

EFEITO DA RUGOSIDADE NA CORROSÃO POR CO₂ DO AÇO API 5L X65 EM REGIME DE FLUXO TURBULENTO*

Paulo Rogério Minatto¹
Lilian Raquel Moretto Ferreira²

Resumo

A corrosão provocada pelo CO₂ associada ao tipo de escoamento é uma das mais agressivas ao aço de baixo carbono o API X65. O petróleo extraído do pré-sal de baixa profundidade apresenta maior concentração de CO₂ podendo aumentar os pontos de corrosão nos equipamentos e nas tubulações. O dióxido de carbono sendo um óxido ácido em contato com a água forma o ácido carbônico que reage com o metal formando camadas protetoras de óxidos ou de carbonatos. Essas camadas que ficam entre o metal e o fluido tendem em alguns casos atuarem como protetoras, mas à medida que aumenta a intensidade do fluxo essas camadas podem ser rompidas formando novos pontos de corrosão. As indústrias petroquímicas estão investindo em novos processos de perfuração e no desenvolvimento de novas ligas metálicas que possam conter a corrosão provocada pelo CO₂ nos equipamentos e nas tubulações que transportam o petróleo e seus derivados. Este trabalho tem por objetivo caracterizar a taxa de corrosão por CO₂ em condições de fluxo do aço API X65, nas condições normais de temperatura e pressão, utilizando uma bancada de ensaio dinâmico (loop). Mantendo a concentração constante de CO₂ em solução aquosa de NaCl 1% foi monitorado o pH, a temperatura e a concentração de íons ferrosos na solução. A taxa de corrosão foi determinada pela perda de massa, estabelecida após os ensaios. Como conclusão observou-se que CO₂ provocou uma maior perda de massa para as amostras com maior rugosidade.

Palavras-chave: Rugosidade; CO₂; Corrosão.

ROUGHNESS EFFECT ON CORROSION BY CO₂ OF STEEL API 5L X65 IN TURBULENT FLOW REGIME

Abstract

The corrosion caused by CO₂ associated with the type of flow is one of the most aggressive in the low carbon steel the API X65. The oil extracted from the pre-salt of shallow waters presents higher concentration of CO₂ may increase the corrosion points on the equipment and the pipelines. The carbon dioxide being an acid oxide in contact with water forms carbonic acid which reacts with the metal forming protective layers oxides or carbonates. These layers that are between the metal and the fluid tends in some cases to act as protective, but with increasing intensity of the flow of these layers can be ruptured to form new corrosion. Petrochemical industries are investing in new drilling processes and the development of new metal alloys that may contain corrosion caused by CO₂ in the equipment and the pipelines that carry oil and its derivatives. This work aims to characterize the rate of corrosion by CO₂ in API X65 steel flow conditions at standard temperature and pressure, using a dynamic test bench (*loop*). Keeping constant concentration of CO₂ in aqueous 1% NaCl solution was monitored pH, temperature and the concentration of ferrous ions in solution. The corrosion rate was determined by weight loss, established after the tests. In conclusion it was observed that CO₂ caused a greater weight loss for samples with higher surface roughness.

Keywords: Roughness; CO₂; Corrosion.

¹ Bacharel em Química Industrial pela Univille, Mestre em Engenharia Mecânica pela UNISOCIESC, Professor na UNISOCIESC, Joinville, Santa Catarina, Brasil.

² Licenciada em Física pela UDESC, Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais pela UFPR, Professora e Pesquisadora na UNISOCIESC, Joinville, Santa Catarina, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Aliado a fatores como temperatura, pH e pressão, o CO₂ reage com a água formando o ácido carbônico, um dos ácidos mais corrosivos aos aços de baixo carbono, provocando grandes prejuízos as empresas petroquímicas.

Segundo Kermani [1] as causas da corrosão, as quais são na maioria relacionadas por dióxido de carbono (CO₂), são responsáveis por 25% dos incidentes relacionados com a segurança, 8,5% no aumento do capital gasto, 5% da perda da produção e 11,5% no aumento dos gastos com a extração.

Para Shi [2] a temperatura, a pressão e o pH são fatores que favorecem a dissolução do dióxido de carbono na água formando o ácido carbônico segundo a reação: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. Já Kermani [1] comenta que a formação do ácido carbônico provoca a redução do pH, o que torna o ácido carbônico um dos ácidos mais agressivos ao aço de baixa liga.

Durante o transporte do fluido o duto sofre um desgaste natural provocado pela interação do fluido com a parte interna deixando a parede mais rugosa. Como a corrosão é um fenômeno de superfície, com o tempo acaba formando uma camada entre o metal e o fluido. Essa camada pode ser protetora isolando o metal do fluido, mas se a camada for removida acaba formando pontos de corrosão.

Neste estudo amostras de aço API X65 com diferentes condições de acabamento superficial foram submetidas a um fluxo contínuo de solução aquosa de NaCl 1% com borbulhamento contínuo de CO₂. O aparato experimental consiste em um *loop* que possibilita avaliar a influência da rugosidade superficial na formação da camada protetora de carbonato de ferro na parede interna do aço de baixo carbono.

Outra forma de caracterizar a corrosão proposta neste estudo será a contagem de íons Fe⁺² que são liberados para solução saturada de dióxido de carbono no processo de corrosão. Durante a realização dos ensaios variáveis como pressão, temperatura e pH foram monitorados com leituras a cada duas horas para verificar o concentração de íons ferro na solução.

2. MATERIAIS E METODOS

O presente estudo foi realizado para determinar o comportamento do aço API 5L X65 frente à corrosão por CO₂, utilizando um fluxo constante de solução aquosa de NaCl 1% com borbulhamento constante de dióxido de carbono em temperatura ambiente. A corrosão provocada pelo CO₂ no aço API 5L X65 foi avaliada em corpos de prova com diferentes rugosidades.

Para caracterizar a corrosão sob fluxo foram realizados os seguintes procedimentos e ensaios:

- a) Monitoramento do pH, temperatura e coleta de amostra da solução aquosa com íons Fe⁺² a cada duas horas;
- b) Avaliação da perda de massa segundo a norma técnica ASTM G1^[3];
- c) Caracterização da superfície por MEV.

As amostras em estudo do aço API 5L X65 apresentam 33 cm de circunferência sendo 26 cm na parte interna e um comprimento de 77 cm. O aço API X65 utilizado no transporte de petróleo apresenta a composição segundo a tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Composição química do aço API X65 usado nos ensaios de corrosão e a % dos elementos de liga presentes no aço

C	Mn	Si	P	Cr	Cu	Ni	Mo	Al
0,065	1,54	0,25	0,013	0,001	0,05	0,04	0,007	0,041

2.1 Equipamento de Bancada Tipo *loop*

Os ensaios de corrosão foram realizados no *loop*, onde circula um líquido ou solução podendo ser mistura com gás. O *loop* de bancada utilizado foi construído utilizando tubulações de PVC, uma moto bomba de 1/3 CV, manômetros para controlar a pressão e um reservatório onde foi misturado 60 litros de água deionizada com 600g de NaCl.

Os corpos de prova foram usinados e lixados separadamente na parte interna utilizando duas lixas da marca NORTON, com granulometria 60 e outra Norton Jet 401 com granulometria 120, após serem lixados foi aferido à rugosidade dos corpos de prova.

Em seguida os corpos de prova foram pesados para determinar a massa inicial M_1 , e colocados no *loop* de bancada onde ficaram no primeiro ensaio por 12 horas, para o segundo ensaio ficaram no *loop* por um período de 24 horas, com fluxo constante de solução aquosa de NaCl 1% saturada de CO_2 , como podemos observar nas figuras 1 e 1.a abaixo.



Figuras 1 - (a) e (b) - As figuras representam a vista frontal e superior do loop de bancada utilizada para simular o transporte do petróleo. Na figura (b) podemos observar os corpos de prova encaixados no loop.

Durante a realização dos ensaios no *loop* foi monitorado temperatura da solução aquosa e o pH com medições em intervalos de 2 horas. Sendo coletada uma amostra a cada duas horas para medir a concentração de CO_2 .

2.2 Concentração de CO_2 e Contagem de íon Fe^{+2} na Solução Aquosa

Para determinar a concentração de CO_2 na solução aquosa foram coletados 100 ml da solução aquosa e titulados com hidróxido de sódio. A solução de NaOH foi preparada com concentração de 0,0455 N.

A concentração de dióxido de carbono na solução foi calculada fazendo a relação das massas atômicas do hidróxido de sódio com o dióxido de carbono, usando o volume de base gasto para neutralizar a solução.

Após serem retirados do *loop* os corpos de prova foram limpos com acetona e divididos ao meio sendo que uma parte dos dutos foi utilizado para caracterização da superfície segundo a norma ASTM G1 [3].

A contagem dos íons Fe^{+2} foi feita nas amostras que foram coletas nos intervalos de duas horas. O equipamento utilizado para contagem dos íons foi um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, modelo ICP-OES 710 (axial) fabricante Agilent.

3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Rugosidade

Devido ao formato cilíndrico e ao tamanho dos corpos de prova não foi possível realizar as aferições da rugosidade ao longo do duto. As aferições foram feitas em triplicata, no início girando os corpos de prova 360°, o alcance do rugosímetro não propiciou aferir a rugosidade no centro das amostras, o valor em \overline{Ra} = 0,84 μ m para a amostra lisa e \overline{Ra} = 5,32 μ m para a amostra rugosa.

3.2 Perda de Massa

Os valores obtidos para as perdas de massa para as amostras lisas e rugosas não foram significativos. A maior perda de massa foi para o segundo ensaio de 24 horas, com uma perda de massa de 1,95g para a amostra lisa e 1,92g para a amostra rugosa.

Um dos motivos para a perda de massa não ser tão acentuada foi o tempo que as amostras ficaram expostas ao CO_2 , a corrosão começa a cair a partir da 96 horas de ensaio [4].

Nas amostras rugosas temos a formação de vales ou cristas, onde os pontos de corrosão são formados com mais intensidade, mas devido ao pouco tempo de exposição das amostras a solução aquosa contendo CO_2 não foi suficiente para a aderência da camada protetora.

Tabela 2. A tabela representa os parametros de fluxo

pH Máximo	5,4
Temperatura	34 °C
Concentração CO_2	99,9%
Concentração NaCl	1%
Pressão do cilindro	5Kgf/cm ²
Tempo de ensaio	24 horas

Após imersas na solução Clarck segundo a norma ASTM G1 [3]; as amostras foram retiradas e lavadas com água deionizada, secas e pesadas para determinar a perda de massa.

As amostras rugosas apresentaram maior perda de massa comparada com as amostras lisas. O maior valor encontrado para perda de massa para amostra rugosa foi de 1,03g, enquanto que o maior valor encontrado para a perda de massa para a amostra lisa foi de 0,68g.

A figura 2 abaixo representa a taxa de corrosão para os ensaios com as amostras lisa e rugosa.

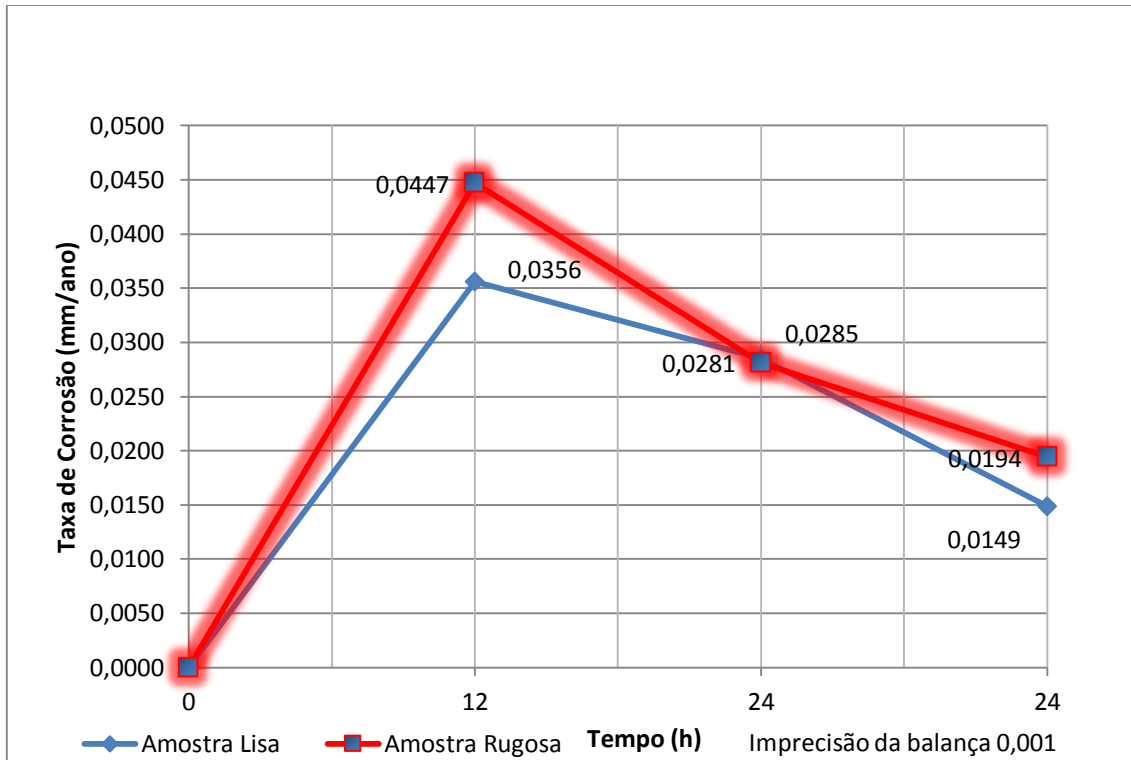


Figura 2 – A figura apresenta a taxa de corrosão para as amostras lisa e rugosa, após os ensaios de 12 e 24 horas

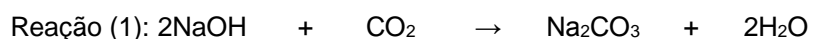
Mesmo usando lixas com granulometrias diferentes não foi possível obter rugosidades significativas para as amostras o que justifica pequenos valores para a taxa de corrosão.

Outros fatores que contribuíram para que a taxa de corrosão fosse pequena foi o pH e a temperatura do sistema de 35°C, sendo que a maior taxa de corrosão é atingida quando a temperatura chega a 90°C [5].

O pH da solução estabilizou em 5,4 segundo a literatura os pontos de corrosão são mais acentuados, com o pH 4, acima desse valor dificulta a formação da camada protetora [6].

3.3 Concentração de CO₂ na Solução

A média de NaOH gasto na titulação das amostras foi de 5,6 ml, ou 1,03x10⁻²g/ml. Através da reação 1 abaixo podemos encontrar a massa de CO₂ nas amostras.



Calculando as massas atômicas do hidróxido de sódio, do dióxido de carbono e relacionando com a massa de base gasto na titulação encontramos a concentração do dióxido de carbono na solução que foi de 5,66x10⁻³g/ml ou 0,566gCO₂/100ml de solução.

3.4 Contagem de Íons Fe^{+2} Presentes na Solução

À medida que o tempo passa o pH começa a baixar devido a reação do CO_2 com a água formando o ácido carbônico atingindo o valor mínimo de 5, com o pH mais baixo aumenta a corrosão no duto aumentando a concentração de íon Fe^{+2} na solução.

Na solução temos a possível formação de hidróxidos ou óxido ferroso, um óxido anfótero que pode agir em solução aquosa tanto como base ou ácido alterando o pH da solução. Essa mudança do pH interfere a taxa de corrosão e na concentração dos íons Fe^{+2} na solução como pode ser observado a figura 3 abaixo que representa a contagem de íons [7] .

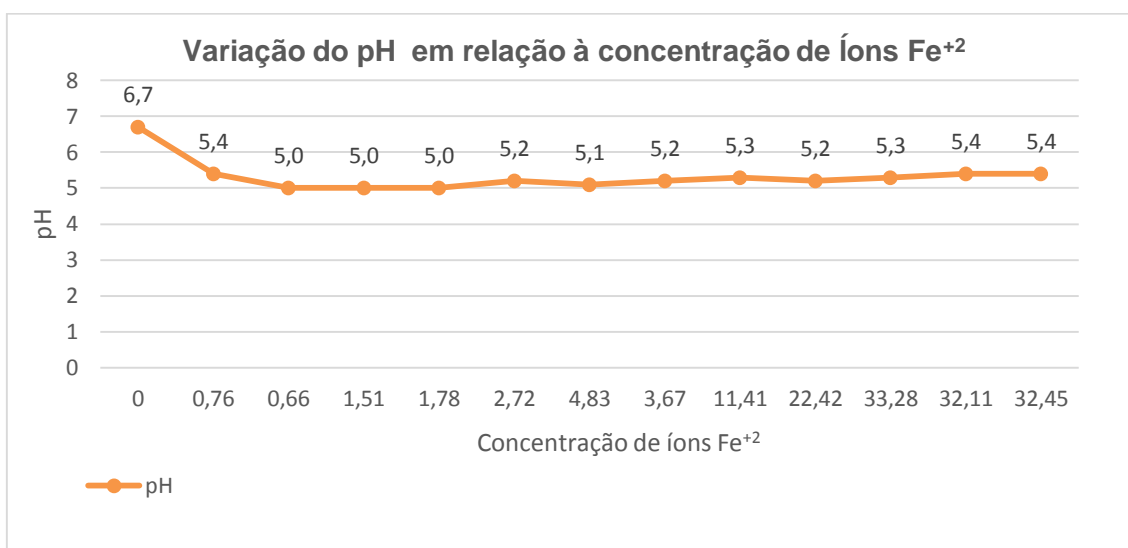


Figura 3 – A figura representa a variação do pH e a concentração dos íons Fe^{+2} nas amostras coletadas nos intervalos de duas horas.

Para o aumento na concentração dos íons Fe^{+2} na solução aquosa para pequenos períodos de ensaio a camada protetora não é uniforme apresentando falhas na compactação e alta porosidade, somente após 8 dias em fluxo com pH abaixo de 4 são formadas camadas mais compactas e menos porosas de carbonato de ferro [8].

Nas últimas duas amostras o pH estabilizou em 5,4 e concentração de íons na solução teve um pequeno decréscimo, aumento do pH reduz a solubilidade dos íons Fe^{+2} na solução, facilitando a formação da camada protetora [9]. Com temperatura baixa de 34°C e o pH alto, a concentração de íons Fe^{+2} a camada protetora é rompida com mais facilidade aumentando a concentração de íons Fe^{+2} na solução.

4 CONCLUSÃO

A diferença nos valores encontrados para a perda de massa das amostras foi significativo devido à pequena diferença de rugosidade das amostras.

Durante os ensaios com solução saturada de CO_2 a redução do pH e o aumento da temperatura não foram significativos conclui-se que:

- com pequena variação de pH e de temperatura próxima a temperatura ambiente a taxa de corrosão provocada pelo CO_2 para amostras com diferentes rugosidades se manteve quase que constante,

- a concentração de íons Fe^{+2} tem um aumento significativo a partir 16 horas de ensaio sendo necessário um maior tempo de ensaios no *loop*, para a formação da camada protetora de carbonato de cálcio.

REFERENCIAS

- 1 Kermani, M.B. Morshed A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production. A Compendium, Corrosion, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.
- 2 Shi, L., Wang, C., Zou, C. Corrosion Failure Analysis of L485 Natural Gas Pipeline in CO_2 . Environmente Engeneering, vol. 36 p. 362 – 378 ano 2014.
- 3 ASTM G1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens 17P., ano 1999
- 4 Zhang, G.A., Cheng, Y. F. Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X65 steel in a CO_2 -saturated oilfield formation water. Corrosion Science N°52 ano 2010.
- 5 Faysal, F.E., Akram, A. Influence of temperature on the corrosion behavior of API-X100 pipeline steel in 1-bar CO_2 - HCO_3^- solutions: An electrochemical study. Materials Chemistry and Physics n.140 p.508-515.
- 6 Nestic, S. Key, I. Related to Modolling of Internal Corrosion of oil and Gas Pipelines – a Corrosion Science 49, p. 4308 – 4338, 2007.
- 7 Pfennig, A., Linke, B., Kranzmann, A. Corrosion behaviour of pipe steels exposed for 2 years to CO_2 -saturated saline aquifer environment similar to the CCS-site Ketzin, Germany. HTW University of Applied Sciences Berlin, 75 A, Gebäude C, 12459 Berlin, Germany. N.4 p.5122-5129 Ano 2011.
- 8 Gomes, A.C.T. Análise da Corrosão e da Erosão-orrosão do Aço Carbono em Meio com NaHCO_3 e CO_2 . Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 9 Silva, V.G. Avaliação as Susceptibilidade a Corrosão sob Tensão do aço Inoxidável Super duplex USN S32750 Soldado pelo Processo TIG Orbital em Meio Contendo Cl^- , CO_2 e H_2O . Dissertação de mestrado, Universidade Fluminense Escola de Engenharia do Niterói. Rio de Janeiro, 2012.