

CAPÍTULO 22

COMO DETERMINAR ÓXIDOS DE FERRO SUSPENSOS NA ÁGUA DE ALIMENTAÇÃO E CONDENSADO

PREFÁCIO

O autor e sua equipe utilizaram, inicialmente, a técnica de filtro Millipore de teste de água, enquanto realizava testes de qualificação de osmose reversa em várias cidades dos Estados Unidos. Quando a Babcock & Wilcox publicou seus gráficos de comparação de membrana de filtração em 1964 e 1970, começou a realizar esses testes em fluxos selecionados de condensado e água de alimentação. Nós tentávamos determinar o efeito, não somente da hidrazina na redução dos níveis de ferro no condensado de retorno, mas também a mudança de estado do óxido de ferro (de hematita a magnetita).

Foi realizado um longo estudo numa importante refinaria em Tulsa, OK, com quilômetros e quilômetros de tubulação de vapor e condensado com todas as diferentes pressões. Os filtros Millipore foram mantidos durante 4 meses de estudo e provaram, sem dúvidas, sua eficácia no programa de controle de corrosão pelo condensado.

QUADRO COMPARATIVO DE FILTROS DE MEMBRANA

A técnica para indicar a concentração de óxido de ferro com filtro de membrana, é uma ajuda valiosa ao químico da planta, em quase todas as áreas de geração de vapor. Em poucos minutos estará disponível uma indicação de óxidos suspensos, que pode tornar-se parte de registros permanentes. Apenas uma mínima quantidade de mão-de-obra é necessária e o custo individual do filtro é somente uma fração do custo de análise por meios convencionais de laboratório. A técnica não requer habilidade especial e pode ser facilmente usada por alguém, que não seja o pessoal tecnicamente treinado. A concentração de ferro desenvolve-se por comparações visuais da densidade das manchas do filtro com padrões “conhecidos”.

A técnica do filtro de membrana depende do uso do meio filtrante de superfície, com rigoroso controle do tamanho dos poros. Usando a experiência em equipamento de geração de vapor, foi visto que o ferro, sob forma de óxidos produzidos por corrosão, em correntes fluentes, é quase toda a matéria suspensa em concentrações normais de outras impurezas da água, tais com sólidos dissolvidos, conteúdo de oxigênio, pH e condutividades. É universalmente conhecido que apenas 5 a 10 ppb de ferro passarão através um filtro de membrana com poros tamanho 0,45 micrón.

A técnica consiste em passar um volume conhecido da amostra através um filtro de membrana e determinar a concentração, pelas densidades das manchas em um quadro de comparação. Ao trabalhar com filtros de membrana com 0,45 micrón de tamanho dos poros, a primeira mancha perceptível aparece a uma concentração de 10 ppb, em amostra de um litro. O tempo para filtrar é menos que um minuto. Para ampliar a utilização de um único quadro de comparação ou aumentar a sensibilidade de medições em concentrações muito baixas, o volume da amostra filtrada pode ser diminuído ou aumentado. As concentrações de ferro encontradas podem, então, ser fatoradas em relação às diferenças de volume entre a amostra e aquela usada para criar o quadro de comparação.

As condições normais do fluxo corrente não mudam em grande extensão, a proporção do óxido em suspensão; no entanto, elas mudam a forma da de suas partículas. A mudança de forma é principalmente dependente, dos níveis de oxigênio dissolvido. Fluxos correntes de água ou vapor nas centrais elétricas são, geralmente, bem desaerador e livres de gás. Manchas nos filtros nessas condições, terão coloração cinza ou negra resultantes da forma da magnetita de óxido de ferro. Por outro lado, em correntes aonde a desaeração não é conseguida, uma forma mais oxidada de óxido de ferro (tal como “ferrugem”) será encontrada e manchas amarelas ou vermelhas aparecerão.

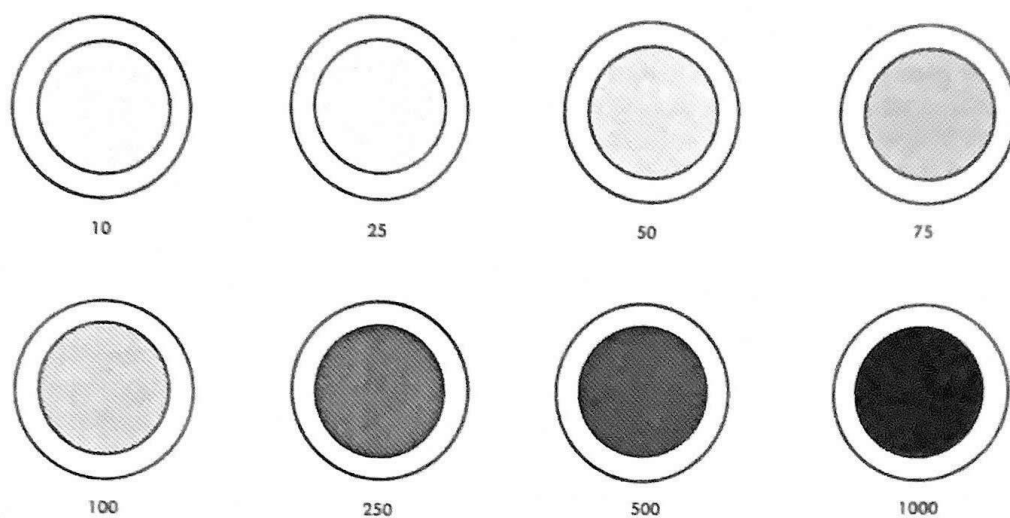
FERRO – QUADRO DE COMPARAÇÃO ENTRE MEMBRANAS

Escopo

Este método é aplicável onde seja desejada uma determinação rápida de ferro suspenso

Fundamento do Método

O tipo e a quantidade de ferro suspenso, presente numa amostra de água é estimado pela comparação de mancha sobre um filtro de membrana de $0,45\mu$ com um quadro padrão. Um quadro típico é mostrado na Figura 22-1.



Este painel se aplica somente a óxido de ferro negro (Fe_3O_4) e se baseia na passagem de um litro de água contendo a concentração indicada de Fe_3O_4 em partes por bilhão de íon (Fe) através de filtro de membrana com tamanho de poros $0,45\mu$

PAINEL DE COMPARAÇÃO DE FILTROS DE MEMBRANA (Fe_3O_4)

The Babcock & Wilcox Co
Power Generation Division

FIGURA 22-1

Quadro de comparação de membrana – Ferro

Definição

- Óxido de Ferro hidratado $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
- Óxido de Ferro negro Fe_3O_4

Interferências

Nenhuma estabelecida.

Reagentes

Nenhum requerido.

Solução

Nenhuma requerida

Aparelhos

- Suporte de filtro de aço inoxidável
- Filtros Millipore $0,45\mu$ Tipo HÁ, 47 mm.
- Aspirador de água, padrão laboratório.

Calibração papel Millipore

Nenhuma requerida – ver quadros de comparação

Procedimento

- a. Insira o filtro membrana em posição no suporte
- b. Filtre um litro da amostra, usando um aspirador padrão de laboratório*. Se a quantidade da matéria suspensão for grande, uma quantia menor pode ser usada.
- c. Remova o filtro e seque-o à temperatura ambiente.
- d. Estime o total de ferro por comparação da intensidade da mancha com o quadro de comparação contido neste método. (Nota b)

Notas

- a. Este método não é um método quantitativo; no entanto, é uma excelente, rápida estimativa do tipo e quantidade do ferro suspenso presente em água de alta pureza.
- b. Se for desejada uma análise do ferro na mancha sobre o papel Millipore, o papel deve ser tratado da seguinte forma:
 1. Coloque o disco de papel num copo e adicione 10 ml de água reagente, 2 ml de ácido perclórico, 2 ml de ácido sulfúrico e 2 ml de ácido nítrico.
 2. Leve a solução até próxima à secura (menos que 0,5 ml numa placa de aquecimento capaz de resistir à fumos de ácido perclórico). A solução à secura deve ser incolor. Algumas vezes poderá ser necessário adicionar mais ácido nítrico em gotas, até que a solução perca sua coloração negra devido à presença de matéria orgânica.
 3. Quando a solução estiver concentrada à secura, esfrie e adicione – por conveniência de manuseio – 30 ml de água reagente e 5 ml de ácido clorídrico.
 4. Leve a amostra à fervura e digira por 5 minutos.
 5. Deixe a amostra esfriar e dilua a volumes adequados num frasco volumétrico.

***CUIDADOS:** ao derramar a amostra de água no funil de apoio do filtro, não deixe secar a almofada do filtro, até que toda a amostra seja filtrada. Derramar água adicional numa almofada seca causará manchas e desuniformidade na cor.

O uso combinado de aparelho de filtração Millipore com quadro de baixos níveis de ferro suspenso, desenvolvido pela Divisão de Geração de Energia da Companhia Babcock & Wilcox, provê um excelente método para monitorar corrosão nos sistemas de geração de vapor. Esta técnica tem sido usada extensivamente para avaliar a eficácia de programas de controle de corrosão através de medições da quantidade absoluta e mudanças relativas na retirada de ferro que ocorrem no sistema, bem como as mudanças na forma do ferro suspenso presente (hematita ou magnetita).

O método inclui filtração de um litro da amostra de água através de um filtro de 0,45 micron (Figura 22-2) e comparar a cor obtida com a mais aproximada de uma das cinco nos Quadros de Comparação de Filtros de Membranas da B&W. Os quadros estão classificados com base nas razões específicas de hematita e magnetita como segue:

- Oito padrões de cor na faixa de 10 a 500 ppb, de 100 % Hematita, (como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).
- Oito padrões de cor na faixa de 10 a 500 ppb de 2:1 – Hematita a Magnetita
- Oito padrões de cor na faixa de 10 a 500 ppb de 1,5:1 – Hematita a Magnetita
- Oito padrões de cor na faixa de 10 a 500 ppb de 1:1 -Hematita a Magnetita
- Oito padrões de cor na faixa de 10 a 1000 ppb de 100% Magnetita (como Fe_3O_4)

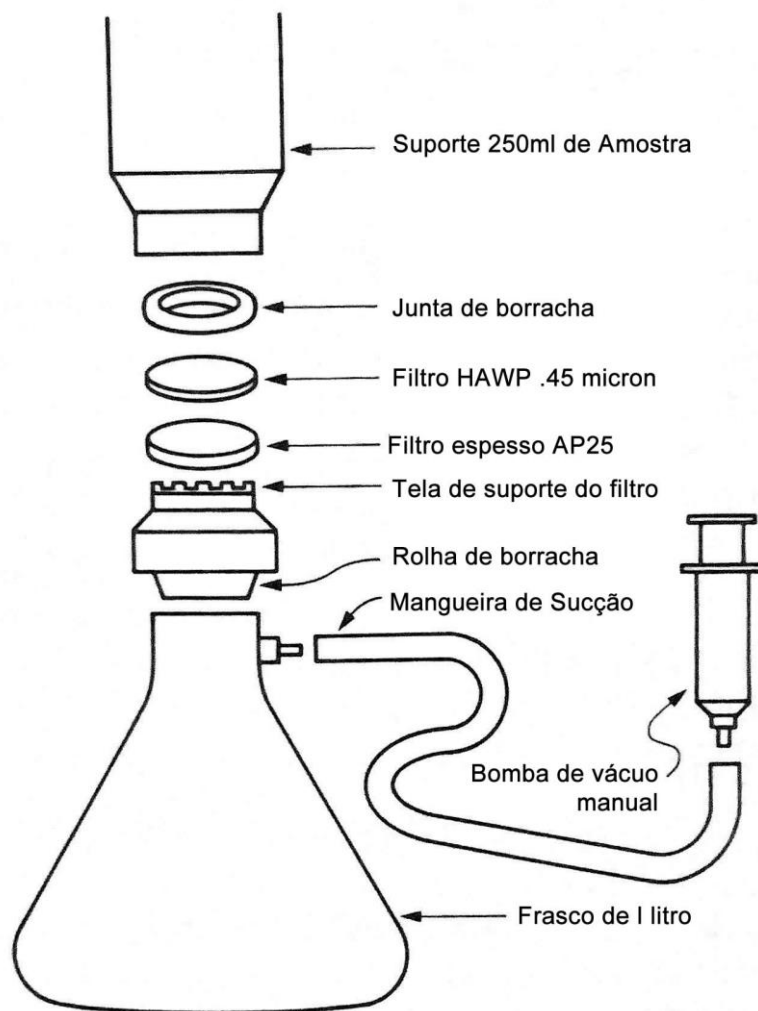


Figura 22-2
Método de Teste Millipore

Como pode ser notado pela Figura 22-2, níveis extremamente baixos de ferro insolúvel podem ser fácil e precisamente obtidos in situ através de desta simples filtração. É enfatizado que estes resultados se aplicam somente a hematita e magnetita *suspensas*.

Ao levar em conta problemas com ferro, é o íon férrico (Fe^{3+}) como hematita, que é a mais prejudicial espécie de ferro. Este procedimento de teste Millipore capturará toda ela. No entanto, são as mudanças nos níveis e forma do ferro no sistema, que são mais importantes e o uso desses filtros é ideal para tal avaliação.