



# ANÁLISE DA CORROSÃO NAS TUBULAÇÕES DE GÁS DE COQUERIA: ESTUDO DE CASO NA ÁREA DA SINTERIZAÇÃO DA ARCELORMITTAL TUBARÃO<sup>1</sup>

Giulliany Nardoto Moraes<sup>2</sup>  
Kátia Caillaux Bacelar<sup>2</sup>  
Wander Pacheco Vieira<sup>3</sup>

## Resumo

Nas usinas siderúrgicas integradas, existem processos onde há a geração de gases de Coqueria (COG) e Alto Forno (BFG). O COG possui excelente poder calorífico inferior sendo utilizado em vários processos da usina. Por isso, deve ser tratado adequadamente, pois possui características corrosivas em razão da presença de umidade e de agentes corrosivos. As tubulações de aço utilizadas no transporte de COG apresentam falhas por entupimento, os problemas operacionais gerados pelos entupimentos acarretam paradas de equipamentos gerando perdas de produção e custos na manutenção corretiva. O objetivo deste estudo é entender o processo de corrosão da tubulação pela condensação do gás COG na Sinterização da ArcelorMittal Tubarão. Foram imersos em condensado corpos de prova no interior de um selo pote da tubulação de gás COG da rede de abastecimento. Através do ensaio gravimétrico, classificou-se a taxa de corrosão entre moderada e severa. A corrosão uniforme foi caracterizada pela microscopia eletrônica de varredura. A análise físico química do condensado constatou a presença de agentes corrosivos. O monitoramento da corrosão em gasodutos é extremamente importante, pois existem situações em que o aspecto confiabilidade e segurança são primordiais.

**Palavras-chave:** Corrosão; Gás COG; Condensado.

## CORROSION ANALYSIS IN STEEL PIPING FOR COKE OVEN GAS (COG): STUDY OF CASE ARCELORMITTAL TUBARÃO SINTER PLANT

### Abstract

An integrated steel plant is a process where the generated gases - Coke Oven Gas (COG) and Blast Furnace Gas (BFG) - are reused in the same process aiming the reduction of energy consumption. Considering his excellent heating power, the COG is used in large volumes in many steelworks process and in combination with his corrosive characteristic it must be properly treated to avoid impacts in production process and its occasional losses. The steel piping used for COG transportation normally fail due to clogging caused by the liquid crystallization in points where corrosion occurred. These clogging regular occurrences implicate in production losses and in high corrective maintenances costs. This paper aims the understanding of the corrosive process in occurrence in steel piping's for COG transportation at ArcelorMittal Tubarão Sinter Plant. Test specimens were immersed in condensate COG inside seals pots within the piping. The gravimetric test result indicates corrosion rate between moderate and severe. The electronic microscopy scanning indicates uniform corrosion presence. The physical-chemical analysis carried out in condensed COG points evidenced the presence of corrosives agents. The understanding of the corrosion process and its verification is very important considering that this process involves risk situations, safety and reliability that are primordial for the company.

**Key words:** Corrosion; COG; Condensate.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira de Produção em Metalurgia e Materiais pela UCL – ArcelorMittal Tubarão.

<sup>3</sup> Especialista em Eng<sup>o</sup> Mecânica – ArcelorMittal Tubarão; Mestre em Eng<sup>a</sup> Mecânica – UFES

## 1 INTRODUÇÃO

O gás de Coqueria por possuir excelente poder calorífico inferior é utilizado em vários processos da usina. Para isso, é de extrema importância que seja tratado adequadamente, pois este gás possui características corrosivas em razão da presença de umidade e de agentes corrosivos.

As tubulações de aço utilizadas no transporte de COG apresentam falhas por entupimento.

Dentre os constituintes presentes no depósito estão as impurezas contidas nos carvões utilizados para a produção do coque, dentre elas estão o enxofre, traços de metais, sais alcalinos e compostos de silício, cujas proporções dependem da mistura utilizada no processo de coqueificação. O gás proveniente deste processo é composto por  $H_2S$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ , naftaleno, BTX,  $H_2O$ , sólidos em suspensão e outros.

Os problemas operacionais gerados pelos entupimentos das tubulações de gás COG acarretam paradas de equipamentos que geram perdas de produção além de custos para realização de manutenção corretiva.

O gás COG, ao ser transportado para as áreas consumidoras através das tubulações de aço, tem sua temperatura reduzida, acarretando a condensação do gás e fazendo com que os compostos presente no gás atinjam a temperatura do ponto de orvalho. Estes compostos tornam o meio (condensado do COG) corrosivo. O condensado gerado em contato com a tubulação, geralmente em sua parte inferior, com o passar do tempo gera uma redução da espessura da tubulação, e até mesmo furos, podendo vir a ocorrer vazamentos.

O estudo da corrosão e dos meios de combatê-la é de enorme importância técnica, econômica e de segurança, pois as falhas ocorridas nas tubulações promovem impactos no processo. O fato em questão implica na necessidade de avaliação e compreensão dos mecanismos envolvidos, na qual determina as práticas de corrosão anticorrosiva adequadas, além da monitoração da corrosão.

O presente estudo tem como objetivo entender o processo de corrosão da tubulação pela condensação do gás COG na Sinterização da ArcelorMittal Tubarão.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Seleção das Amostras

O mesmo aço utilizado na tubulação de gás COG da área da Sinterização da ArcelorMittal Tubarão (ASTM 283-C) foi selecionado, para esta pesquisa. Os cupons usados no experimento possuíam dimensões padronizadas de 75 [mm] x 12,95 [mm] x 1,5 [mm] e um orifício de 6,15 [mm], área total de exposição de 21,5 [cm<sup>2</sup>] e massa específica de 7,87 g/cm<sup>3</sup> conforme Figura 1.



**Figura 1:** Cupom de prova usado para medição de taxa de corrosão.

## 2.2 Seleção dos Pontos de Amostragem

Realizou-se amostragem em todos os selos potes da rede de COG da área da Sinterização que continham volume de condensado, com objetivo de conhecer e melhor caracterizar os agentes corrosivos presentes no condensado através da análise físico-química. Na primeira amostragem foram coletadas um total de 10 amostras em pontos distintos. Na segunda amostragem foram coletados somente 7 pontos dos 10 anteriores, pois haviam 3 selos potes (ST) que não continham volume de condensado impedindo a realização da coleta nesses pontos.

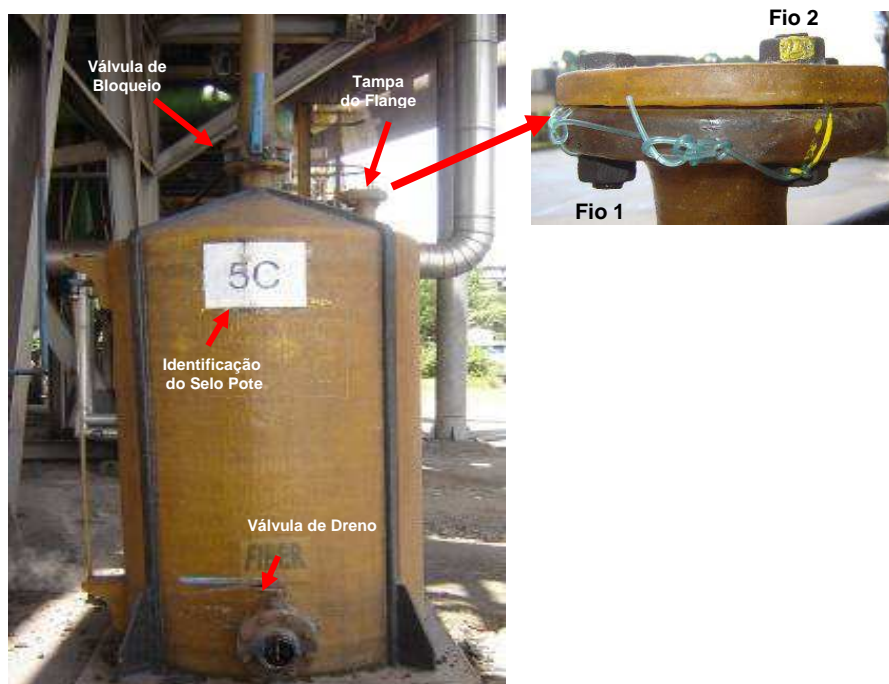
A nomenclatura dada aos selos potes é em função de sua localização, na qual se define “ST” para caracterização de selo pote, um número em seguida para quantificação de selos potes, localizadas em uma determinada área que é representada por uma letra, como exemplo: ST 05-C.

Foi definido um ponto para a monitoração da taxa de corrosão, na qual o selo pote (ST) escolhido para instalação dos cupons de prova foi o ST 05-C, pois neste há presença constante de condensado, garantindo total imersão dos cupons no condensado. Além disso, esse selo pote foi confeccionado em material translúcido garantindo a visualização do nível de condensado em seu interior.

## 2.3 Exposição das Amostras

Foram fixados 2 fios de nylon, material não reagente ao meio, nos parafusos de fechamento do flange do selo pote ST 05-C, cada fio em parafusos distintos. O primeiro fio estava com 7 cupons e o segundo fio com 9 cupons presos com braçadeiras de nylon em alturas diferentes, totalizando 16 cupons de prova.

A Figura 2 mostra o flange já fechado com os fios dos cupons de prova amarrados em posições diferentes, nos parafusos de fechamento dos flanges, visando manter os cupons pendurados na vertical e imersos no eletrólito.



**Figura 2:** Fotografia do selo pote com identificação das partes que o compõe e em destaque o flange onde os fios foram fixados.

Os cupons de prova permaneceram imersos no condensado do selo pote ST 05-C por um período de 90 dias.

## 2.4 Análise Físico-Química do Condensado do COG

As análises físico-química a seguir foram realizadas no Laboratório de Meio Ambiente da ArcelorMittal Tubarão, visando estabelecer uma correlação dos principais agentes responsáveis pela corrosão no presente estudo.

- pH;
- ferro total;
- alcalinidade total;
- condutividade específica;
- sulfeto total;
- cloretos; e
- amônia total.

## 2.5 Ensaio Gravimétrico

Os 16 cupons de prova foram retirados do selo pote para ensaio de perda de massa (taxa de corrosão).

Os cupons de prova após permanecerem à exposição do meio por 90 dias foram imersos em solvente, para a retirada do alcatrão proveniente do condensado do gás COG, até a total limpeza do cupom (até o brilho metálico) (Figuras 3a e 3b).



(a)



(b)

**Figura 3:** (a) Fotografia de um cupom de prova no momento da retirada do selo pote, após exposição ao condensado de COG por um período de três meses. (b) Fotografia de um cupom de prova imerso no solvente.

Após a retirada de todo o resíduo de alcatrão, os cupons foram imersos em solução de ácido clorídrico inibido por aproximadamente 30 segundos para decapá-los.

A massa perdida foi então convertida em taxa total de corrosão (R), medida em mm/ano. Esta foi calculada conforme ASTM G1-90<sup>(1)</sup> e é mostrada a seguir:

$$R = \frac{(W_i - W_f) \times 8,76 \times 10^4}{d \times A \times t}$$

Onde:

R: taxa de corrosão [mm/ano];

$W_i$ : massa inicial do cupom em [g];

$W_f$ : massa final do cupom em [g];

d: densidade do aço usado [ $\text{g.cm}^{-3}$ ];



A: área exposta do cupom em [cm<sup>2</sup>];  
 t: tempo de exposição dos cupons, em [horas];  
 8,76 x 10<sup>4</sup>: Constante de conversão de [cm/hora] para [mm/ano].

## 2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Dentre os cupons de prova retirados do interior do selo pote foi analisado o cupom de número 16, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um equipamento marca LEICA-OXFORD, modelo S440i do Laboratório de Metalurgia Física da ArcelorMittal Tubarão, com a finalidade de fazer a análise da morfologia.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

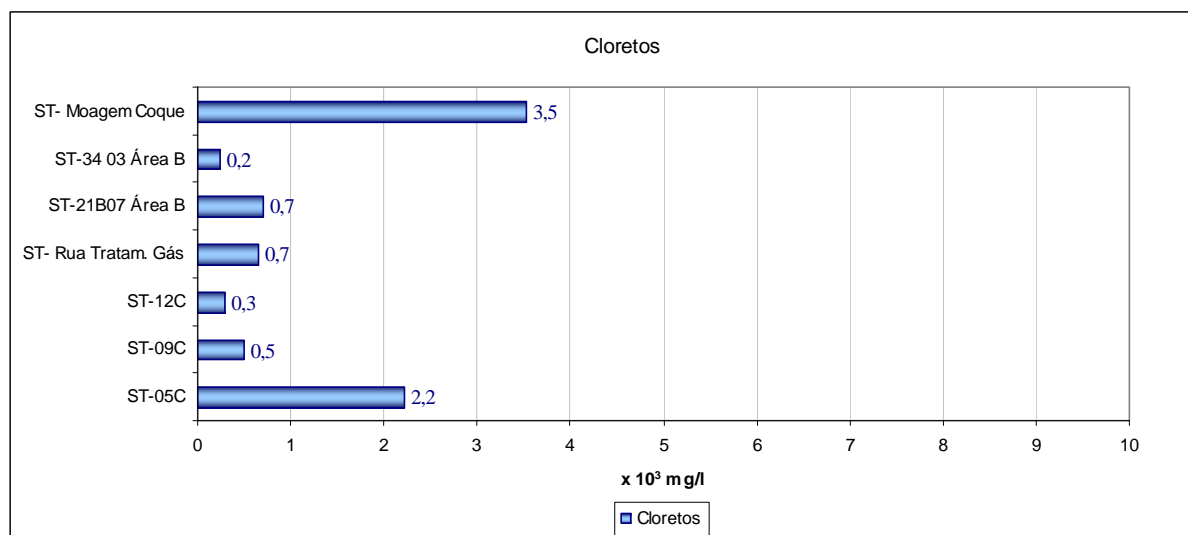
### 3.1 Caracterização do Condensado do COG

#### 3.1.1 Compostos agressivos

Os resultados das análises físico-químicas realizadas apresentaram uma grande variação nas concentrações, isso se deu em função da variação na composição da mistura de carvões utilizada no processo de coqueificação e pela variação na temperatura do gás COG. Os gráficos apresentados a seguir foram obtidos pela média aritmética dos valores obtidos nas amostragens.

- *Análise de cloreto*

Durante o processo de coqueificação, o cloreto contido no carvão se converte em cloreto de hidrogênio (gás), que ao ser conduzido pela tubulação, precipitará em função do ponto de orvalho. A Figura 4 mostra os resultados das análises.



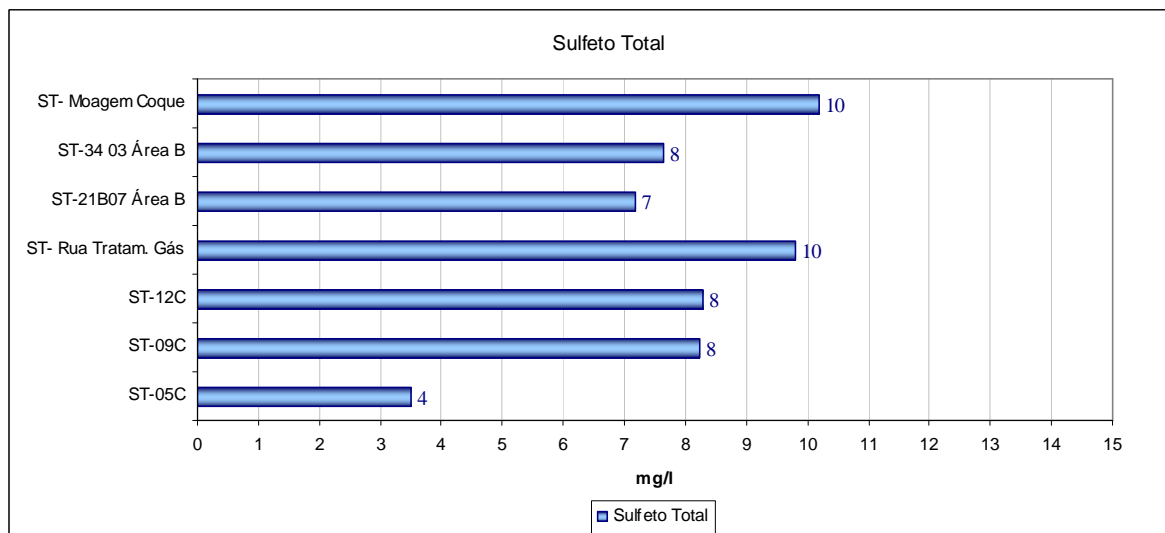
**Figura 4:** Análises de cloreto na região da sinterização.

Na Figura 4, percebe-se que o selo pote da Moagem de Coque e o selo pote ST 05-C tiveram um pico de concentração de cloreto, o que se pode justificar pela queda da temperatura do gás. A presença dos íons cloreto no condensado exercem uma forte ação sobre os mecanismos de corrosão nas tubulações.



- *Análise de sulfeto total*

O volume de condensado amostrado limitou o número de análises a serem realizadas, sendo assim optou-se por realizar análise de Sulfeto Total, não sendo possível analisar o Enxofre Total. As concentrações de Sulfeto Total são apresentadas na Figura 5.

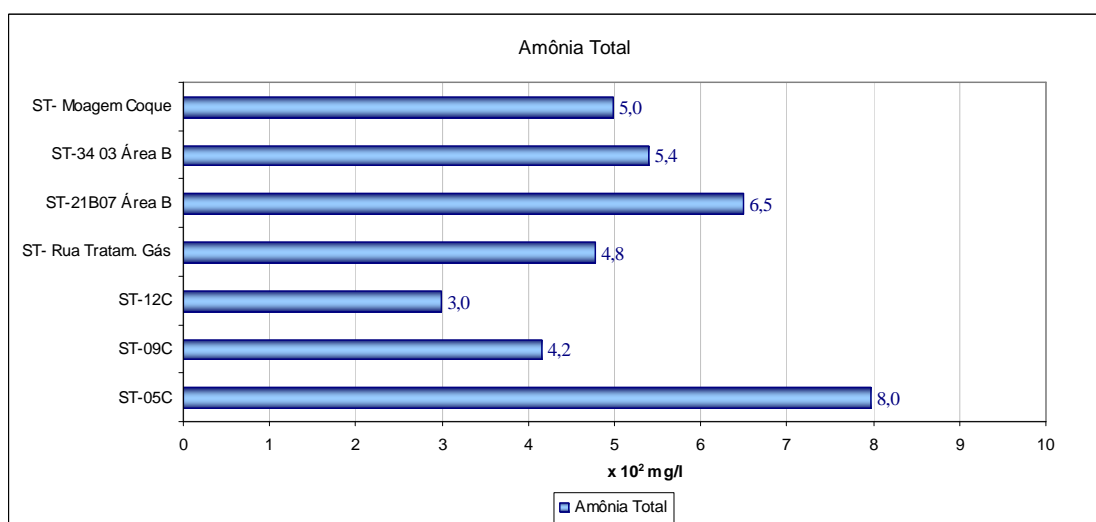


**Figura 5:** Análises de sulfeto total na região da sinterização.

Nota-se que o selo pote da Rua do Tratamento de Gás e o selo pote da Moagem de Coque apresentaram maior concentração de sulfeto total, porém os resultados obtidos nos outros pontos de amostragens, com exceção do selo pote ST 05-C, possuem concentrações próximas.

- *Análise de amônia total*

Durante a destilação da mistura de carvões ocorre a liberação da matéria volátil presente no carvão e a amônia está presente neste gás. Na Figura 6 indica concentrações de amônia consideravelmente baixas, o que favorece a corrosão.

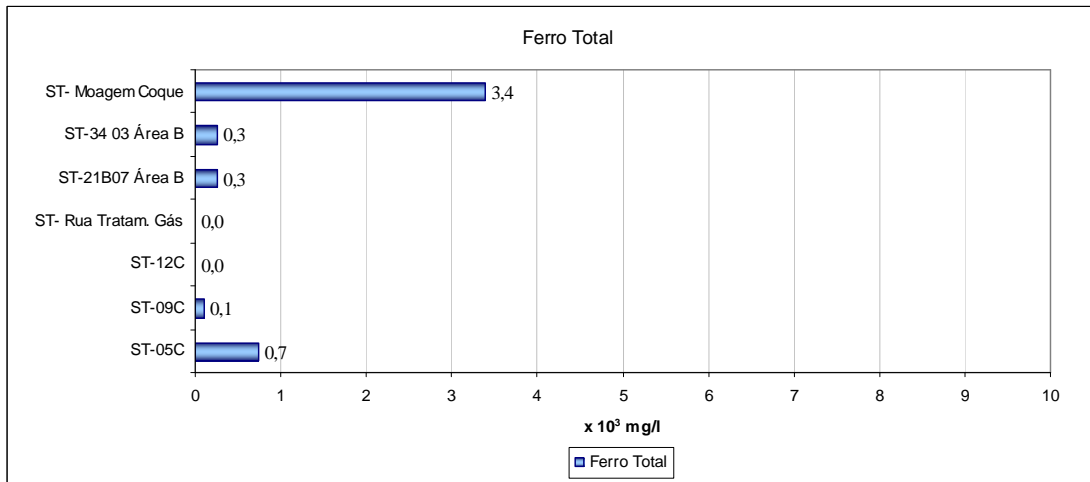


**Figura 6:** Análises de amônia total na região da sinterização.

O pico de amônia no selo pote ST 05-C pode ser justificado em função do volume excessivo de condensado em relação aos demais selos potes, por estar localizado na região de redução de diâmetro da tubulação

- *Análise de ferro total*

A presença de ferro no condensado pode ser um indício da severidade da corrosão, ou seja, quanto maior for a concentração de ferro no ponto amostrado, a taxa de corrosão neste ponto provavelmente será maior. A Figura 7 apresenta a concentração de ferro total presentes na amostras de condensado.

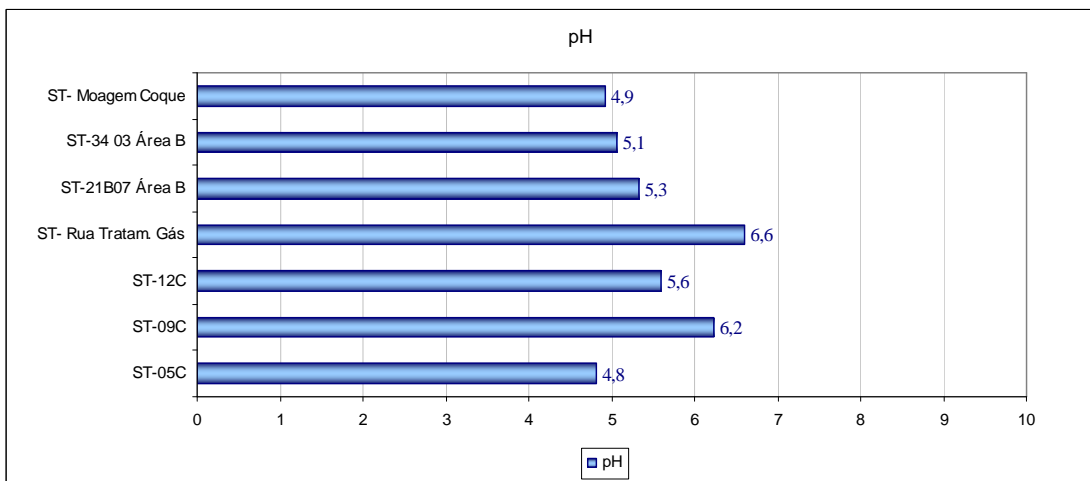


**Figura 7:** Análises de ferro total na região da sinterização.

Verifica-se que o selo pote da Moagem de Coque apresentou maior concentração de Ferro Total, é provável que o resultado de um ensaio gravimétrico realizado neste ponto possua taxas elevadas de corrosão. O selo pote ST 05-C é o segundo maior ponto de concentração de Ferro Total.

- *Análise de pH*

O pH do eletrólito tem grande relação com velocidade de corrosão. Os resultados de pH com valores inferiores a 4 indicam que o meio é muito corrosivo, resultados entre 4 e 7 indicam que o meio é corrosivo, já resultados acima de 7 indicam que o meio é pouco corrosivo. A Figura 8 apresenta valores de pH das amostras de condensado.

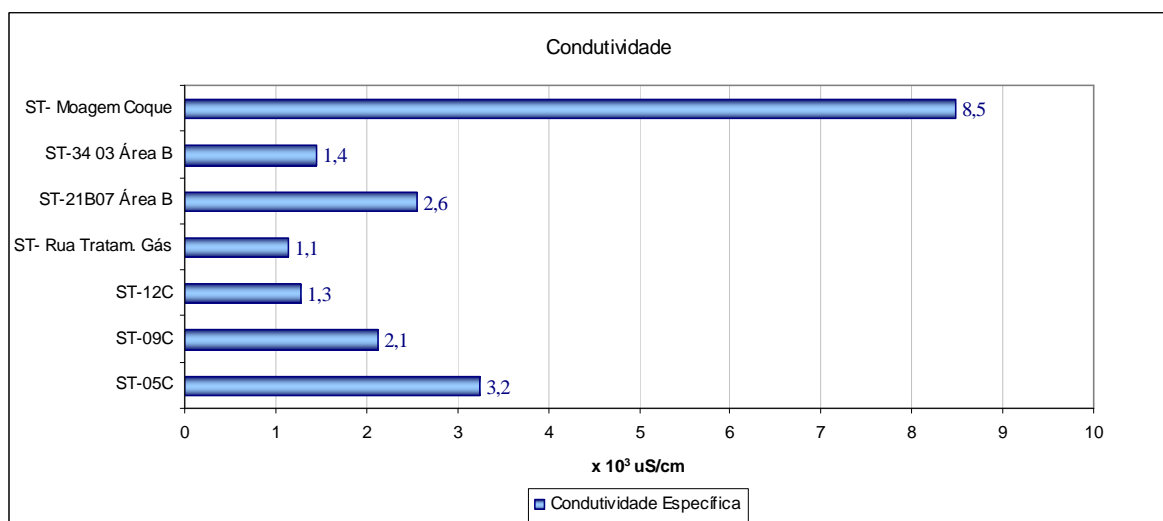


**Figura 8:** Análises de pH na região da sinterização.

De maneira geral, os resultados de pH obtidos tiveram valores entre 4 e 7, ou seja, indicam que o meio é corrosivo. Mais uma vez é possível notar que a intensidade da corrosão é maior nos selos pote ST 05-C e Moagem de Coque, pois apresentam menores valores de pH, o que torna o meio mais corrosivo.

- *Análise de condutividade*

A condutividade do eletrólito acelera o processo corrosivo e aumenta com o aumento de concentração de sais dissolvidos. A Figura 9 mostra os valores de condutividade obtidos nas amostras de condensado.

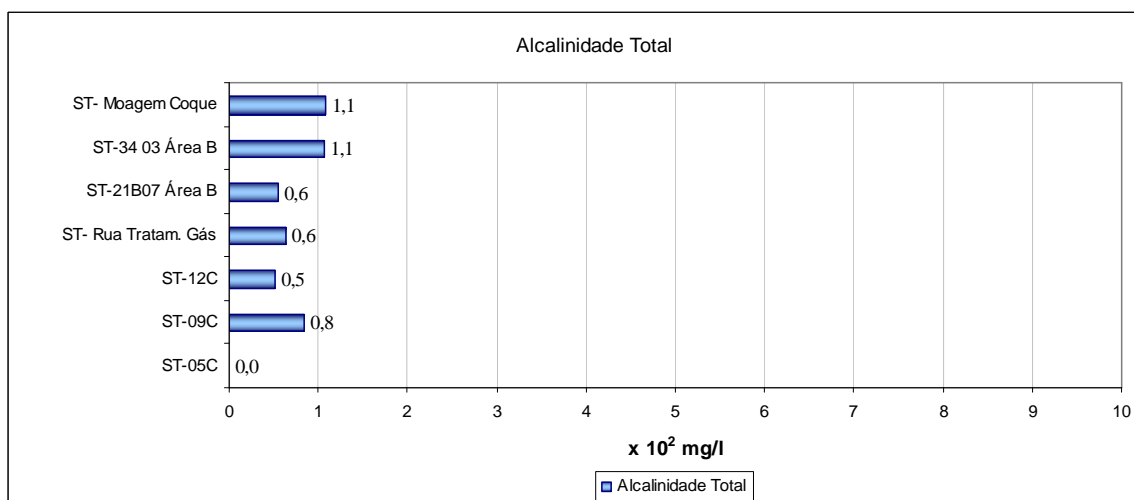


**Figura 9:** Análises de condutividade na região da sinterização.

O selo pote da Moagem de Coque apresentou valores de condutividade elevada o que indica que os índices de corrosão neste ponto podem estar elevados. O selo pote ST 05-C apresentou o segundo maior valor de condutividade.

- *Análise de alcalinidade total*

A alcalinidade total é a soma das concentrações dos diversos sais dissolvidos na água que reagem com ácidos, neutralizando-os, e com isso impedem o abaixamento repentino do pH. Quanto menor for a alcalinidade, maior será a ação corrosiva do meio. A Figura 10 mostra os valores de alcalinidade total das amostras.



**Figura 10:** Análises de alcalinidade total na região da sinterização.



Conforme a Figura 10, não foi possível determinar valores de alcalinidade para o selo pote ST 05-C, pois o pH mínimo exigido pelo método não foi alcançado. De maneira geral, todos os pontos obtiveram valores de alcalinidade baixa, o que indica a ação corrosiva do meio.

### 3.2 Aspectos Morfológicos da Corrosão Encontrada

Quanto aos aspectos morfológicos, verificou-se a presença de corrosão uniforme nos cupons de prova expostos no condensado conforme Figura 11 (b).



Figura 11: (a) Cupom de prova. (b) Cupom de prova apresentando corrosão generalizada

### 3.3 Análise da Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura no cupom de prova de número 16, em função do mesmo estar localizado próximo ao fundo do selo pote ST 05-C, garantindo sua total imersão durante os 90 dias de exposição. A seguir, serão apresentadas algumas imagens:

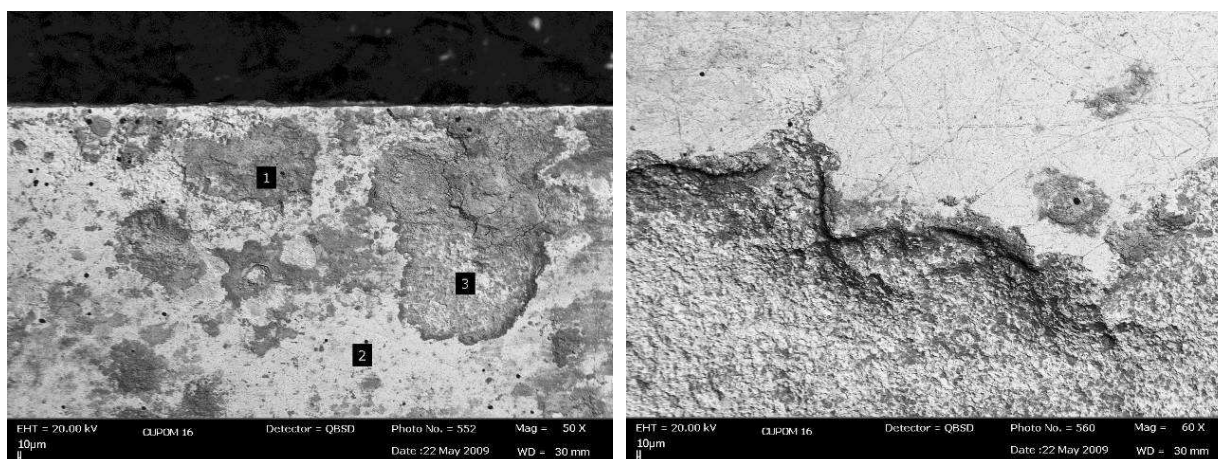


Figura 12: (a) Imagem obtida no MEV, mostrando ampliação de 50 vezes da superfície do cupom. (b) Imagem obtida no MEV, mostrando ampliação de 60 vezes da superfície do cupom.

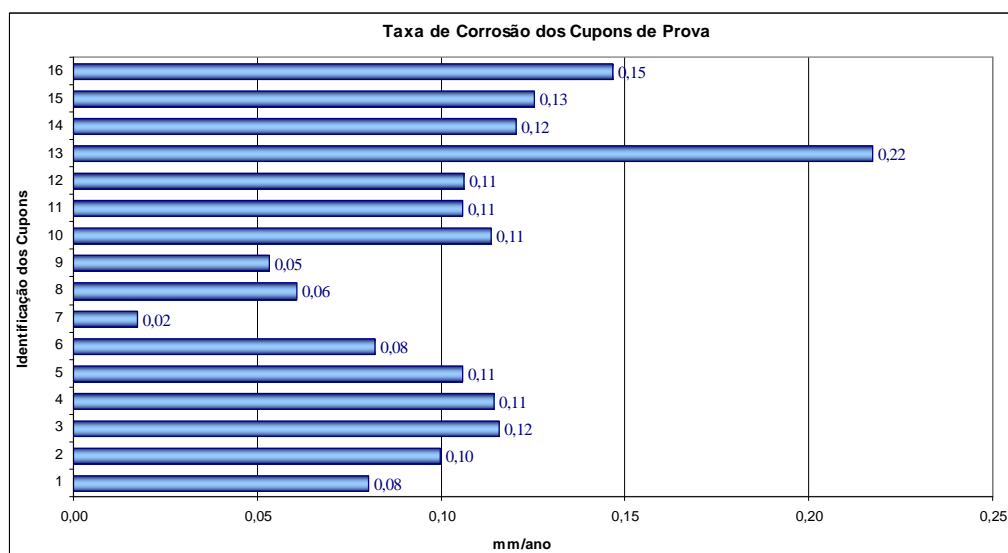
Na Figura 12 (a) foram destacados três pontos. No ponto 1 observa-se a formação de um núcleo de oxidação, na região do ponto 2 têm-se uma área não atacada, com pequenos pontos de oxidação. Caso este cupom permanecesse por um período maior, imerso no condensado, esta área apresentaria maior corrosão. O ponto 3



revela uma oxidação com perda de massa. Na Figura 12 (b) mostra área com elevada perda de massa com ampliação de 60 vezes.

### 3.4 Intensidade da Corrosão do Condensado

A Figura 13 apresenta a taxa de corrosão em função do tempo dos cupons expostos no selo pote ST 05-C.



**Figura 13:** Taxa de Corrosão dos Cupons de Prova

Analisando o gráfico, os cupons apresentaram uma taxa de corrosão na faixa de 0,02 mm/ano a 0,22 mm/ano. Os cupons de número 7 e 13 foram os que apresentaram o menor e o maior valor de taxa de corrosão (0,02 mm/ano e 0,22 mm/ano, respectivamente) o que pode ter acontecido devido à quantidade de alcatrão depositado, visto que não se pode garantir que a ocorrência de deposição foi uniforme. A deposição de alcatrão forma uma película protetora que ameniza o ataque corrosivo.

Avaliando-se a taxa de corrosão nas diferentes posições dos cupons de prova, é possível classificar a intensidade da corrosão, com o auxílio da Tabela 1 entre moderada e severa.

**Tabela 1:** Classificação das taxas de corrosão<sup>(2)</sup>

Tipo de corrosão	Corrosão uniforme		Previsão de vida
	Taxa		
Intensidade	[mpy]	[mm/ano]	[anos]
Baixa	< 1,0	< 0,025	> 70
Moderada	1,0 – 4,9	0,025 – 0,125	28 a 70
Severa	5,0 – 10,9	0,126 – 0,260	17 a 28
Muito severa	> 10,0	> 0,254	14 a 17

Fonte: Estudo de Corrosão em Tubulações de Gás de Coqueria. Vieira, 2004, p.121

Foi realizado um estudo nas áreas da ArcelorMittal Tubarão no ano de 2004, com a exposição dos cupons por 365 dias. Na Tabela 2, têm-se as médias dos valores das taxas de corrosão em mm/ano.

**Tabela 2:** Taxa de corrosão para os corpos de prova de aço carbono<sup>(2)</sup>

Local de Exposição	Comparativo das Regiões							
	Campanha em Dias de Exposição							
	45 [mpy]	45 [mm/ano]	60 [mpy]	60 [mm/ano]	180 [mpy]	180 [mm/ano]	365 [mpy]	365 [mm/ano]
Sinterização	5,038	0,128	7,715	0,196	8,555	0,217	10,085	0,256

Ao analisar os dados da Tabela 2, pode-se observar que as taxas de corrosão obtidas foram maiores do que a obtida no presente estudo. Este fato pode ser justificado em função de alguns fatores:

- variação no processo operacional da Coqueria;
- utilização de misturas de carvões de origens diferentes das utilizadas no ano de 2004; e
- deposição de alcatrão nos cupons de prova durante a exposição atual.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nas análises físico química do condensado comprovam que com o decréscimo da temperatura do gás ocorre uma excessiva condensação, gerando uma precipitação de compostos corrosivos e quanto mais próximos da área estudada, maior a presença destes compostos.

O resultado do ensaio gravimétrico foi classificado como moderado, comprovando que os mecanismos de corrosão podem ser evidenciados com estudos de exposição dos corpos de prova de aço carbono em um curto espaço de tempo.

Através da microscopia eletrônica de varredura caracterizou-se a presença de oxidação no cupom, a ocorrência de perda de massa, bem como a morfologia da corrosão, a qual se classificou como uniforme.

O monitoramento da corrosão em gasodutos é extremamente importante, pois existem situações em que o aspecto confiabilidade e segurança são primordiais.

Sugere-se como metodologia de monitoração da taxa de corrosão a inserção de cupons de prova em pontos específicos da rede de COG para área da Sinterização da ArcelorMittal Tubarão. Os cupons devem ser do mesmo material da tubulação do gás de Coqueria, através dessa técnica pode-se conhecer a intensidade da corrosão no meio em exposição possibilitando a programação de manutenções preditivas.

Com a utilização das técnicas de manutenção preditiva pode-se determinar previamente as tendências de interrupções do processo, reduzindo os custos de manutenção e aumentando a produtividade.

É aconselhável que a empresa avalie técnica e economicamente a vantagem da aplicação dessas medidas de proteção, considerando os gastos relacionados com a deterioração do equipamento bem como os prejuízos resultantes dessas deteriorações. Em todos os métodos sugeridos para o controle da corrosão, o fator econômico é primordial.

## Agradecimentos

Agradecemos a todos que tornaram possível a execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 AMERICAN standart for testing materials; ASTM G1-90. Standart practice for preparing cleaning, and evaluating corrosion test specimens. Philadelphia, 1999.
- 2 VIEIRA, W.P. Estudo de corrosão em tubulações de gás de coqueria. Dissertação de mestrado em engenharia mecânica. UFES. Vitória: 2004.