

# CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DE GAS DE COQUERIA<sup>1</sup>

Carlos Eurico Conte<sup>2</sup>  
Humberto Celeste Gomes<sup>3</sup>  
Wander Pacheco Vieira<sup>4</sup>  
Marcelo Camargo Severo de Macedo<sup>5</sup>

## Resumo

Dentro do processo siderúrgico integrado são produzidos diversos tipos de gases, sendo os mais importantes, sob o ponto de vista do valor energético, aqueles provenientes da produção de coque e de gusa, denominados, respectivamente, de gás de Coqueria (COG – *Coke Oven Gas*) e de Alto Forno (BFG – *Blast Furnace Gas*). Estes gases, se não forem adequadamente tratados, apresentam característica corrosiva intensa, devido às presenças de umidade e de agentes corrosivos. Como resultado, as tubulações de aço para o transporte destes gases falham por entupimento e perfuração, como no caso do gás de Coqueria. Foi realizada análises químicas de amostras de condensado retiradas de diversos pontos da linha de gás de Coqueria. Corpos de prova, em aço ASTM 283-C, foram imersos no condensado, por até um ano, no interior de potes de selagem da tubulação de gás COG. A taxa de corrosão e a perda total de espessura foram determinadas por ensaios de perda de massa. O produto de corrosão foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer. Uma discussão preliminar é apresentada sobre os parâmetros que podem influenciar na formação do produto de corrosão e na perda total de espessura.

---

<sup>1</sup> XXVI – Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades - ABM – 24 a 26 de Agosto, 2005 – Salvador – BA.

<sup>2</sup> Especialista em Energia e Utilidades da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST).

<sup>3</sup> Especialista de Manutenção Mecânica de Utilidades da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST).

<sup>4</sup> Especialista de Manutenção Mecânica de Utilidades da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST).

<sup>5</sup> Professor PPGEM/UFES - Dr, INPL, França, 1995 – Membro da ABM.

## 1 INTRODUÇÃO

Nas usinas siderúrgicas integradas os diversos processos de produção existentes geram uma grande quantidade de gases utilizados como fonte energética. Dentre esses gases, podem ser considerados como os mais importantes, tanto pela quantidade gerada quanto pelo valor energético, aqueles provenientes da produção de gusa e coque, denominados, respectivamente, gás de Alto Forno (BFG – *Blast Furnace Gas*) e gás de Coqueria (COG – *Coke Oven Gas*). Esses gases, quando não adequadamente tratados, apresentam características corrosivas, em razão da presença de umidade e de agentes corrosivos. Como resultado, as tubulações de aço para seu transporte apresentam falhas, tanto por perfuração, como ocorre nas tubulações de gás de Alto Forno, quanto por entupimento, no caso de tubulações de gás de Coqueria.

Várias siderúrgicas em todo mundo adotam medidas de melhoria da qualidade destes gases através de limpeza e desumidificação, além do uso de inibidores de corrosão. Essas medidas visam minimizar ou mesmo eliminar os problemas de entupimento e perfuração. Entretanto, essas medidas normalmente acarretam custos elevados, além de uma série de outras dificuldades operacionais.

As tubulações de gás de Coqueria normalmente apresentam a formação de um produto incrustante (*fouling*), proveniente de partículas sólidas e umidade contidas no gás, e de uma série de reações que se desenvolvem a partir do ataque corrosivo ao aço da tubulação. Esses produtos provocam entupimento de ramais terminais destas tubulações e também de outros equipamentos, como válvulas e queimadores, provocando diversos problemas operacionais.

Da constituição do *fouling* fazem parte impurezas contidas no próprio carvão, sendo as mais comuns o enxofre, traços de metais, compostos de silício e sais alcalinos, cujas proporções dependem da vegetação depositada durante a formação do carvão e variam de um tipo para outro. Após a coqueificação, o gás de coqueria gerado contém também  $H_2S$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ , naftaleno, BTX,  $H_2O$  e sólidos em suspensão.

O objetivo deste estudo é realizar uma avaliação preliminar do processo de corrosão da tubulação pelo condensado do gás derivado do processo de coqueificação denominado COG (*Coke Oven Gas*), na área da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST). Para tanto, foram expostos corpos de prova de aço carbono, feitos com o mesmo material da tubulação, no interior de potes coletores de condensados. Os produtos de corrosão foram caracterizados com a utilização da espectroscopia Mössbauer do  $^{57}Fe$ . A taxa de corrosão e a perda total de espessuras foram determinadas por ensaios de perda em massa. Foi realizado um monitoramento, através de inspeções de campo, visando identificar aquelas regiões das tubulações mais atacadas. Uma discussão preliminar foi realizada buscando identificar quais são as variáveis relevantes que afetam a formação dos produtos de corrosão e conseqüentemente a taxa de corrosão.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os cupons usados no experimento possuíam dimensões da ordem 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.

Uma etapa importante no estudo de corrosão, sob a influência do ponto de orvalho de gases é a escolha dos locais de amostragem.<sup>1</sup> Os pontos de coleta

selecionados apresentaram diferenças significativas nas concentrações dos possíveis agentes corrosivos.

Neste estudo, o sistema de distribuição de gases siderúrgicos da CST foi dividido em cinco regiões (Coqueria, Utilidades, Sinterização, Aciaria e Alto Forno). Foi realizada uma análise físico-química inicial do condensado de cada sub-região.

A temperatura média anual do ambiente local é de 24° C, sendo que a temperatura média do gás varia em cada -região.

Foram escolhidos 25 pontos para monitoração da taxa de corrosão. Este número representa 70% dos potes de selagem da rede de COG da área de Utilidades da CST, que apresentam condensado.

## 2.1 Análise Química do Condensado

Após a remoção dos cupons de prova dos potes de selagem para determinar a taxa de corrosão, amostras de 1 litro de condensado foram recolhidas de cada ponto para análise físico-química no Laboratório de Meio Ambiente da Cia. Siderúrgica de Tubarão. Foram analisados os seguintes compostos: cloretos, sulfeto, enxofre total, amônia, cianeto, ferro total, fenol além do pH. A temperatura média do condensado foi medida por termografia.

## 2.2 Ensaio Gravimétrico

Em cada coleta, três corpos de prova de mesmo material foram retirados para ensaio de perda de massa. Os corpos de prova após terem sido expostos ao meio em campanhas de 45, 60, 180 e 365 dias, foram colocados numa estufa por trinta minutos e, em seguida, no dissecador no mesmo espaço de tempo, sendo posteriormente medida sua massa com depósitos.

O passo imediato consistiu na limpeza dos cupons com uma escova de nylon (macia) com mistura em partes iguais de carbonato de sódio e tripolifosfato de sódio em pó. Dependendo da dificuldade de remoção dos depósitos os cupons foram imersos em solução de ácido clorídrico inibido por trinta segundos para decapá-los. Depois deste processo, os cupons foram lavados por dois minutos em água destilada, onde, posteriormente, eram secos com lenço de papel e, novamente, imersos em acetona por dois minutos e transferidos para uma estufa onde foram mantidos numa temperatura na faixa de 103°C à 105°C por trinta minutos. Na etapa seguinte, os cupons foram encaminhados ao dissecador onde permaneceram por trinta minutos e concluindo com a medida da massa final dos cupons. A massa perdida foi então convertida em taxa total de corrosão (R), medida em mm/ano. Esta foi calculada conforme ASTM G1-90 (1999)<sup>2</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 ou perda de espessura [mm/ano];

W<sub>i</sub>: peso inicial do cupom, em [g];

W<sub>f</sub>: peso final do cupom, em [g];

d: densidade do aço usado [g.cm<sup>-3</sup>];

A: área exposta do cupom em [cm<sup>2</sup>];

t: tempo de exposição dos cupons, em [horas];

Os resultados obtidos para as campanhas correspondentes foram produtos da média aritmética obtida conforme recomendação da norma técnica ASTM G16 – 93 1994.<sup>3</sup>

### 2.3 Espectroscopia Mössbauer <sup>57</sup>Fe

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que permite a análise qualitativa e quantitativa de compostos ferrosos.<sup>4</sup> Foi utilizado um espectrômetro Mössbauer portátil (MIMOS II), em geometria de retroespalhamento com uma fonte de <sup>57</sup>Co/Rh de 100 mCi de atividade. A radiação gama (14,4 keV) ressonante emitida pelas amostras (cupons de prova após imersão no condensado) é detectada por fotodiodos de estado sólido (tipo-PIN). Após obtenção de um espectro Mössbauer, dois procedimentos devem ser utilizados para a análise completa dos dados experimentais:

- Ajuste das curvas do espectro obtido para definir os parâmetros Mössbauer;
- Identificação das fases ferrosas presentes nas amostras a partir dos parâmetros Mössbauer.

Utilizou-se uma rotina de ajuste para análise on-line de espectros Mössbauer desenvolvida em C++ Builder. Este programa é uma rotina de ajuste do método de mínimos quadrados usando algoritmos genéticos.

Os parâmetros Mössbauer são “impressões digitais” dos compostos estudados. Com raras exceções, não há duas substâncias com o mesmo conjunto de parâmetros Mössbauer. Para identificação das substâncias ferrosas foi utilizado um programa, baseado em redes neurais artificiais. A rede neural foi treinada com parâmetros publicados na literatura para mais de 600 compostos ferrosos.<sup>5</sup>

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia predominante de corrosão encontrada nos corpos de prova expostos neste estudo foi uniforme. Foi observada em alguns corpos de prova, sobretudo naqueles expostos aos ambientes mais agressivos, uma remoção natural da camada superior corroída. A Figura 1 mostra a remoção natural de camadas de produtos de corrosão. Cabe destacar que uma nova camada se forma logo a seguir.



**Figura 1.** Aspecto as superfície do corpo de prova de aço carbono antes e depois de exposição.

A Tabela 1 apresenta os valores médios da caracterização química do condensado, além do desvio padrão. Como pode ser observado para alguns compostos o desvio padrão é muito grande em cada região pois ilustra a variação ao longo dos vários pontos de coleta, ou seja das sub-áreas. A variação encontrada

tem relação com o resfriamento do gás e a conseqüente condensação de espécies agressivas. Uma análise estatística mais detalhada foi realizada em outro trabalho.<sup>6</sup>

**Tabela 1.** Valores médios e desvios padrões de temperatura e das espécies químicas detectadas pelas análises químicas do condensado de gás COG.

	Região				
	Coqueria	Utilidades	Alto Forno	Sinterização	Aciaria
temperatura (°C)	43 ± 3	38 ± 2	32 ± 3	29 ± 1,4	26 ± 3
pH	5,0 ± 0,6	5,6 ± 1,1	4,6 ± 0,3	4,6 ± 1,3	4,1±0,3
cloreto [mg/l]	78.940 ± 43.559	95.250 ± 5.852	116.000 ± 19.114	44.125 ± 15.526	73.625 ± 30.793
sulfeto [mg/l]	28 ± 13	35 ± 19	47 ± 6	13 ± 3	14 ± 3,4
enxofre total [mg/l]	3963 ± 2.398	2.970 ± 1.494	3.050 ± 1.912	1.500 ± 606	1.480 ± 928
amônia [mg/l]	2200 ± 1.616	2225 ± 352	2225 ± 737	2.450 ± 238	1.413 ± 491
cianeto [mg/l]	43 ± 38	39 ± 21	37,5 ± 36	66 ± 64	37 ± 13
ferro total [mg/l]	7.200 ± 3.149	8.550 ± 3.388	39.625 ± 9.123	12.600 ± 9.672	31.000 ± 13.191
fenol [mg/l]	77 ± 12	129 ± 24	160 ± 1	174 ± 4	202 ± 7

O ferro total em solução muitas vezes é utilizado como medida da taxa de corrosão. No entanto, num sistema complexo como o encontrado no condensado de gás COG, deve ser levado em conta a participação do ferro dissolvido em outras reações. O ferro tem um papel importante na produção de depósitos simples e complexos. Óxidos de ferro resultam da reação do ferro no sistema com umidade e oxigênio. Também alguns carvões contém ferro, o qual pode produzir partículas finas de óxidos de ferro. O enxofre presente no carvão produz SO<sub>2</sub> que se transforma em SO<sub>3</sub>, sendo que esta reação é catalisada pela presença de óxidos de ferro. O enxofre elementar resulta da reação do óxidos de ferro e H<sub>2</sub>S e a re-oxidação do produto da reação. O sulfato de amônia é produzido a partir da amônia e do SO<sub>3</sub> sendo esta reação também catalisada por óxidos de ferro. O azul da Prússia (ferrocianeto férrico Fe<sub>4</sub>(FeCN)<sub>6</sub>)<sub>3</sub>) e outros ferrocianatos são resultado da dissolução do ferro pelos sais tiocianatos ácidos.<sup>7</sup> O sulfato de amônia auxilia na geração de depósitos na tubulação. A presença de depósitos sólidos de contendo enxofre elementar e ferrocianeto férrico foram detectadas nas tubulações de gás de coqueria da CST [6]. Isto comprova a participação do ferro na reação com o íon cianeto influenciando tanto no processo corrosivo quanto na formação de depósitos. Já, o enxofre elementar resulta da reação dos óxidos de ferro e H<sub>2</sub>S e a re-oxidação do produto da reação.<sup>7</sup>

**Tabela 2.** Valores médios de taxa de corrosão, em mm/ano, para cada sub-área.

Região	taxa média de corrosão (em mm/ano)			
	45 dias	60 dias	180 dias	365 dias
Coqueria	0,090 ± 0,016	0,145 ± 0,019	0,184 ± 0,032	0,211 ± 0,017
Utilidades	0,113 ± 0,011	0,170 ± 0,008	0,193 ± 0,009	0,244 ± 0,011
Alto Forno	0,113 ± 0,018	0,167 ± 0,010	0,232 ± 0,009	0,260 ± 0,004
Sinterização	0,128 ± 0,021	0,196 ± 0,017	0,217 ± 0,007	0,256 ± 0,024
Aciaria	0,120 ± 0,020	0,204 ± 0,005	0,225 ± 0,004	0,343 ± 0,020

A Tabela 2 mostra que a região da Coqueria apresenta o menor valor médio de taxa de corrosão, isto parece ser função da temperatura do gás e do condensado, além de traduzir o efeito do pH, o qual é menos ácido nesta região.<sup>6</sup> A Coqueria apresenta as temperaturas mais elevadas, minimizando a condensação de substâncias corrosivas e por conseqüência o pH médio também é maior. Conforme a temperatura do condensado diminui, o pH também é reduzido e a taxa de corrosão aumenta. Isto é verificado nas regiões Alto Forno, Sinterização e Aciaria, onde a temperatura do gás é mais fria (quase próxima da temperatura ambiente).

A influência das diversas espécies químicas é de complexa definição. Por exemplo, alguns autores<sup>8</sup> estudando a formação da goethita encontraram que a cinética parece ser independente do íon cloreto pois seria o tipo de produto de corrosão o fator mais importante. Este mesmos autores<sup>8</sup> mostraram que para sais de sulfato a cinética diminui quando o teor de sulfato aumenta.

Um outro exemplo que ilustra a complexidade do sistema estudado é o papel da amônia na corrosão. A amônia em baixa concentração atua como inibidor porém a partir de um certo teor passaria a acelerar a reação.<sup>8</sup> Os estudos de Matsunami e colaboradores<sup>9</sup> sobre a corrosão de aço carbono em soluções aquosas contendo cloretos, sulfetos e amônia mostraram que a taxa de corrosão do aço não é afetada pela presença de amônia em concentrações de até 100 ppm, ao contrário de outras pesquisas<sup>10,11</sup> que sugerem que ocorre a formação de um complexo de amina o que aumentaria a taxa de corrosão do aço.

### 3.1 Análise dos Produtos de corrosão

**Tabela 3.** Produtos de corrosão detectados (e fração volumétrica) por espectroscopia Mossbauer nos cupons imersos por 6 meses no condensado de gás COG. As amostras chamadas 1, estão em sub-regiões de maior temperatura da área e as denominadas 2 nas sub-áreas mais frias.

Área	Amostra 1		Amostra 2	
	fases	%	fases	%
Coqueria	Goethita	40	Goethita	43,2
	Magnetita	33,5	Magnetita	18,4
	Hematita	26,5	Hematita	38,3
Utilidades	Goethita	39,8	Goethita	100
	Magnetita	60,2		
Alto Forno	Goethita	100	Goethita	100
Sinterização	Goethita	100	Goethita	30,3
			Magnetita	69,7
Aciaria	Goethita	100	Goethita	100

A Tabela 3 mostra as diferenças entre os os cupons retirados de 2 sub-regiões de cada área e analisados por espectroscopia Mossbauer. Nas regiões do

Alto Forno e da Aciaria, esta última com temperaturas de condensado mais baixas, foi encontrada apenas a fase goethita ( $\alpha$ -FeOOH) para todas as amostras analisadas. Na Coqueria, que é a região de maior temperatura de condensado, três fases estão presentes goethita, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), e há variação de fração volumétrica entre as amostras retiradas de sub-regiões diferentes. Na região de Utilidades, a goethita está presente em todas sub-regiões porém também foi detectada a magnetita na sub-área mais quente. Os trabalhos de Olowe e colaboradores<sup>12</sup> em soluções contendo íons sulfato mostraram que para uma dada razão de concentrações iniciais o aumento de temperatura leva a formação de maior fração de magnetita. Além disso mostraram que para a mesma temperatura, igual ou próxima as detectadas nas regiões do Alto Forno, Aciaria e Sinterização, ou seja 28-29°C, a influência das concentrações iniciais é tal que em razões de concentrações baixas a goethita corresponde a praticamente 100% dos constituintes. A medida que o valor da razão aumenta, o teor de magnetita aumenta até um pico e depois diminui e até desaparece nas razões mais elevadas.<sup>13</sup>

Na Sinterização, onde a temperatura variou muito pouco, a magnetita aparece apenas na região ligeiramente mais fria e a goethita está presente em todas as amostras. Como nesta região, a variação de temperatura é muito pequena, é possível que a presença de íons cloreto em maior quantidade esteja induzindo a formação de magnetita como Baht e colaboradores<sup>14</sup> observaram em soluções de sulfato de amônia com e sem adição de cloretos. Estes autores<sup>14</sup> mostraram que o pH em torno de 3, como encontrado na amostra 2 da Sinterização, resulta em produtos de corrosão goethita e magnetita.

## CONCLUSÕES

As fases detectadas nos cupons expostos ao condensado de gás COG foram identificadas por espectroscopia Mössbauer. Existe uma variação conforme a região onde o cupon foi exposto:

- Na coqueria foram detectadas goethita, magnetita e hematita, tanto na sub-área mais quente quanto na mais fria.
- Nas regiões do Alto Forno e da Aciaria, apenas a goethita está presente.
- Já na região de Utilidades, a goethita foi encontrada em todas as amostras porém na região com maior temperatura do condensado a magnetita também se formou.
- O efeito oposto ocorreu para as amostras expostas ao condensado na região da Sinterização, porém como a variação de temperatura nesta área é muito pequena, a presença de maior teor de cloretos pode ser o fator que favoreceu a formação da magnetita.

Finalmente, foram medidas as perdas de espessura nas diversas regiões do sistema de distribuição de gás COG. A sub-região que apresentou a maior taxa média de corrosão foi a Aciaria.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 4**: Standard guide for conducting corrosion tests in field applications. West Conshohocken, 2005.
- 2 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-90**: Standard practice for preparing cleaning, and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken, 1999. p. 3.
- 3 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G16-93**: Standard guide for applying statistics to analysis of corrosion data. West Conshohocken, 1994.
- 4 GÜTLICH, P.; LINK, R.; TRAUTWEIN, A. **Mössbauer Spectroscopy and transition metal chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 1978.
- 5 SOUZA JUNIOR, P.A.; MORIMOTO, T.; GUIMARÃES, A. F.; GARG, V. K. Título do trabalho. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.246, p.85-p.final, mês 2000.
- 6 VIEIRA, W. P. **Titulo da dissertação**. 2004. ?p. Dissertação (Mestrado) PPGEM/UFES, 2004.
- 7 SWAIN, Y. T.; ODENBACH, D. Iron and Steel Engineer, 1983.
- 8 FRINI, A.; EL MAAOUI, M. Kinetics of the formation of goethite in the presence of sulfates and chlorides of monovalent cations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.190, n.2, p. 269-277, Jun.1997.
- 9 MATSUNAMI, K.; KATO, T. TÍTULO DO ARTIGO. **Int. J. Pres. Ves. & Piping**, v. 45, n.?, p. 179-197, Mês 1991.
- 10 DAMIN, D. G.; MCCOY, J.M. Corrosion 78, Houston, TX, 1978. [S.I:S.n], Paper 131.
- 11 OSSEO-ASARE, K. Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C, v. 90, n.?, p. 159-163, Dec. 1981.
- 12 OLOWE, A.A.; PAURON, B.; J. M. GÉNIN, J.M. The influence of temperature on the oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous medium: Activation energies of formation of the products and hyperfine structure of magnetite. **Corrosion Science**, v. 32, n. 9, p. 985-1001, 1991.
- 13 OLOWE, A.A.; GÉNIN, J.M. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants. **Corrosion Science**, v. 32, n. 9, p. 965-984, 1991.
- 14 BAHT, P.C.; SATHYAVATHIAMMA, M.P.; PUTTASWAMY, N.G.; MALLYA, R.M. Mössbauer studies of the corrosion products of iron formed in aqueous ammonium nitrate solution. **Corrosion Science**, v. 23, n. 7, p. 733-752, 1983.

# CORROSION OF COKE OVEN GAS PIPING<sup>1</sup>

*Carlos Eurico Conte<sup>2</sup>  
Humberto Celeste Gomes<sup>3</sup>  
Wander Pacheco Vieira<sup>4</sup>  
Marcelo Camargo Severo de Macêdo<sup>5</sup>*

## **Abstract**

Within an integrated steelworks process, several types of gases are produced. From an energy volume standpoint, the most important among them are those resulting from the production of coke and hot metal, namely, Coke Oven Gas (COG) and Blast Furnace Gas (BFG), respectively. If they are not properly treated, these gases may display intense corrosive features due to the presence of humidity and corrosive agents. As a result, the steel piping used for carrying these gases can fail because of clogging and perforation, as it happens in the case of COG. As part of an experiment, test specimens were immersed in a condensate for up to one year. They were made of ASTM 283-C steel and were inside sealing pots within the COG piping. The corrosion rate and the loss of thickness were determined by bulk loss chemical tests. The characterization of the corrosion product's was undertaken through Mössbauer spectroscopy. A brief discussion about the influence of the different compounds on the formation of corrosion product and loss of thickness.

---

<sup>1</sup> XXVI – Energy and Utilities Seminar - ABM – August 24, 25 and 26, 2005 – Salvador – BA.

<sup>2</sup> Utilities Specialist Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST).

<sup>3</sup> Maintenance Specialist Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST).

<sup>4</sup> Maintenance Specialist Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST).

<sup>5</sup> Teacher PPGEM/UFES - Dr, INPL, France, 1995 – ABM Member.