

**REMOÇÃO DE FERRO E SÍLICA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA VISANDO
GERAÇÃO DE VAPOR: ESTUDO DE CASO**

Marcel Melo¹; Byron Costa ² & Oswaldo de Aquino ³

Resumo – O objetivo deste trabalho foi o de realizar um diagnóstico de um dado sistema de tratamento de água subterrânea visando geração de vapor para recuperação terciária de petróleo. A partir do histórico reportado pelos técnicos da unidade em questão, foram realizados testes de jarro utilizando aditivos químicos objetivando a redução do teor de ferro e sílica na corrente bruta de água subterrânea, de forma a evitar incrustações nos geradores de vapor. Ao final, em função dos resultados e das observações realizadas, são apresentadas sugestões e recomendações, visando minimizar tais problemas.

Abstract – The aim of this work was to perform a technical diagnosis of a certain well water treatment system for steam generation applied for oil recovery. According to the system historical data, it was carried out jar tests using several chemical additives in order to reduce the iron and silica content in the raw well water to avoid inorganic scaling in the wet steam generators. Finally, considering the field observations and the obtained experimental results, it was possible to present recommendations and suggestions for the system improvement in order to minimize the scaling problems.

Palavras-Chave – Sílica, Ferro, Geração de Vapor.

1 - INTRODUÇÃO

O atual sistema de tratamento de água para geração de vapor, visando recuperação terciária de petróleo considerado como estudo de caso neste trabalho, é constituído basicamente por etapas de captação, abrandamento e pré-aquecimento. A figura 1 retrata, em resumo, como é realizado este tratamento.

¹ Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da PETROBRAS - CENPES, mvmelo@petrobras.com.br, Tel.: 21-3865-4274; Fax.: 21 - 3865-4537

² Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da PETROBRAS - CENPES, byronroseberg@petrobras.com.br, Tel.: 21-3865-6580

³ Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da PETROBRAS - CENPES, osvaldo@petrobras.com.br, Tel.: 21-3865-7139

A água subterrânea utilizada, é captada via poços artesianos. A água é coletada através de um “header”, bombeada através de filtro de leito cerâmico e, em seguida, em filtro cartucho de 5 micrometros. Após esta etapa preliminar, a água é estocada em quatro tanques de captação, com capacidade de 63 m³ cada.

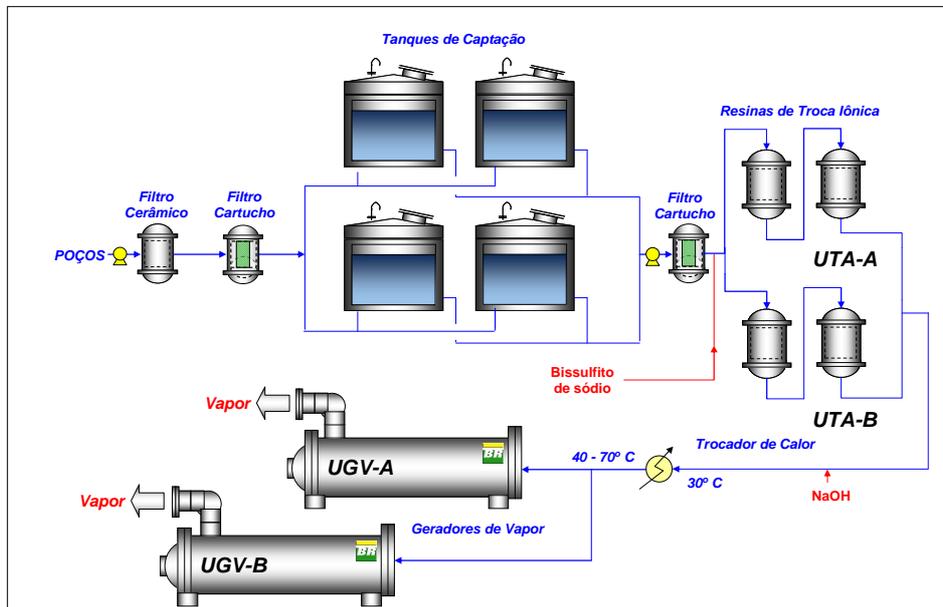


Figura 1. Esquema do tratamento de água subterrânea para geração de vapor avaliado.

Dos tanques de captação, a água segue para sistema de abrandamento visando remoção de dureza. A montante deste sistema, bombas centrífugas bombeiam a água através de filtros de cartucho com elemento filtrante de 25 micrometros. O sistema de abrandamento é composto por dois trens (capacidade de 90 m³/h cada) de resina de troca iônica (do tipo catiônica forte) em paralelo, cada qual constituído por leito primário e secundário. Após o filtro cartucho e à montante das resinas, é injetado bissulfito de sódio catalisado para seqüestro de oxigênio dissolvido.

A água abrandada e livre de oxigênio é utilizada como fluido refrigerante nos permutadores de calor onde óleo efluente dos tratadores eletrostáticos é resfriado para estocagem e transferência para seu destino final. Nestes trocadores, a água é pré-aquecida (entre 40 e 70° C) para alimentar os geradores de vapor da Estação.

Atualmente, para este caso em estudo, tem se relatado muitos problemas no sistema de tratamento e geração de vapor a partir de água subterrânea. Dentre os principais problemas destacam-se o entupimento precoce dos filtros de cartucho localizados a montante das resinas (figuras 2 e 3) e a presença de incrustação no interior das tubulações dos geradores de vapor, o que já compromete o desempenho dos mesmos. Análises pretéritas dos poços de captação indicam a

presença de elevados valores de ferro (entre 2 e 3 mg/L) e de sílica (entre 50 e 60 mg/L), elementos críticos para incrustação de sistemas de geração de vapor.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA

As medidas de teor de sílica foram obtidas através de espectrofotômetro portátil modelo HACH DR/2010, utilizando método molibdato. Este método baseia-se na capacidade do molibdato em reagir com a sílica solúvel presente na amostra para formar um complexo com absorção no espectro visível, no comprimento de onda de 452nm.

2.2 - DETERMINAÇÃO DA TURBIDEZ

As medidas de turbidez foram obtidas em um turbidímetro portátil HACH, modelo 2100P, cuja operação segue o princípio nefelométrico de medição de turbidez. Neste princípio, a relação entre os sinais da luz dispersada a 90° e da luz transmitida pela amostra define a turbidez segundo valores convencionados.

2.3 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO SOLÚVEL

As medidas de teor de ferro solúvel foram realizadas através de um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo Espectra A.A. 220FS. Este equipamento utiliza o princípio de absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras em estado gasoso, não-excitadas, formadas por redução em chama. A determinação é conduzida com o prévio acondicionamento da amostra, seguida por aspiração para o aparelho, onde ocorre a medição do sinal correspondente ao teor de ferro na amostra. Por interpolação aos sinais a partir de uma curva padrão, obtém-se o valor correspondente a concentração no analito na amostra.

2.4 - ENSAIOS DE “TESTE DE JARRO”

Para os testes de jarro, foi utilizado o equipamento “Flocculator 2000” (KEMIRA®). Nestes ensaios, visando a remoção de ferro e sílica via coagulação / floculação, foram avaliados o efeito do pH, da concentração de coagulante e da temperatura. Como aditivo coagulante, foi utilizado o

policloreto de alumínio (PAC), que tem apresentado bons resultados na redução de sílica em água subterrânea em outros casos estudados pelo grupo.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - PRESENÇA DE FERRO E SÍLICA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

As características físico-químicas das águas subterrâneas são fortemente influenciadas pelo tipo de solo através do qual elas percolam, bem como também do nível de renovação dos reservatórios subterrâneos. A presença de ferro e sílica em águas naturais é bastante comum, já que são constituintes naturais do solo e das rochas. O ferro, um dos elementos mais abundantes, é encontrado com muito mais freqüência, se apresentando em minerais de silicatos das rochas ígneas sob a forma de diversos óxidos, tais como a magnetita, hematita, siderita e a limonita. Os minerais sulfurados também são importantes fontes de ferro, tal como a pirita, que parece ser o caso da água subterrânea avaliada neste trabalho.

Nas águas naturais, o ferro é encontrado principalmente sob as formas: bicarbonato ferroso ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$), hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e sulfato ferroso (FeSO_4). O ferro sob a forma de bicarbonatos e sulfatos encontra-se em solução, produzindo, por dissociação, os íons ferrosos, enquanto que o ferro sob a forma de hidróxido apresenta-se em suspensão coloidal. Conforme já comentado anteriormente, nos lençóis subterrâneos, o ferro provém dos solos e dos minerais com os quais a água entra em contato. Esta ação de dissolução é favorecida pelo dióxido de carbono, tal como se verifica em relação à siderita (carbonato ferroso) que na água pura, é insolúvel:



Em presença de oxigênio, os íons ferro apresentam-se sob a forma férrica, insolúvel, mesmo quando a concentração de CO_2 é elevada. De uma maneira geral, a existência de ferro dissolvido pressupõe baixo teor de oxigênio (em pH igual a 7, meio miligrama por litro de oxigênio é suficiente para precipitar os íons férricos) e concentração elevada de dióxido de carbono, condições que ocorrem freqüentemente em águas subterrâneas.

No caso deste trabalho, a água subterrânea inicialmente apresenta-se cristalina logo após ser captada, condição típica de outras águas subterrâneas ferruginosas. Porém, após certo tempo de

exposição ao ar (de 10 minutos a algumas horas, sendo este período tanto mais curto quanto mais elevado o pH), elas se tornam a princípio leitosas e em seguida amareladas em virtude das reações de oxidação.

De acordo com a American Petroleum Institute (API, 1994), de forma a evitar problemas de incrustação, recomenda-se que o teor de ferro na água de alimentação de geradores de vapor seja menor ou igual a 0,1 mg/L. Adicionalmente, caso a água apresente elevados valores de sílica, valores mais restritivos em ferro devem ser considerados.

Em águas subterrâneas, a sílica pode ser encontrada principalmente sob as formas solúvel (sílica reativa), coloidal (sílica não-reativa) ou particulada (sílica cristalina). A presença de sílica dissolvida em água é devido a presença de formas hidratadas como o ácido ortosilícico (Si(OH)_4) e metasilícico (H_2SiO_3). A presença do ácido ortosilícico em águas naturais é devido a dissolução de rochas silícicas e minerais tipo Albita:



A Kaolinita produzida acima também pode reagir com hidrogênio gerando mais ácido ortosilícico:



Outra forma de gerar ácido ortosilícico em água é através da dissolução de quartzo e sílica amorfa:



De todas as espécies particuladas no qual a sílica pode ocorrer em águas naturais, a forma amorfa (coloidal) é a que possui maior solubilidade. Na prática, sempre que ocorre a precipitação de sílica, ela tende a ocorrer em sua forma amorfa, devido à lenta cinética de formação da sílica cristalina.

A princípio, a sílica não é tão considerada como fonte de incrustações como o ferro (em geradores de vapor úmido), já que normalmente se apresenta solúvel em condições de temperatura e

alcalinidade elevadas. A figura 2 quantifica a solubilidade da sílica coloidal (amorfa) em água pura em função do pH e temperatura (Okamoto et al, 1956). De acordo com a American Petroleum Institute (API, 1994), existem relatos de geradores de vapor operando com elevados valores de sílica (150 mg/L), no caso de inexistência de outros íons incrustantes na água.

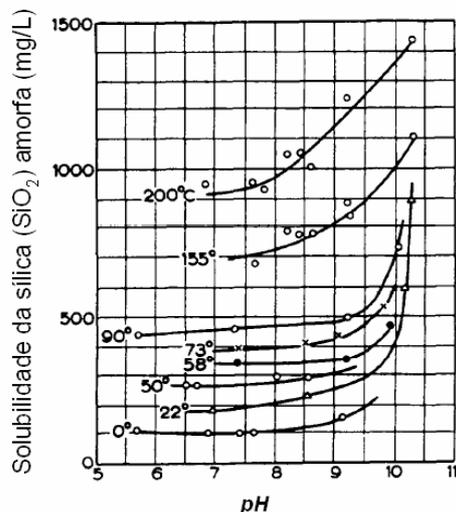


Figura 2. Influência do pH e da temperatura na solubilidade da sílica amorfa em água pura.

Em contrapartida, é oportuno lembrar que é muito comum a ocorrência de incrustação de silicatos em geradores de vapor, dos quais seguem alguns exemplos na tabela 1 (Mainier e Nunes, 1989). Como regra prática, recomenda-se que manter a alcalinidade da água pelo menos 3 vezes o teor de sílica existente de maneira a minimizar problemas de incrustação (API, 1994).

Tabela 1. Típicas incrustações a base de sílica.

Nome	Fórmula Química
Acmita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$
Analcita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Serpentina	$3 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Oxonotlita	$5 \text{CaO} \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Quartzo	SiO_2

3.2 - ANÁLISE PRELIMINAR DA ÁGUA AO LONGO DO SISTEMA DE TRATAMENTO

Para uma avaliação preliminar do desempenho do sistema de tratamento, foram escolhidos 6 pontos para a coleta de amostras. A figura 3 ilustra estes pontos selecionados e a figura 4 ilustra

visualmente o comportamento da água nestes pontos ao longo do sistema de tratamento de água estudado.

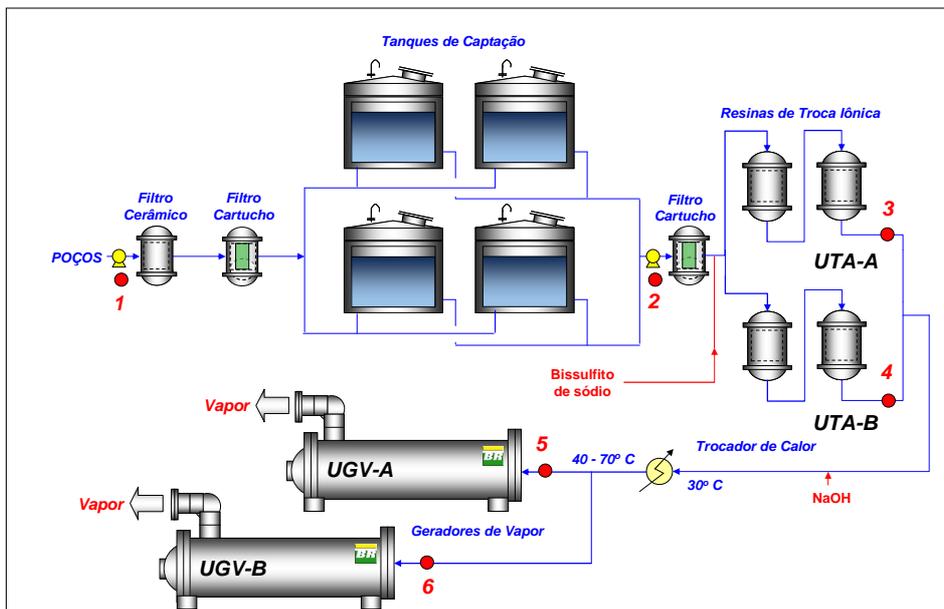


Figura 3. Pontos selecionados para avaliação preliminar do sistema.

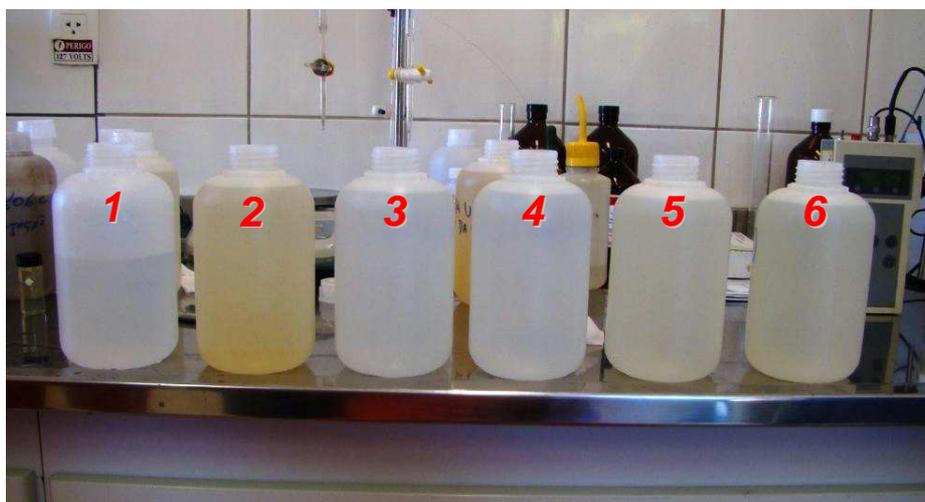


Figura 4. Aspecto das amostras de água ao longo do tratamento.

Conforme verificado na figura 5, a água ao ser captada apresenta aspecto cristalino (frasco 1, água captada - junção dos poços). Ao longo do tratamento, a água incorpora uma coloração amarelada, principalmente na saída dos tanques de captação (frasco 2, entrada da UTA). Após passagem pelas resinas, a coloração é minimizada, porém volta a intensificar na entrada dos geradores de vapor. A tabela 2 traz os valores de turbidez e de sílica obtidos em campo para as amostras coletadas nos pontos em questão.

Tabela 2. Dados de turbidez, teores de sílica e ferro total obtidos ao longo do tratamento.

Ponto	Turbidez (NTU)	Sílica total (mg/L)	Sílica solúvel (mg/L)	Ferro total (mg/L)
1	0	72	72	2,4
2	35	-	-	-
3	0	69	69	-
4	0	70	70	-
5	36	-	-	1,6
6	1	-	-	-

Adicionalmente, em função da baixa qualidade da água em termos de sólidos suspensos, destaca-se a baixa campanha dos filtros cartucho localizados a montante das resinas de troca iônica. Estes filtros recebem a água diretamente dos tanques de captação e estão sofrendo lavagens de intervenção periódicas visando aumentar sua campanha e conseqüentemente evitar substituições diárias dos elementos filtrantes. A figura 5 ilustra a situação dos elementos do filtro após certo tempo de campanha (A) e o material retido nos mesmos, proveniente dos tanques de captação (B).



Figura 5. Elementos do filtro cartucho a montante das resinas (A) e material retido (B).

Em função das observações realizadas e dos resultados preliminares obtidos em campo, podemos enumerar as seguintes pré-conclusões:

- Os teores de ferro e sílica avaliados na junção dos poços (captação) apresentam valores elevados e precisam ser reduzidos para que a água possa ser utilizada para geração de vapor;
- A água, ao ser estocada nos tanques de captação, reúne ótimas condições para a oxidação do ferro para sua espécie insolúvel: contato com o ar (os tanques são atmosféricos), elevados tempos de residência e temperatura;

- Os tanques não foram projetados para separação de lodo, logo tendem a acumular material ferruginoso em seu interior (principalmente no fundo). Além disso, os pontos de sucção dos tanques para as bombas de carga dos filtros cartucho estão localizados no fundo dos tanques, propiciando o envio de sólidos para a UTA;
- A vistoria interna dos tanques não evidenciou pontos de corrosão, apenas deposição de material ferruginoso presente na própria água captada (figura 6 A e B). O mesmo parece ocorrer ao longo de toda a planta de tratamento;



Figura 6. Material ferruginoso acumulado em um dos tanques de captação.

- A diminuição de turbidez da amostra após passagem pelas resinas reflete a operação dos filtros de cartucho, que estão operando extremamente sobrecarregados, retendo uma elevada carga de sólidos no qual estão atualmente submetidos. Em contrapartida, é evidenciada uma retomada do “amarelamento” da amostra (embora com ausência de turbidez) na entrada dos geradores de vapor, indicando ainda a presença de ferro em forma complexada (formação na ausência de oxigênio, aumento de temperatura após passagem pelo trocador de calor e tempo de residência);
- O teor de sílica se manteve praticamente inalterado ao longo de todo sistema de tratamento. Como era de se esperar, a mesma se apresentou em sua forma solúvel em todas as amostras avaliadas.

3.3 - TÉCNICAS CONVENCIONAIS PARA REMOÇÃO DE FERRO E SÍLICA

A remoção de íons ferro presente em águas naturais é geralmente realizada através da oxidação e posterior floculação, decantação / flotação. A sílica é, em geral, separada por co-precipitação com o ferro na etapa de floculação e decantação. Os processos de troca iônica somente são indicados quando a concentração de ferro na água bruta é relativamente baixa (geralmente inferior a 0,5 mg/L), que não é o caso do presente estudo.

3.3.1 - Técnicas de Oxidação

Estudos demonstram que a velocidade de oxidação dos sais ferrosos cresce proporcionalmente à concentração de oxigênio e à de íons ferrosos, decrescendo, porém, na razão do quadrado da concentração de íons hidrogênio (Lessard et al, 2000). O hidróxido férrico insolúvel formado pela oxidação dos compostos ferrosos pode apresentar-se como precipitado floculento ou permanecer na forma coloidal. A carga elétrica das espécies coloidais é positiva na região do pH inferior a 6,5 e negativa na região do pH superior a 8,0.

Em resumo, a etapa de oxidação visa converter as espécies solúveis de ferro em espécies insolúveis na forma coloidal, passíveis de separação por métodos físico-químicos clássicos. Nesta primeira etapa, podem ser utilizados os seguintes oxidantes:

- Oxigênio ou ar ($4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8 \text{H}^+$);
- Cloro e derivados ($2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$);
- Permanganato de potássio ($3 \text{Fe}^{2+} + \text{KMnO}_4 + 5 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2 + \text{K}^+$);
- Ozônio ($2 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_3 + 4 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{O}_2$);
- Peróxido de hidrogênio ($2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3$);

A tabela 3 traz algumas relações estequiométricas para a oxidação do ferro:

Tabela 3. Estequiometria da oxidação do ferro (Di Bernardo, 2005).

Oxidante	Dosagem (mg/mg Fe)
Oxigênio (O ₂)	0,14
Cloro (Cl ₂)	0,63
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,2
Permanganato de Potássio	0,94
Ozônio	0,43
Peróxido de Hidrogênio	0,30

Em resumo, para permitir a oxidação do ferro, deve-se proceder da seguinte forma:

- 1) Selecionar o agente de oxidação adequado;

- 2) Determinar a dosagem do agente de oxidação (deve-se considerar a demanda estequiométrica e aplicar uma dosagem que garanta excesso em solução);
- 3) Garantir o tempo mínimo de contato;
- 4) Promover a separação do material precipitado, por exemplo, em decantador / flotor, com polimento em filtro de areia e de cartucho.

Em seguida, destacaremos as rotas de oxidação com maior potencial para serem aplicadas na Estação de Fazenda Alegre:

3.3.1.1 - Oxidação via Aeração

A aeração da água que contém ferro pode trazer benefícios caso a água possua outras substâncias voláteis em sua composição. Na figura 7 tem-se as taxas de formação de precipitado de ferro em função do tempo de aeração para água com diferentes valores de pH. Com base nesta figura, pode-se considerar que a taxa de oxidação do ferro aumenta consideravelmente quando o pH cresce de 6,6 para 7,2.

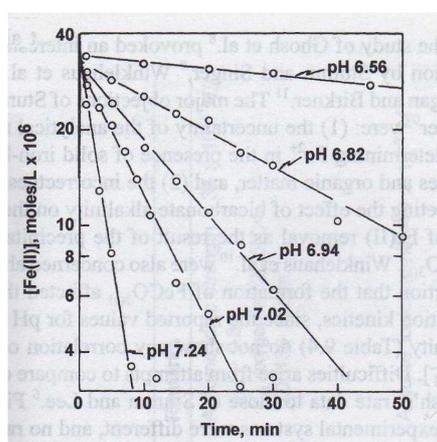


Figura 7. Cinética de oxidação do ferro em função do pH (Faust e Aly, 1999).

Vários tipos de aeradores, tais como cascata, bandejas, bocais aspersores, ar difuso e agitadores mecânicos, podem ser utilizados para promover a oxidação do ferro. A vantagem deste tipo de oxidação é que não requer produtos químicos e de fácil implantação. A desvantagem reside no fato da aeração aumentar o teor de oxigênio dissolvido na água a valores próximos da saturação (em torno de 8 mg/L em água a 25°C), requerendo maiores concentrações de bissulfito de sódio para seu seqüestro.

3.3.1.2 - Oxidação por Cloração

O cloro e os hipocloritos são agentes oxidantes e podem ser empregados para transformar os compostos ferrosos em compostos férricos insolúveis. O uso de dióxido de cloro tem sido bem aceito e aplicado com sucesso em algumas refinarias para oxidação de poluentes dissolvidos. O hipoclorito de sódio possui baixo custo, menor poder oxidante que o gás cloro e seu dióxido, porém tem apresentado satisfatórios resultados de oxidação de poluentes orgânicos em água produzida, assim como o peróxido de hidrogênio.

A vantagem desta técnica é a não necessidade de aeração da água e também de propiciar um aumento da cinética de oxidação do ferro. A desvantagem está relacionada ao uso de um produto químico adicional no tratamento. Além disso, por serem produtos oxidantes, recomenda-se que o ponto de dosagem esteja localizado nas linhas de polietileno de alta densidade. Recomenda-se também, que a dosagem do produto a ser escolhido seja obtida via testes em laboratório, se possível, pelo próprio fornecedor do produto.

3.3.2 - Técnicas de separação do ferro insolúvel

Uma vez que o ferro se apresenta em suspensão (geralmente em estado coloidal), após a etapa de oxidação, temos que proceder sua separação. As espécies coloidais, por definição, possuem tamanhos que podem variar entre 1 nm e 1µm. Nesta faixa de tamanhos, não possuem massa suficiente para sofrerem efeitos de campo gravitacional nem tampouco para retenção em filtros convencionais.

Neste contexto, é necessária uma etapa de coagulação e floculação destes colóides de maneira a gerar flocos com tamanhos e pesos susceptíveis para a separação via técnicas de decantação ou flotação, por exemplo. Outra vantagem desta etapa é que durante a formação e separação destes flocos, a sílica tende a se adsorver e co-precipitar com o ferro, condição de grande interesse para o caso em estudo.

Os testes descritos a seguir, visaram avaliar, em escala de laboratório, a eficiência de separação de ferro e de sílica via coagulação/floculação, para diferentes valores de pH e concentrações de floculante.

3.4 - COAGULAÇÃO / FLOCULAÇÃO EM TESTES DE JARRO

A água utilizada nos testes foi coletada na junção dos poços (na entrada do tratamento). No momento da coleta, a água apresentava aspecto cristalino com valor de turbidez igual a zero.

Esta amostra foi transportada junto com a equipe de avaliação para o CENPES objetivando a realização dos testes de coagulação / floculação. Quando a amostra chegou ao laboratório (após 1 dia de transporte), já apresentava aspecto turvo e coloração amarelada, indicando que a oxidação do ferro já havia ocorrido. Esta amostra já oxidada foi então utilizada nos testes descritos a seguir.

3.4.1 - Efeito do pH Inicial da Amostra

Nesta primeira bateria de experimentos (testes 1, 2 e 3), avaliou-se a influência do pH inicial da amostra, utilizando uma concentração de policloreto de alumínio de 300 ppm (45 mg/L de alumínio ativo) em temperatura de 25°C. As figuras 8 e 9 ilustram a amostra original previamente oxidada, antes e após a coagulação / floculação e decantação, respectivamente. A tabela 4 traz os resultados obtidos no tocante aos teores de ferro, sílica e lodo gerado.

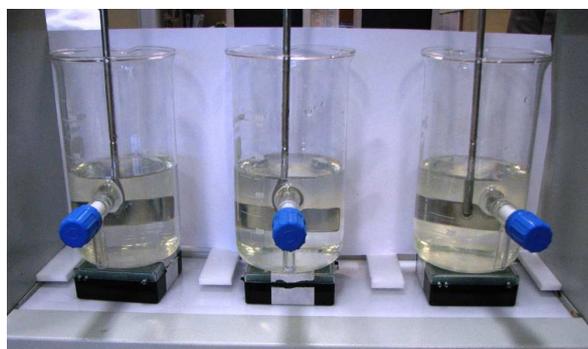


Figura 8. Amostra bruta da água captada pré-oxidada.

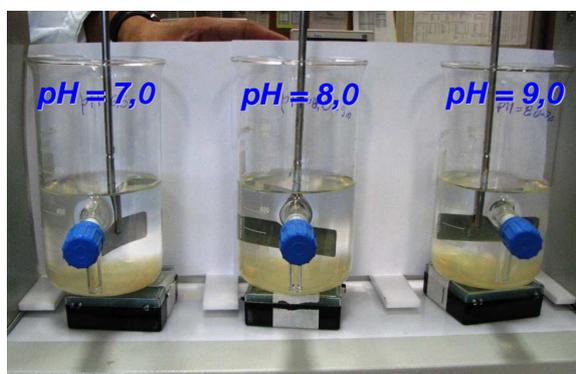


Figura 9. Amostras tratadas com 45 mg/L de alumínio ativo, em temperatura ambiente, para os valores de pH iguais a 7, 8 e 9, respectivamente.

Tabela 4. Resultados obtidos avaliando o pH inicial da amostra.

Experimentos	pH	Sílica total (mg/L)	Ferro total (mg/L)	Lodo úmido (g/L amostra)	Lodo seco (g/L amostra)
Amostra original	6,5	55,2	2,4	-	-
Teste 1	7,0	28,8	0,18	13,8	0,05
Teste 2	8,0	24,4	< 0,1	15,4	0,07
Teste 3	9,0	26,2	< 0,1	17,6	0,21

Obs.: testes utilizando 300 ppm de PAC (45 mg/L de alumínio ativo) em temperatura de 25°C.

Os resultados indicaram bons desempenhos em remoção de ferro e sílica em todos os casos avaliados, com sensível melhora para o pH de 8,0 (tabela 4 e figura 10).

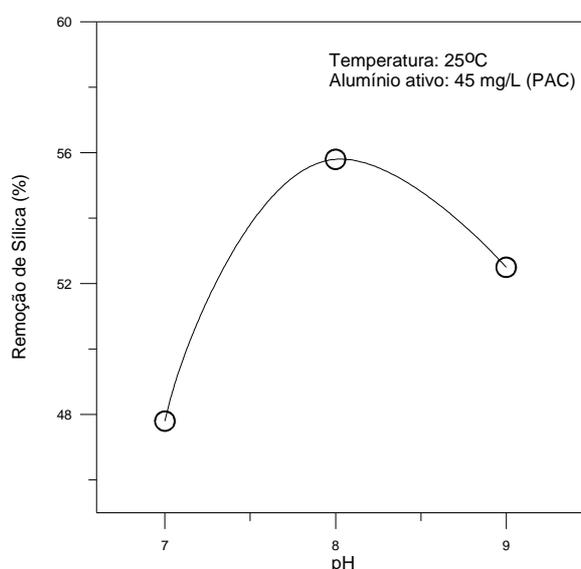


Figura 10. Efeito do pH na remoção de sílica da água subterrânea captada.

3.4.2 - Influência da Concentração do Coagulante (PAC) e da Temperatura

Nesta segunda bateria de experimentos (testes 4, 5 e 6), avaliou-se a influência da concentração de polícloro de alumínio (PAC), fixando o pH em 7,0. Foram avaliadas as concentrações de 100, 200 e 300 ppm de PAC, equivalendo a concentrações de alumínio ativo de 15, 30 e 45 mg/L, respectivamente. Os testes 4 e 5 foram realizados em temperatura de 25° C, enquanto que o teste 6 foi realizado em temperatura de 50° C e, visando diferenciá-lo do teste 1, além de possibilitar avaliar o efeito da temperatura para operação em pH igual a 7,0. A tabela 5 traz os resultados obtidos no tocante aos teores de ferro, sílica e lodo gerado.

Tabela 5. Resultados obtidos avaliando diferentes concentrações de PAC.

Experimentos	PAC (ppm)	Sílica total (mg/L)	Ferro total (mg/L)	Lodo úmido (g/L amostra)	Lodo seco (g/L amostra)
Amostra original	-	55,2	2,4	-	-
Teste 4	100	45,6	< 0,1	13,0	0,06
Teste 5	200	34,6	< 0,1	13,8	0,06
Teste 6	300	23,7	< 0,1	14,42	0,07

Obs.: testes fixando pH em 7,0.

Em termos de clarificação, os resultados apresentaram o mesmo comportamento em relação aos testes anteriores. O mesmo vale para a remoção de ferro, onde também se obteve bons resultados para todas as concentrações de coagulante avaliadas. Por outro lado, foi observada uma diminuição da eficiência de remoção de sílica para menores concentrações de PAC (tabela 5 e figura 11). Outro ponto a ser destacado, é que o aumento da temperatura de 25 para 50° C, permitiu que o teor de sílica fosse reduzido de 28,8 para 23,7 mg/L.

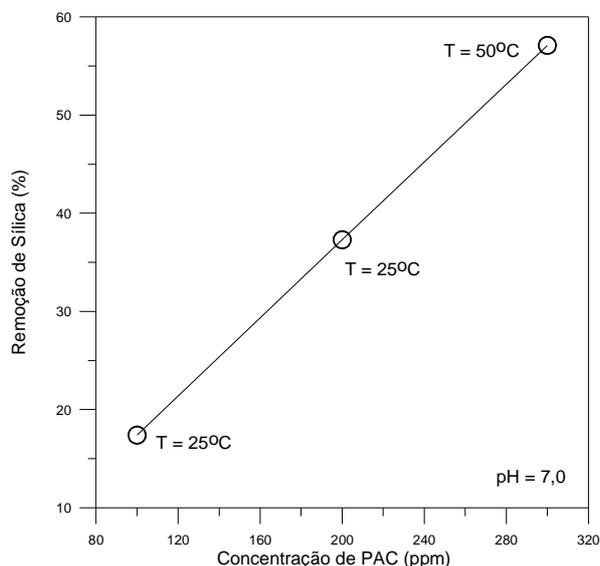


Figura 11. Efeito da concentração de PAC na remoção de sílica da água subterrânea.

4 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir do diagnóstico realizado, pode-se concluir que:

➤ O problema relatado de incrustação nos geradores de vapor da Estação avaliada neste estudo está diretamente relacionado com a presença de ferro e sílica na água bruta captada. Além disso, a

planta de tratamento atual não foi projetada contemplando a redução destas espécies, permitindo que, em algum ponto da mesma, ocorra a precipitação destes elementos;

➤ Atualmente, grande parte da oxidação do ferro está ocorrendo nos tanques de captação, local que reúne ótimas condições para esta reação: contato com o ar (os tanques são atmosféricos), elevados tempos de residência e temperatura. Em outras palavras, estes tanques estão funcionando como tanques de oxidação e de decantação “involuntários” ao mesmo tempo, sem terem sido projetados para tal;

➤ Como consequência, parte do lodo é direcionado para os filtros e parte do ferro não oxidado segue para o sistema, que provavelmente precipitará associado à sílica no interior dos geradores de vapor;

➤ Após análise visual do interior de um dos tanques da captação, não foi observado pontos de corrosão, corroborando inspeções anteriores realizadas por técnicos locais. Aparentemente, a presença de ferro não está relacionada a problemas de corrosão da planta e sim devido à presença natural deste metal na água captada;

➤ Para que os teores de ferro e sílica da água captada sejam reduzidos, é preciso realizar etapas de oxidação, coagulação / floculação e separação do lodo antes da água ser encaminhada para as resinas de troca iônica;

Em função do diagnóstico e dos ensaios realizados, recomenda-se:

➤ Realizar análises individuais de ferro e sílica total de todos os poços disponíveis para captação e, caso possível, selecionar a combinação que reflita em menores teores destes elementos para a água a ser utilizada para geração de vapor;

➤ Para a etapa inicial de oxidação, realizar testes de aeração e de adição de outros oxidantes clorados (hipoclorito de sódio ou dióxido de sódio) para avaliação de dosagens e de tempo de residência requeridos para a oxidação do ferro presente na água bruta. Sugere-se que estes ensaios sejam realizados por fornecedores de equipamentos e/ou dos aditivos químicos considerados. Estas informações serão importantes para o levantamento de dados para a adaptação da planta existente e / ou projeto de equipamentos complementares;

➤ Os testes de jarro realizados com amostra de água já oxidada, indicaram bons resultados para a coagulação, floculação e separação de ferro e sílica em 15 minutos de repouso. A adição de 300 ppm de policloreto de alumínio em pH 8,0 e temperatura ambiente, foi suficiente para reduzir o ferro e a sílica para teores inferiores a 0,1 e 25 mg/L, respectivamente;

A seguir, seguem algumas propostas de adaptação da planta existente visando redução dos teores de ferro e sílica da água bruta captada na Estação de Fazenda Alegre. Para o projeto das etapas de coagulação / floculação e separação, devem ser utilizados como base os dados obtidos nos ensaios de laboratório realizados no CENPES. Nestas propostas preliminares, foi considerada uma vazão de 90 m³/h para operação do sistema.

4.1 - ETAPA DE OXIDAÇÃO REALIZADA VIA AERAÇÃO

Neste caso, consideramos a conversão de dois tanques de captação para tanques de aeração (um fica em “stand-by” para operações de limpeza e futuro aumento de capacidade). Para promover a oxidação via aeração, foi proposto de um edutor que não possui partes móveis e succiona naturalmente o ar da atmosfera (figura 12). Para a dispersão da água aerada no interior do tanque propõe-se realizar um estudo em fluidodinâmica computacional (CFD) para evitar a presença de zonas mortas. Por falta de informações a respeito do tempo de aeração necessário, utilizou-se o valor de 40 minutos, dado típico da literatura para o pH original da água captada ⁽⁵⁾.

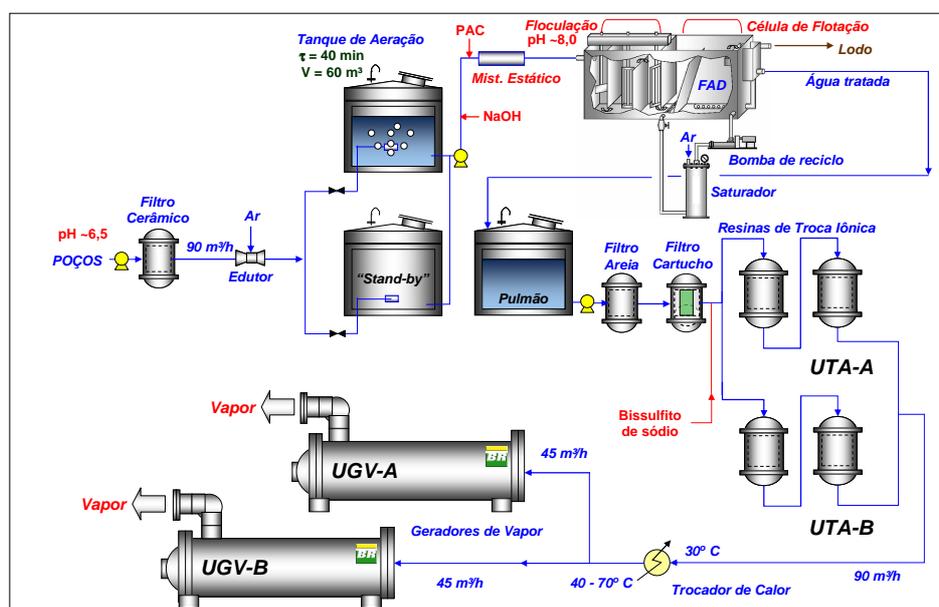


Figura 12. Proposta contemplando aeração.

Conforme já comentado anteriormente, a vantagem da oxidação via aeração é que não requer produtos químicos e de ser de fácil implantação. A desvantagem reside no fato da aeração aumentar o teor de oxigênio dissolvido na água a valores próximos da saturação (em torno de 8 mg/L em água), requerendo maiores concentrações de bissulfito de sódio para seqüestro de oxigênio.

Para a etapa de coagulação/floculação, recomenda-se o uso de decantador compacto ou flotador por ar dissolvido (FAD), o que o mercado propõe de maior capacidade. Neste separador, além de ser o mais compacto possível, deverá ser prevista a realização das etapas de coagulação/floculação e decantação ou flotação em um único equipamento, evitando a quebra dos flocos. A vantagem do uso de um decantador compacto, frente a um flotador, é a não necessidade de injeção de ar no sistema. Recomenda-se também a dosagem de NaOH a montante da coagulação, visando obter uma água com pH em torno de 8,0. Esta ação, além de maximizar a remoção de sílica (fig. 11), garante uma maior solubilidade da sílica remanescente ao longo do tratamento e diminui a corrosividade da água.

Um ou dois tanques de captação (dependendo do espaço e da flexibilidade operacional desejada) serviriam como pulmão de água tratada para as UTA's.

4.2 - ETAPA DE OXIDAÇÃO VIA INJEÇÃO DE ADITIVO CLORADO

Neste caso, consideramos a conversão de dois tanques de captação para tanques de oxidação química (um fica em "stand-by" para operações de limpeza e futuro aumento de capacidade). Para catalisar a oxidação (com auxílio da aeração natural do tanque), propõe-se a dosagem de hipoclorito de sódio (figura 13). Conforme já comentado, a melhor dosagem deverá ser avaliada experimentalmente. Por falta de informações a respeito do tempo de aeração necessário, utilizou-se também o valor de 40 minutos, de forma a alterar o mínimo possível da planta atual, considerando sua operação de projeto em 90 m³/h.

Para a etapa de coagulação/floculação, assim como no caso anterior, recomenda-se o uso de flotador por ar dissolvido (FAD) ou decantador compacto e a dosagem de NaOH a montante da coagulação. Neste caso também, um ou dois tanques de captação (dependendo do espaço e da flexibilidade operacional desejada) serviriam como pulmão de água tratada para as UTA's.

Outra alternativa que pode também ser viável e que poderia ser testada em escala industrial após a implantação de qualquer uma das opções anteriores é a dosagem de NaOH (ajuste para valores de pH em torno de 8,0 ou mais) a montante dos tanques de captação, suprimindo a aeração ou adição de hipoclorito (figura 14).

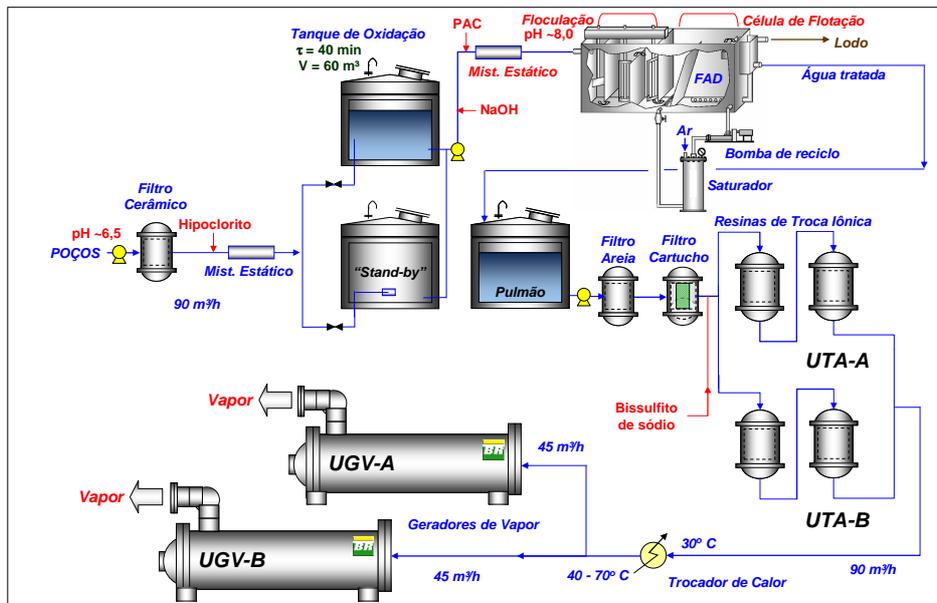


Figura 13. Proposta contemplando injeção de produto químico.

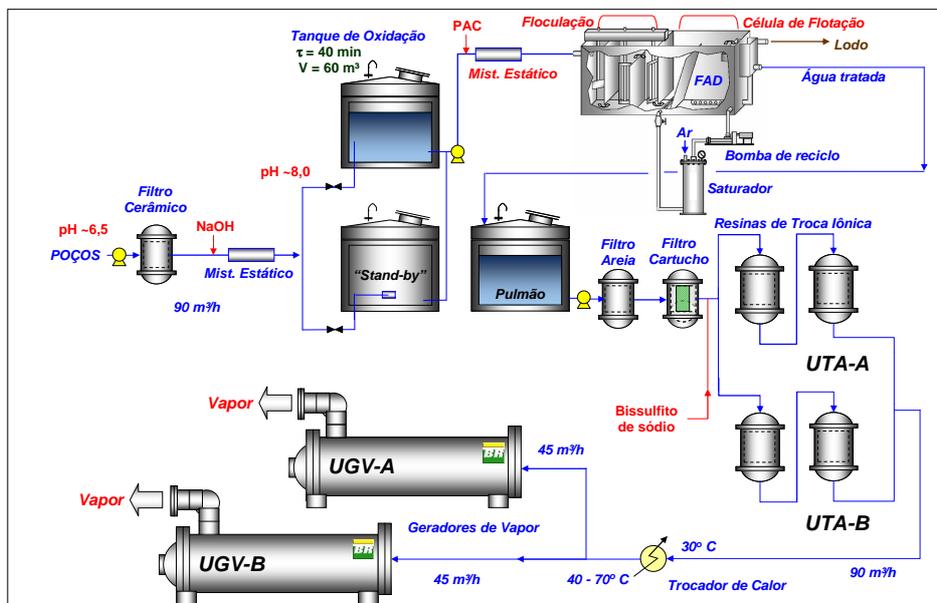


Figura 14. Proposta contemplando dosagem de NaOH a montante dos tanques.

Neste caso, ao aumentarmos o pH da água, iremos reduzir o tempo de aeração necessário para a oxidação de ferro. Conseqüentemente, apenas o contato superficial da água com o ar em um ou dois tanques de captação (dependendo do tempo de residência necessário) possa ser suficiente para promover a oxidação, sem a necessidade de aeração adicional ou dosagem de outro aditivo oxidante.

Cabe ressaltar que, para garantir um bom desempenho da planta, é necessário um bom acompanhamento de parâmetros importantes para a operação da planta tais como: pH, teores de

ferro, sílica e oxigênio dissolvido, dosagem de produtos, tempos de residência, etc. Um bom acompanhamento analítico da planta garantirá a geração de um banco de dados que poderá antecipar o aparecimento de desvios bem como facilitar o diagnóstico de futuros problemas operacionais.

Recomenda-se realizar periodicamente ensaios de teste de jarro com a água a ser tratada de maneira a se antecipar a prováveis alterações das características químicas da água e assim reajustar a dosagem de produtos químicos, caso necessário.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API Recommended Practice 11T, 1994. API Recommended Practice for Installation and Operation of Wet Steam Generators, Second Edition.

OKAMOTO, G.; Okura, T. e Goto, K., 1956. Properties of Silica in Water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.12, p.123-132.

MAINIER, F e Nunes, N., 1989. Incrustações em Geradores de Vapor, *Anais do Encontro Técnico sobre Recuperação Suplementar*, PETROBRAS.

LESSARD, C., Ellis, D., Strodes, J., e Bouchard, C., 2000. Physicochemical Treatment of Groundwater Containing High Iron and Manganese Levels, *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol.27, n.4, p.632-641.

DI BERNARDO, L. e Di Bernardo Dantas, A., 2005. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*, 2ª Edição.

FAUST, S. e Aly, O., 1999. *Chemistry of Water Treatment*, 2ª Edição.