de soda cáustica deve-se aparentemente ao fato que mesmo o Ni sendo ativo em soluções concentradas de soda, sua taxa de corrosão é relativamente baixa. Entretanto, ao se adicionar clorato na solução de soda altera-se o potencial de corrosão do Ni e dos aços inoxidáveis austeníticos da zona passiva para a zona ativa, o que leva ao aumento das taxas de corrosão.

O comunicado da SWENSON (1986) traz como anexo um teste de corrosão do níquel realizado nos laboratórios da SOLVAY em 1976, simulando o ambiente de processo do 1º efeito de uma planta de evaporação de soda cáustica. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros e resultados dos testes.

TABELA 3.1 – DADOS DE TAXA DE CORROSÃO NO NÍQUEL. (DADOS EXTRAÍDOS DO COMUNICADO DA SWENSON)

Dados do Teste				
Temperatura da solução: 180°C	Duração do Teste	3 dias	7 dias	10 dias
Composição da solução (em massa):	Teor de NaClO ₃	Perda de massa em g/cm ² por dia (aprox. 0,05 mm/ano)		
NaOH – 43%	0,048%	0,3	0,5	0,5
NaCl – 5,8%	0,096%	0,3	1,0	0,7
Na ₂ SO ₄ – 0,5%	0,192%	0,4	1,3	0,9
NaClO ₃ – 0,048% a 0,384%	0,384%	1,2	2,4	1,5

Barkel (1979) relata em seu artigo que foram obtidas taxas de corrosão mais severas, quando os tubos de Ni200 estiveram sob condições de fluxo de calor e de massa. Foi observado que as taxas de corrosão mais severas foram obtidas quando houve a combinação de clorato e de fluxo de calor na solução (na inserção de fluxo de calor, a taxa de corrosão tornou-se sete vezes maior). A figura 3.3 mostra a relação encontrada entre o teor de clorato no licor de células e o teor de níquel na soda a 50%.

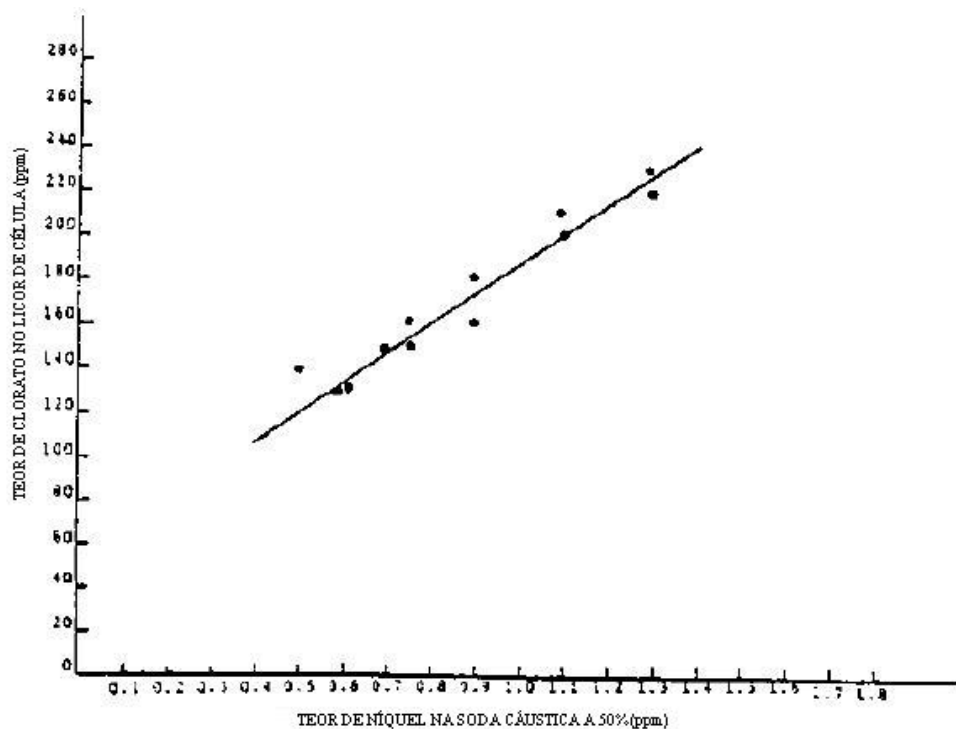


Figura 3.3 – Relação entre o teor de clorato encontrado no licor de células e o teor de níquel encontrado na soda cáustica a 50% (extraído de *Barkel*, 1979).

Barkel (1979) relata ainda que o balanço de material realizado no evaporador do 1º efeito revelou uma aparente perda de clorato através da unidade. O teor de clorato deveria ter aumentado em aproximadamente em 75% devido à concentração, entretanto verificou-se um acréscimo de apenas 20%. A concentração de clorato nos evaporadores do 2º e 3º efeitos manteve-se extremamente próxima à estequiométrica. Isso estabelece que o clorato esteja sendo consumido no mesmo ponto do sistema onde o níquel está sendo consumido.

Testes de laboratório indicam o crescimento das taxas de corrosão do níquel com o aumento do teor de clorato. Entretanto os dados sugerem que é necessário certo teor de clorato a partir do

qual seja perceptível o aumento da corrosão; e que após um determinado teor, não se verifica grande acréscimo nas taxas de corrosão. Esse teste foi realizado em condições estáticas, ou seja, apenas com uma renovação da solução cáustica e não com fluxo constante de solução.

Outros testes foram realizados de maneira a reproduzir da melhor forma possível a condição de operação com a inclusão das variáveis de fluxo constante de soda cáustica e fluxo térmico no corpo de prova. As taxas de corrosão obtidas nesse teste foram consideravelmente maiores comparadas com as do teste em condições estáticas. Como no primeiro teste, verificou-se que o aumento do clorato provoca aumento das taxas de corrosão e que após um determinado teor, adições tornam-se menos efetivas no aumento dessas taxas.

Os resultados destes testes foram tabelados conforme abaixo:

TABELA 3.2 – TESTE DE CORROSÃO DO NÍQUEL EM SODA CÁUSTICA A 47% A 148°C COM FLUXO DE SOLUÇÃO CÁUSTICA E FLUXO TÉRMICO NO CORPO DE PROVA.

Teor de Clorato (ppm)	Gás de exposição	Tempo de teste (dias)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
0	N ₂	12	0,014
300	N ₂	13	0,084
0	Ar	12	<0,0001
0	Ar	13	0,018
100	Ar	12	0,038
100	Ar	3,9	0,051
500	Ar	3,9	0,050
700	Ar	3,9	0,066

Conclui-se então que o efeito do clorato de sódio no aumento das taxas de corrosão do níquel em soda cáustica a 50% e 148°C foi estabelecido tanto qualitativamente por dados operacionais de campo quanto quantitativamente por testes de laboratório. Os dados de campo demonstram que o clorato de sódio é consumido durante a reação de corrosão, e o teor de níquel resultante no produto cáustico é proporcional ao teor de clorato no licor de células. Testes de laboratório mostram que concentrações de clorato no intervalo entre 100-700 ppm são capazes de aumentar as taxas de corrosão em 150-550% em relação às encontradas em soda cáustica pura. Há alguns indícios de que um teor mínimo de clorato é requerido para que ocorra alguma reação de corrosão

significativa, e que após um determinado teor, clorato adicional teria apenas um efeito suave na corrosão. A figura 3.4 mostra graficamente os resultados de taxas de corrosão no níquel em soda cáustica a 47%, 148°C com circulação de solução e fluxo térmico.

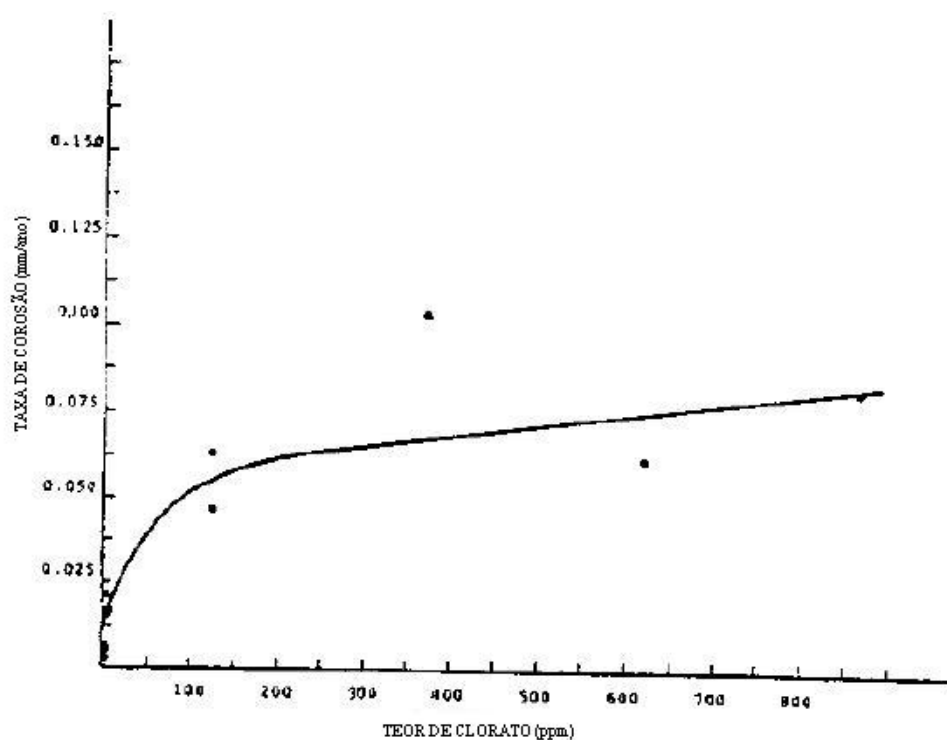


Figura 3.4 – Relação entre o teor de clorato e a taxa de corrosão no níquel causada por soda cáustica a 47%, 148°C com circulação de solução e fluxo térmico (extraído de *Barkel*, 1979).

As taxas de corrosão encontradas nos testes de laboratório foram menores que as calculadas para produzirem falhas prematuras no trocador de calor do 1º efeito da evaporação de soda (encontradas taxas de 0,25 mm/ano – dados de campo). Supõe-se que o mecanismo que de fato está presente nos tubos não é somente o ataque pelo clorato, mas também a forte contribuição do mecanismo de corrosão-erosão. A abrasão dos cristais de sal promove a remoção da camada protetora de óxido de níquel na superfície, possibilitando o constante ataque do clorato ao substrato de níquel, submetendo-o continuamente a taxas de corrosão de magnitude similar ao início de exposição do material ao meio corrosivo.

O mecanismo químico pelo qual o níquel é atacado pelo clorato abaixo de sua aparente temperatura de decomposição ainda não foi estudado, tampouco é um mecanismo óbvio quimicamente. Entretanto existe alguma especulação a respeito.

O clorato presente na soda cáustica é derivado do hipoclorito de sódio na célula eletrolítica através da decomposição que ocorre na ausência de luz ou pela catálise de íons metálicos:



Em altas temperaturas esse equilíbrio tende a ser mais favorável pelo lado do clorato.

O hipoclorito de sódio irá também sofrer uma reação paralela de decomposição que é catalisada por sais de níquel:



A catalise do níquel produzindo oxigênio levanta a suspeita de que talvez possa promover uma decomposição similar do clorato em temperaturas mais baixas do que as previamente observadas. Tal decomposição se existir, se tornaria mais pronunciada nos tubos de níquel, onde a abrasão proporciona uma região mais ativa de níquel. Entretanto, como citado anteriormente trata-se apenas de uma especulação.

As evidências desse estudo demonstram claramente que o clorato é um fator importante na corrosão do níquel em aplicações de evaporação de soda

Por sua vez, *Bommaraju e Orosz* (2000) relatam em seu artigo que o clorato não possui um efeito significativo na corrosão do Ni200. Um mecanismo é proposto para explicar a corrosão:



Por tal mecanismo, a corrosão do níquel não ocorreria via O_2 ou ClO_3^- , mas sim devido à concentração de hidroxilas. Tal mecanismo é proposto, baseado no fato de que a redução catódica do clorato tem cinética lenta. Porém, é fundamental observar em seu texto que suas conclusões derivam de experimentos conduzidos isotermicamente. Seus testes consideram apenas efeitos de turbulência; porém, a temperatura é mantida constante em 158°C.

Em resumo, pode-se concluir que, em soluções da soda cáustica contendo clorato, a temperatura exerce influência decisiva de duas formas distintas:

Devido à temperatura do níquel em contato com o fluido cáustico - Essa temperatura é função principalmente da temperatura do licor.

Devido ao fluxo de calor através do níquel - Esse fluxo é função da diferença de temperatura entre o vapor passando pelo casco e o licor passando pelos tubos do trocador.

3.3 - TENSÕES DE TRAÇÃO

A literatura relativa à corrosão é unânime na caracterização do mecanismo de dano chamado de corrosão sob tensão (CST). Basicamente o mecanismo consiste num processo corrosivo assistido por um meio específico, por tensões de tração, aplicadas ou residuais, e pela dureza do material. A característica mais marcante desse mecanismo de dano é o surgimento de trincas em regime estático de carregamento.

Conforme *Schillmoller* (1988), o Ni200 pode ser utilizado em temperatura de até 300°C. Passar desse limite pode provocar a precipitação de grafite (em função do teor de carbono do Ni 200), o que reduz a ductilidade do material. O comportamento das ligas de alto níquel aparentemente não é afetado por tensões. No passado, algumas falhas foram relatadas como sendo causadas por corrosão intergranular, quando em serviços em alta temperatura e em alta concentração de cáusticos; atualmente acredita-se que foram casos de fragilização por precipitação de grafite.

Segundo artigo do *NIDI* (1984), a experiência mostra que o Ni 200 não está sujeito à corrosão sob tensão em soluções puras de soda cáustica.

De modo geral a literatura descarta a possibilidade da presença do mecanismo de corrosão sob tensão no Ni200 nas condições encontradas no 1º efeito de evaporação.

3.4 - VELOCIDADE DE FLUXO

É relatado na literatura que, isoladamente, a velocidade do fluido não possui uma influência significativa no aumento das taxas de corrosão. Porém, geralmente, sua combinação com fluxo multifásico, presença de sólidos particulados (tais como cloreto de sódio) e altas temperaturas de escoamento, aumenta grandemente a taxa de corrosão.

Segundo artigo do *NIDI* (1984), a velocidade de fluxo possui pouco efeito na taxa de corrosão do níquel no processamento de soda cáustica abaixo de 500°C.

Efird (2000) realizou um estudo detalhado a respeito da corrosão sob condições de fluxo mássico de solução. Foi observado que, quando o fluxo é turbulento, ocorre o rompimento da camada que recobre o substrato metálico (filme passivador). O rompimento do filme causa um agravamento da corrosão, pois o ataque de outros fatores potencializadores ocorrerá diretamente no metal.

Crum e Lipscomb (1984) apresentaram um estudo a respeito da variação da taxa de corrosão do níquel em soda cáustica em relação velocidade, mostrado na Tabela 3.3 abaixo. O estudo foi realizado com a solução idêntica a do 1º efeito de evaporação.

TABELA 3.3 – ESTUDO DA VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO, COM A VELOCIDADE E TEMPERATURA.

Temperatura da solução (°C)	Velocidade (m/s)	Tempo de teste (h)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
142	4,6	72	0,23
185	4,6	72	3,10
185	0	168	0,38

A Tabela 3.3 demonstra claramente o efeito da velocidade de fluxo e da temperatura na corrosão do níquel. Tal condição é defendida por alguns autores como sendo a principal causa para a degradação prematura dos tubos de Ni 200 no processamento de soda cáustica.

Bommaraju e Orosz (2000) relataram em seu estudo que a corrosão é função linear da velocidade. Foi concluído que há uma grande incidência de falhas nas regiões onde há altas velocidades, em detrimento das regiões de baixa velocidade, onde as taxas de corrosão são mínimas.

Barkel (1979) relata não ter encontrado um claro relacionamento entre as taxas de corrosão no níquel em soda cáustica, unindo dados de campo e laboratório, entretanto concorda que este é um fator importante, especialmente em conjunto com a presença de sal precipitado na solução.

CAPÍTULO 4 - DESENVOLVIMENTO

No capítulo 2 foi apresentada cada uma das maneiras como as falhas podem se apresentar. Neste capítulo será proposto o relacionamento de cada uma dessas maneiras com as informações contidas nas referências bibliográficas e informações relativas às experiências anteriores para resolução do problema.

As etapas relatadas na proposta de trabalho serão discutidas isoladamente a princípio e agrupadas ao final, estabelecendo assim a base de fundamentação para cada uma das cinco maneiras características que levam à falha do tubo, que são:

- Formação de um “anel” interno no tubo próximo a sua extremidade superior, por uma taxa de corrosão mais acelerada nesta região (figuras 2.5 e 2.6);
- Tubo apresentando colapso caracterizado pelo seu fechamento (figura 2.7A);
- Tubo apresentando colapso e degola (figura 2.7B);
- Furo por pites localizados próximos à extremidade superior dos tubos (figura 2.8);
- Furo por pites generalizados que ocorrem em regiões mais distantes da extremidade superior (figura 2.9).

As informações das etapas já colocadas em capítulos anteriores serão omitidas neste capítulo, sendo citadas quando necessário.

4.1 - ACOMPANHAMENTO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Conforme descrito, anteriormente, temos seis variáveis de processo de interesse maior para a avaliação deste mecanismo de dano:

- Concentração de soda cáustica;
- Temperatura de processo;
- Presença de sólidos (NaCl aparente);
- Presença de clorato de sódio (NaClO_3);
- Presença de hipoclorito de sódio (NaClO);
- Velocidade de fluxo;

4.1.1 - CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA

Como já visto no item 3.1, este fator não teria grande importância, uma vez que não houve variação da concentração da soda cáustica, que é um dos aspectos de controle da qualidade do produto.

4.1.2 - TEMPERATURA DE PROCESSO

A tabela 2.1 apresenta os dados de projeto e aqueles das operações atuais das duas plantas de evaporação de soda cáustica. É importante verificar que para a área A-228, a temperatura de projeto da soda cáustica no evaporador do 1º efeito é de 148°C enquanto, atualmente, esta área opera com 161°C neste ponto. A área A-328 tem essa mesma temperatura especificada em projeto de 149°C, porém opera atualmente a 156°C.

Outra fonte de informações sobre a temperatura de operação dos trocadores de calor do 1º efeito é o acompanhamento dos valores de vazão e pressão de vapor saturado alimentando os dois trocadores. As figuras 4.1 e 4.2 mostram o acompanhamento destes dados ao longo dos anos.

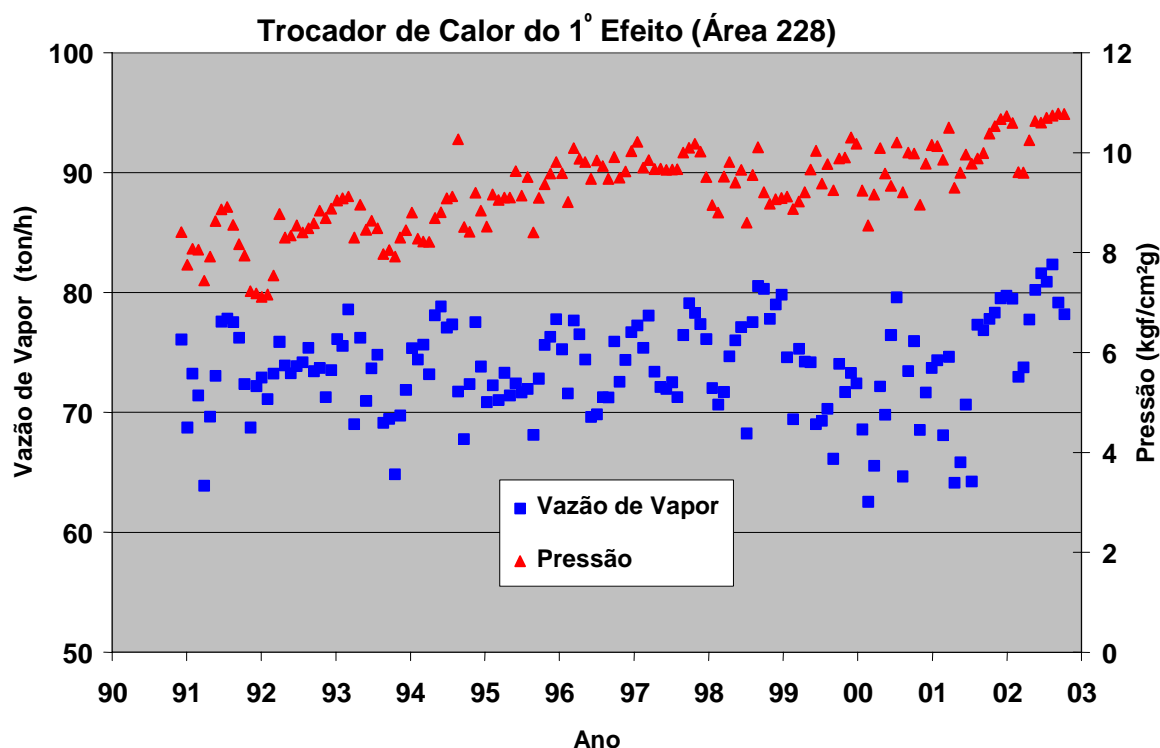


Figura 4.1 – Acompanhamento dos dados de vazão e pressão de vapor de alimentação do trocador de calor do 1º efeito da área A-228 ao longo do tempo.

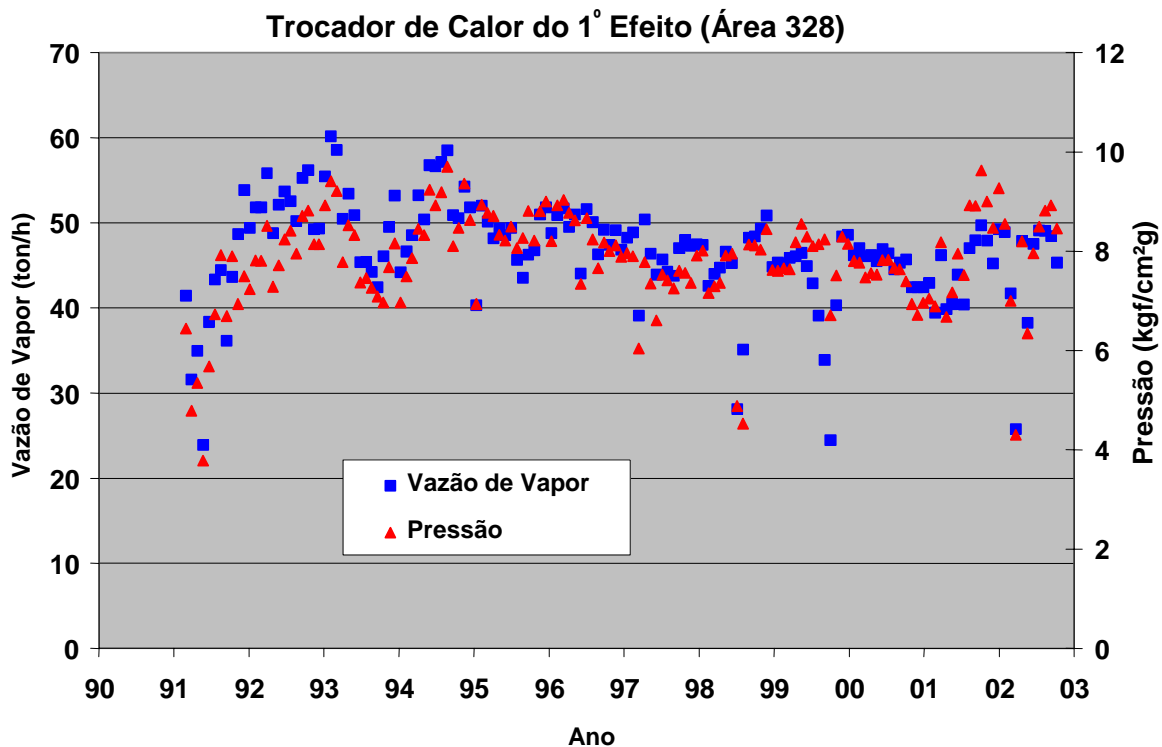


Figura 4.2 – Acompanhamento dos dados de vazão e pressão de vapor de alimentação do trocador de calor do 1º efeito da área A-328 ao longo do tempo.

Observa-se nos gráficos que a vazão e pressão do vapor na A-228 aumentaram ao longo do tempo, enquanto que na A-328 aparentemente essas variáveis mantiveram-se estáveis, apesar do aumento de temperatura verificado no lado dos tubos, que é o lado da soda cáustica.

De modo geral a literatura mostra que processos corrosivos, e até mesmo processos erosivos, são agravados com o aumento da temperatura.

Apesar da suporta pouca diferença entre as temperaturas de projeto e as temperaturas atuais de operação, existe na literatura uma analogia deste problema com o processo corrosivo do aço carbono em soda cáustica, onde ao ser atingido um determinado patamar de temperatura para uma dada concentração de soda cáustica, o processo é extremamente sensível a pequenos acréscimos de temperatura.

Entretanto isoladamente esse acréscimo de temperatura de operação não justifica a aceleração do mecanismo de dano ao longo do tempo, porém é um aspecto que merece ser avaliado em conjunto com outros fatores.

4.1.3 - PRESENÇA DE SÓLIDOS (SAL APARENTE)

Sólidos em suspensão na solução de NaOH nas unidades de evaporação são oriundos do processo produtivo. O aumento da concentração de soda cáustica na solução causa conseqüentemente o aumento da concentração de sal (NaCl) aparente. Para evitar que a concentração de sal aparente atinja níveis tais que inviabilizem a operação da planta, fazem-se a extração do sal em cada efeito através dos ciclones dos efeitos, que têm a função primária de retirar a solução de NaOH para envio para o efeito seguinte retirando o excesso de sal aparente gerado no processo.

Após os evaporadores existe ainda uma separação final do sal aparente por meio de centrífugas de soda cáustica.

A figura 5.3 apresenta a progressão das leituras de sal aparente realizadas nas pernas de circulação do 1º efeito das áreas de evaporação.

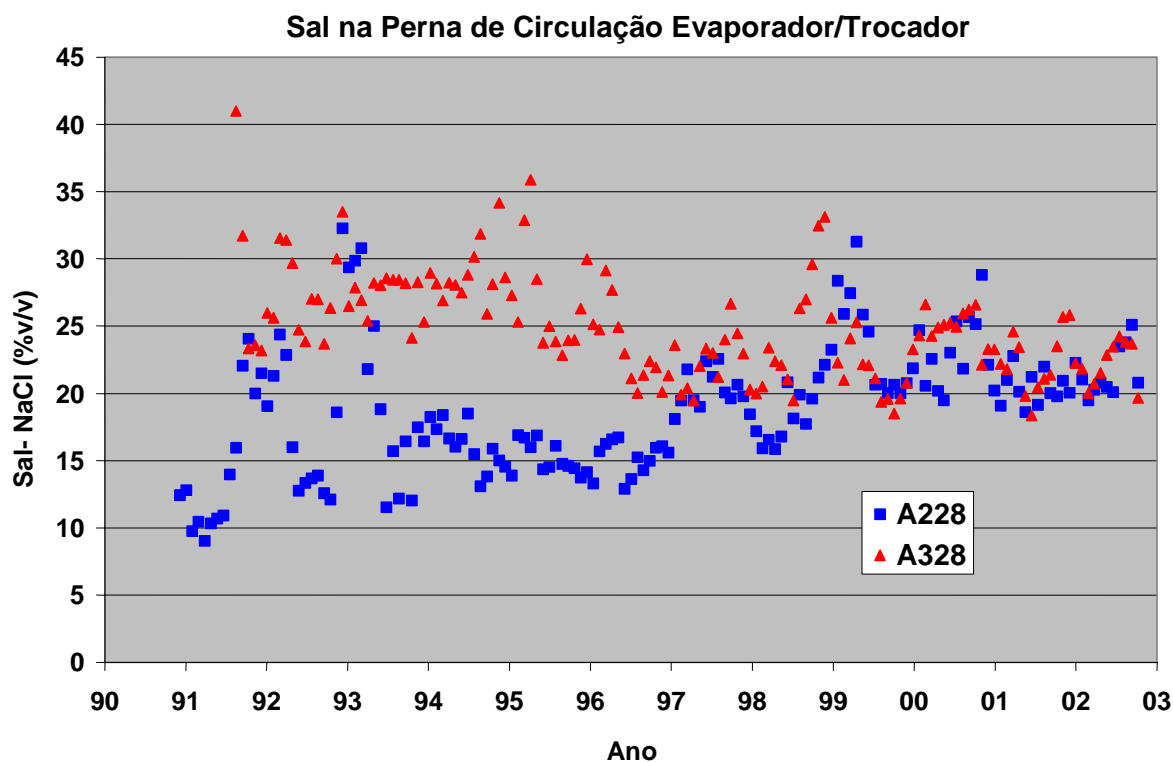


Figura 4.3 – Acompanhamento dos dados de concentração de sal aparente (NaCl) em volume nas duas unidades de evaporação ao longo do tempo.

Observa-se a diferença clara entre as tendências de redução na concentração de sal na área A-328 e aumento na área A-228, porém com estabilização num mesmo patamar.

4.1.4 - PRESENÇA DE CLORATO DE SÓDIO (NaClO_3)

Conforme já citado o clorato de sódio é um contaminante característico do licor de células produzido por células de diafragma.

As células são elementos que utilizam intensivamente energia elétrica para promover a eletrólise da salmoura, produzindo soda cáustica, cloro e hidrogênio. Por esse motivo a energia elétrica figura entre os mais importantes para o processo produtivo, estando entre os maiores constituintes dos custos de produção da planta. Atualmente as despesas são da ordem de R\$ 10.000.000,00 mensais apenas com a compra de energia para a eletrólise. Tal importância financeira localizada especificamente nas plantas de eletrólise faz com que qualquer programa para redução do consumo energético seja bem vindo.

A literatura relata que avanços tecnológicos nas plantas de eletrólise baseadas em células de diafragma trouxeram efeitos adversos, devido redução das campanhas das unidades de evaporação de soda cáustica, especificamente na redução da vida útil dos tubos do trocador de calor do 1º efeito. Tais melhorias produzem um efeito pronunciado no aumento do teor de clorato de sódio presente no licor de células produzido.

A unidade de cloro soda da BRASKEM em Alagoas já passou por alguns processos de melhoria tecnológica nas casas de células onde o objetivo era a redução do consumo de energia elétrica do processo de eletrólise. Os processos de melhoria foram:

- DESP-1 - A alteração principal foi o uso de ânodos expandidos, ou seja, o uso de molas para aproximar o ânodo do cátodo;
- DESP-2 - Adição de polímero (ODN) ao diafragma, como forma de melhorar sua resistência mecânica, com ganhos em aspectos operacionais. O aumento no teor de clorato levou ao cancelamento do programa;
- SM-2 - Adição de polímero (SM-2) ao diafragma, com premissa de melhoria em relação ao DESP-2;
- H2A-50 - Aumento da área dos eletrodos, mantendo o diafragma tipo SM-2. Os ganhos advêm da redução na densidade de corrente.

A figura 4.4 mostra os resultados obtidos em termos da redução de consumo de energia elétrica, bem como o impacto das modificações no aumento do teor de clorato de sódio no licor de células. As áreas A-220 e A-320 são as áreas que produzem licor de células para as áreas A-228 e A-328 respectivamente.

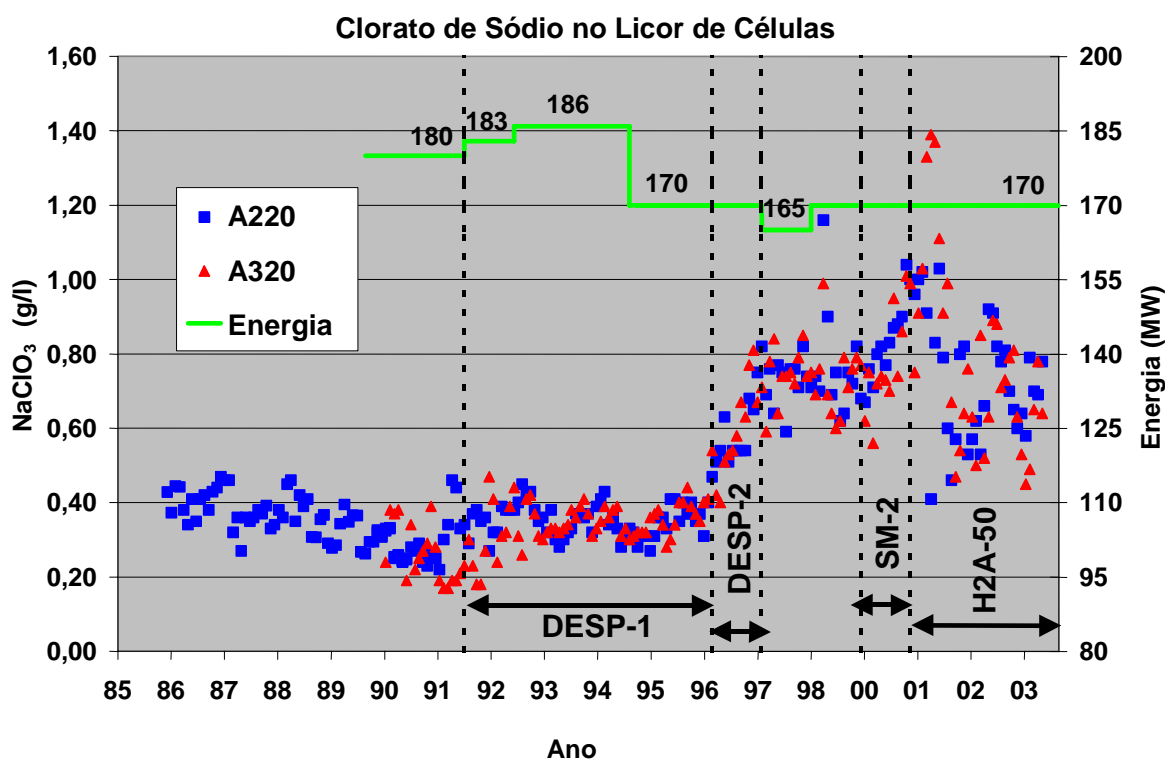


Figura 4.4 – Progressão do teor de clorato no licor de células em relação às melhorias realizadas nas casas de células com objetivo de redução do consumo de energia elétrica.

É claramente visível que os teores de clorato de sódio aumentaram ao longo das modificações nas células eletrolíticas. Um ponto importante de verificação é o comportamento das campanhas dos trocadores antes a após os anos de 96 e 97, onde se observa o maior degrau de variação, correspondente ao DESP-2

4.1.5 - PRESENÇA DE HIPOCLORITO DE SÓDIO (NaClO)

O hipoclorito de sódio é um contaminante comum na produção de soda cáustica em células de diafragma. A figura 4.5 mostra a progressão do teor de hipoclorito de sódio no licor de células.

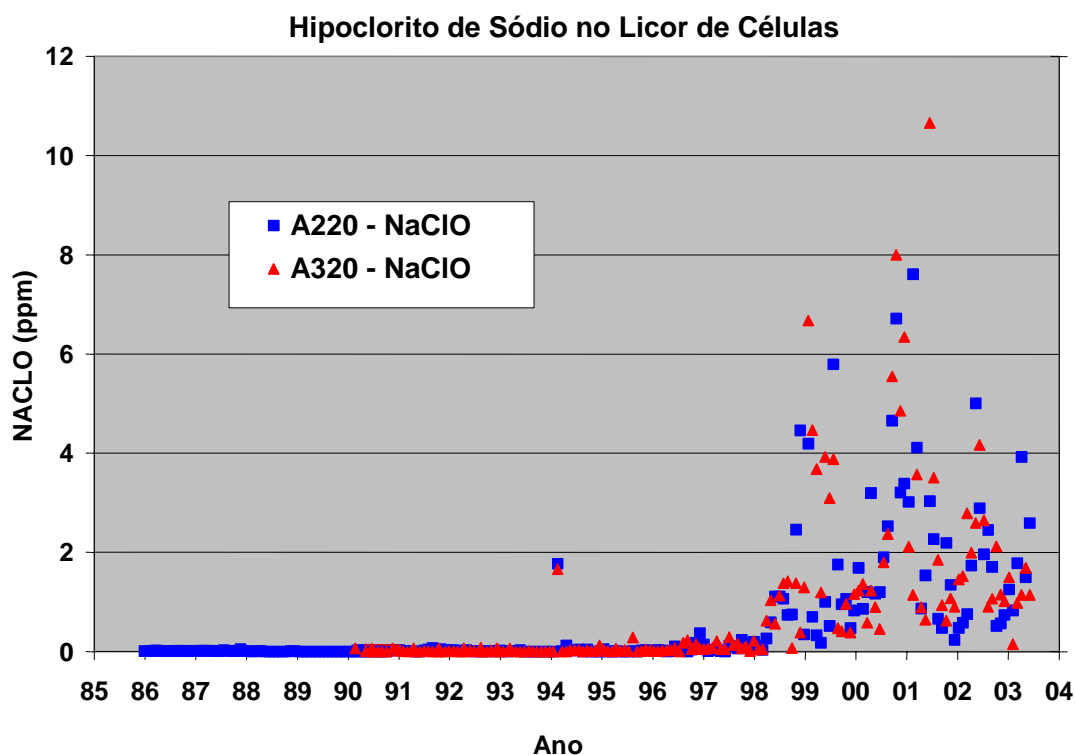


Figura 4.5 – Progressão do teor de hipoclorito de sódio no licor de células.

Percebe-se claramente o aumento dos teores a partir de 98. Tal aumento ocorreu também motivado pelas modificações nas células eletrolíticas.

4.1.6 - VELOCIDADE DE FLUXO

Este item específico não é de fácil monitoramento uma vez que não se dispõe de medidores de vazão instalados no sistema de soda cáustica. Entretanto é possível fazer uma consideração indireta relacionando o volume da produção de soda cáustica com as vazões de soda nos tubos dos trocadores das duas áreas. Obrigatoriamente toda a produção de soda cáustica da planta passa por esses dois equipamentos.

A figura 4.6 mostra o volume de produção das duas áreas e o teor de NaOH no licor de células ao longo do tempo.

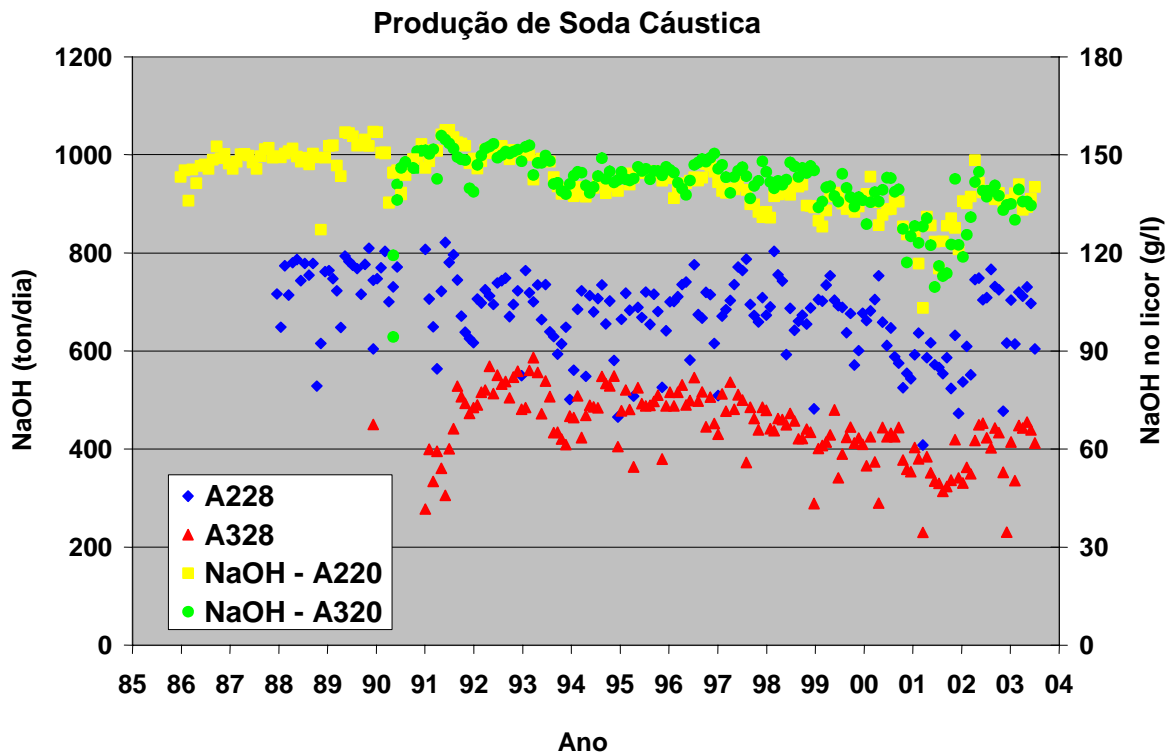


Figura 4.6 – Volume de produção de soda cáustica de cada uma das unidades e concentração de NaOH no licor de células.

Considerando que a velocidade de fluxo nos tubos dos trocadores tem uma proporcionalidade direta com o volume de produção das unidades de evaporação, podemos considerar que esse fator não sofreu alterações ao longo do tempo.

4.2 - AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS E INSPEÇÕES

No capítulo 2, já foi apresentado o resultado das verificações visuais nas amostras obtidas.

4.2.1 - MEDIÇÕES DE ESPESSURA

Essa atividade foi realizada exclusivamente em tubos que operaram apenas em um sentido de fluxo. Tubos que operaram nos dois sentidos não apresentam resultados satisfatórios para a avaliação dos efeitos no mecanismo de dano presente numa determinada região.

Foram retirados dois tubos do trocador de calor do 1º efeito da área A-228 que foram isolados do processo antes da inversão e antes que apresentassem danos visíveis na superfície interna na extremidade superior. Trata-se de tubos da 8ª campanha do trocador da área A-228. Ambos operaram por aproximadamente um ano.

Esses dois tubos tiveram a espessura medida através de um aparelho ultra-sônico DM-4 calibrado contra um padrão de Ni200, operado por inspetor certificado pela ABEND/SNQC (Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos / Serviço Nacional de Qualificação e Certificação).

A medição de espessura desses tubos resultou na obtenção das taxas de corrosão conforme mostrado na figura 4.8.

Os dados mostram claramente que os tubos estão submetidos a quatro taxas de degradação distintas ao longo de sua extensão. O mais importante é que as quatro zonas distintas de taxas de degradação são crescentes com o aumento da temperatura ao longo do tubo, demonstrando que esse é um fator fundamental para o desenvolvimento do mecanismo de dano, e demonstra também a sensibilidade do mecanismo para pequenas variações de temperatura. Outra verificação importante é que esse efeito de taxas de corrosão distintas mostra claramente que fatores mecânicos nada têm a ver com a progressão dos danos, uma vez que vibrações mecânicas ou efeito da dilatação diferencial entre os tubos de níquel e o casco de aço carbono sob hipótese alguma poderiam causar esse efeito, pois seu efeito deveria ser observado em todo o tubo.

Outra consideração a respeito da influência de efeitos mecânicos no mecanismo de dano é o fato de que em teoria, se a redução de espessura que ocorre na extremidade superior fosse de fato causada por vibração do tubo, em teoria deveriam existir marcas na região externa dos tubos em função desta ser a zona que estaria sujeita aos maiores esforços.

Alguns tubos dos trocadores atualmente em operação tiveram sua espessura medida de maneira indireta. Um micrômetro de três pernas (próprio para medição de diâmetro interno) foi utilizado para medir a espessura dos tubos logo abaixo da linha do espelho, onde conforme dados dos dois tubos da A-228 é a região de maior taxa de degradação generalizada. Essa medição foi realizada nos trocadores que estão atualmente em operação.

A tabela 4.1 mostra os dados das estimativas de espessura realizadas a partir das medidas de diâmetro interno da região do tubo logo abaixo do espelho no trocador da área A-228 após nove meses de operação em um sentido de fluxo apenas. A figura 4.7 mostra o ponto onde foram realizadas as medições. O diâmetro interno nominal do tubo novo é 46,6 mm. A estimativa da perda de espessura foi feita com base na relação: $[(\text{diâmetro remanescente}) - (\text{diâmetro nominal})] / 2$. A medição foi realizada em 18 tubos selecionados aleatoriamente.

TABELA 4.1 – MEDIÇÕES INDIRETAS DA PERDA DE ESPESSURA DOS TUBOS DO TROCADOR DA A-228 APÓS NOVE MESES DE OPERAÇÃO.

Tubo	Diâmetro Medido (mm)	Perda de Espessura (mm)	Tubo	Diâmetro Medido (mm)	Perda de Espessura (mm)
1	47,9	0,65	10	47,7	0,55
2	48,2	0,80	11	47,6	0,50
3	47,7	0,55	12	47,9	0,65
4	48,0	0,70	13	47,8	0,60
5	47,6	0,50	14	48,2	0,80
6	47,7	0,55	15	47,7	0,55
7	47,5	0,45	16	48,0	0,70
8	48,1	0,75	17	47,8	0,60
9	47,5	0,45	18	47,3	0,35



Figura 4.7 – Detalhe da extremidade superior dos tubos dos trocadores. O ponto em destaque mostra onde foram feitas as verificações do diâmetro interno como forma de medir indiretamente a espessura remanescente.

As medições realizadas, conforme tabela 4.1, mostram que a maior perda de espessura encontrada foi de 0,8 mm para nove meses de operação, o que representa uma taxa de corrosão de 1,1 mm/ano.

Essa taxa de corrosão é coerente com as taxas encontradas nos dois tubos retirados da campanha anterior que foi de 1,2 mm/ano (máxima). Essa semelhança das taxas de corrosão sugere que as duas campanhas são semelhantes e essa informação será utilizada para a avaliação da confiabilidade do equipamento atual.

A tabela 4.2 mostra os valores das medições realizadas no trocador da área A-328. Os parâmetros são os mesmos da área A-228. Foram selecionados aleatoriamente 9 tubos do trocador da área A-328 para essa medição.

TABELA 4.2 – MEDIÇÕES INDIRETAS DA PERDA DE ESPESSURA DOS TUBOS DO TROCADOR DA A-328 APÓS 12 MESES DE OPERAÇÃO.

Tubo	Diâmetro Medido (mm)	Perda de Espessura (mm)
1	47,4	0,4
2	47,8	0,6
3	47,4	0,4
4	47,6	0,5
5	47,3	0,4
6	47,0	0,2
7	47,6	0,5
8	47,7	0,6
9	46,5	0,00

A maior perda encontrada foi de 0,6 mm para 12 meses de operação, representando uma taxa de corrosão de 0,6 mm/ano.

Os dados dos dois trocadores confirmam que os trocadores, apesar de possuírem modos de falha similares, possuem tempos de desenvolvimento de falha diferentes. Os dados de campo mostram que o trocador da área A-328 possui aparentemente o dobro da vida do trocador da área A-228.

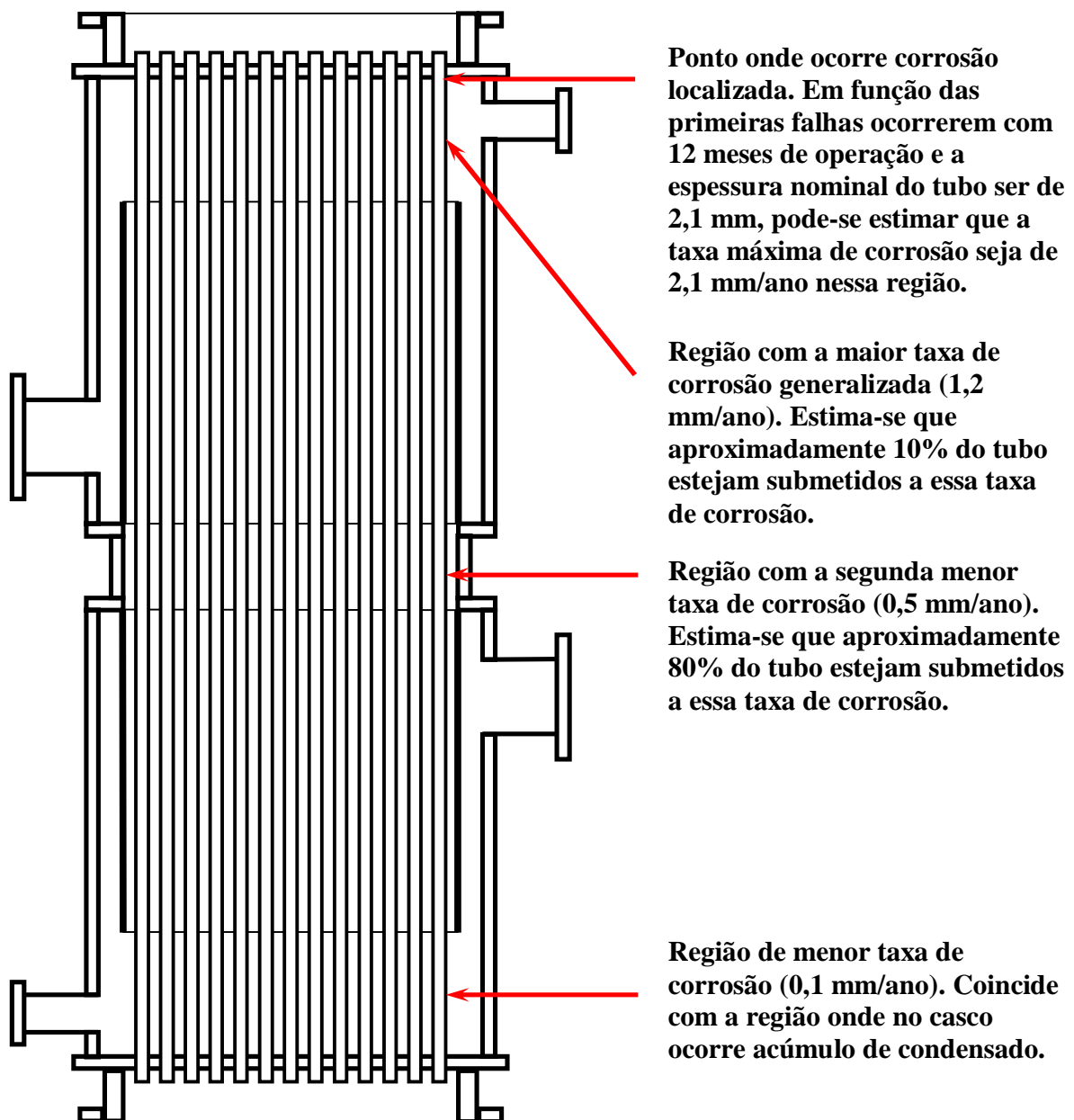


Figura 4.8 – Detalhamento das quatro regiões com taxas de degradação distintas nos tubos do trocador de calor do 1º efeito da área A-228. Os dados de campo mostram que o trocador da área A-328 possui taxas de corrosão correspondentes à metade das taxas da área A-228.

4.2.2 - AVALIAÇÕES POR METALOGRAFIA

Foram realizadas avaliações por metalografia em algumas amostras dos tubos dos dois trocadores. Foram avaliados pontos da extremidade superior dos tubos e pontos onde ocorreu corrosão localizada (pites).

Para as duas situações o resultado não apresentou sinais de deformação mecânica ou de corrosão intergranular. As imagens mostram que o processo desenvolve-se tipicamente por corrosão erosão ou por corrosão química superficial.



Figura 4.9 – Extremidade superior do tubo de uma amostra da área A-328. Aumento 100x.



Figura 4.10 – Detalhe da figura 5.9. A parte direita da imagem mostra a superfície interna do tubo na região de corrosão generalizada, enquanto a parte esquerda mostra o ponto de corrosão localizada. Aumento 500x.

A análise metalográfica das amostras indicou estrutura coerente com o Ni200.

4.2.3 - AVALIAÇÕES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A verificação por microscopia eletrônica de varredura teve como finalidade verificar a existência de algum fato novo que pudesse ser avaliado com maior profundidade.

O ensaio metalográfico havia indicado que o processo corrosivo do níquel ocorria sem quaisquer alterações metalúrgicas, características de processos como corrosão sob tensão.

Como informação adicional importante o ensaio mostrou que o processo corrosivo nos tubos de níquel ocorre em toda a sua extensão, o que levou à busca pelas informações mostradas na figura 4.8.

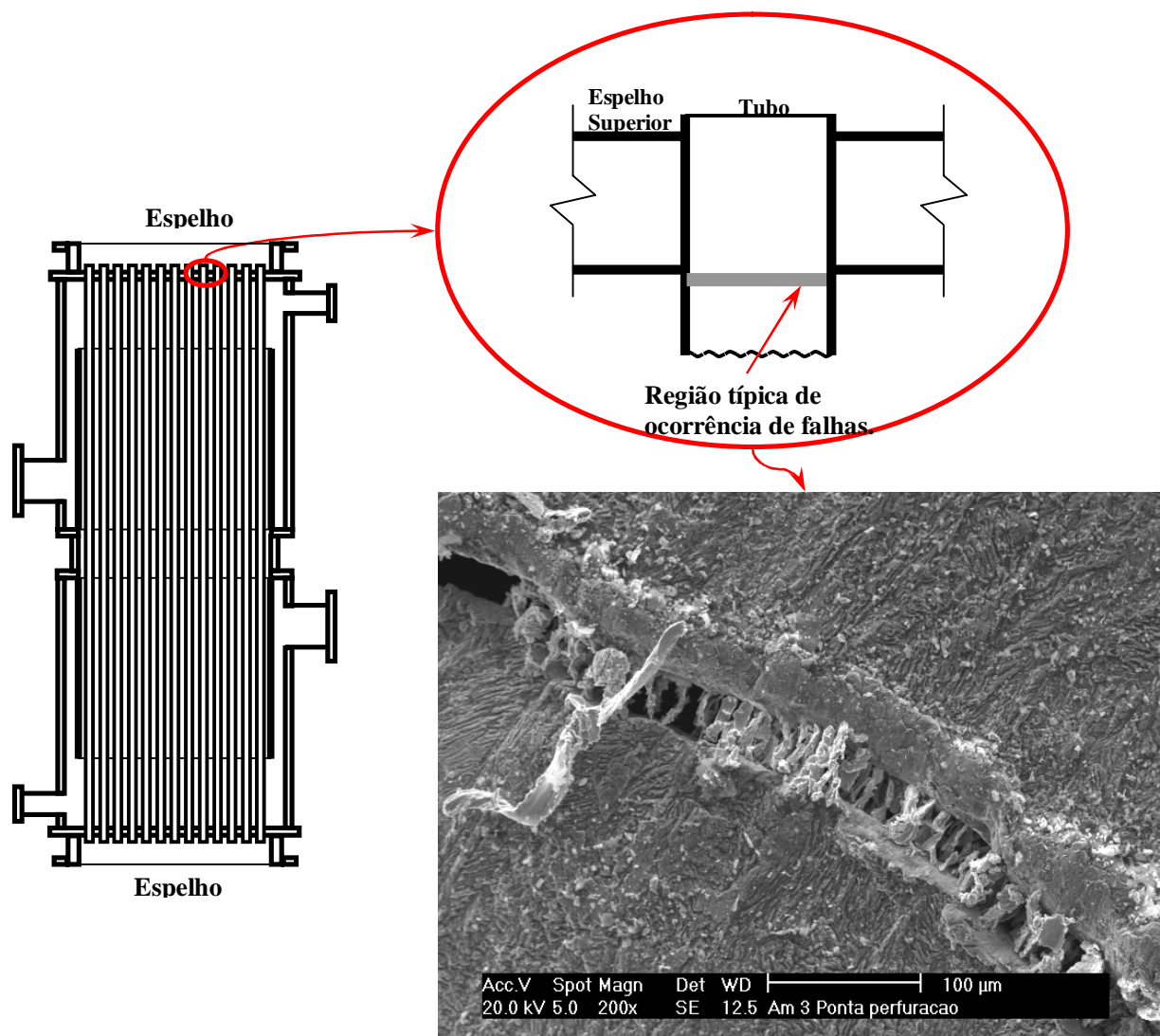


Figura 4.11 – Detalhe da extremidade de um tubo que apresentou falha por corrosão localizada abaixo do espelho.

A figura 4.11 mostra em detalhe a região de ocorrência de falha pela formação do “anel” na superfície interna do tubo, aumentada em 200x.

A superfície final de falha apresenta-se rugosa, o que é coerente com a avaliação visual macroscópica das amostras.

A superfície final de falha não apresenta produtos de corrosão. A figura 4.12 mostra nessa região a presença abundante de níquel, que corresponde à composição química do Ni200. Caso em que o mecanismo de dano claramente remove a camada protetora do Ni200, pois o que deveria ser verificado numa condição normal era a presença maior de oxigênio.

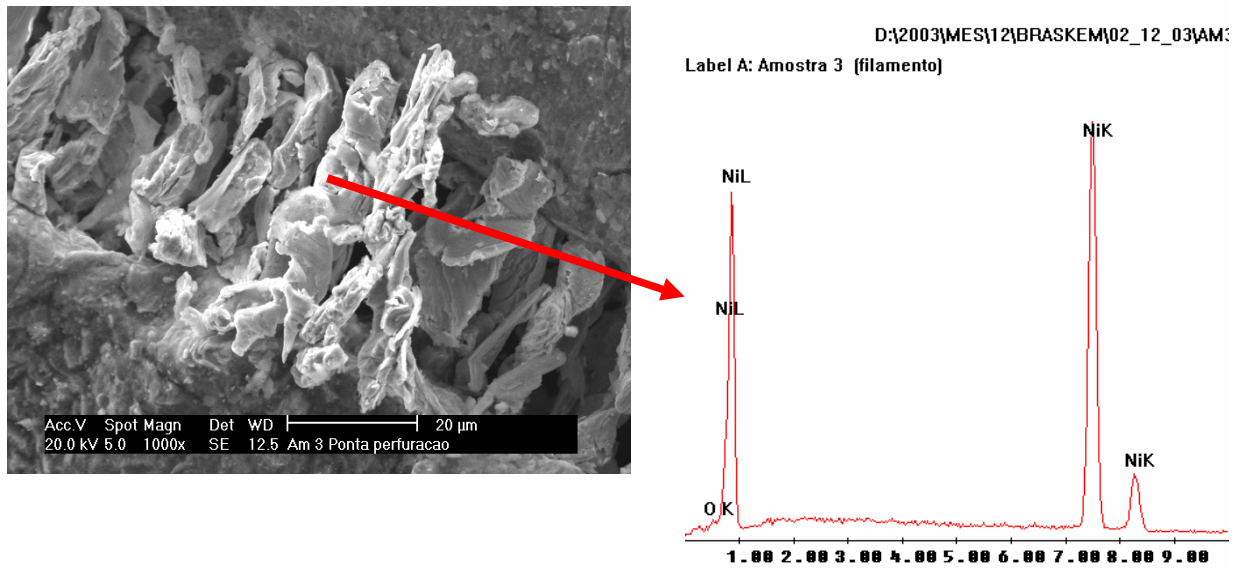


Figura 4.12 – Identificação dos elementos químicos presentes na região da corrosão. Verifica-se a abundância de níquel.

A verificação de uma amostra retirada da parte inferior de um tubo que operou por 14 meses no trocador de calor da A-228, mostrou que o processo corrosivo, em maior ou menor escala existe em toda a extensão do tubo. A figura 4.13 mostra que existe heterogeneidade superficial na camada protetora, mesmo numa região considerada não crítica, reforçando a hipótese de corrosão generalizada.

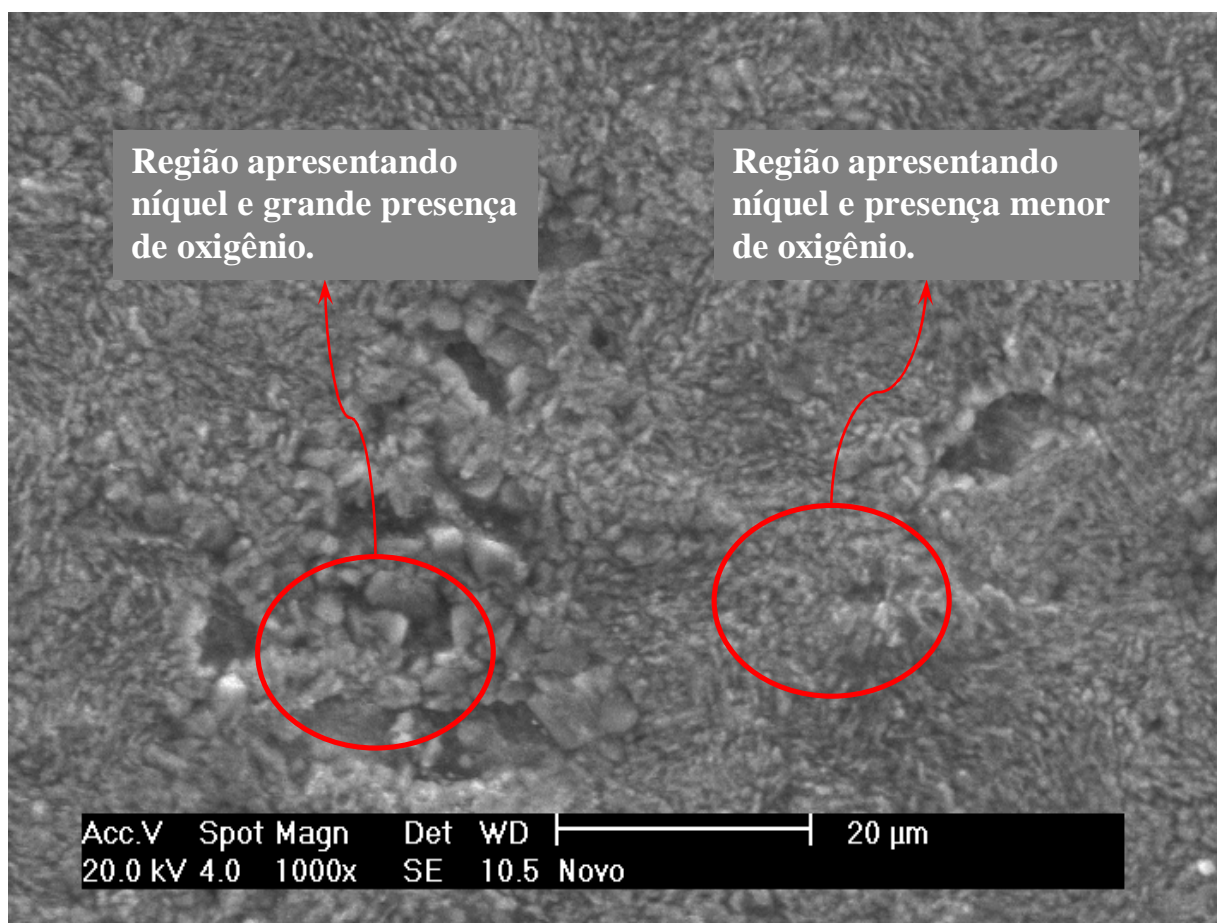


Figura 4.13 – Amostra da parte inferior de um tubo que operou durante 14 meses no trocador de calor do 1º efeito da A-228.

A diferença entre os teores de oxigênio em regiões próximas indica que deve estar ocorrendo continuamente um processo de corrosão erosão, que irá tornar-se mais acentuado ao longo do tubo em função do aumento da temperatura (que pode estar ativando o efeito do clorato) e das regiões de fluxo térmico diferenciado conforme item 4.2. a seguir.

4.3 - ANÁLISE DO FLUXO TÉRMICO NAS REGIÕES CRÍTICAS

Conforme mostrado nas figuras 2.6 e 4.8, apesar de existir um processo corrosivo generalizado nos tubos, existe uma região específica, logo abaixo do espelho superior que apresenta uma maior taxa de corrosão (localizada), que por vezes é a causa de falhas nos tubos pelo surgimento de furos.

As tentativas de solucionar ou minimizar o problema (instalação de luvas para proteção da extremidade; instalação de chicanas no casco para controlar o fluxo de vapor), mesmo não atingindo os objetivos de aumento de confiabilidade, mostraram que mudando o arranjo, a localização da maior taxa de corrosão interna no tubo apenas mudava de lugar, para a região imediatamente abaixo da luva.

Diversos autores citam o gradiente térmico como um dos fatores importantes (associado a outros) no aspecto da corrosão do níquel no processamento da soda cáustica. A própria verificação de três taxas de corrosão generalizadas distintas em apenas um tubo, mostra que o processo é realmente influenciado pela natureza das trocas térmicas que estão ocorrendo, e que é bastante sensível a pequenas variações.

A INTRATEC, em sua avaliação do processo corrosivo no trocador propôs uma teoria para explicar o que ocorre em termos de fluxo térmico na região onde ocorrem as maiores taxas de corrosão, mais especificamente no ponto de corrosão localizada abaixo do espelho superior.

4.3.1 – PROPOSIÇÃO TEÓRICA

A maneira como é realizada a ligação entre tubos e espelhos possibilita a existência de gradientes de temperatura, que supostamente provocam taxas de corrosão diferentes.

A ligação dos tubos com os espelhos conforme projeto do trocador de calor do 1º efeito é denominada “mandrilamento”, que é uma das formas típicas para essa finalidade.

O mandrilamento consiste na expansão da extremidade do tubo solidária ao espelho. A expansão é feita de maneira concêntrica, e prossegue até que a parede externa do tubo entre em contato com a parede do furo do espelho, formando a superfície de vedação entre os fluidos em troca térmica.

Um dos cuidados que se deve ter no processo de mandrilamento é o respeito a uma recomendação do TEMA (Thermal Exchanger Manufacturers Association), a qual determina que não se devam expandir os tubos numa profundidade maior do que a profundidade do furo menos três mm. Essa dimensão é um fator de segurança para o processo de mandrilamento, uma vez que pretende evitar a ocorrência de uma expansão excessiva que possa provocar a formação de entalhes na superfície externa dos tubos. A figura 5.14 mostra um detalhe típico da extremidade de um tubo mandrilado no espelho de um trocador de calor.

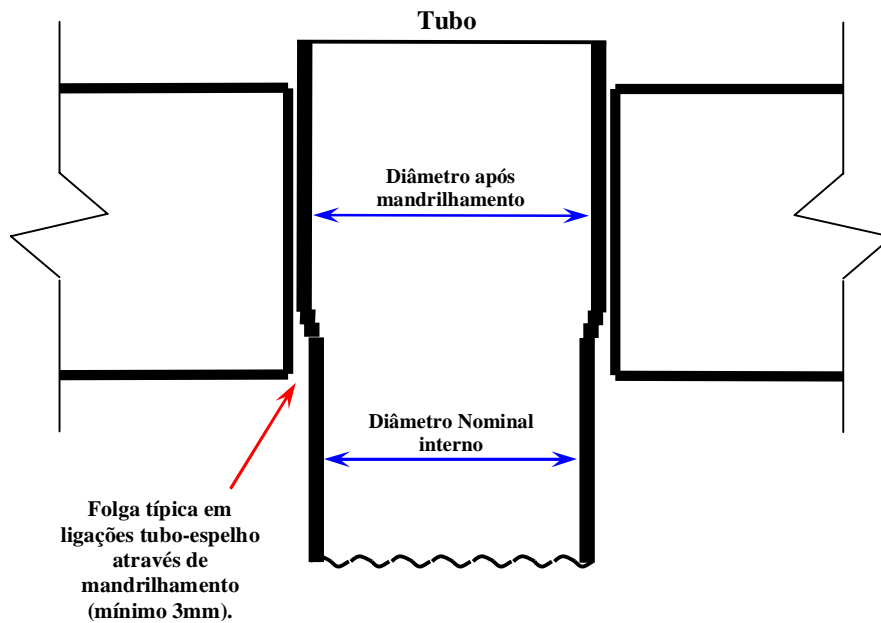


Figura 4.14 – Detalhe da extremidade de um tubo mandrilado a um espelho de trocador de calor.

Após início da operação, inicia-se o processo corrosivo do tubo, o qual tem influencia da temperatura, do teor de clorato, da velocidade de fluxo, da concentração da soda cáustica, e não será uniforme especialmente pelas diferenças de fluxo de calor entre determinados pontos dos tubos.

A figura 4.15 mostra uma diferença de intensidade de corrosão na extremidade do tubo em contato com o espelho superior (d_1), na parte do tubo que termina onde existe um espaço entre o tubo e espelho (d_2) e extremidade superior do tubo próxima ao espelho (d_3).

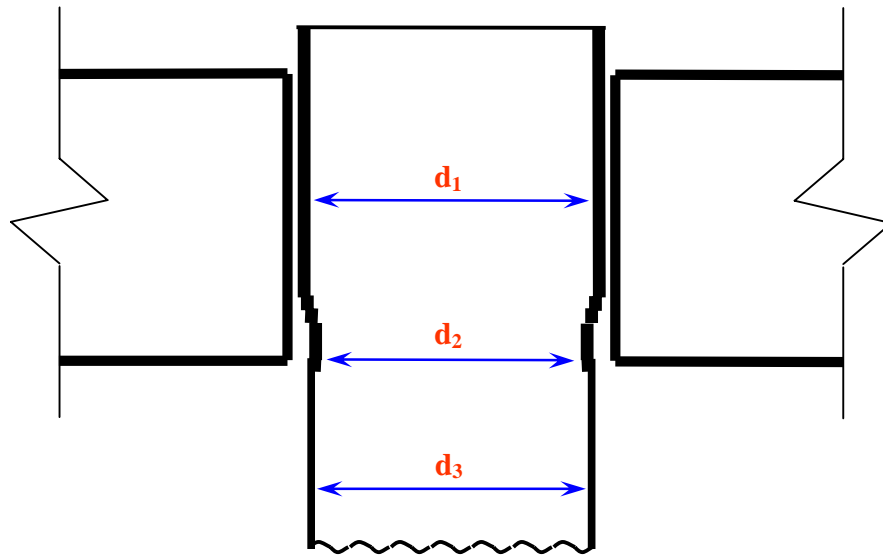


Figura 4.15 – Detalhe da extremidade superior do tubo após início do processo corrosivo. Nesta situação ocorre $d_3 > d_1 > d_2$.

Conclui-se que a parte que teve corrosão mais severa foi a região abaixo do espelho superior (d_3) e a que corroeu menos foi a região localizada próxima à parte não mandrilada (d_2). Tal fato pode ser explicado pela diferença gradiente de temperatura que ocorre entre tais regiões do tubo.

A temperatura da região superior do espelho (T_1) é igual à temperatura de saída da corrente de licor dos tubos do trocador. Já a temperatura da região inferior do espelho (T_3) é igual à temperatura de entrada do vapor virgem no trocador. Então, pode-se concluir que há um gradiente de temperatura ao longo da espessura do espelho, variando de T_3 (base do espelho) até T_1 (topo do espelho).

Na parte menos corroída (d_2) há um pequeno espaço entre o tubo e o espelho devido ao mandrilamento. Tal espaço contém vapor a uma temperatura inferior a temperatura de entrada de vapor no trocador (ponto estagnado frio). O vapor possui uma condutividade térmica consideravelmente pequena ($0,016 \text{ W/m}\cdot\text{°C}$, a 125 °C), se comparada à condutividade térmica do Ni200 ($90 \text{ W/m}\cdot\text{°C}$, a 125 °C). Logo, essa folga age como isolante térmico e faz com que a temperatura no tubo seja próxima da temperatura da solução, não havendo fluxo de calor significativo nesta parte do tubo.

Na parte com corrosão intermediária (d_1) há contato do espelho com o tubo, o que faz com que a temperatura do tubo seja próxima à temperatura do espelho. Entretanto, a temperatura do espelho nesta região é próxima à temperatura da solução. Tais fatos ocasionam a existência de um fluxo de calor de pequena magnitude nesta parte do tubo.

Na parte em que há a maior corrosão (d_3), há notoriamente a maior diferença de temperatura entre o tubo e o licor. O fluxo de calor nesta área é o maior das três situações apresentadas e a taxa de corrosão verificada nas amostras é também a maior. A Figura 5.16 procura ilustrar toda essa discussão.

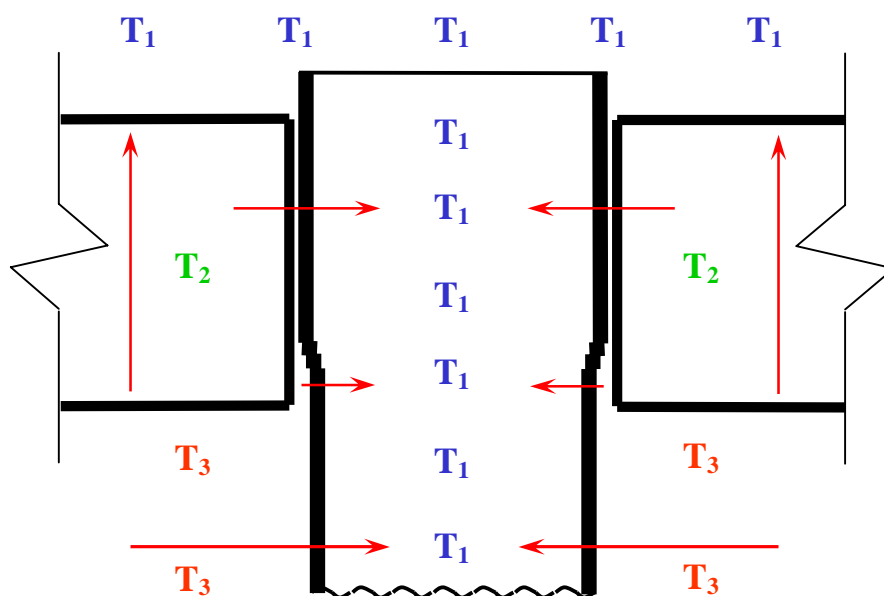


Figura 4.16 – Diferenças de fluxo térmico na extremidade superior do contato tubo espelho. Nesta situação ocorre $T_3 > T_2 > T_1$.

Com a continuidade do processo corrosivo atinge-se o estágio onde um ponto no tubo localizado logo abaixo do espelho passa a ser corroído de maneira mais acelerada, sendo visivelmente evidente na forma de um anel, que acarreta ao final a ocorrência de furo no tubo. A figura 5.17 retrata o formato da extremidade do tubo antes do furo. Este padrão ocorre com maior frequência nos casos em que o tubo não colapsou pela pressão externa em função da perda generalizada abaixo dessa região.

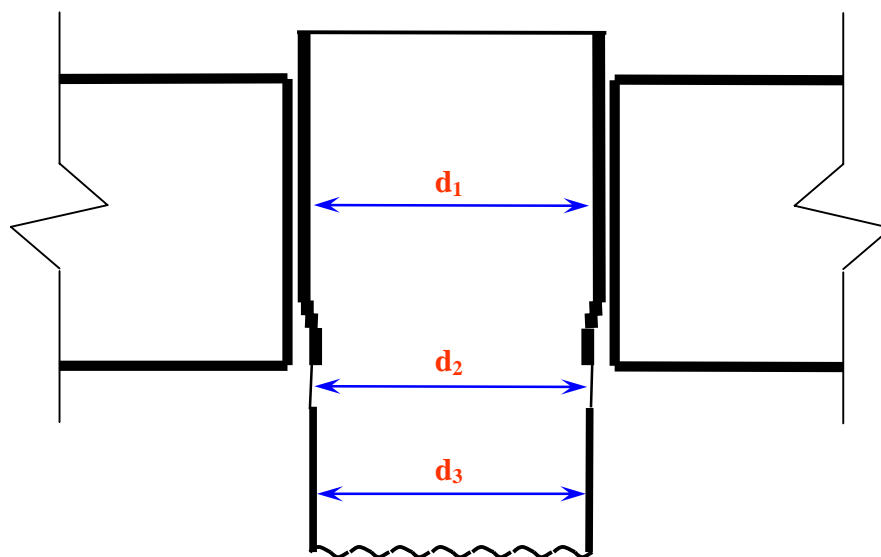


Figura 4.17 – Padrão geométrico típico de um tubo antes do furo abaixo do espelho. Nesta situação ocorre $d_2 > d_3 > d_1$.

A partir das figuras 4.16 e 4.17, conclui-se que os diferentes gradientes de temperatura causam diferentes taxas de corrosão produzindo uma mudança na geometria interna do tubo: um degrau é formado. Como foi relatada por *Nesic e Postlethwaite (2000)*, a existência de um degrau agrava o problema da corrosão.

Tal agravamento é devido ao prematuro rompimento da camada passivadora do Ni, devido à mudança na geometria e à maior erosão no ponto em questão. O rompimento da camada passivadora é detalhado no estudo realizado por *Efird (2000)*, onde é explicada a corrosão induzida pelo fluxo, corrosão gerada devido ao fluxo turbulento da corrente em contato com a superfície do metal.

O completo rompimento da camada passivadora faz com que o licor ataque diretamente o níquel, aumentando o problema da degradação dos tubos.

Outro fato que pode ser explicado pela proposta teórica aqui apresentada é o agravamento do problema com a colocação de chicanas. As chicanas dividem o trocador em regiões com fluxos de calor diferentes acarretando no surgimento de taxas de corrosão bastante diferenciadas em cada parte.

4.4 - ESTIMATIVA DE PERÍODOS PARA MANUTENÇÃO UTILIZANDO ANÁLISE DE WEIBULL

Um dos objetivos deste trabalho foi obter um modelo para verificação dos tempos de campanha ideais dos dois trocadores, baseado no histórico de falhas. Sabe-se que a campanha dos trocadores após a inversão dos mesmos está intimamente relacionada com o tempo da campanha antes da inversão. Caso os equipamentos operem um tempo tal que uma grande quantidade de tubos atinja níveis críticos de degradação na sua extremidade superior, após a inversão acontecem ocorrências periódicas de falha na extremidade inferior.

Para tal foi avaliada a campanha anterior do trocador de calor da área A-228 para estabelecer as bases para estimarmos o melhor tempo para a inversão do trocador. Foi utilizado o software Weibull++ versão 6, desenvolvido pela RELIASOFT. A modelagem do problema respeitou as seguintes premissas:

- Os dados analisados correspondem às falhas em tubos até a data da inversão na campanha do 8º feixe tubular;
- São consideradas falhas todas as intervenções de plugueamento de tubos (um tubo plugueado corresponde a uma falha);
- Tubos que não estavam em estado de falha no momento da inversão assumirão o status de “suspensão”;
- As respostas serão obtidas a partir de um modelo de cálculo de confiabilidade para 1 tubo.

Os seguintes dados foram considerados:

- Início de operação: 04/07/2002;
- Histórico de Falhas:
 - 21/02/2003 – 1 falha;
 - 10/09/2003 – 19 falhas;
 - 15/09/2003 – 13 falhas;
 - 03/10/2003 – 16 falhas;
 - 15/10/2003 – 20 falhas;
 - 02/12/2003 – 8 falhas;
 - 10/12/2003 – 8 falhas;
 - 10/12/2003 – 790 tubos ainda em operação (momento da inversão).

Para efeito de análise dos dados de falhas as informações foram assim dispostas:

TABELA 4.3 – ARRANJO DAS INFORMAÇÕES PARA ANÁLISE DE WEIBULL.

Tempo de Operação (dias)	Número de Falhas	Falha / Suspensão
231	1	Falha
432	19	Falha
437	13	Falha
455	16	Falha
467	20	Falha
515	8	Falha
524	8	Falha
524	790	Suspensão

Conforme sugestão do software, os dados foram modelados conforme distribuição de Weibull 3 parâmetros pelo método da máxima verossimilhança, regressão pelo método padrão, ranking pelo método de categorias medianas e nível de confiança pelo método da matriz de Fisher.

Os parâmetros obtidos foram:

- $\beta = 5,777173$;
- $\eta = 612,7153$;
- $\gamma = 110,725$.

Onde:

$$f(t) = \frac{\beta(t-\gamma)^{\beta-1}}{\eta^\beta} \exp\left[-\left(\frac{t-\gamma}{\eta}\right)^\beta\right], \text{ para } t \geq \gamma \quad (4.1)$$

Significado dos parâmetros:

β (parâmetro de forma), $\beta > 3,2$ significa que o comportamento da taxa de falhas apresenta um crescimento inicial suave, depois se tornando mais acentuado; falhas de caráter de envelhecimento ou desgaste; a distribuição estatística aproxima-se da distribuição normal; modo de controle da falha possível por plano de manutenção preventiva.

η (parâmetro de escala), η significa o tempo onde o valor da probabilidade de falha é de 63,2%, também conhecido como vida característica (não confundir com MTBF).

γ (parâmetro de localização), γ indica a vida mínima do componente (vida até a qual se considera a confiabilidade como 100% para o modo de falha em questão).

O β é um parâmetro de forma, enquanto o η e o γ devem ser lidos na unidade de tempo utilizada, que para este caso foi em dias.

Para efeito da previsão de quando as falhas irão ocorrer, foi feita uma projeção da confiabilidade de um tubo, medida a partir do tempo 200 dias até o tempo 400 dias, com intervalo de 10 dias. Para essa análise foi utilizado um índice de confiança de 95%, ou seja, em se mantendo as condições operacionais da época da ocorrência das falhas analisadas, temos 95% de confiança de que as falhas futuras irão seguir exatamente conforme esta previsão.

Com os valores de confiabilidade de um tubo e o número total de tubos do equipamento (875), podem-se projetar para os tempos listados, quantos tubos irão falhar.

TABELA 4.4 – PREVISÃO DE NÚMERO DE TUBOS FALHOS AO LONGO DO TEMPO, EM FUNÇÃO DA CONFIABILIDADE DE UM TUBO.

Tempo (dias)	Confiabilidade			Falhas		
	Limite Inferior	Valor Mais Provável	Limite Superior	Limite Inferior	Valor Mais Provável	Limite Superior
200	0,999906	0,999985	0,999998	0	0	0
210	0,999847	0,999973	0,999995	0	0	0
220	0,999762	0,999953	0,999991	0	0	0
230	0,999645	0,999922	0,999983	0	0	0
240	0,999487	0,999875	0,999970	0	0	0
250	0,999278	0,999808	0,999949	0	0	1
260	0,999008	0,999714	0,999917	0	0	1
270	0,998665	0,999583	0,999870	0	0	1
280	0,998234	0,999408	0,999802	0	1	2
290	0,997702	0,999175	0,999704	0	1	2
300	0,997052	0,998872	0,999568	0	1	3
310	0,996266	0,998481	0,999383	1	1	3
320	0,995323	0,997985	0,999132	1	2	4
330	0,994204	0,997362	0,998801	1	2	5
340	0,992883	0,996588	0,998366	1	3	6
350	0,991337	0,995636	0,997804	2	4	8
360	0,989538	0,994475	0,997086	3	5	9
370	0,987455	0,993070	0,996177	3	6	11
380	0,985057	0,991384	0,995039	4	8	13
390	0,982308	0,989374	0,993627	6	9	15
400	0,979170	0,986995	0,991893	7	11	18

Os dados da tabela 4.4 mostram que após 280 dias de operação temos uma alta probabilidade da ocorrência da 1ª falha nos tubos. Entretanto, como citado anteriormente, esta falha pode ocorrer e ainda ser possível operar o equipamento de maneira satisfatória.

Segundo a avaliação estatística dos dados da 8ª campanha do trocador de calor da área A-228, da medição indireta da espessura em 18 tubos da campanha atual (onde foi verificada taxas de corrosão de até 1,1 mm/ano – na região abaixo da formação do anel) e assumindo um risco aceitável de ocorrerem até seis tubos apresentando falhas, foi recomendado proceder à inversão do trocador de calor dentro de um intervalo entre 10 a 12 meses de operação. No caso do trocador da campanha atual essa intervenção deveria ocorrer então entre março e maio de 2005.

Por razões comerciais, a avaliação do risco foi revista, e assumindo-se um risco maior decidiu-se proceder à inversão apenas em agosto de 2005 (15 meses).

Conforme as previsões realizadas, após 12,5 meses de operação o trocador de calor apresentou sinais de estar com tubos furados. Como resultados da inspeção realizada nesta ocasião foram encontrados oito tubos com falhas, o que está coerente com as previsões estatísticas de que neste tempo de vida seriam esperados entre quatro e 13 tubos furados.

Os dados do trocador de calor da A-328 não apresentam a possibilidade de modelagem como os da A-228. Entretanto a previsão que foi realizada levando em consideração a medição indireta da espessura dos tubos (aproximadamente a metade da encontrada na A-228), e assumindo o risco de alguns poucos tubos furados, sinaliza que a inversão deve ser realizada entre janeiro e fevereiro de 2006 (início de operação em fevereiro de 2004).

Como era de se esperar, até o momento (novembro de 2005) não houve ocorrência de falhas em tubos do trocador de calor da A-328.

Da mesma maneira todos os registros das campanhas anteriores foram modelados estatisticamente para a aquisição de indicadores de confiabilidade que retratem de forma simples um comparativo entre as campanhas.

Para este problema em questão os indicadores B10 e MTTF foram selecionados. O B10 é o tempo no qual a probabilidade de falha do tubo atinge 10%, ou então o tempo no qual 10% dos tubos do trocador devem estar falhos. O MTTF (tempo médio para a falha de um tubo) representa o mesmo conceito do B10, porém com a probabilidade de falhas de 50%. O MTTF sempre será maior que B10, mas quanto mais próximos significa que depois de iniciadas as primeiras falhas, as seguintes estão muito próximas de acontecer.

TABELA 4.5 – INDICADORES DE CONFIABILIDADE DAS CAMPANHAS DO TROCADOR DE CALOR DO 1º EFEITO DA A-228.

Identificação do trocador	Período de operação	MTTF (dias)	B10 (dias)
1	77 ~ 83	2.371,2	2.264,1
2	83 ~ 87	1.802,5	1.545,1
3	87 ~ 90	1.615,0	1.384,3
4	90 ~ 95	1.815,2	1.556,0
5	95 ~ 98	2.096,9	1.708,4
6	98 ~ 00	756,1	542,2
7	00 ~ 02	944,8	727,4
8	02 ~ 04	678,0	525,8

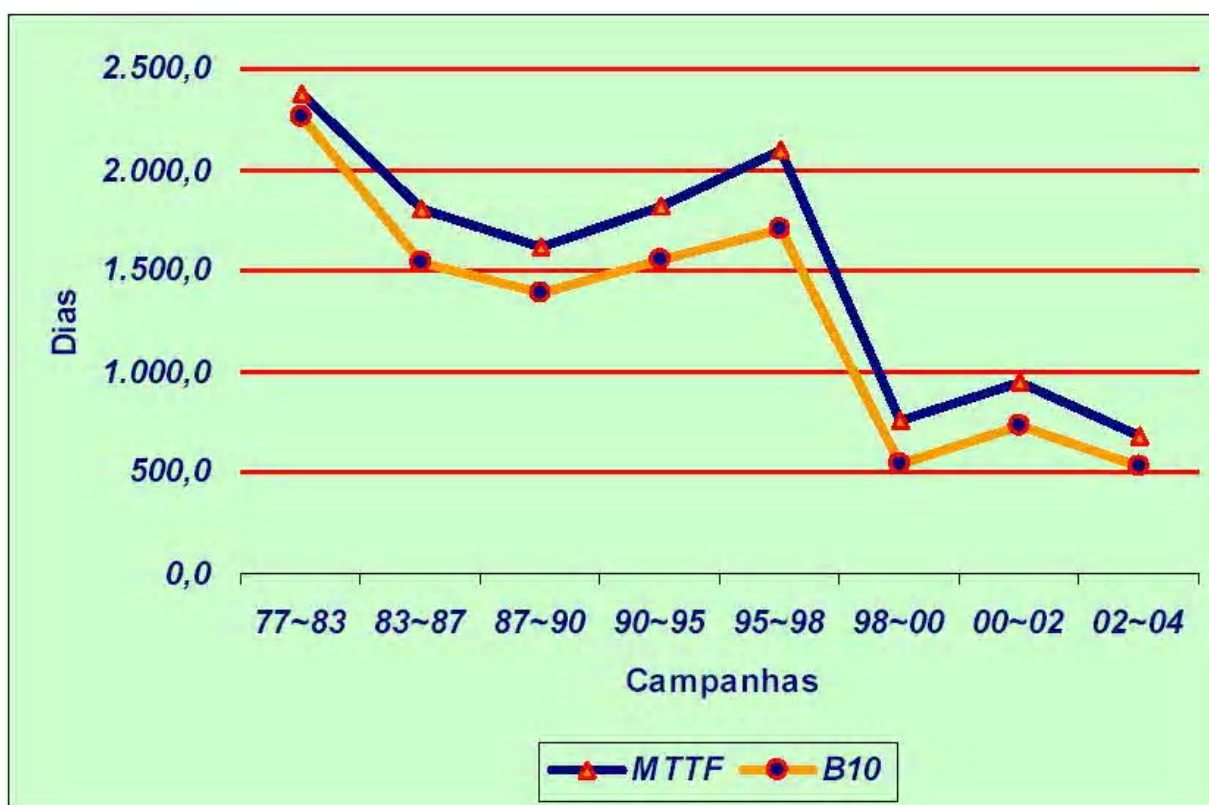


Figura 4.18 – Redução da confiabilidade do trocador de calor do 1º efeito da A-228 ao longo do tempo.

Claramente, se observa na forma de indicadores que as campanhas foram reduzidas ao longo do tempo em função da ocorrência de falhas nos tubos.

4.5 - CAUSAS FÍSICAS DAS FALHAS

Com base nos estudos realizados pode-se concluir que cada uma das formas identificadas como falhas comuns presentes nos trocadores de calor do 1º efeito possui agora suas causas físicas mais claras, as quais serão propostas a seguir:

Caso 1

- Formação de um “anel” interno no tubo próximo a sua extremidade superior, por uma taxa de corrosão mais acelerada nesta região (figuras 2.5 e 2.6);
- Tubo apresentando colapso caracterizado pelo seu fechamento (figura 2.7A);
- Tubo apresentando colapso e degola (figura 2.7B).

Cada uma destas três formas da falha se apresentar está relacionada a um mesmo mecanismo, que é a corrosão generalizada, porém que apresenta taxas diferentes a depender da região.

Conforme já discutido, os fatores que contribuem para esse mecanismo são: a temperatura (que aumenta ao longo do tubo), a presença de clorato de sódio, a presença de um regime de fluxo térmico diferenciado e a ocorrência de um processo de corrosão-erosão. Estes fatores ao longo do tempo foram responsáveis pela corrosão dos tubos de níquel, que se tornou mais intensa quando alguns destes sofreram alterações, que será concluído a seguir.

Uma grande parte dos tubos falha porque o processo de corrosão logo abaixo do espelho é de tal forma acelerado que causa a ocorrência de furos nessa região.

O colapso abaixo do espelho ocorre quando a extremidade superior (aproximadamente 200 mm abaixo do espelho superior) perde espessura de modo generalizado de tal forma que a parede do tubo não resiste à pressão externa. O tubo não necessariamente sofre ruptura ou furo na sua parede, porém torna-se inútil ao equipamento.

O terceiro caso ocorre quando as duas formas estão concorrendo em velocidades similares, onde acontece o colapso do tubo ao mesmo tempo em que existe uma perda excessiva de material abaixo do espelho (formando um entalhe), ocorrendo assim o colapso do tubo. Essa forma é geralmente mais agressiva, pois provoca vazamentos de grandes proporções, inviabilizando a continuidade operacional.

Estes mecanismos possuem uma clara dependência com o tempo e estão presentes em todos os tubos desde o início de operação do trocador de calor.

Caso 2

- Furo por pites localizados próximos à extremidade superior dos tubos (figura 2.8).

Esta situação está relacionada à formação de vapor ainda dentro dos tubos do trocador, o que somente deveria ocorrer no vaso evaporador a montante.

Para o completo entendimento das conclusões aqui apresentadas é necessário acrescentar que o projeto do trocador de calor do 1º efeito das duas áreas prevê uma tela em níquel instalada antes da entrada da solução de NaOH (logo abaixo do espelho inferior). Essa tela possui única e exclusivamente a função de garantir que blocos de sal, que se acumulam no sistema ao longo da operação, não sejam direcionados para os tubos do trocador. Esses blocos maiores de sal ao se chocarem com a tela são quebrados em pedaços menores, os quais não são suficientes para a obstrução dos tubos.

A tela de níquel está submetida a um processo de corrosão-erosão, e ao longo de sua vida útil são necessários alguns reparos. Esses reparos são realizados para recompor alguma das seções da tela.

No momento em que a tela perde alguma de suas seções, o trocador fica vulnerável a obstrução de alguns de seus tubos por sal do sistema.

De modo localizado, a obstrução total de um tubo causaria a perda momentânea deste tubo para o processo, que pode ser revertida na intervenção seguinte. Entretanto quando a obstrução é parcial, algo que não é incomum, causa uma mudança na vazão no tubo parcialmente obstruído, de modo que pontualmente esse aumento de velocidade causa uma queda de pressão, e conseqüente evaporação dentro do tubo.

Nesta situação o tubo está submetido ao mecanismo denominado erosão por cavitação, o qual é aleatório e depende da integridade da tela de níquel a jusante do trocador.

Caso 3

- Furo por pites generalizados que ocorrem em regiões mais distantes da extremidade superior (figura 2.9).

Conforme já discutido, esse mecanismo (erosão por cavitação) ocorreu quando o trocador de calor da A-328, após muitas falhas de natureza similar ao Caso 1 acima discutido, estava com aproximadamente 45% dos seus tubos inutilizados.

Uma vez que havia uma quantidade significativa de tubos inutilizados, os restantes foram sobrecarregados quanto à vazão de solução de NaOH, o que fatalmente elevou a velocidade de fluxo em cada tubo, vindo alguns a falhar dessa maneira.

Tal mecanismo não é esperado em um trocador novo ou com poucos tubos isolados.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Entendendo o conceito de que problemas multidisciplinares devem ser resolvidos por equipes multidisciplinares, atualmente o problema está sendo tratado na forma de uma estrutura matricial de Grupo de Confiabilidade, onde membros das diversas equipes se agrupam temporariamente de modo independente da estrutura funcional, tendo como objetivo nivelar o conhecimento nos diversos campos envolvidos e propor ações integradas para o crescimento da confiabilidade dos equipamentos.

A comparação entre as informações de campo e o conhecimento disponível na literatura, foi suficiente para eliminar a controvérsia existente em alguns pontos específicos, como a relevância do clorato de sódio e da velocidade de fluxo.

Entretanto verifica-se também a necessidade de uma caracterização definitiva e detalhada do mecanismo químico que provoca a corrosão do níquel no ambiente de soda cáustica presente no 1º efeito de evaporação.

O modo de falha, bem como os fatores que influenciam o mecanismo pelo qual o modo de falha se desenvolve estão conhecidos e respaldados pelas amostras obtidas das campanhas dos equipamentos. A hipótese do processo de corrosão ser influenciado por gradientes de temperatura no tubo caracteriza-se como fato, uma vez que a literatura trata desse tema e os dados de campo demonstram sua ocorrência.

Verificou-se que a camada protetora (óxido de níquel) será atacada mais severamente por ação abrasiva se ocorrerem descontinuidades superficiais, aumentando a velocidade de corrosão; processo que ocorre na extremidade superior do tubo.

Além dos pontos críticos de corrosão, foram localizadas também outras regiões onde a corrosão ocorre, porém a taxas menos severas. Essa informação foi fundamental para a determinação dos fatores de influência no processo.

As taxas de corrosão presentes foram estimadas em função de medições nos tubos e utilizadas para a avaliação dos períodos adequados para intervenção de manutenção.

De modo quantitativo, sob a forma de indicadores, se conhece agora como a confiabilidade foi reduzida ao longo do tempo, e se tem uma base de comparação para medir a efetividade das ações para as campanhas futuras.

Os períodos adequados para intervenção de manutenção foram obtidos em função de análises estatísticas de Weibull e medições de espessura dos tubos. Experiências de campo recentes comprovaram os tempos obtidos anteriormente.

Os efeitos mecânicos que possivelmente estariam influenciando o modo de falha foram totalmente descartados, uma vez que se observou tratar, exclusivamente, de um problema de corrosão devido ao processo do equipamento.

Uma das hipóteses analisadas como causa raiz da falha foi a vibração nos tubos causada por deficiências no fluxo de vapor pelo casco. A hipótese propõe que a vibração seria o fator responsável pela redução da seção resistente do tubo na região próxima ao espelho superior e conseqüente aparecimento de furos ou degola.

Ao longo do tempo observou-se que a vibração do conjunto, a qual é claramente perceptível, vem aumentando. Uma análise fluido-mecânica identificou que o lado do vapor apresentava uma deficiência básica, a ausência de chicanas para direcionar corretamente o fluxo de vapor no casco. Sem as chicanas os tubos apresentam um vão livre de 4.502 mm, enquanto normas internacionais, como o TEMA (Thermal Exchanger Manufacturers Association), recomendam a aplicação de chicanas para vãos maiores que 3.000 mm. Outro ponto identificado foi a esbeltez do tubo (a espessura era baixa para absorver os efeitos do fluxo de vapor).

Possíveis soluções foram discutidas e algumas já estão em processo de teste e implantação. Prioritariamente serão tratadas as soluções relacionadas a ajuste do processo com objetivo de minimizar os fatores de influência na corrosão. Posteriormente alterações no projeto mecânico dos trocadores serão também avaliadas com maior profundidade.

Este trabalho teve como objetivo indicar os caminhos para possíveis soluções para o problema de corrosão nos tubos de Ni200 dos trocadores de calor do 1º efeito da planta de cloro soda da BRASKEM em Alagoas, podendo ser avaliado quanto a sua abrangência para outras plantas similares que utilizam a tecnologia de células eletrolíticas de diafragma.

Na seqüência do presente trabalho recomenda-se os seguintes estudos:

- Determinação do mecanismo de corrosão do níquel no processamento da soda cáustica em presença de clorato de sódio;
- Validação de metodologia para determinação da vida remanescente de trocadores de calor, utilizando análise de Weibull.

CAPÍTULO 6 - RECOMENDAÇÕES

O conhecimento a respeito das condições que determinam a ocorrência dos mecanismos de dano presentes no trocador de calor do 1º efeito é o primeiro passo para se traçar estratégias de resolução do problema, ou pelo menos permitir a formulação de políticas de manutenção que atuem de maneira a evitar a ocorrência de paradas não programadas em função de furo nos tubos do trocador.

Portanto, a resolução deste problema pode ser encarada pelo menos de duas maneiras: adoção de estratégias de manutenção que atendam a condição atual; e ações de modificação de processo e projeto mecânico tais que as condições favoráveis ao mecanismo de dano sejam minimizadas.

Outro ponto importante é verificar se as alterações realizadas na planta ao longo do tempo e que causaram aumento da taxa de corrosão dos tubos, foram viáveis financeiramente quando avaliadas em relação à vida atual dos trocadores de calor do 1º efeito.

6.1 - VIABILIDADE DAS MUDANÇAS DE PROCESSO AO LONGO DO TEMPO

Conforme já citado no capítulo 1 deste estudo, cada um dos tubos de Ni200 nas dimensões de projeto dos dois trocadores de calor do 1º efeito possui custo de R\$ 1.120,00 (€ 280,00). O trocador da A-228 possui 875 tubos, sendo o valor de aquisição de um novo feixe tubular na ordem de R\$ 980.000,00 (€245.000,00). Assumindo que o trocador da A-228 pode ter uma vida total de 2 anos, conforme será discutido a seguir, tem-se que o custo anual com a aquisição dos tubos é de R\$ 490.000,00 (€ 122.500,00). Considerando também os custos de manutenção para substituição dos tubos, pode-se assumir como estimativa bastante precisa o valor de R\$ 550.000,00 por ano.

Para o trocador da A-328, o valor de aquisição dos 675 tubos novos é de R\$ 756.000,00 (€ 189.000,00), e estima-se que o mesmo poderá ter uma vida total de 4 anos. O custo anual com a aquisição do novo feixe é então de R\$ 189.000,00 (€47.250,00). Com os custos de manutenção pode-se estimar então um valor anual de R\$ 230.000,00.

Para os dois trocadores tem-se então um custo anual de manutenção da ordem de R\$ 780.000,00. Foi citado que os custos com energia elétrica são atualmente de R\$ 10.000.000,00 por mês. As alterações na planta que ocasionaram a piora nas campanhas dos trocadores de calor do 1º efeito

foram no sentido de reduzir o consumo de energia elétrica, aumentando-se a eficiência das células eletrolíticas.

O custo atual da energia elétrica para um consumo de 170 MWh é de R\$ 120.000.000,00 por ano. Anteriormente para um consumo de 180 MWh estimou-se que esse custo seria de R\$ 127.000.000,00, em valores atuais. A redução de R\$ 7.000.000,00 no consumo de energia elétrica anual, contra as despesas de R\$ 700.000,00 anuais para manutenção nos dois trocadores de calor, mostra que as modificações na planta apresentam ganhos recorrentes, o que demonstra sua viabilidade econômica.

6.2 - ADEQUAÇÃO DA ESTRATÉGIA DE MANUTENÇÃO

As estimativas de vida total dos trocadores de calor colocadas no item anterior foram obtidas em função das avaliações de dados de falhas e dados de medição e estimativa da taxa de degradação. O trocador de calor da A-228, que por ter permitido um maior número de informações operacionais e de manutenção, serve de base também para a previsão do trocador de calor da A-328.

As informações estatísticas mostram que até um ano de operação o trocador da A-228 não deve apresentar um número grande de falhas. Este seria então o momento ideal para realizar a intervenção de inversão do trocador, uma vez que a experiência mostra que se a inversão for realizada apenas após um número elevado de falhas, grande parte dos tubos já estará em avançado processo de degradação, o que os torna vulneráveis à pressão externa mesmo após serem colocados a operar na parte inferior do trocador.

A colocação de uma luva de proteção não se mostra uma ação efetiva para a minimização das falhas se tomada de maneira isolada, uma vez que transfere o problema para uma outra região que também sofre uma elevada taxa de degradação, pode ser uma boa prática se for feita ao mesmo tempo da inversão do trocador, pois atuará como um elemento que confere maior estabilidade estrutural a parede do tubo na região onde este havia sido severamente corroído, uma vez que estará na região inferior, onde a taxa de corrosão é menor. A luva de proteção de fato irá agir reforçando a parede degradada do tubo contra a ação da pressão externa, porém sem causar problemas de corrosão adicionais.

A inversão recente do trocador de calor da A-228, em agosto de 2005, já foi realizada com a instalação de luvas de proteção na extremidade dos tubos que já operavam desde maio de 2004. Conforme experiências anteriores, a inversão do trocador apenas reduzia um pouco a frequência

de falhas. Após essa última inversão não houve novas falhas até o momento (fevereiro de 2006), o que mostra a efetividade dessa ação.

De um modo geral, a recomendação em termos de política de manutenção é inverter após um ano de operação, a instalar de luvas de proteção durante a inversão (na extremidade dos tubos solidária ao espelho que operou na parte superior) e substituir os tubos integralmente após um ano da inversão, fazendo com que o trocador tenha vida total de dois anos.

O trocador da A-328, por ter uma menor taxa de degradação (aproximadamente metade da taxa do trocador da A-228), estima-se que o tempo ótimo para inversão seja após dois anos, e que este opere por mais dois anos, alcançando uma vida total de quatro anos, também se instalando as luvas de proteção durante a inversão.

Tais estimativas são tomadas com base na premissa de que a ocorrência de falhas em quantidade pequena é ainda admissível, portanto não há fator de segurança sendo aplicado na determinação desses tempos.

6.3 - MODIFICAÇÕES DE PROCESSO E DE PROJETO

Basicamente foi identificado que o modo de falha presente é influenciado por quatro fatores inerentes ao processo do equipamento:

- Temperatura;
- Gradientes de temperatura na parede do tubo;
- Teor de clorato de sódio;
- Velocidade de fluxo;
- Presença de sal aparente.

A temperatura de processo e o teor de clorato de sódio são considerados os fatores primários de influência no processo corrosivo estudado. Diversas literaturas citam a relevância do teor de clorato, especialmente quando associado à determinada temperatura. Além de serem fatores citados em diversas literaturas, são também as variáveis que claramente sofreram alterações ao mesmo tempo em que houve aumento das taxas de degradação.

A velocidade de fluxo e a presença de sal aparente, apesar de serem constituintes importantes no processo corrosivo, não apresentam indícios suficientes para serem considerados os de maior influência, uma vez que os dados de campo não demonstram que as falhas ocorrem motivadas por esses fatores. O padrão de quatro regiões apresentando taxas de corrosão distintas e o fato de

a superfície de corrosão se apresentar lisa demonstram que esses fatores podem ser considerados secundários.

Outro ponto fundamental é que não há indícios de que as vazões ou o teor de sal aparente tenham aumentado de modo tal que pudessem causar o aumento da taxa de degradação ao longo do tempo.

Com isso, em relação a alterações de processo, recomenda-se que sejam avaliadas alternativas de redução de temperatura e da quantidade de clorato de sódio em conjunto com a adição de inibidores de corrosão.

Mudanças no projeto mecânico do trocador de calor, também estão sendo avaliadas.

6.3.1 - REDUÇÃO DA TEMPERATURA DE PROCESSO E GRADIENTES DE TEMPERATURA NA PAREDE DO TUBO

De modo ainda não totalmente conhecido, a temperatura do processo de evaporação da soda cáustica tem aumentado ao longo do tempo.

Recentemente, descobriu-se numa verificação do restante do sistema, que há a formação de uma incrustação na parede interna dos tubos dos trocadores de calor do 2º e 3º efeitos, que ainda está em estudo, mas, segundo especialistas no processo, a película é suficiente para reduzir a eficiência térmica desses trocadores, fazendo com que seja necessário aumentar a carga térmica no trocador do 1º efeito.

Essa informação levou à ação de remoção parcial desta película nos dois trocadores. A técnica selecionada foi a de hidrojato, que consiste em um jato de água de alta pressão que percorre toda a extensão dos tubos, removendo o material.

Após os primeiros testes na aplicação desta técnica e remoção do resíduo, foi constatada a redução da temperatura do sistema.

A equipe de engenharia de processo deverá estimar em que intervalo de tempo ocorre a formação desta película para que se possa atuar de forma preventiva na sua remoção.

Recomenda-se a remoção total da incrustação presente na parede interna dos tubos dos trocadores de calor do 2º e 3º efeitos.

6.3.2 - REDUÇÃO DO TEOR DE CLORATO DE SÓDIO

A literatura mostra que teores de clorato acima de 100 ppm, no licor de células são suficientes para a ocorrência do processo corrosivo.

Segundo o histórico de processo, a planta de evaporação de soda cáustica sempre recebeu licor de célula com teores de clorato acima deste limite.

Em função do uso da tecnologia de células de diafragma, sempre haverá a presença de clorato no licor. As ações de processo estão na linha de controle do teor de clorato em níveis em torno de 400-500 ppm, o que está bastante acima do limite, acima indicado.

O teor de hipoclorito também exerce influência, no teor de clorato, no trocador de calor do 1º efeito, uma vez que com o aumento da temperatura no processo de concentração de soda, a degradação do hipoclorito ocorre em clorato de sódio.

Atualmente, não se consegue visualizar ações efetivas de redução do teor de clorato em função de limitações tecnológicas, entretanto é um item que deve ser constantemente avaliado.

6.3.3 - ADIÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO

Segundo *Leclef* (1987), o Boro-hidreto de Sódio (SBH) tem sido relatado como um inibidor de corrosão para a camada protetora de Ni ou suas ligas, em equipamentos de concentração de soluções. A adição do inibidor (12% NaBH₄; 40% NaOH; H₂O) deve ser feita preferencialmente antes da entrada do evaporador do 1º efeito. O mecanismo pelo qual o inibidor atua não está totalmente esclarecido, porém sua efetividade tem sido comprovada.

Entende-se que seu efeito está na formação de uma camada protetora de Ni₂B, obtida em laboratório (1000 ppm de SBH). Todavia com a adição normal de tratamento industrial (5 a 10 ppm de SBH), essa camada não é observada.

Percebe-se no tratamento industrial que o teor de níquel, na soda cáustica final, é reduzido drasticamente após poucos dias de uso do inibidor SBH, e que pouco tempo após a cessação do tratamento, o teor de níquel retoma os valores iniciais. Essa informação de campo reforça a hipótese da formação de uma camada protetora.

Esta solução está, atualmente, sendo testada nos equipamentos que são objeto deste estudo. Os dados preliminares de teor de níquel na soda final sinalizam uma redução, mostrando um menor consumo de níquel dos equipamentos, porém em função dos custos do tratamento, não se tem,

ainda, uma avaliação da viabilidade em função de não se conhecer, totalmente, os benefícios de aumento de campanha real.

6.3.4 - MUDANÇAS NO MATERIAL DOS TUBOS DOS TROCADORES

A alteração do material dos tubos é uma possibilidade.

As opções disponíveis são o E-brite 26-1 (aço inoxidável ferrítico) o SAF 2906 (aço inoxidável austeno-ferrítico – patente da SANDVIK Steel) e o Inconel 600 (liga de alto Ni).

Quanto ao E-brite 26-1, pesa contra a menor resistência ao desgaste superficial e a possibilidade de se desenvolver o mecanismo de corrosão intergranular. Em relação ao SAF 2906, apesar de ter grande resistência ao ataque abrasivo, por conta de sua elevada dureza, não é ainda um material consagrado e totalmente conhecido quanto aos mecanismos de dano que podem se desenvolver na operação de plantas de evaporação. Qualquer das duas opções implicaria também numa mudança completa no arranjo das plantas, uma vez que os coeficientes de condutividade térmica são pelo menos 30% menores que o níquel, exigindo assim trocadores de calor maiores que os atuais. O Inconel 600, apesar de não ser a especificação padrão para esta aplicação, será avaliado para um futuro teste. Será elaborado um plano de amostragem com a instalação de alguns tubos deste material.

A princípio, alterações no material dos trocadores estão sendo consideradas como menos prioritárias, uma vez que existem ações de ajuste de processo mais simples a serem realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARKEL, B.M.; “Accelerated Corrosion of Nickel Tubes in Caustic Evaporation Services”; Materials Performance; Corrosion – NACE 79, paper 13; 1979.
2. BOMMARAJU, V.T., OROSZ, P.J., “Caustic Evaporator Corrosion: Causes and Remedy”, Occidental Chemical Corporation; 2000.
3. CRUM, J.R., LIPSCOMB, W.G.; “Performance of Nickel 200 and E-Brite 26-1 in First Effect Caustic Environments”; 1984.
4. EFIRD, K.D.; “Flow Induced Corrosion”; Uhlig’s Corrosion Handbook, 2^a ed., p. 233-248; 2000.
5. FOKIN, M.N., ZHURAVLEV, V.K., MOSOLOV, A.V.; “Some Aspects of the Electrochemical Behavior of Stainless Steels in NaOH Solutions”; 1979.
6. GENTIL, V.; “Corrosão”; Editora Guanabara; Rio de Janeiro; 4^a Edição; 341p; 2003.
7. JUCHNIEWICZ, R., SOKÓLSKI, W., WALASZKOWSKI, J., DOMZALICKI, P., PIEROZYNSKY, B.; “The Electrochemical Protection of Nickel in an NaOH + NaCl Solution”; 1991.
8. KEARNS, J.R., JOHNSON, M.J.; “The Corrosion of Stainless Steel and Nickel Alloys in Caustic Solutions”, Corrosion – NACE 84, paper 146; 1984.
9. LECLEF, STEPHANE; “Reduction of Nickel Corrosion in Caustic Soda Concentration with Sodium Borohydride”; 1987.
10. LEVIN, V.A., LEVINA, E.E.; “Corrosion-Electrochemical Behavior of Metals in Alkali Solutions”, Protection of Metals, vol. 31, n^o 4, p. 347-358; 1995.
11. NIDI – Nickel Development Institute; “Corrosion Resistance of Nickel and Nickel-Containing Alloys in Caustic Soda and Other Alkalis”; Publication n^o 281; 1984.
12. POSTLETHWAITE, J., NESIC, S., ADAMOPOULOS, G., BERGSTROM, D.J.; “Predictive Models for Erosion-Corrosion under Disturbed Flow Conditions”; CORROSION SCIENCE, vol. 35, n^o 1/4; 1993.
13. SCHILLMOLLER, C.M.; “Alloy Selection for Caustic Soda Service”. NIDI – Nickel Development Institute; NIDI Technical Series n^o 10019; 1988
14. SPECIAL METALS CORPORATION; “High Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion”; Special Metals, publication n^o SMC-026; 2000.

15. YASUDA, M., TAKEYA, F., HINE, F.; "Corrosion Behavior of Nickel in Concentrated NaOH Solutions Under Heat Transfer Conditon"; NACE, vol. 38, n° 5, p. 256-261; 1982.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)