

CORROSÃO EM DUTO E TANQUE DE AÇO-CARBONO EM ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO REVISÃO

Zehbour Panossian - IPT

Neusvaldo Lira - IPT

Raquel M. F. Sousa - IPT

Gutemberg S. Pimenta - Petrobras

Leandro B. S. Marques - Petrobras

Conteúdo

- * Aplicações
- * Razão da produção na indústria petroquímica
- * Necessidade de estudar a corrosão pelo ácido sulfúrico
- * Objetivo
- * Corrosão dos aços-carbono em H_2SO_4 concentrado
- * Métodos de controle da corrosão
- * Conclusões e recomendações

Justificativa

Produção do ácido sulfúrico na indústria petroquímica

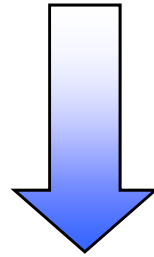
- ✓ necessidade de reduzir a emissão de gases no meio ambiente;
- ✓ vários segmentos industriais estudam a viabilidade de aliar a diminuição das emissões com a geração de lucros;
- ✓ destaque da indústria petroquímica: aproveitamento dos gases sulfurosos oriundos do processo de extração e do refino do petróleo para fabricação de ácido sulfúrico, utilizando a tecnologia de oxidação catalítica do SO_x com sua recuperação na forma de ácido sulfúrico concentrado comercializável.

Ácido sulfúrico - propriedades

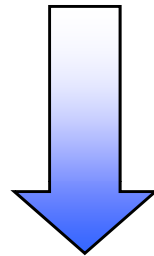
- ✓ apresenta elevado poder oxidante e desidratante;
- ✓ pode inflamar com outros materiais (madeira, papel, óleo, etc.);
- ✓ reage violentamente com a água.

É considerado como um produto perigoso exigindo que seu transporte e armazenamento seja realizado de maneira segura, a fim de evitar possíveis acidentes.

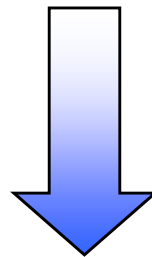
DESAFIO



Armazenar e transportar o H_2SO_4 produzido pela Petrobras (94 % a 96 %) de maneira segura



Controle da corrosão



Conhecimento

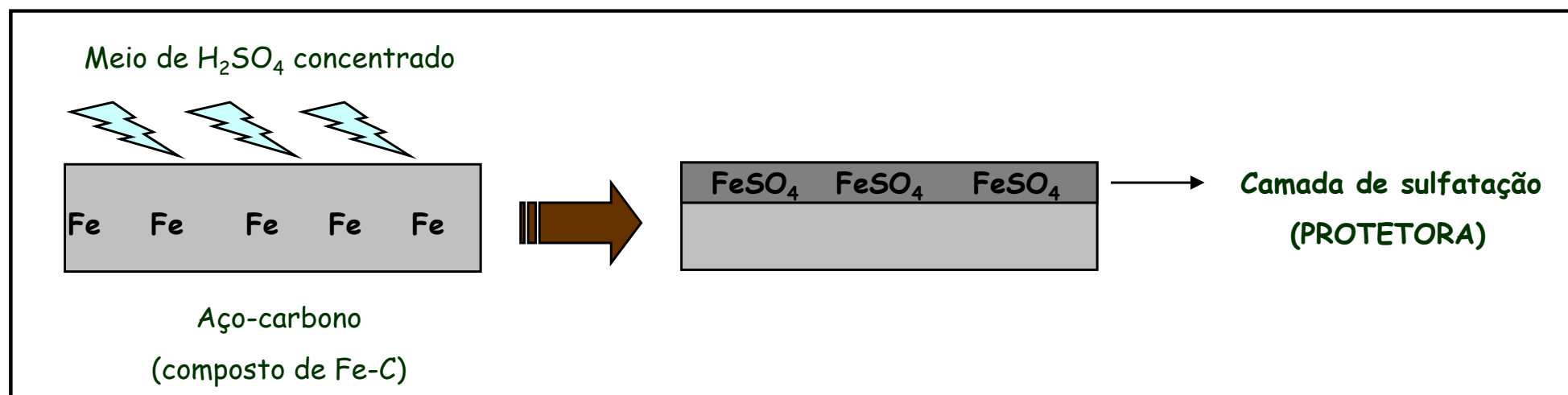
Objetivo

Ampla revisão bibliográfica sobre a corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico concentrado com ênfase na faixa de concentração entre 94 % e 96 %, com indicação das medidas preventivas para mitigar esta corrosão.

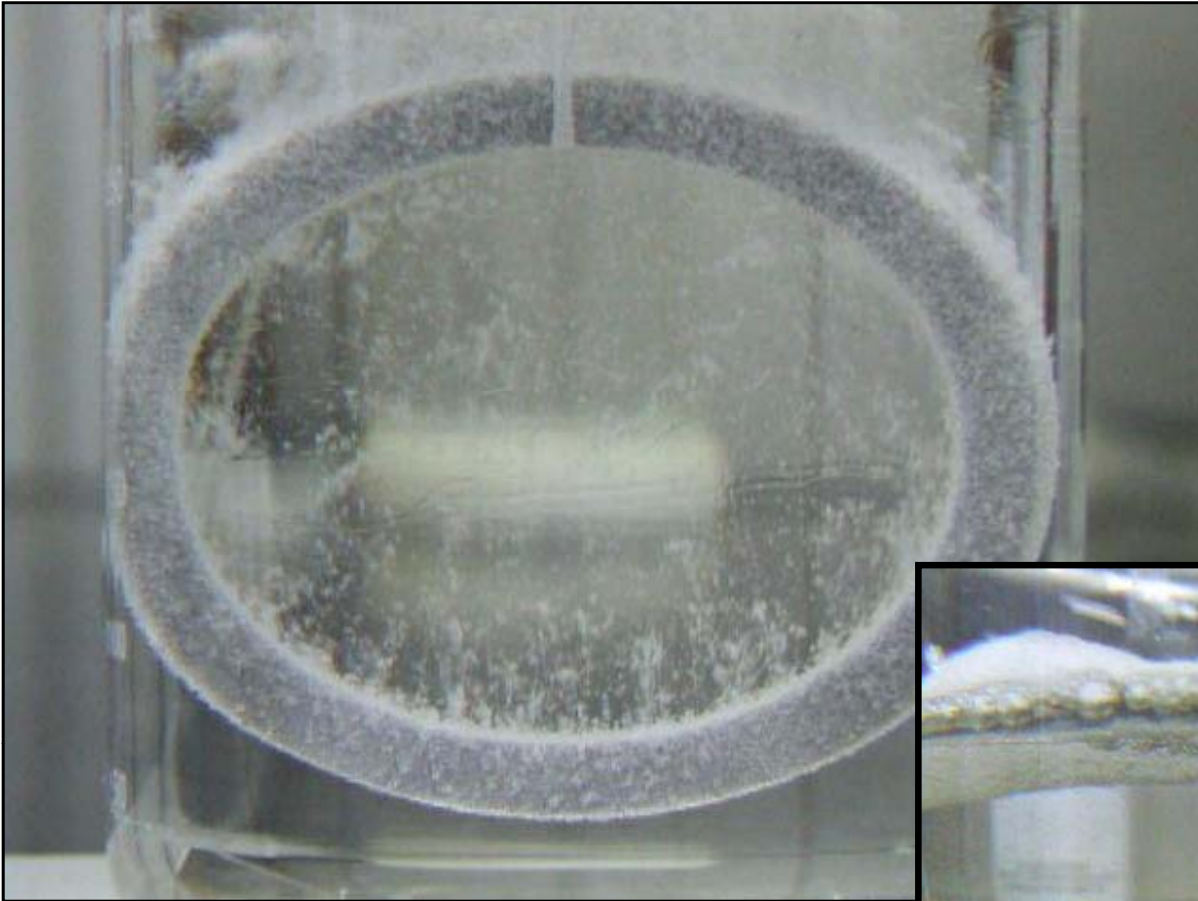
Corrosão de aço-carbono em ácido sulfúrico concentrado (94-96) %.

Mecanismo de corrosão do aço-carbono

Contato do aço-carbono com H_2SO_4 concentrado:



Imagens da corrosão de um anel de aço-carbono em H_2SO_4 P.A. (95-97) %



Instantes iniciais



24 horas

Mecanismo de corrosão do aço-carbono

Quando a corrosão é acompanhada da formação de produtos de corrosão com características protetoras, a taxa de corrosão depende entre outros fatores:

- ✓ difusão do oxidante (H_2SO_4) até a superfície do metal (aço-carbono) através da camada de produtos de corrosão ($FeSO_4$);
- ✓ velocidade das reações responsáveis pela corrosão;
- ✓ "transporte" dos produtos da corrosão ($FeSO_4$) a partir da superfície metálica (aço-carbono) para o seio da solução.

A etapa mais lenta determina a taxa de corrosão....

Garantia do desempenho do aço-carbono em H_2SO_4

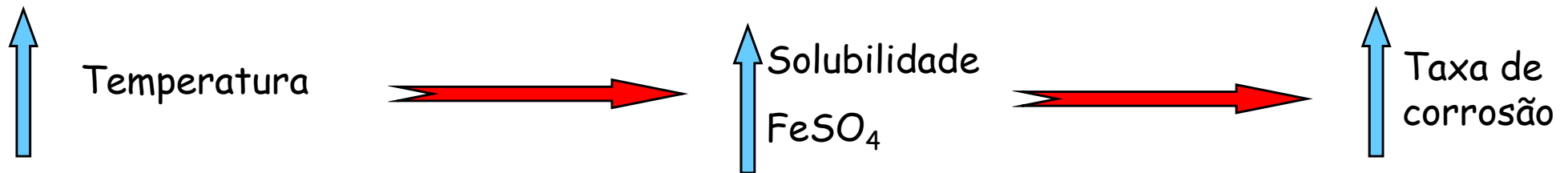
Fatores influenciadores mais relevantes no “transporte” do $FeSO_4$ da superfície metálica para o seio da solução

- ✓ solubilidade do $FeSO_4$ em ácido sulfúrico concentrado;
- ✓ temperatura;
- ✓ transporte de massa (do $FeSO_4$ da superfície metálica ao seio da solução)

✓ Solubilidade do FeSO_4 no ácido;



✓ Temperatura;



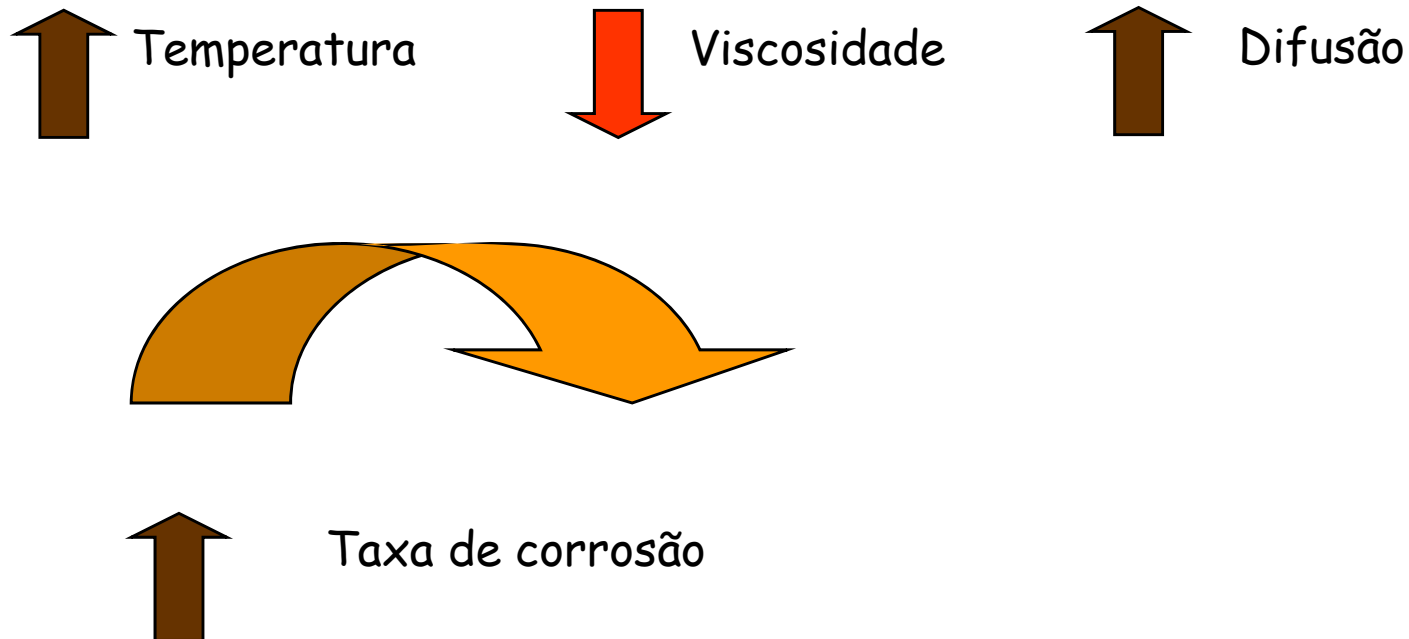
✓ Movimento relativo metal/meio



- difusão
- convecção natural (térmica)
- convecção forçada

Difusão

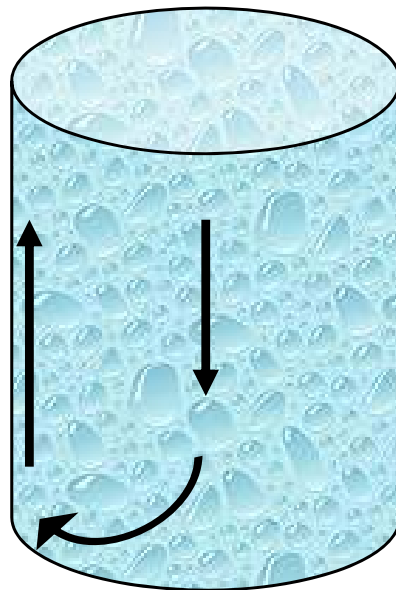
- A difusão ocorre decorrente de uma diferença de concentração:
 - FeSO_4 da superfície do metal até o seio da solução e
 - H_2SO_4 do seio da solução até a superfície do metal



Transporte de massa: por convecção térmica

- Convecção térmica (movimento do ácido) ocorre por diferença de densidade.
- A convecção determina o destacamento do FeSO_4 por erosão.
- Em tanques de armazenamento a convecção térmica é significativa.

Tanques não-termicamente isolados do meio ambiente: em dias ensolarados as paredes sujeitas aos raios solares aquecem, o ácido junto a parede aquece e fica menos denso.....



Convecção
térmica



Taxa de
corrosão

Transporte de massa: por convecção forçada

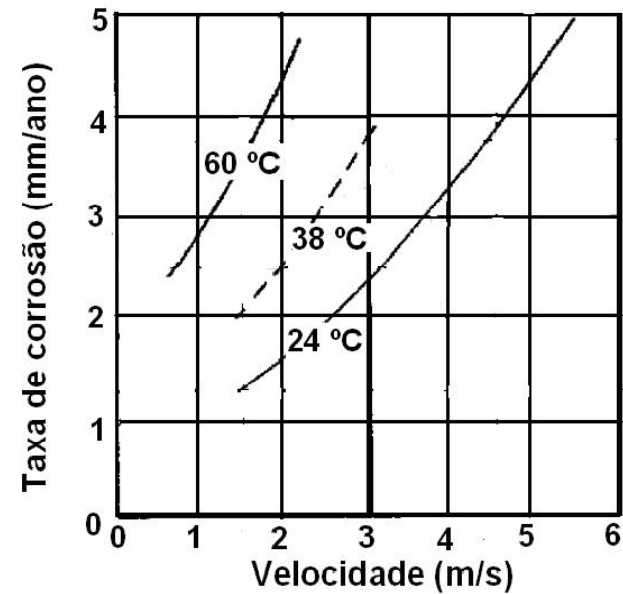
- Convecção forçada (movimento do ácido) devido à agitação mecânica.
- A convecção determina o destacamento do FeSO_4 por erosão.



Velocidade de escoamento



Taxa de corrosão



H_2SO_4 75 %

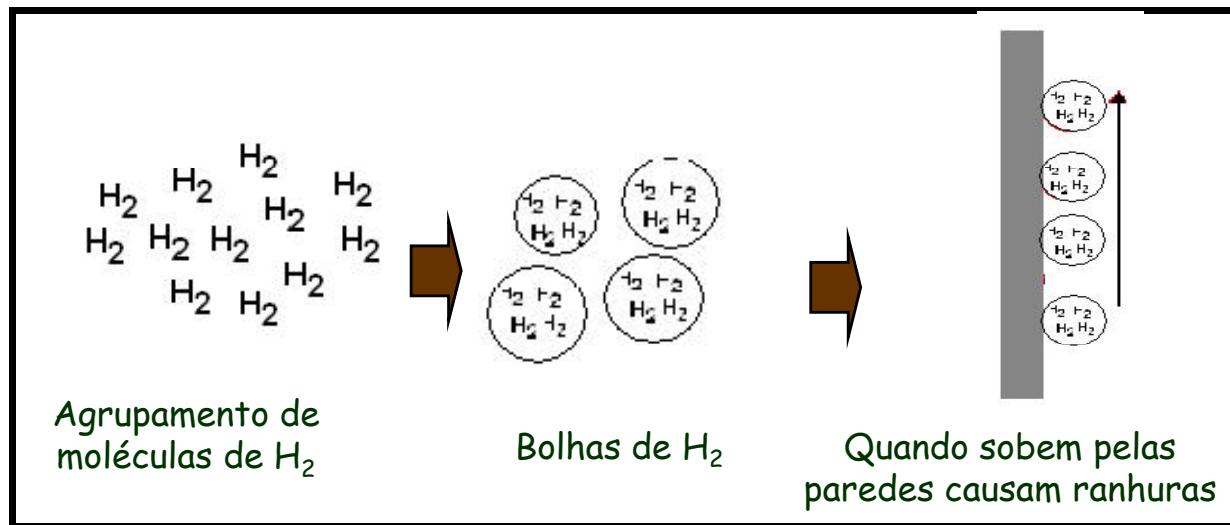
FONTE - Stainless Steel World,
v. 13, n. 3, p. 62-66, 2002

Tipos de corrosão

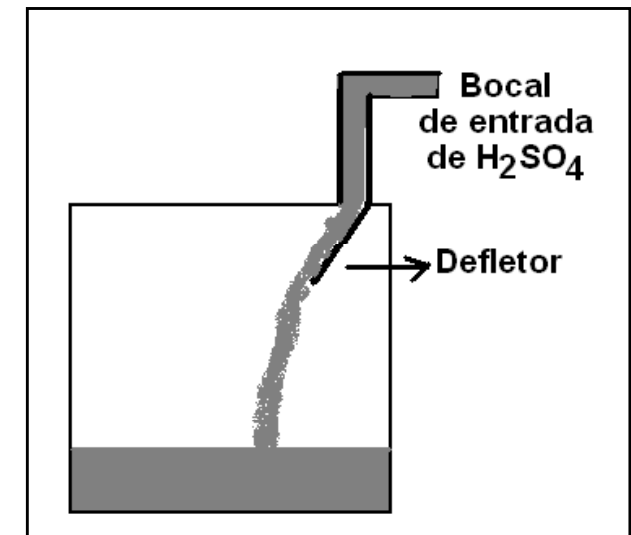
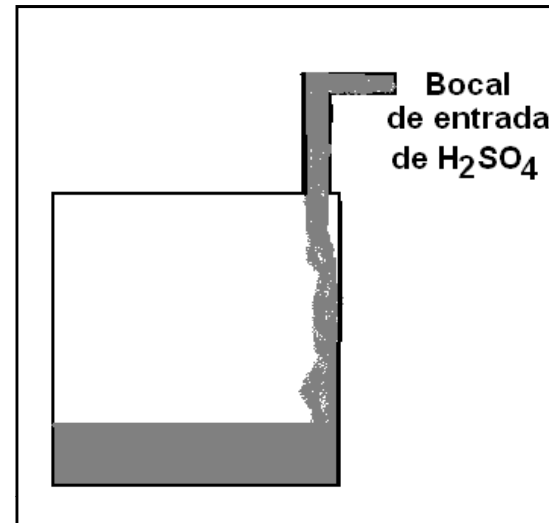
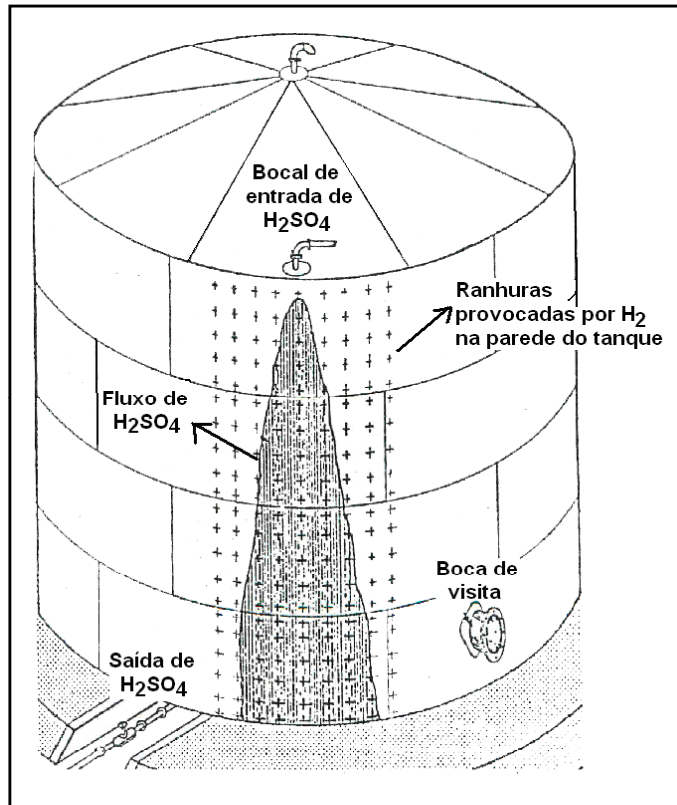
A corrosão do aço-carbono em H_2SO_4 concentrado depende da formação e preservação da camada protetora de $FeSO_4$ e sabendo que a preservação desta camada depende da solubilidade do $FeSO_4$, temperatura e do transporte de massa, fica fácil entender os principais tipos de corrosão observados na prática:

- ✓ ranhuras causadas por hidrogênio (*hydrogen grooving*);
- ✓ empolamento (*blistering*);
- ✓ corrosão preferencial em soldas.

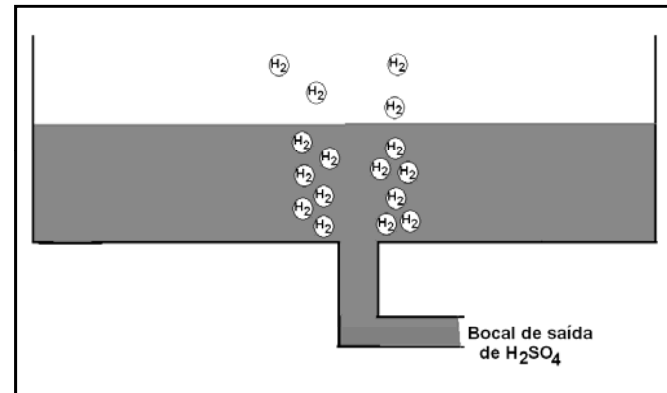
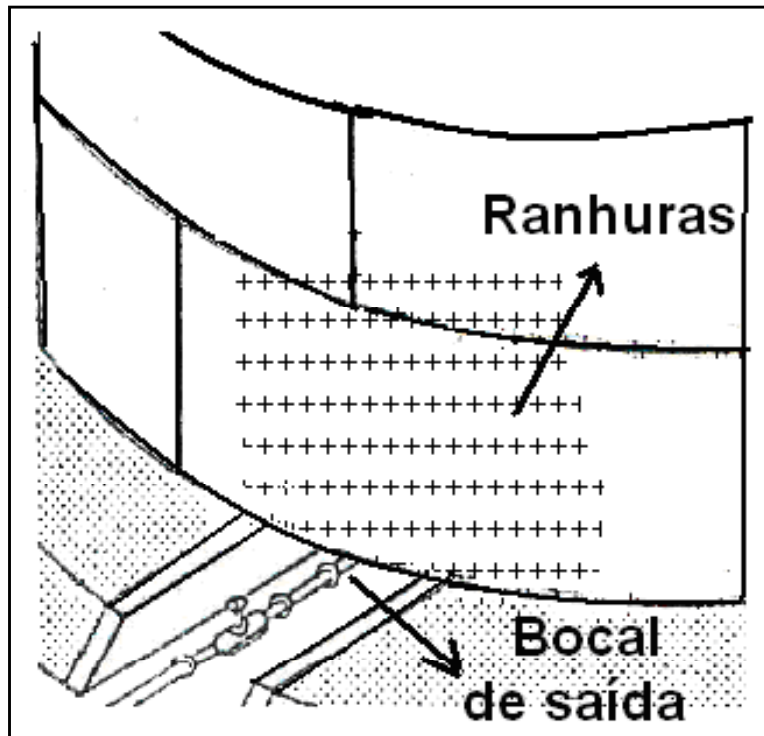
Ranuras por hidrogênio



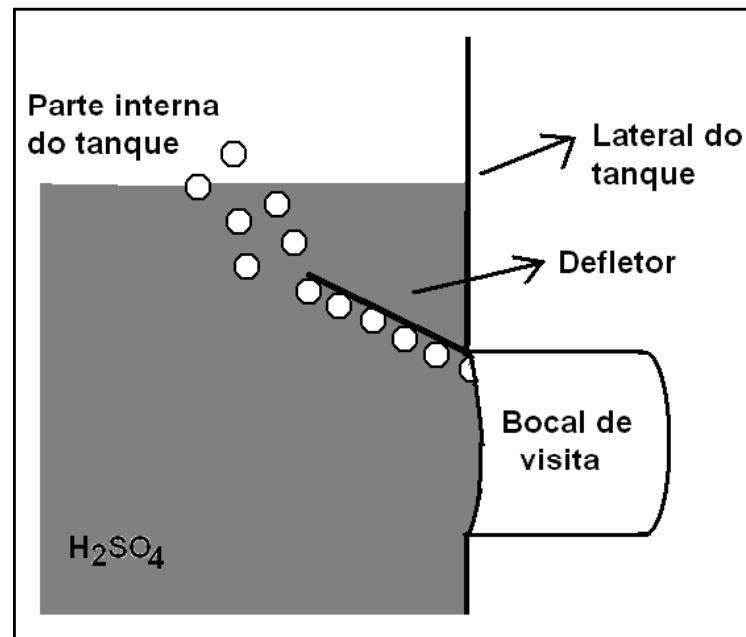
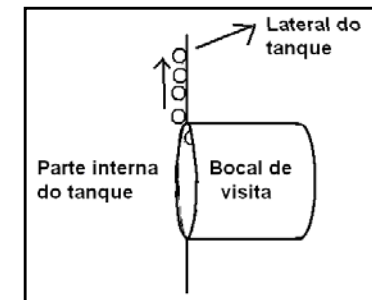
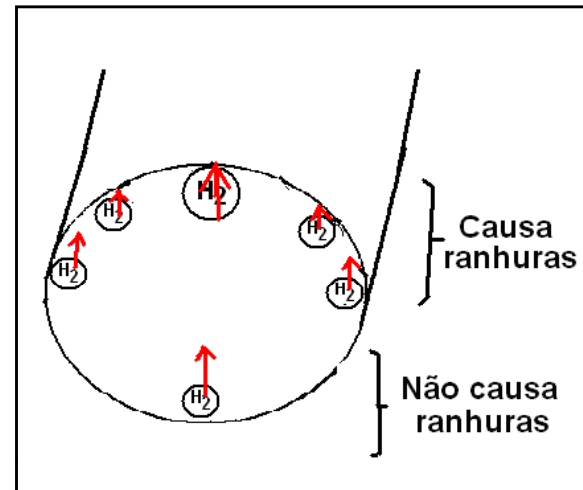
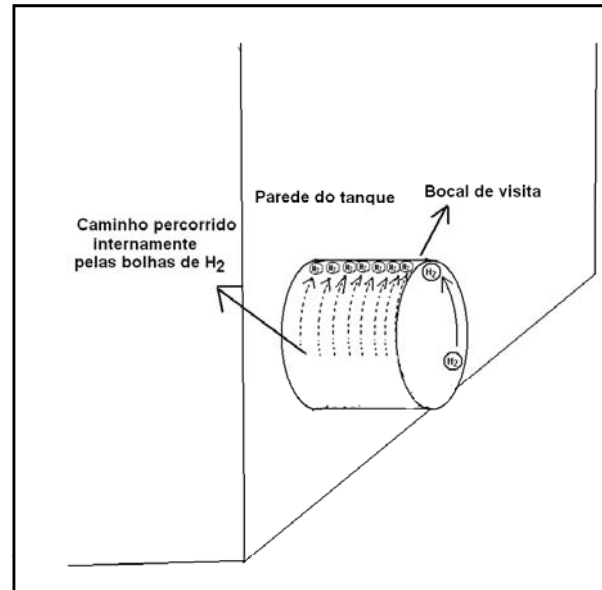
Ranuras por hidrogênio



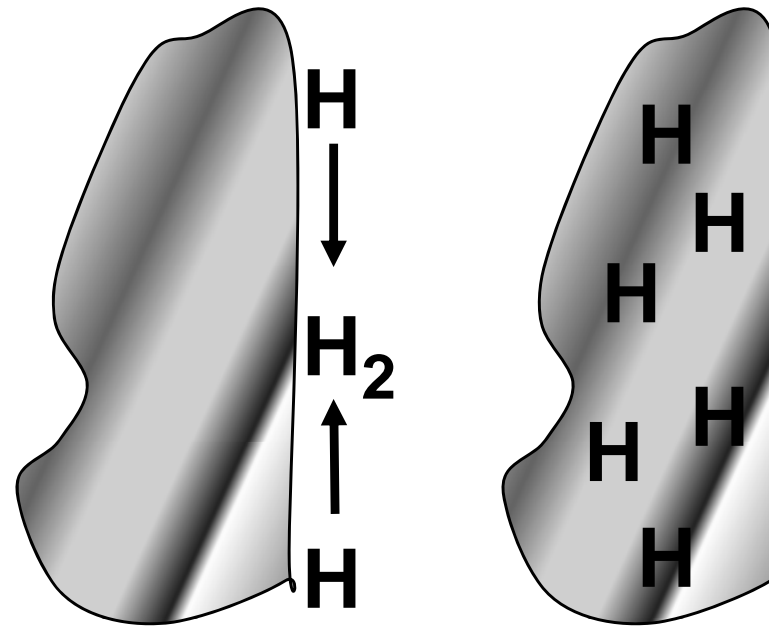
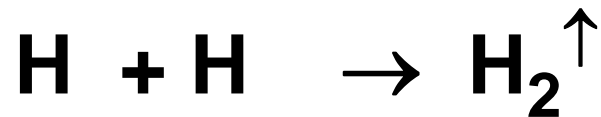
Ranhuras por hidrogênio



Ranhas por hidrogênio

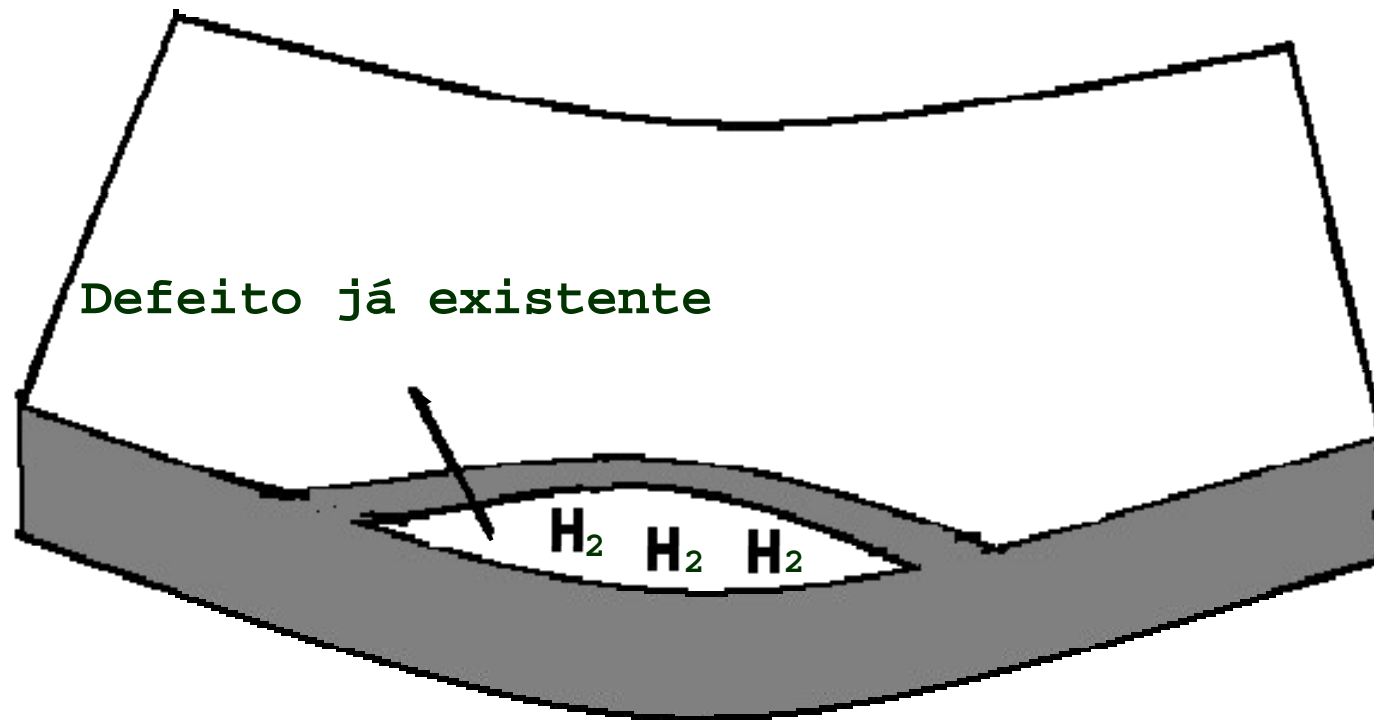


Empolamento por hidrogênio



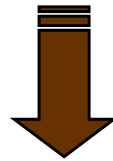
- Em defeitos da estrutura cristalina do metal (contornos de grão, poros, contornos de inclusão), o hidrogênio atômico é aprisionado.
- Nestes locais, a população de hidrogênio atômico cresce, formando gás hidrogênio, que não consegue mais se difundir.
- O gás formado e acumulado nos defeitos pode gerar pressão de milhares de atmosferas.
- Em metais dúteis (como é o caso de tanques e dutos), ocorre empolamento.
- Se o metal fosse frágil, poderia haver rompimento....

Empolamento por hidrogênio



Corrosão preferencial de cordões de solda

Cordões de solda e a corrosão localizada (pites) em poros



Corrosão preferencial ocorre devido à retenção do ácido nas descontinuidades do cordão presentes na região de solda e sua posterior diluição. Durante o esvaziamento, o ácido fica retido nos poros e sofre diluição devido a absorção de água da atmosfera. O ácido diluído corroi com velocidades muito altas.

Medidas preventivas contra a corrosão do aço-carbono pelo ácido sulfúrico

As medidas de prevenção contra a corrosão pelo ácido sulfúrico são:

- projeto adequado do tanque ou duto (existem normas específicas detalhadas);
- Dutos: velocidade do fluxo limitado a 0,9 m/s e temperatura até 50 °C.
- revestimento interno (*lining*), pouco utilizado:



Revestimento interno

50 °C ⇒ Polímeros fluorados: politetrafluoretileno (PTFE), perfluoroalcoxi (PFA), etileno-clorotrifluoretileno (ECTFE), fluor etileno propileno (FEP) e etileno trifluoretileno (ETFE)

< 96% ⇒ Poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(cloreto de vinilideno) (PVDC)

< 98% ⇒ Poli(floureto de vinilideno) (PVDF)

(90-98) % ⇒ Recobrimento fenólico curado a elevada temperatura

Medidas preventivas contra a corrosão do aço-carbono pelo ácido sulfúrico

As medidas de prevenção contra a corrosão pelo ácido sulfúrico são:

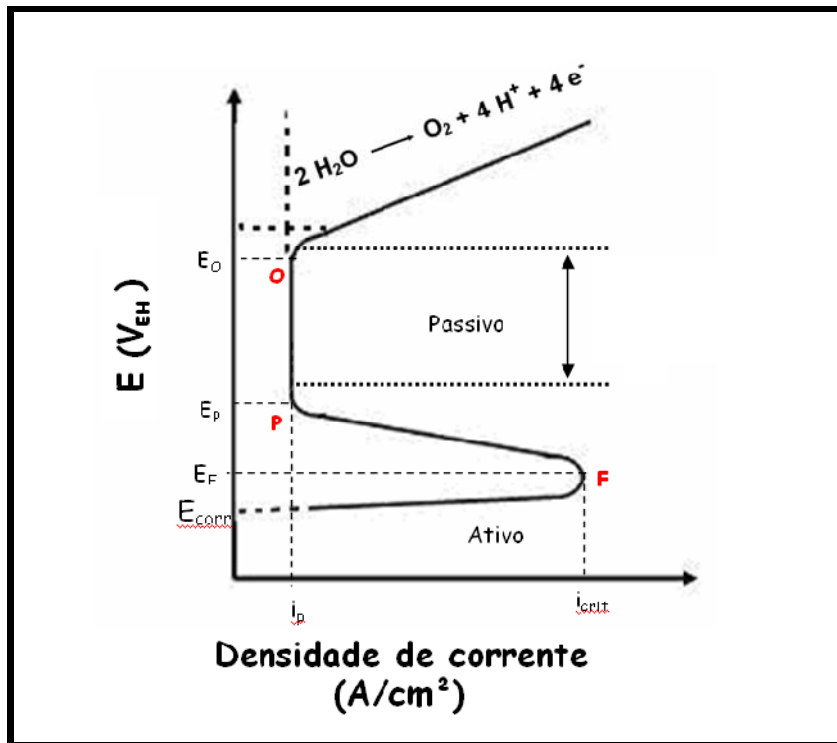
- Substituição do aço-carbono por materiais mais resistentes, tais como aços inoxidáveis AISI 304, AISI 316 e aços austeníticos com alto teor de Si, especialmente para dutos.
- Proteção anódica (muito usados em tanques porém incipiente em dutos).

Proteção anódica

É uma técnica muito utilizada em sistemas em tanques de aço-carbono que armazenam ácido sulfúrico:

- técnica de proteção eletroquímica que consiste na aplicação de um corrente anódica de modo a colocar o potencial do sistema metal/meio a ser protegido no domínio da passivação;
- aplicada em sistemas metal/meio (como por exemplo, aço-carbono em ácido sulfúrico) que apresentam comportamento ativo/passivo;
- o seu uso em dutos é incipiente.

Proteção anódica



Curva de polarização típica de um metal em meio ácido com comportamento ativo/passivo

- E_{corr} - potencial de corrosão
- i_{crit} - densidade de corrente crítica;
- E_F - potencial de Flade
- Ativação - corrosão do metal
- Passivação - deposição de produtos de corrosão sobre a superfície do metal protegendo da corrosão

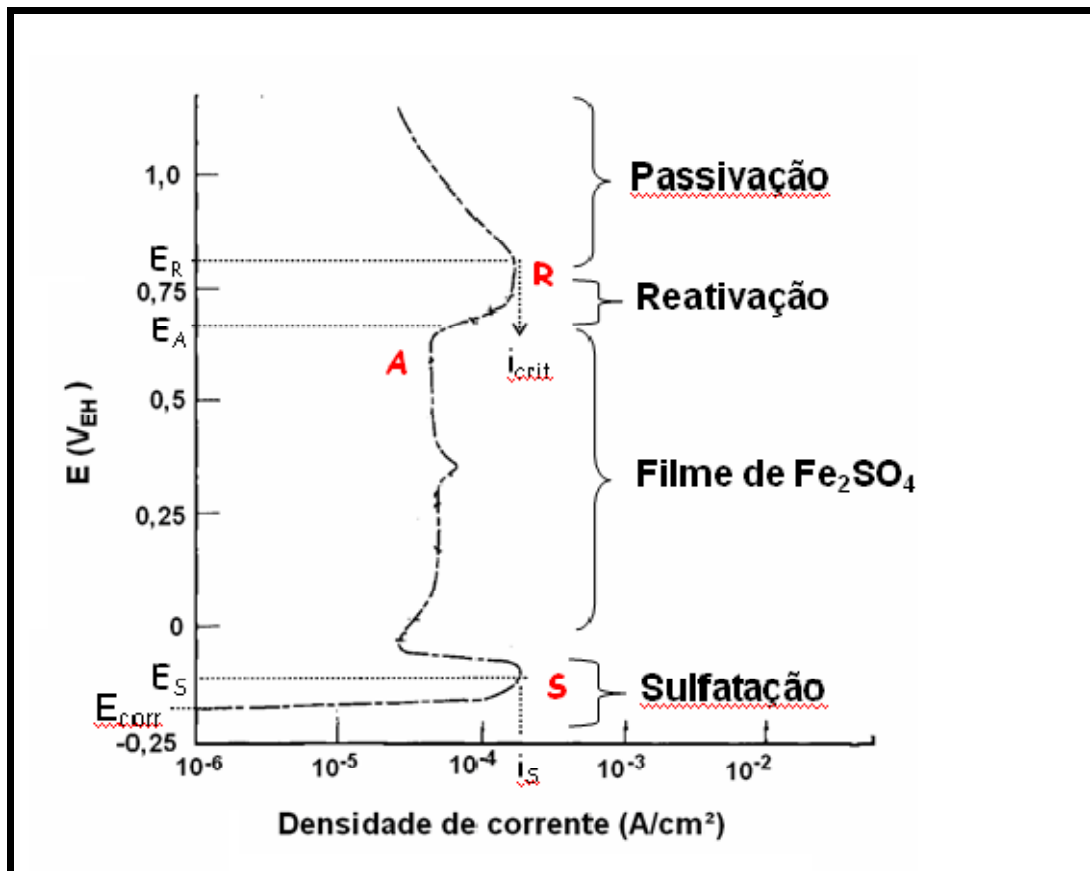
Proteção anódica

Sulfatação - formação de FeSO_4

Reativação - oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+}

Passivação - formação de filme de Fe_2O_3 misturado com sulfatos de ferro II e sulfato de ferro III. Faixa de potencial de passivação é determinado **experimentalmente**, pois varia muito com concentração, temperatura, contaminante.

Decomposição da água com formação de O_2 - só ocorre em potenciais muito mais elevados (por volta de $5 V_{\text{EH}}$)



Proteção anódica

O potencial de passivação foi determinado experimentalmente:

H₂SO₄ (% em massa)	Taxa de corrosão (mm/ano)		Potencial de passivação (V_{ECS})	Proteção
	Sem proteção anódica	Com proteção anódica		
93	1,1	0,26	+1,10	76 %
96	0,83	0,11	+0,62	86 %
97	0,69	0,13	+1,10	81%

Conclusões:

Com base na revisão da literatura sobre os materiais de construção de tanques e dutos, é possível concluir:

- apesar do aço-carbono apresentar vários tipos de corrosão quando em contato com ácido sulfúrico concentrado, este metal é largamente usado na construção de tanques de armazenamento devido aos seu baixo custo;
- o uso do aço-carbono em dutos é incipiente, sendo limitado para velocidade de até 0,9 m/s and temperature up to 50 °C;
- a resistência à corrosão do aço-carbono em meio ácidos sulfúrico concentrado é decorrente da formação de uma camada protetora de FeSO_4 sobre a sua superfície;

Conclusões:

Com base na revisão da literatura sobre os materiais de construção de tanques e dutos, é possível concluir:

- as medidas preventivas adotadas para prolongar a vida útil do aço-carbono em ácido sulfúrico devem levar em consideração a preservação da camada protetora de FeSO_4 , citando-se: evitar exposição direta aos raios solares; evitar a entrada de umidade evitar, evitar altas velocidades de fluxo e condições que cause turbulência localizada;
- a proteção anódica é muito eficiente em tanques de armazenamento;
- para dutos, é aconselhável considerar o uso de materiais mais resistentes à corrosão pelo ácido sulfúrico (AISI 304, AISI 316 e aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de Si);

Conclusões:

Com base na revisão da literatura sobre os materiais de construção de tanques e dutos, é possível concluir:

- e recomendável a condução de estudos específicos para melhor entender:
 - os mecanismos de corrosão do aço-carbono e das ligas mais resistentes à corrosão em ácido sulfúrico na faixa de concentração do ácido a ser produzido pela Petrobras;
 - as condições mais adequadas para aplicação de proteção anódica;
 - e, no caso de se optar por dutos enterrados de metais mais resistentes à corrosão por ácido sulfúrico na construção de dutos, estudar as técnicas de proteção contra a corrosão externa determinada por solos.

Agradecimentos

