
Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação Preliminar da Corrosividade de Efluente de Refinaria em Sistema de Resfriamento

Sergio Pagnin^a, Andrea Azevedo Veiga^b, Vânia Maria Junqueira Santiago^c

Abstract

The recycled water is a growing trend and will be a future requirement for freshwater conservation. This article deals with the recycled water from refinery wastewater and its impacts on materials of the water cooling system of the Delayed Coking Unit (DCU) on Gabriel Passos Refinery. This study provides data on fouling and corrosive actions about wastewater reuse on carbon steel and brass alloys, using computer simulations and monitoring techniques like weight loss coupons and Linear Polarisation Resistance (LPR) probe. Example of cooling water quality in an oil refinery, after a year of operation, has been compared to that obtained before the use of wastewater. The application of water reuse in cooling water system, initiated in February 2012, reduces by approximately 360000 m³ a year the amount of water supplied to the cooling water system, collected initially from a lake. Such system is the first one to receive refinery wastewater treated for reuse as replacement water at Petrobras, becoming a reference for all other water cooling system as make up water.

Keywords: corrosion, cooling water, reuse.

Resumo

O reúso de água é uma tendência crescente e será uma exigência futura para a conservação de água doce. Este artigo trata do reúso de água de efluente final de refinaria e os impactos relacionados à área de materiais em sistema de resfriamento de Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) da Refinaria Gabriel Passos (REGAP). O estudo fornece dados sobre a ação incrustante e corrosiva da água de reúso sobre ligas de aço carbono e latão, utilizando simulações computacionais e técnicas de monitoramento por cupons de perda de massa e sonda corrosimétrica. Exemplo de qualidade da água de resfriamento de refinaria de petróleo após cerca de um ano de operação foi comparado ao obtido antes da utilização de efluente de processo. A aplicação de água de reúso no sistema de resfriamento de unidade de processo, iniciada em fevereiro de 2012, permite reduzir em cerca de 360000 m³ a quantidade de água anualmente fornecida para o sistema de resfriamento, inicialmente oriunda da captação do corpo hídrico da região. Tal sistema é o primeiro a receber efluente final de refinaria tratado para fins de uso como água de reposição na Petrobras, tornando-se referência para todas as outras unidades operacionais da empresa.

Palavras-chave: corrosão, água de resfriamento, reúso.

^a Mestre, Engenheiro de Processamento – Petróleo Brasileiro S.A.

^b Doutora, Engenheira de Meio Ambiente – Petróleo Brasileiro S.A.

^c Engenheira de Processamento – Petróleo Brasileiro S.A.

Introdução

As refinarias de petróleo são plantas industriais que possuem uma demanda alta de água para diferentes processos, principalmente os de geração de vapor e de sistema de resfriamento. Entretanto, as fontes de água estão se tornando cada vez mais escassas e caras. Este fato já é uma realidade em nosso país como também em outras partes do mundo. Programas de recuperação e reúso de águas estão em andamento em diversos contextos ao redor do mundo. Em função dessas tendências, uma alternativa à captação de água para utilização em plantas industriais é a de reutilização da água proveniente de efluente final da refinaria. A utilização de grandes volumes de água em diferentes finalidades resulta na produção de um volume significativo de efluente nas refinarias, cerca de $0,3 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de óleo processado.

A aplicação da água de reuso, proveniente do processo industrial da refinaria, após tratamentos primário, secundário e terciário, foi iniciada em fins de fevereiro de 2012 no sistema de resfriamento da UCR da REGAP. Isto tem permitido reduzir em cerca de 360.000 m^3 a quantidade de água anualmente captada do corpo hídrico da região (Lagoa de Ibirité). Tal sistema é o primeiro a receber efluente final de refinaria tratado como água de reposição na Petrobras, tornando-se referência para todas as outras unidades operacionais da companhia.

Visando-se realizar um estudo comparativo dos possíveis impactos da substituição da água clarificada e filtrada (água industrial) pela água de reúso após tratamento terciário (dessalinização), realizado por Unidade Protótipo de Eletrodíálise Reversa (EDR), realizou-se, inicialmente, a avaliação deste sistema durante o período de março de 2012 a novembro de 2012. Neste período a operação desta torre foi realizada direcionando-se 100% da água de reúso (produto da EDR) para reposição da mesma, representando esta, cerca de 79,7 % da demanda de água de reposição daquele sistema de resfriamento.

Dando-se continuidade a avaliação iniciada com o advento do reúso, monitorou-se o mesmo sistema por mais um período, de dezembro de 2012 à novembro de 2013, mantendo-se o direcionamento de 100% da água de reúso para a reposição da torre em questão, sendo que, em 2013, esta representou cerca de 64% da demanda de água de reposição do mesmo sistema.

O sistema de água de resfriamento em estudo atende exclusivamente a uma unidade de processo, cuja função é o de descartar o calor transferido a água, principalmente, por permutadores de calor de diferentes metalurgias (aço carbono, aço inoxidável e latão). Na Tabela 1 estão descritas as principais características de projeto e de operação deste sistema.

Tabela 1 - Características do Sistema de Resfriamento da UCR da REGAP.

Parâmetro	Unidade	Valor
Volume do sistema	m^3	900
Vazão de circulação de projeto	m^3/h	3700
Vazão de circulação média de operação	m^3/h	3000
Vazão de reposição média	m^3/h	49,9
Perdas por arraste (% da circulação)	%	0,2
Temperatura média da água de suprimento	$^{\circ}\text{C}$	26,7
Temperatura média da água de retorno	$^{\circ}\text{C}$	34,2

Metodologia

Um sistema de resfriamento está sujeito a formação de depósitos de origem amorfa ou cristalina, e ainda, de origem biológica ou não. Os depósitos formados podem propiciar a inicialização de processos corrosivos, assim como a sua intensificação, ou ainda apresentar características protetoras. A origem dos depósitos pode ser bem diversificada, e ter como origem diversas fontes, tais como: matéria orgânica dissolvida e suspensa na água, tratamentos químicos inadequados, vazamentos provenientes do processo e resultante de particulados formados em processos corrosivos.

Uma das formas de avaliar as características protetoras ou não de um depósito é através de índices de estabilidade da água. O uso destes índices tem como objetivo avaliar as tendências incrustantes ou corrosivas de uma determinada água a partir de análises químicas de determinados parâmetros. Entre os diversos índices, optou-se pelo índice de Saturação de Langelier (ISL) por ser este um dos índices mais difundidos no acompanhamento de tratamentos químicos em sistemas de resfriamento. Estes índices definem o potencial corrosivo-incrustante em relação ao carbonato de cálcio (CaCO_3), a partir do denominado pH de saturação do CaCO_3 em água.

O ISL é calculado a partir das análises de pH, dureza de cálcio, alcalinidade e sólidos totais dissolvidos presentes na água. O índice é calculado pela diferença entre o pH real da água e o pH calculado da saturação de carbonato de cálcio. Se não há diferença, ou seja, $\text{ISL}=0$, a água é dita estável. Se o ISL é positivo, é esperado que a água não seja corrosiva, mas apresente tendência incrustante. Um índice negativo é interpretado como sendo a água agressiva e, portanto, corrosiva, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação do ISL.

ISL	Fenômeno	Observação
3,0	Extremamente severa para incrustação de CaCO_3	Potencial elevado de incrustação
2,0	Muito severa	Potencial elevado de incrustação
1,0	Severa	Potencial elevado de incrustação
0,5	Moderada	Potencial moderado de incrustação
0,0	Água estável	Potencial baixo de corrosão e incrustação
-0,2	Sem incrustação, tendência muito leve para dissolver	Potencial moderado de corrosão
-0,5	Sem incrustação, tendência leve para dissolver	Potencial moderado de corrosão
-1,0	Sem incrustação, tendência moderada para dissolver	Potencial elevado de corrosão
-2,0	Sem incrustação, forte tendência para dissolver	Potencial elevado de corrosão
-3,0	Sem incrustação, tendência muito forte para dissolver	Potencial elevado de corrosão

Uma forma de apresentação dos resultados do LSI é através de gráficos elaborados por recursos computacionais. Um dos principais aplicativos é o simulador *Water Cycle RX - French Creek*, utilizado neste trabalho. Para a execução da simulação são necessárias informações sobre diversos parâmetros físico-químicos da água de alimentação, tais como

alcalinidade, pH, assim como o volume e a vazão de recirculação do sistema de resfriamento. Estes parâmetros são monitorados regularmente.

Por outro lado, a avaliação direta de um processo corrosivo pode ser realizada por diversas técnicas, entre elas, a que mede a ação direta do meio corrosivo sobre corpos de teste conhecidos como cupons de perda de massa em determinado período de tempo, sendo este um dos métodos mais utilizados na identificação e no monitoramento da corrosão. Os cupons de perda de massa são usualmente do mesmo material objeto de avaliação da corrosão. A ação corrosiva corresponde a perda de material é obtida a partir da diferença entre as massas inicial e final do corpo de prova, normalmente uma liga metálica de dimensões pré-definidas. O período de exposição dos cupons pode variar conforme as taxas de corrosão, mas geralmente o tempo utilizado é de trinta dias. Nestes estudos os corpos de teste foram preparados conforme a norma ASTM D-2688 (1). A avaliação do processo corrosivo foi realizada segundo a norma NACE RP-0775 (2). As ligas metálicas testadas foram o aço carbono SAE 1020 e o latão C27000. Foram instaladas duas árvores de teste, uma na água fria, descarga das bombas de recirculação e, a outra, na água quente, retorno da unidade de processo.

Uma segunda técnica de monitoramento empregada foi o uso de sonda corrosimétrica de Resistência de Polarização Linear (RPL). O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico. O potencial de corrosão é o valor do potencial em que um determinado metal sofre a ação corrosiva numa solução de baixa resistividade elétrica (3). A polarização é a aplicação de uma diferença de potencial entre dois pontos. Na avaliação foi utilizada uma sonda RPL de dois eletrodos de aço carbono conectada a um registrador de dados da Emerson Roxar. Os dados foram coletados do registrador através do instrumento MK II, da CorrOcean, atual Emerson Roxar.

Resultados e discussão

As características físico-químicas médias da água clarificada e filtrada e da água de reúso, utilizadas como água de reposição da torre de resfriamento na vazão média de 49,9 m³/h, para um ciclo de concentração igual a 5 e obtidas durante os anos de 2011, 2012 e 2013, encontram-se na Tabela 3.

Os parâmetros destacados na Tabela 3 foram utilizados no cálculo do ISL através de simulação no *French Creek*. Foram realizadas simulações das águas clarificada e filtrada (período Pré-Reúso) e na mistura com água de reúso nos períodos de Pós-Reúso. Para efeitos de comparação, também foram realizadas simulações da criticidade do sistema de resfriamento utilizando-se diferentes qualidades de água de reposição (água clarificada filtrada e água de reúso – Produto da EDR).

Simulações

Os gráficos da figura 1 simulam a criticidade da água do sistema de resfriamento segundo o ISL, em função da variação do pH e do ciclo de concentração, em temperatura crítica de 80°C, utilizando-se 100% de Água Clarificada e Filtrada como água de reposição (situação real – Período Pré-Reúso) e nas condições hipotéticas do sistema ter sido alimentado com tal água nos períodos de Pós-Reúso.

Comparando-se os gráficos pode-se concluir que, o incremento observado ao longo do tempo para a alcalinidade total, condutividade e dureza de cálcio da Água Clarificada e Filtrada (Tabela 3), seria favorável para a operação do sistema de resfriamento em ciclos de concentração mais elevados (até 8), mantendo-se o pH próximo a neutralidade. Entretanto, os riscos de incrustações seriam elevados para condições de operação em pH alcalino e ciclos de concentração superiores a 2.

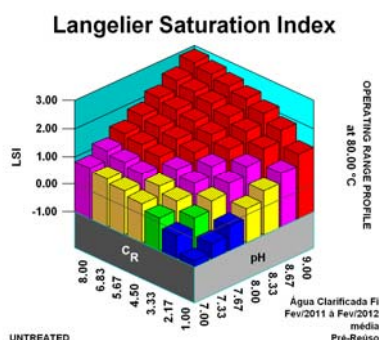
Tabela 3 - Características médias anuais das correntes de água utilizadas na composição da água de reposição do sistema de resfriamento.

Parâmetro	Unidade	Água Clarificada e Filtrada			Água de Reúso		Água de Reposição	
		2011	2012	2013*	2012	2013*	2012	2013*
Alcalinidade Total	mg/L CaCO ₃	48,3	54	82	39,5	60,4	47,6	64,6
Cloretos	mg/L Cl ⁻	53	61	73	65	122	61	91
Dureza Cálcio	mg/L CaCO ₃	-	49,8	55,3	10,6	22,3	23,5	34,2
Ferro Total	mg/L Fe	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
Amônia	mg/L N-NH ₃	-	-	-	1,23	3,37	-	-
pH	-	6,8	6,6	6,9	7	7,5	6,7	7
Sílica	mg/L	10,7	13,7	13,8	9,7	10	13,1	12,5
Sulfato	mg/L SO ₄	63,2	41	51,3	18,3	63,1	25,8	49,2
Sólidos Suspensos	mg/L	0,2	-	3	-	-	-	2,8
Turbidez	NTU	0,1	2,6	1,9	-	-	1,6	3,4
Condutividade	µS/cm	184	319	537	348	676	330	657
DQO Mn	mg/L O ₂	-	-	-	8,1	12,2	-	-

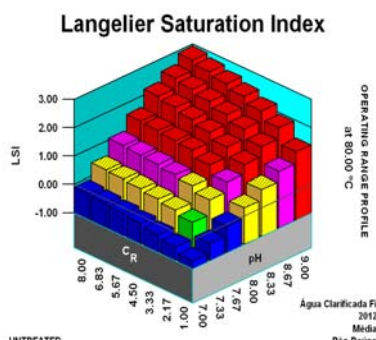
(*) Médias de janeiro a novembro de 2013.

Água Clarificada e Filtrada – Médias

(a) Pré-Reúso (Fev/11 a Fev/12)



(b) Pós-Reúso - 2012



(c) Pós-Reúso - 2013

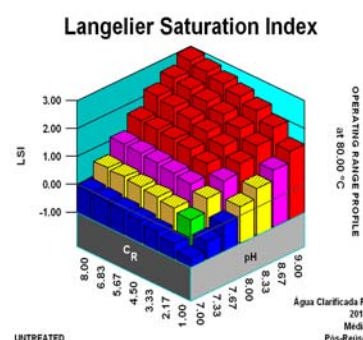
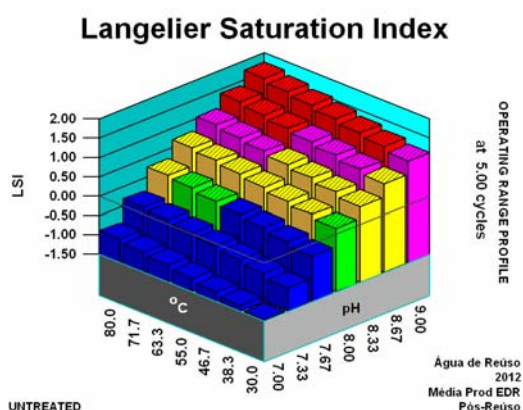


Figura 1 - Simulações da criticidade da água segundo o ISL em função da variação do pH e do ciclo de concentração do sistema de resfriamento, utilizando-se 100% de Água Clarificada e Filtrada como água de reposição – Situação real (a) e situações hipotéticas (b e c).

Na figura 2 observa-se a variação da criticidade da água do sistema de resfriamento, em relação ao ISL, quando na situação hipotética de operação de tal sistema com 100% de água de reposição oriunda da Água de Reúso (Produto EDR) para os períodos de Pós-Reúso. Similarmente, na figura 3 observa-se a variação do ISL na operação do sistema de resfriamento em condições reais (reposição com mistura de Água de Reúso com Água Clarificada e Filtrada) nos períodos Pós-Reúso.

Água de Reúso (Produto da EDR) - Médias

(a) Pós-Reúso - 2012



(b) Pós-Reúso - 2013

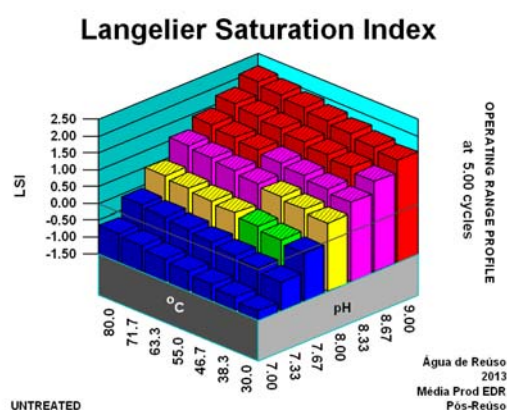
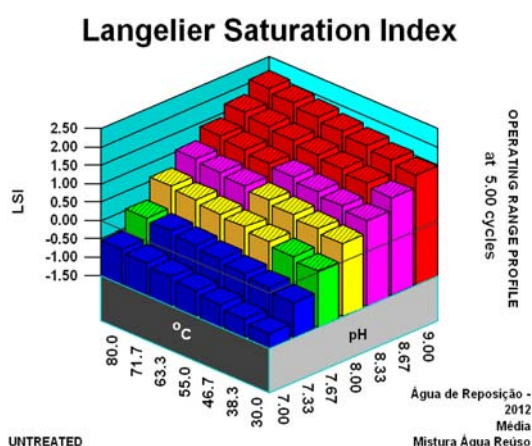


Figura 2 – Simulações da criticidade da água segundo o ISL, em função da variação do pH e ciclo de concentração do sistema de resfriamento, utilizando-se como água de reposição 100% de Água de Reúso – situações hipotéticas.

Água de Reposição (Mistura Água de Reúso + Água Clarificada e Filtrada) - Médias

(a) Pós-Reúso - 2012



(b) Pós-Reúso - 2013

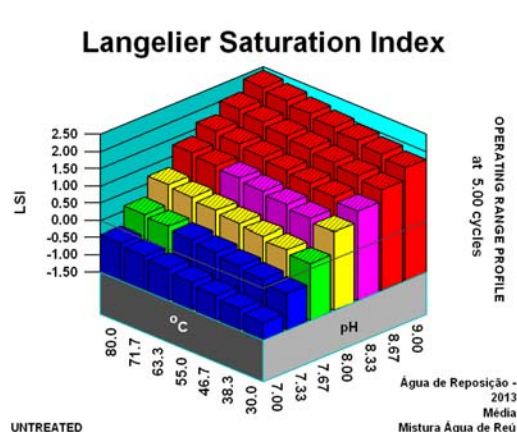


Figura 3 – Simulações da criticidade da água segundo o ISL, em função da variação do pH e ciclo de concentração do sistema de resfriamento, utilizando-se como reposição mistura de Água de Reúso com Água Clarificada Filtrada – situações reais.

Comparando-se os resultados hipotéticos dos gráficos das figuras 2 com os resultados de condições reais de qualidade de água de reposição fornecidas para o sistema de resfriamento nos períodos Pós-Reúso (Figura 3), observa-se que a criticidade da água do sistema de resfriamento, segundo o ISL, promovida pelo fornecimento de água de reposição oriunda da mistura de Água de Reúso com Água Clarificada Filtrada é superior aquela onde 100% da água de reposição é oriunda da Água de Reúso. Sendo assim, a introdução da Água de Reúso na reposição do sistema de resfriamento tem promovido a redução de riscos a processos de incrustações e, como consequência, um possível aumento da eficiência de troca térmica e da redução do consumo energético no sistema.

Taxa de corrosão por perda de massa

O acompanhamento do processo corrosivo foi realizado pela medição de taxas de corrosão obtidas por cupons de perda de massa. Os materiais avaliados foram o aço carbono SAE 1020 e o latão C27000. Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os gráficos de taxas de corrosão para o aço carbono e para o latão, respectivamente, na água fria e na água quente (retorno) do sistema de resfriamento, durante o período de utilização da água de reúso como água de reposição. O comportamento das curvas mostra que não houve variações significativas nas taxas de corrosão entre as duas correntes. Em relação às taxas de corrosão obtidas neste período, foram comparadas as médias anuais dos anos de 2011, 2012 e 2013, conforme Tabela 4, obtidas por cupons instalados no lado frio do sistema de resfriamento. Não há histórico de taxas de corrosão para a água quente antes da utilização de água de reúso. A média obtida no ano de 2011 foi no período em que a água clarificada e filtrada foi utilizada como água de reposição e inclui os dois primeiros meses de 2012. Nos anos de 2012 e 2013 foram excluídas as leituras extremas, observadas nos gráficos das Figuras 4 e 5, resultantes de anormalidades operacionais da UCR que resultaram em contaminações do sistema de resfriamento. O limite de 2,0 mpy de taxa de corrosão para a liga de aço carbono, contratado junto à tratadora, foi ultrapassado nos meses de novembro de 2012 e maio, junho e setembro de 2013. Os valores da Tabela 4 mostram que não foram observadas variações significativas nas taxas de corrosão entre a água clarificada e filtrada e a água de reúso para o aço carbono. Entretanto, há um aparente aumento nas taxas de corrosão para o latão a partir da utilização da água proveniente de efluente final, apesar dos tratamentos aplicados. Uma das possíveis causas para o aumento nas taxas de corrosão em ligas de latão é a presença residual de amônia e seus derivados no efluente final da refinaria (4). Parte da camada protetora de óxido é destruída, e há uma ação corrosiva observada, a dezincificação do latão (5). A presença de amônia é indesejável, não somente pela ação corrosiva, mas também pela redução da ação biocida do cloro e seus derivados, além de prover nutrientes para alguns grupos de bactérias (6).

As taxas de corrosão do latão, nos meses de junho e julho de 2012 e de 2013, apresentaram valores muito acima do limite pré-estabelecido em contrato para os sistemas de resfriamento da REGAP (valor máximo de 0,3 mpy). A provável causa destes resultados foi um descontrole, pela empresa tratadora, nas dosagens de hipoclorito de sódio (excesso de dosagem), além da redução da alcalinidade e do pH da água de reúso que alimentou o sistema de resfriamento. Porém, ainda que expurgados esses meses de descontrole, as taxas de corrosão médias do latão em 2012 e em 2013 foram superiores àquela obtida em 2011.

Tabela 4 – Valores Médios das taxas de corrosão por perda de massa no sistema de resfriamento da UCR.

Ano	Taxas de Corrosão, mpy			
	Aço carbono		Latão	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão
2011	0,65	0,61	0,29	0,22
2012	0,65	0,52	0,31	0,16
2013	0,69	0,39	0,45	0,19

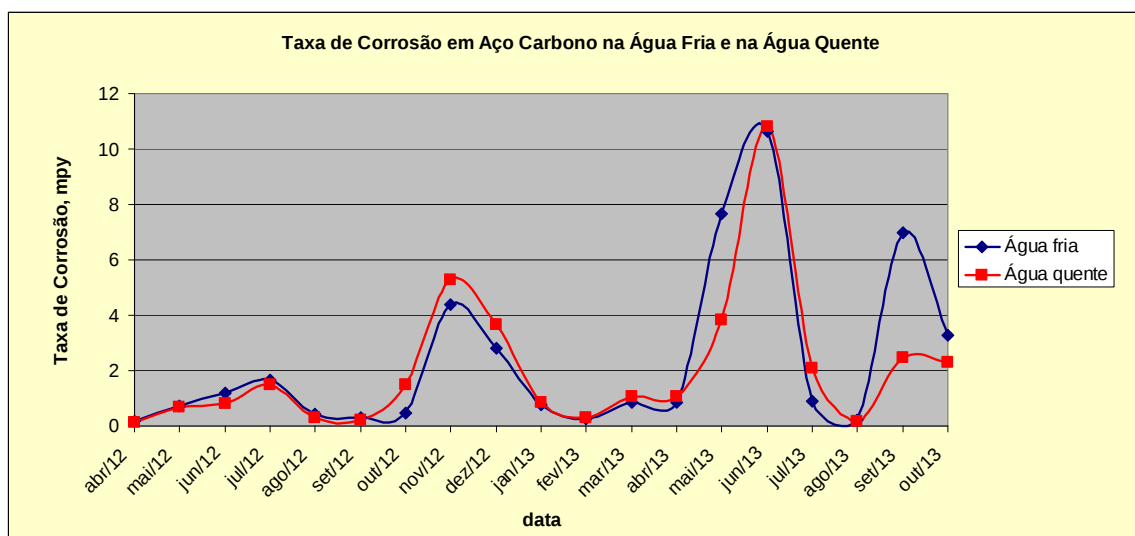


Figura 4 – Histórico das taxas de corrosão ao aço carbono no sistema de resfriamento durante o período pós-reúso.

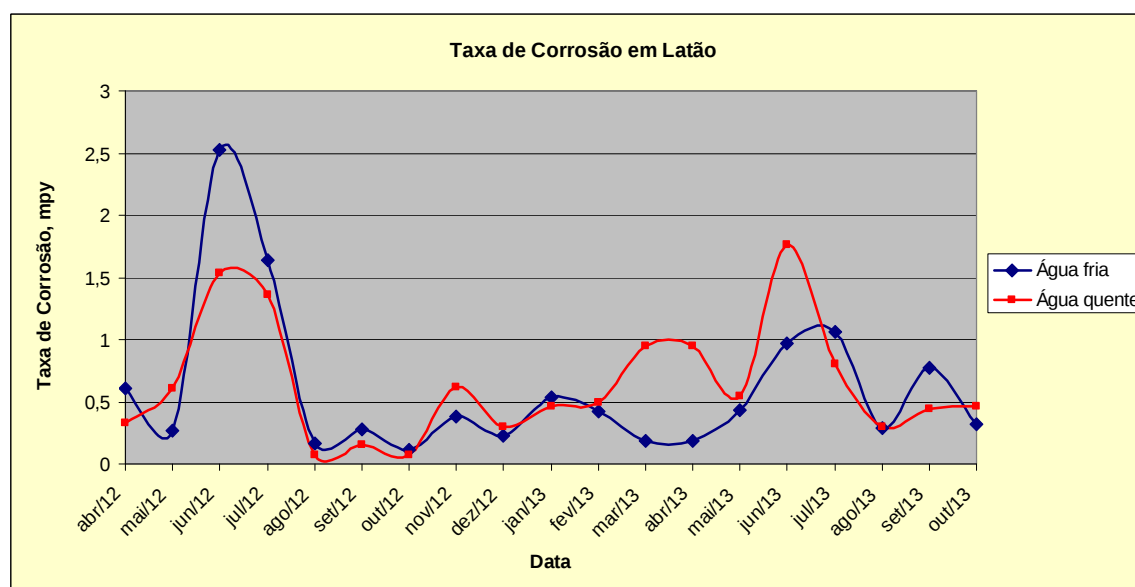


Figura 5 – Histórico das taxas de corrosão ao latão no sistema de resfriamento.

Taxa de corrosão por sonda RPL

O monitoramento por sonda corrosimétrica RPL com eletrodos de aço carbono foi realizado entre janeiro e maio de 2013. O sensor utilizado foi uma sonda corrosimétrica da Rohback Cosasco Systems (RCS) de dois eletrodos. Inicialmente, foram utilizados dois eletrodos de aço carbono; a partir de junho foram substituídos os eletrodos de aço carbono por outros de latão. A leitura dos dados foi direcionada para um registrador e armazenador de dados da Emerson Roxar, que possui a capacidade de armazenar até 1500 leituras de potencial e corrente. O local da instalação da sonda foi junto ao dispositivo de monitoramento da corrosão por cupons de perda de massa. A sonda foi instalada no lado da água fria. O principal objetivo do uso da sonda corrosimétrica foi a de correlacionar a corrosividade da água de resfriamento e as variações do processo. Nas Figuras 6 e 7, foi observado nos meses de maio e junho de 2013 grande alteração na tendência da corrosão associada aos eventos de falha operacional em equipamentos da UCR. Desta forma, a sonda RPL pode ser ferramenta importante na identificação das causas de processos corrosivos em água de resfriamento.

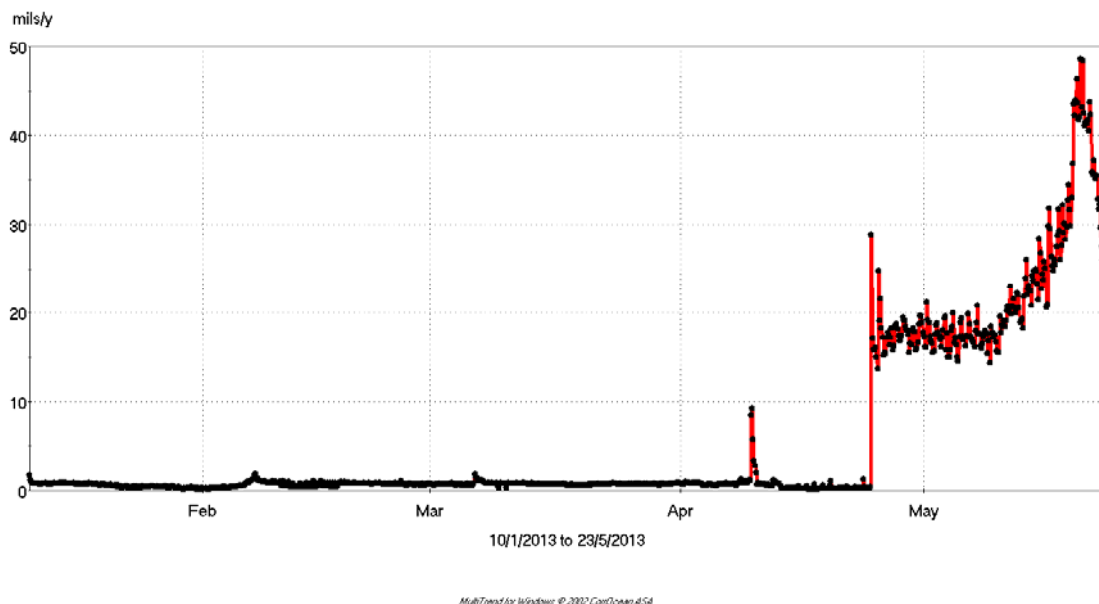


Figura 6 – Histórico das taxas de corrosão ao latão no sistema de resfriamento por sondas RPL.

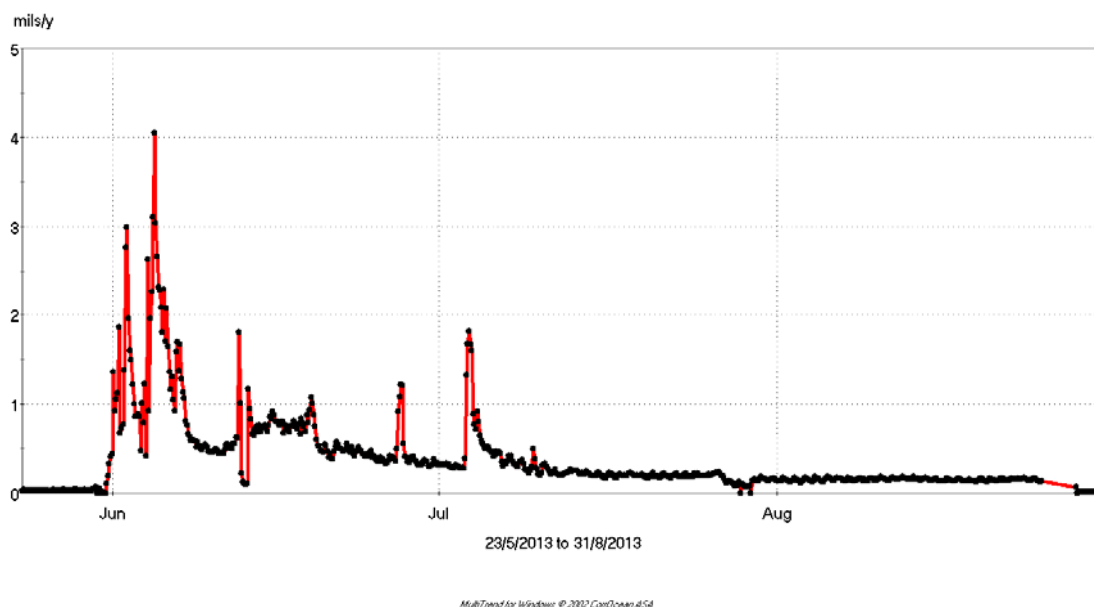


Figura 7 – Histórico das taxas de corrosão ao latão no sistema de resfriamento por sonda RPL.

Conclusões

Os resultados das simulações computacionais, realizadas pelo aplicativo *French Creek* na predição do comportamento da água de reuso no sistema de resfriamento da UCR da REGAP, demonstraram que a substituição da água clarificada e filtrada pela água de reuso reduziu a criticidade à formação de incrustações e à ação corrosiva, nas condições de operação do sistema.

Não houve mudanças significativas nas taxas de corrosão por perda de massa em cupons de aço carbono, após a utilização de água de reúso. Entretanto, em relação aos cupons de latão, houve um aumento nas taxas de corrosão, nos anos de 2012 e 2013, o que pode ter como causa a presença de amônia e derivados na água de reúso. Novos estudos estão em andamento a fim de minimizar a ação corrosiva do latão.

As oscilações nas taxas de corrosão de ligas de aço carbono e de latão, no sistema de resfriamento em estudo, foram evidenciadas pela introdução do monitoramento da corrosão por sonda de RPL, sendo estas coerentes com as variações observadas nas taxas de corrosão obtidas, para as ligas de mesma metalurgia, pela técnica de perda de massa. A sonda promoveu a imediata identificação dos processos de contaminação na planta de processo, o que possibilita ações de correção e de minimização dos impactos da corrosão nos equipamentos do sistema de resfriamento.

A introdução do uso de água de reúso, oriunda do tratamento do efluente final de refinaria, para fins de reposição de água do sistema de resfriamento da REGAP, tem promovido, desde 2012, à redução de riscos a processos de incrustações e, como consequência, um possível aumento da eficiência de troca térmica e redução de consumo energético no sistema.

A introdução da água de reúso também permitiu a redução do consumo de cerca de 360000 m³ de água captada e tratada para fins de reposição no sistema de resfriamento em questão, representando ganho ambiental para a região.

Referências bibliográficas

- (1) ASTM D2688. **Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)**, 2011.
- (2) NACE STANDARD RP0775. **Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**, 2005.
- (3) WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. p.650-653.
- (4) ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook: Corrosion**. 8. ed. Ohio: Materials Park, 1978. v. 13.
- (5) JAMBO, H.C.M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2008.
- (6) SHERWOOD, N.S. **Inhibitor Performance in Process Water Containing Ammonia**. Nace Corrosion & Conference 98, paper 572.