

TÉCNICAS DE MONITORAÇÃO DA CORROSÃO INTERNA EM SISTEMA DE COMPRESSÃO DE GÁS NATURAL OFF-SHORE¹

Patricia Íris da Silva Peres²
Orlandemberg Pereira da Silva³
Angélica Dias Salvador⁴
Eline Terezinha A. Souza Paes⁵
Elcione Simor⁶
Paulo Roberto Pinheiro⁷
Dilhermando José Finamore⁸
Edil do Patrocínio⁹
Sérgio Pagnin¹⁰
Pablo Barreto¹¹

Resumo

Em plataforma off-shore, após separar o gás do óleo, este segue para o sistema de compressão. O gás comprimido depois de seco é utilizado como gás *lift* e o excedente é exportado. Falhas em equipamentos que compõe o sistema de compressão pode afetar a produção, gerando gastos e perdas desnecessárias. A corrosão interna é uma das principais formas de deterioração desses equipamentos. Neste trabalho são destacadas as técnicas utilizadas no controle e na monitoração da corrosão interna em um pacote de compressão, descrevendo as etapas do processo e os principais mecanismos de falhas por corrosão, baseando-se em um estudo de caso. Com a utilização da metodologia de gerenciamento da monitoração da corrosão interna apresentada, é possível estabelecer uma postura de prevenção e antecipação nas ações necessárias à operação segura desses sistemas.

Palavras-chave: Monitoração; Corrosão interna; Integridade; Compressão de gás.

MONITORING TECHNIQS OF INTERNAL CORROSION IN GAS COMPRESSION UNITS ON OFF-SHORE PLANTS

Abstract

On off-Shore plants, after removing the gas from the oil, it follows to the gas compression units. The compressed gas, after dried, is used with gas *lift* and the excess is exported. Fails in equipment that concerns the compression system could affect the production, generating expenses and unnecessary losses. The internal corrosion is one of the main forms of deterioration of these equipments. In this issue, the stages of the process and the main failure mechanisms for corrosion are detached. The techniques used on the control and the monitoration of the internal corrosion, on a compression package, described here, are based on a case study. With the use of the methodology of management of internal corrosion, it is possible to establish a position of prevention and anticipation in the necessary actions to the safe operation of these systems.

Key-words: Monitoring; Internal corrosion; Integrity; Gas compression unit.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Engenheira Pesquisadora – UENF/PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI – Av. Elias Agostinho, 665 – Macaé – RJ – 27913-350, patriciairis.uenf@petrobras.com.br

³ Engenheiro de Petróleo Pleno – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI; orlandemberg@petrobras.com.br

⁴ Técnica de Inspeção de Equipamentos e Instalações II – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI angelicadidas@petrobras.com.br

⁵ Engenheira de Petróleo Jr. – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI; eline_antunes@petrobras.com.br

⁶ Técnico de Inspeção de Equipamentos e Instalações II – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI simor@petrobras.com.br

⁷ Engenheiro de Equipamentos – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI; propo@petrobras.com.br

⁸ Técnico de Inspeção de Equipamentos e Instalações I – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI; dilhermando@petrobras.com.br

⁹ Técnico de Manutenção I – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI; edilpp@petrobras.com.br

¹⁰ Engenheiro de Processamento – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI; sergiopagnin@petrobras.com.br

¹¹ Técnico em Química – Accenture/PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI; pablomacabu@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

O petróleo é encontrado dentro de reservatórios naturais, escavados na rocha, associado à água salgada e ao gás natural. Esse gás é formado principalmente por metano (90% v), etano (5% v), propano e mais gases pesados, completando 100% v. Este gás tem grande interesse comercial, representa cerca de 5% do faturamento, e tem enorme interesse estratégico como insumo básico industrial e fonte de energia térmica para abastecimento residencial.

Na planta de processo de uma plataforma off-shore, o gás natural, vindo dos separadores é comprimido em três estágios de compressão antes de ser enviado para a exportação ou para o gás *lift*. Após o primeiro estágio, o gás é resfriado (1º resfriador) sendo o seu condensado (água mais hidrocarbonetos) separado em um vaso antes de seguir para a sucção do segundo estágio de compressão. Depois que o gás é comprimido no 2º estágio, o mesmo é novamente resfriado (2º resfriador) e então, enviado para a torre de desidratação, que possui no seu fundo uma câmara de separação de condensado. Da torre de desidratação, o gás sai para a sucção do terceiro estágio de compressão, sendo então novamente resfriado (3º resfriador) e depois enviado para exportação ou gás-*lift*.

A água utilizada para resfriamento do gás é fornecida por rebocadores. Sua qualidade é controlada através de diferentes parâmetros, dentre eles o ferro total, cloretos, cálcio e dureza total. Para controlar a corrosão nesse sistema, emprega-se inibidor a base de nitrito-nitrato-borato. O desenho esquemático deste sistema está apresentado na Figura 1.

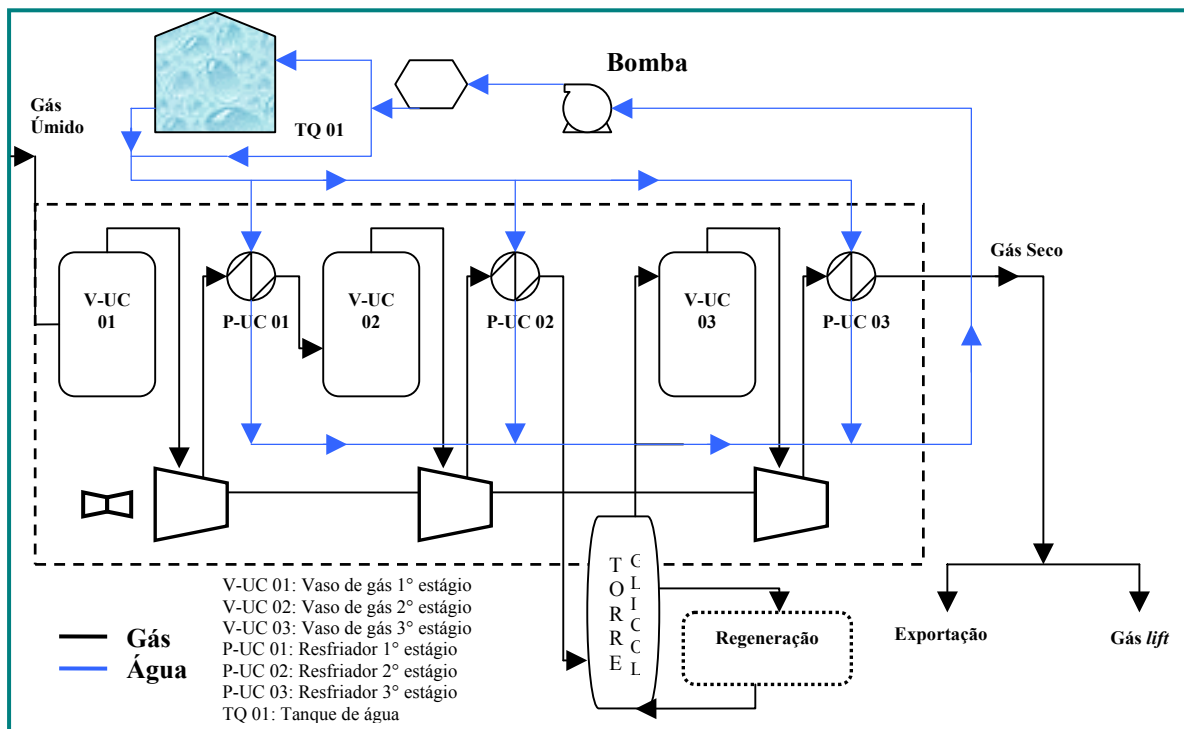


Figura 1 – Fluxograma do sistema de compressão de gás

Trocadores de calor que utilizam água tratada para fazer troca térmica com o fluido empregam-se geralmente aço carbono, por ser um material que oferece uma combinação de alta resistência, baixo custo e facilidade de fabricação. Este material é, contudo, susceptível à corrosão e a forma mais comum de ataque, é a do tipo

localizado, onde a taxa de corrosão é mais acentuada em algumas regiões, devido à diferença de potencial entre diferentes pontos de uma mesma superfície metálica.

Manter a integridade do sistema de compressão de gás natural é tarefa de extrema importância, visto que dispõe de altos investimentos, além da eminente preocupação com a segurança operacional.

Com a utilização da metodologia de gerenciamento da monitoração da corrosão interna apresentada, é possível estabelecer uma postura de prevenção e antecipação nas ações necessárias à operação segura desses sistemas, realizando e mantendo permanentemente atualizados os diagnósticos da sua condição de integridade, planejando e executando as manutenções, em conformidade com normas e padrões técnicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para avaliar a corrosividade interna em sistemas de compressão de gás, emprega uma série de interpretações a partir de informações tais como: dados de processo, teor de H₂S, caracterização química do condensado, análise cromatográfica, taxas de corrosão medidas por cupom de perda de massa e resistência elétrica, dentre outros.

Segundo a NACE RP-0775,⁽¹⁾ a classificação do potencial de corrosividade de um fluido ao aço carbono determinado por cupom de perda de massa ou sonda de resistência elétrica deve ser conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Potencial de corrosividade em função da taxa de corrosão para o aço carbono.

Potencial de corrosividade	Taxa Uniforme (Cupom/sonda)	Taxa Pite (cupom)
Intensidade	mm/ano	mm/ano
Baixa	<0,025	<0,127
Moderada	0,025 – 0,125	0,127 – 0,201
Severa	>0,125	>0,201

De acordo com a Norma Petrobras N-2364,⁽²⁾ o cupom é um corpo de prova semelhante às tubulações, a ser imerso no meio corrosivo e destinado à verificação do comportamento do material construtivo em relação ao meio exposto. Consegue-se isso através da avaliação qualitativa (mecanismo) e quantitativa (taxas de corrosão) do processo corrosivo que no corpo de prova vier a se estabelecer. Para confiabilidade de um resultado, o cupom deve ficar exposto ao meio num período mínimo de três meses e máximo de seis meses. Após a exposição do cupom no período especificado, obtém-se a taxa de corrosão uniforme e com o auxílio de microscópio óptico mede-se a profundidade dos pites, se existentes, determinando a taxa de corrosão localizada.

As sondas de Resistência Elétrica (ER) medem as taxas de corrosão com base no aumento da resistência elétrica durante um período, para um elemento metálico exposto a um meio corrosivo. O aumento na resistência elétrica é ocasionado pela redução da área da seção transversal do elemento exposto (condutor elétrico) devido à corrosão. O aumento na resistência elétrica é proporcional à corrosão acumulada para o período de exposição.

Os produtos de corrosão coletados em aberturas do sistema, como, por exemplo, nos feixes tubulares sacados para retubagem, são caracterizados quimicamente pelas técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de

Raios-X (DRX), identificando a porcentagem dos elementos e os compostos presentes.

De acordo com a ANP,⁽³⁾ o condensado é uma fração líquida do gás natural obtida no processo de separação normal de campo, mantidas na fase líquida nas condições normais de pressão e temperatura. Com a análise do condensado é possível saber o teor de ferro total (Absorção Molecular), cloretos, bicarbonato e pH (por potenciometria), sólidos suspensos (Gravimetria), dentre outras. Podendo assim, classificar o condensado como corrosivo ou protetor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho é apresentado um estudo de caso, onde investiga a ocorrência do processo corrosivo nos trocadores de calor do sistema de compressão de gás em uma plataforma off-shore.

Avaliação dos dados

Os problemas de corrosão interna no sistema de compressão de gás na plataforma off-shore têm provocado falhas prematuras nos permutadores de calor do 1° e 2° estágio do pacote de compressão, ocasionando em perdas de produção, aumento da manutenção corretiva acarretando em altos custos de recuperação desse sistema.

Com isso, foi realizado um estudo técnico nesta plataforma a fim de analisar o processo corrosivo presente nesse sistema, com o objetivo de amenizar ou sanar estas falhas em virtude da corrosão.

Os permutadores de calor são constituídos basicamente de um feixe de tubos envolvidos por um corpo cilíndrico (casco), de material aço carbono. Um dos fluidos circula pelo exterior do feixe, contido pelo casco, e o outro pelo interior dos tubos. Para este estudo, o fluido que circula pelo lado do casco é o gás natural, enquanto o que passa pelos tubos é a água de resfriamento. A temperatura de entrada do gás nos permutadores está entre 130 a 170°C e após a passagem por esses permutadores, sai com uma temperatura em média de 40°C.

Após o permutador do 2° estágio do Pacote de Compressão ter falhado, foram sacados os tubos e retirados para análises mais criteriosas. O aspecto dos tubos corroídos pode ser visto na Figura 2. A aparência desses tubos mostra claramente uma corrosão alveolar generalizada.

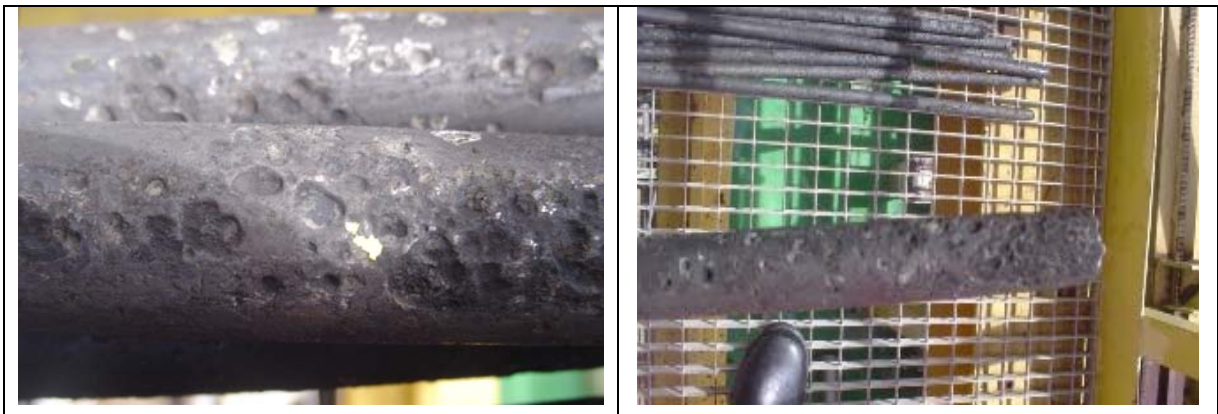


Figura 2 – Aspecto dos tubos do permutador de calor de 2° estágio.

O depósito sobre os tubos foi coletado para análise de FRX (Fluorescência de Raios-X) e DRX (Difração de Raios-X), sendo constatado nos dois primeiros estágios, a presença de óxido de ferro (Tabela 2).

Tabela 2 – Análise de FRX e DRX nos tubos retirados do pacote de compressão de gás.

	FRX	DRX
1° Estágio	61% de Fe	Lepidocrocita – FeO(OH) Goethita – FeO(OH) Traços de Magnetita – Fe ₃ O ₄
2° Estágio	76% de Fe	Magnetita – Fe ₃ O ₄ Lepidocrocita – FeO(OH) Traços de Goethita – FeO(OH)

Segundo Andrade,⁽⁴⁾ a Lepidocrocita forma um filme não aderente e pouco protetor, resultante da oxidação de compostos formados em meios redutores (mackinawita, pirrotita, magnetita, etc.) ou da corrosão do aço em meios contendo oxigênio.

Para obter informações sobre os agentes corrosivos atuantes neste sistema, foram necessárias as utilizações de alguns recursos, dentre eles, a utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), imagem de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS, abreviatura para *energy dispersive X-ray spectroscopy*), análise cromatográfica e acompanhamento dos teores de H₂S.

O MEV é ideal para estudar a topografia de superfície de objetos sólidos. Logo, na Figura 3, apresenta um melhor detalhe da parte externa do tubo do permutador de 2° estágio. Nota-se a presença de porosidade e rugosidade por toda a área superficial. Nesta figura, foram selecionadas duas áreas para análise qualitativa.

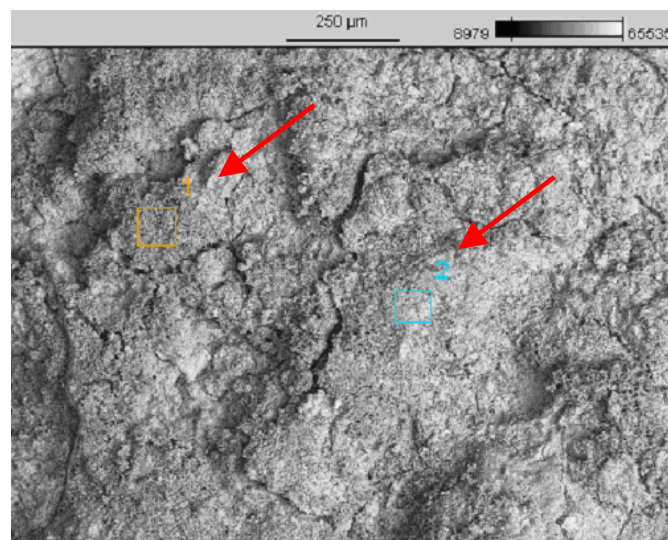


Figura 3 – Parte externa do tubo retirado do permutador de 2° estágio – utilizando recursos do MEV

A análise por EDS permite a rápida obtenção qualitativa da composição química de uma região selecionada. Na Figura 4, é apresentado essas análises das áreas 1 e 2 indicado no MEV. Na área 1 observa-se a presença significativa de Enxofre e Ferro. Já na área 2, sugere uma maior presença de Ferro, sendo que o Enxofre também está presente. Vê-se um pequeno pico de Cloro.

As concentrações em peso dos compostos presentes no tubo e os componentes podem ser consultados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Os componentes Fe_2O_3 e SO_3 , apresentam a maior concentração presentes neste tubo.

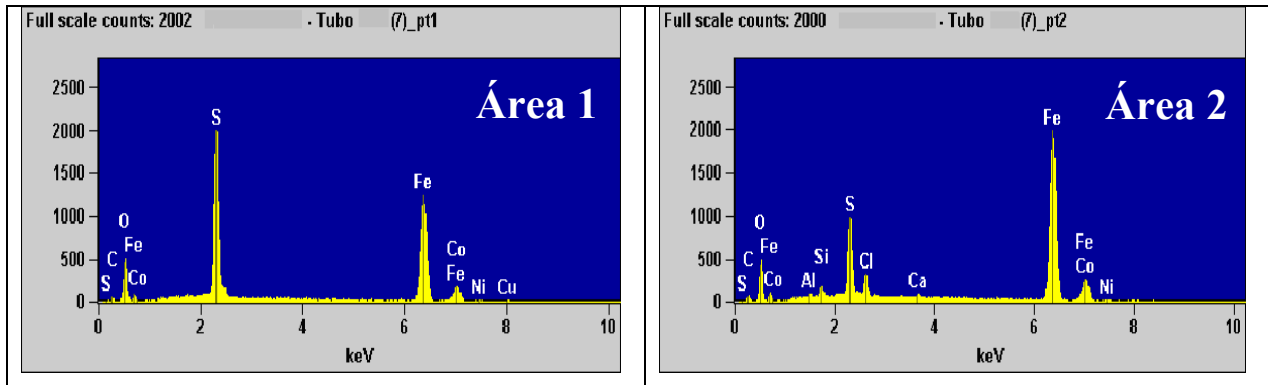


Figura 4 – Análise EDS – Representação das áreas 1 e 2, demarcadas no MEV conforme Figura 3.

Tabela 3 – Concentração em Peso (%) dos compostos presentes no tubo – pontos indicados no MEV.

Parte externa do Tubo	O	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Co	Ni	Cu
Ponto 1	41.41S			15.52			41.51	0.20	0.77	0.59
Ponto 2	34.55S	0.26	0.79	6.30	1.82	0.26	54.80	0.63	0.60	

Tabela 4 – Concentração dos Componentes (%) presentes no tubo – pontos indicados no MEV.

Parte Externa do Tubo	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	CaO	Fe_2O_3	CoO	NiO	Cu_2O
Ponto 1			38.75			59.35	0.25	0.98	0.67
Ponto 2	0.50	1.68	15.73	1.82	0.36	78.35	0.80	0.77	

O gás que circula pelo pacote de compressão apresenta teores de H_2S abaixo de 15 ppm, Figura 5, que é o limite máximo de H_2S estipulado para exportação de gás. Contudo, observa-se que mesmo a baixas concentrações, o H_2S está presente.

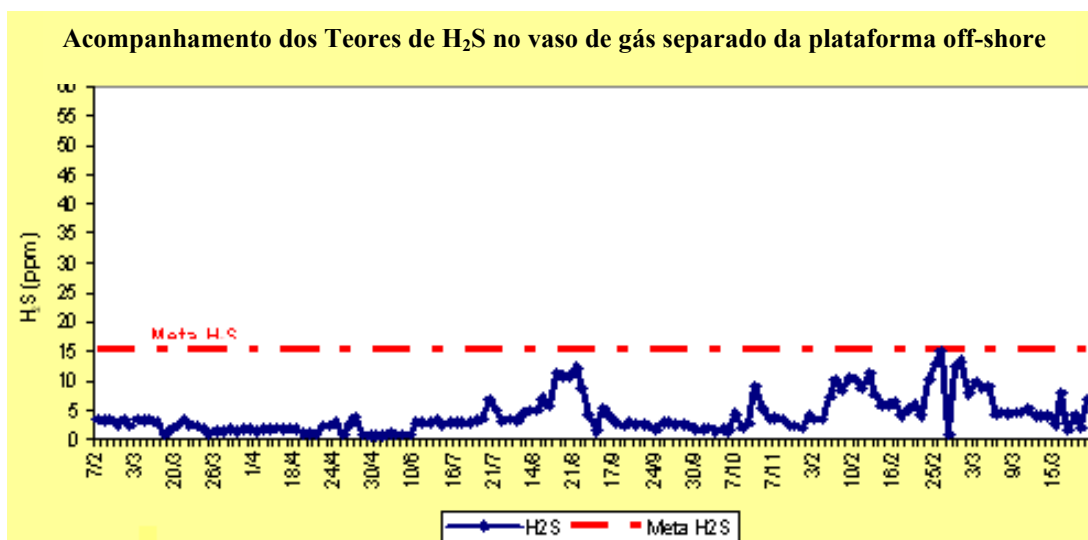


Figura 5 – Acompanhamento dos teores de H_2S no vaso de gás separado da plataforma off-shore

A umidade associada ao gás sulfídrico pode potencializar o processo corrosivo, uma vez que o H₂S é um gás bastante solúvel na água, tende a se dissolver, agir como um ácido fraco e contribuir para a redução do seu pH, tornando-o mais agressivo sob o ponto de vista de corrosão. Logo, mesmo a baixas concentrações de H₂S, quando há a presença de umidade, é prejudicial ao sistema em se tratando de corrosão.

Quando o H₂S é encontrado, normalmente o CO₂ também está presente. Baixas concentrações de H₂S tendem a inibir a corrosão pelo CO₂, e a taxa de corrosão passa a ser controlada pelo H₂S.

A partir da análise cromatográfica realizada nesse gás, constatou-se uma pressão parcial de CO₂ severa no 3° estágio de compressão, que está associada à temperatura de entrada do gás neste resfriador (~120°C), como pode ser vista na Tabela 5. De acordo com a Norma Petrobras N-2785 (5) que classifica o potencial de corrosividade através de análises de fluido, Tabela 6, verificam-se os limites e classificações da corrosão, de acordo com a pressão parcial de CO₂ no gás combinada à velocidade e a temperatura.

Tabela 5 – Análise Cromatográfica realizada em cada estágio do Pacote de Compressão.

Ponto de Amostragem	% Molar CO ₂	Pressão absoluta (kgf/cm ²)	Pressão Parcial PCO ₂ (psia)
Sucção do 1° estágio	0,20	9,06	0,25
Descarga do 1° estágio e sucção do 2° estágio	0,19	26,33	0,71
Descarga do 2° estágio e sucção do 3° estágio	0,20	67,73	1,92
Descarga do 3° estágio	0,20	176,83	5,03

Tabela 6 – Classificação do potencial através de análises de fluido.

Parâmetro	Potencial de Corrosividade		
	Severo	Moderado	Baixa
Pressão parcial de CO ₂ no gás combinada à velocidade (V) e a temperatura (T)	pCO ₂ > 30 psia, independente da V e T	4 psia < pCO ₂ < 30 psia, T < 60°C e V < 5 m/s ou T > 120°C e V < 10 m/s	pCO ₂ < 4 psia, T < 60°C e V < 5 m/s
	4 psia < pCO ₂ < 30 psia, T < 60°C e V > 5 m/s ou 60°C < T < 120°C, para qualquer V	pCO ₂ < 4 psia T < 120°C 5m/s < V < 10 m/s	pCO ₂ < 4 psia, 60°C < T < 120°C e V < 5 m/s
	pCO ₂ < 30 psia T > 120°C e V > 10 m/s	-	pCO ₂ < 4 psia, T > 120°C e V < 5 m/s

Na Figura 6, pode ser observada a contribuição do H₂S (concentrações de 0,33; 3,3; 33; 330 ppm) na redução da taxa de corrosão pelo CO₂ (30 psia) para diferentes temperaturas. De acordo com Andrade,⁽⁴⁾ na ausência de H₂S, verifica-se que o comportamento da taxa de corrosão é função da formação de incrustações a base de FeCO₃, cuja proteção é função da temperatura. Em baixas concentrações de H₂S (3,3 ppm), o perfil da curva anterior se mantém, porém o pico torna-se mais

largo. Quando a concentração é elevada para 33 ou 330 ppm, este máximo desaparece e a taxa de corrosão, além de diminuir, praticamente independe da temperatura. Nestas condições, a siderita deve ter sido totalmente substituída pela mackinawita, cuja estabilidade praticamente independe da temperatura. A siderita (FeCO_3) é um filme formado durante a corrosão pelo CO_2 , quando a solubilidade do Fe^{++} na água é excedida. Seu caráter protetor é função da temperatura de operação. Enquanto a mackinawita (Fe_9S_4) é um filme não aderente, gelatinoso e pouco protetor, relacionado à corrosão do aço pelo H_2S . É o sulfeto que se forma primeiro na superfície do tubo quando há disponibilidade de ferro solúvel.

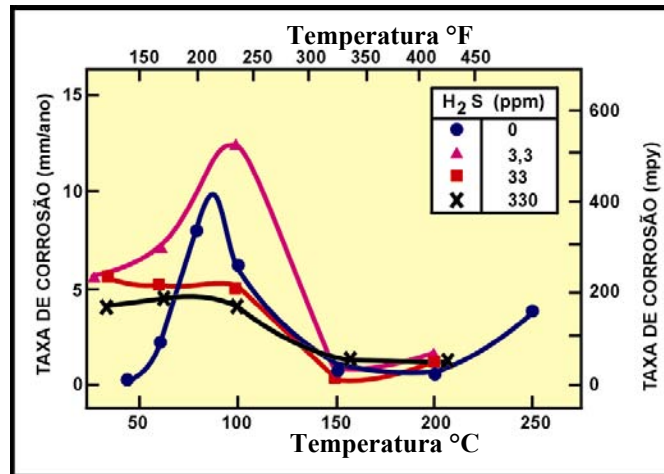


Figura 6 – Efeito da Temperatura e da Concentração de H_2S na corrosão do aço pelo CO_2 .

A incidência de falhas nos permutadores de 1° e 2° estágio são maiores devido a presença de agentes corrosivos, como H_2S e CO_2 potencializados pela umidade.

Para conter o processo corrosivo, foi injetado inibidor de corrosão que apresentou uma eficiência satisfatória, reduzindo a taxa de corrosão. Esse resultado é apresentado na Figura 7, onde mostra o acompanhamento das taxas de corrosão uniforme monitorando os permutadores de 1° e 2° estágio dessa plataforma.

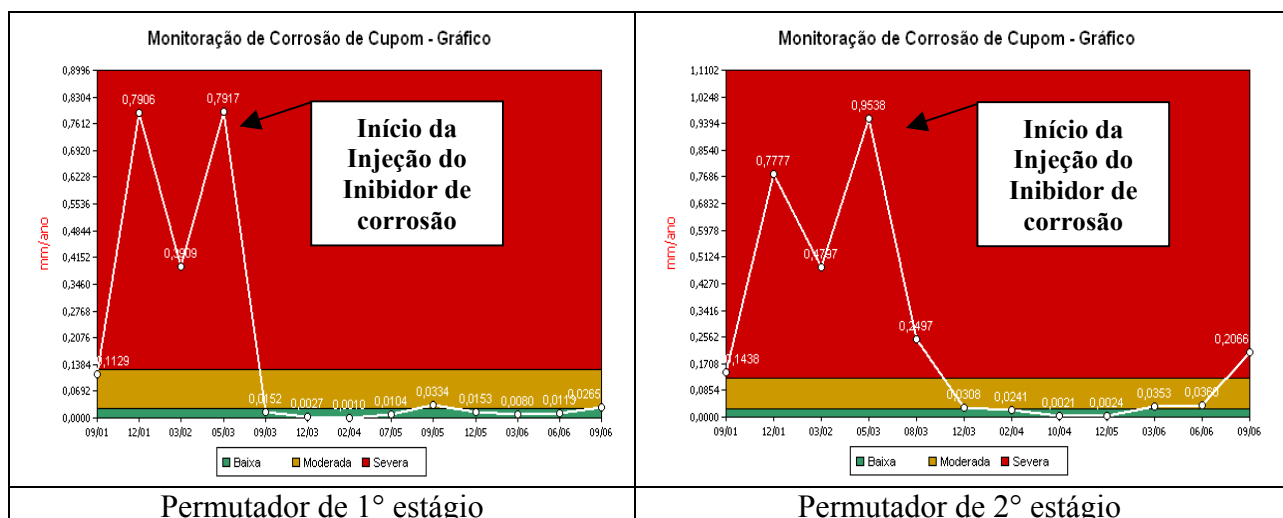


Figura 7 – Taxas de corrosão uniforme nos permutadores de 1° e 2° estágio.

CONCLUSÃO

Este trabalho comprova que a utilização de várias técnicas de inspeção e monitoração da corrosão, complementadas por dados operacionais e por análises de fluidos e resíduos é a única forma segura e garantida para se definir o mecanismo de corrosão interna em sistemas fechados, bem como determinar a intensidade do processo corrosivo. Além disso, a definição do agente corrosivo principal possibilita a seleção correta de métodos de controle da corrosão, que sejam compatíveis com as espécies atuantes, reduzindo assim, os custos com o emprego de tecnologias pouco eficazes.

REFERÊNCIAS

- 1 NACE International RP-0775 – Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, 2005;
- 2 Norma PETROBRAS N-2364 – Avaliação de corrosão interna através de cupom de perda de massa. Agosto 2003;
- 3 Glossário da Agência Nacional do Petróleo – ANP. Disponível em:
- 4 www.anp.gov.br Acesso em 20 Janeiro 2007.
- 5 ANDRADE, Cynthia A. Avaliação da Corrosividade de óleos transportados em dutos – Relatório final do Projeto 02.08.14 CENPES/PDEP/TMEC, 1999;
- 6 Norma PETROBRAS N-2785 – Monitoração, Interpretação e Controle da Corrosão em dutos. Outubro 2004;