

TÉCNICAS DE MONITORAÇÃO DA CORROSÃO INTERNA EM SISTEMAS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO DE UNIDADES OFF-SHORE ¹

Eline Terezinha A. Souza Paes²
Orlandemberg Pereira da Silva³
Angélica Dias Salvador⁴
Patrícia Íris da Silva Peres⁵
Elcione Simor⁶
Paulo Roberto Pinheiro⁷
Dilhermando José Finamore⁸
Edil do Patrocínio⁹
Sérgio Pagnin¹⁰
Pablo Barreto¹¹

Resumo

A indústria de petróleo mais do que nunca vêm atingindo níveis de grande importância na economia mundial. A preocupação de manter a integridade dos sistemas responsáveis pelas etapas na qual o gás e o óleo devem passar antes de serem exportados, leva às operadoras de petróleo a traçarem estratégias que estabeleçam ações preventivas e corretivas, de forma a impedir possíveis falhas que poderiam não só implicar em parada do sistema, mas em perda de produção. Desta forma, surge a necessidade de se monitorar os sistemas responsáveis pela troca térmica entre o gás e a água e entre o óleo e a água. Deste modo, este trabalho tem por objetivo apresentar uma metodologia de gerenciamento da corrosão, utilizando técnicas que auxiliem na avaliação da corrosão interna em sistemas de aquecimento de óleo e resfriamento de gás, de modo a garantir a integridade dos mesmos e evitar possíveis paradas na produção.

Palavras-chave: Integridade; Sistema de aquecimento; Sistema de resfriamento; Corrosão interna.

MONITORING TECHNIQUES OF THE INTERNAL CORROSION IN HEATING AND COOLING SYSTEMS OF A OFF-SHORE PLATFORM

Abstract

The Petroleum Industry has reaching levels of great importance in the world economy. The concern about to maintain the integrity of the systems that are responsible for the stages in the which the gas and oil pass before they be exported, it takes to the petroleum operators draw strategies that establish preventive and corrective actions, in way to impede possible fails that would result, not only in stop of the system, but in production loss. Therefore, it's necessary the monitoring of the heat exchange systems gas/ cool water and oil/ hot water, in other words, the cooling system of gas in the gas compression, and heating system that transfer heat of the hot water to the process currents of the platform, with the objective to facilitate the oil/water separation. This way, this work present a corrosion monitoring methodology using techniques that aid in the internal corrosion evaluation in oil heating and gas cooling systems, in order to guarantee their integrities and to avoid possible stops in the production.

Key-words: Integrity; Heating system; Cooling system; Internal corrosion.

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

² Engenheira de Petróleo Jr. – PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI – Av. Elias Agostinho, 665 – Macaé – RJ – 27913-350, eline@pop.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; angelicadias@petrobras.com.br

⁵ Engenheira Pesquisadora – UENF/PETROBRAS/UN-BC/ST/EMI; patriciairis.uenf@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

Os sistemas de troca térmica em circuito fechado utilizando água doce são aplicados nas etapas de condicionamento do óleo e do gás antes de serem exportados. Os sistemas de resfriamento normalmente são empregados em sistemas de troca térmica com gás. Já os de aquecimento em sistemas de óleo.

Uma das principais utilizações do sistema de resfriamento em circuito fechado é resfriar o gás do sistema de compressão. Ao final de cada estágio de compressão, o gás é resfriado para evitar que temperaturas demasiadamente altas sejam atingidas. Após esta etapa de compressão, o gás é desidratado e enviado para a exportação ou utilizado como gás *lift* a fim de propiciar a elevação do petróleo da formação até a superfície pela redução de densidade do fluido produzido.

O processo de tratamento primário de separação do óleo, gás associado e água exige que seja utilizado, além dos separadores bifásicos, trifásicos e dessalgadoras, um sistema de aquecimento do óleo em trocadores de calor. Empregando-se como fonte de energia água aquecida pelo calor recuperado dos gases queimados nas turbo-máquinas, ou em fornos que utilizam a queima de gás combustível como fonte geradora de calor.

O aquecimento do petróleo traz também como vantagem: melhores condições de escoamento, facilidade na separação das fases líquida e gasosa, bem como promove a separação das emulsões de água em óleo. Assim, pode-se constatar que este sistema é crítico e de grande importância, sendo necessário um monitoramento contínuo dos parâmetros de controle, garantindo a integridade do mesmo.

Os sistemas de água de troca térmica de uma plataforma em circuito fechado são sistemas pressurizado, compostos de bombas de circulação, equipamentos geradores e trocadores de calor, para promover o aquecimento dos fluidos em diferentes temperaturas. Também conectado ao circuito de água utiliza-se um vaso de expansão que absorve as variações de volume de água e as variações de pressão no sistema. A Figura 1 apresenta de forma esquemática, o circuito fechado de água quente, contendo os principais equipamentos do sistema:

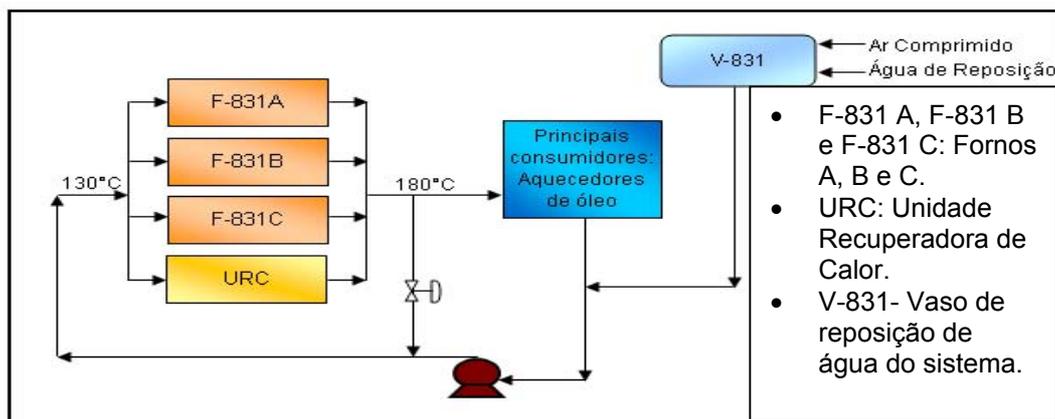


Figura 1- Circuito fechado de água quente

A construção das tubulações da indústria do petróleo utilizam largamente o 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 a diferenças de potencial entre diferentes pontos de uma mesma superfície metálica. No caso de sistemas de

circulação de água doce, adota-se a injeção de inibidor de corrosão a fim de viabilizar a utilização de linhas em aço-carbono.

Os problemas de corrosão em resfriadores de gás e aquecedores de óleo na indústria do petróleo levam à falhas prematuras dos tubos, e uma das causas mais significativa é a corrosão pelo lado da água, devido ao ataque localizado. Esse processo ocorre devido a não manutenção da concentração mínima do inibidor de corrosão utilizado, além de outros problemas associados à qualidade da água de alimentação dos sistemas.

Para controlar o processo corrosivo neste sistema é necessária a manutenção do tratamento da água do sistema fechado, bem como da água de reposição.

A qualidade da água dos sistemas fechados de resfriamento e aquecimento é influenciada por vários fatores, no qual podemos destacar a qualidade da água que repõe este sistema, além do condicionamento do próprio sistema.

Baixo teor de residual de inibidor de corrosão na água do circuito fechado destes sistemas também é um fator bastante relevante na formação de processos corrosivos, provocando constantes riscos de corrosão localizada na superfície metálica dos tubos dos permutadores, local onde é verificada a menor espessura de parede destes sistemas.

A redução no teor residual está relacionada à perda de água do sistema, que pode ser provocada principalmente por vazamento nas bombas de circulação de água.

A fim de garantir a integridade deste sistema bem como dos seus consumidores, deve ser mantida a rotina analítica freqüente tanto da água do circuito fechado quanto da água que repõe este sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

O mecanismo de corrosão em um sistema deve ser determinado para que as causas sejam identificadas e controladas, o que pode requerer vários tipos de análises químicas, observações e medições, junto com um rigoroso diagnóstico da interpretação dos resultados.

Os insumos levantados para o diagnóstico de processo corrosivo num sistema fechado de água são: análises físico-químicas da água circulante e de reposição, taxa de corrosão por cupom de perda de massa, fotografias, complementados com informações operacionais.

De acordo com a Norma Petrobras N-2364,⁽¹⁾ o cupom deve ser um corpo de prova, de material semelhante às tubulações do sistema, imerso no meio e destinado à verificação do comportamento do material em relação ao meio exposto, através da avaliação qualitativa (mecanismo) e quantitativa (taxas de corrosão) do processo corrosivo. Para confiabilidade do resultado, o cupom deve ficar exposto ao meio corrosivo num período mínimo de três meses e máximo de seis meses.

De acordo com a NACE RP-0775,⁽²⁾ 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

Os parâmetros que as Unidades Off-shore têm por rotina acompanhar e suas respectivas metodologias são: pH (potenciometria), teor de ferro total (espectrofotometria), alcalinidade total (potenciometria), teor de cloreto de acordo com a norma Petrobras N-1454 (3), dureza total conforme a norma Petrobras N-1449 (4) e teor de residual de inibidor (espectrofotometria de absorção molecular). As mesmas análises são realizadas para a água de reposição, incluindo-se o teor de cloro livre (Método Merck).

Além disto, os produtos de corrosão coletados em aberturas do sistema, como, por exemplo, na serpentina dos fornos do sistema de aquecimento 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, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho é apresentada a investigação de ocorrência de processo corrosivo no sistema de aquecimento de óleo de uma plataforma off-shore. Para a avaliação e diagnóstico do problema, o estudo baseou na investigação dos parâmetros analíticos relacionados ao processo corrosivo, como pH, ferro total, cloretos e residual de nitrito da água que circula no sistema, além da verificação de sua água de reposição. Também foram utilizados: fotografias, taxa de corrosão uniforme, taxa de corrosão por pite e informações de dados operacionais. Durante o período de avaliação, alguns dos parâmetros analíticos se mostraram inadequados para uma água de boa qualidade. A partir da constatação da contaminação por óleo e mantendo o sistema em operação, foi realizado: drenagem gradativa do mesmo, limpeza com produto desengraxante, troca do inventário e passivação. Até a realização da última etapa não foi adicionado inibidor de corrosão ao circuito, observando-se, neste período, aumento significativo do processo corrosivo. Os resultados da análise do teor de residual de inibidor no sistema tornaram evidentes as variações deste parâmetro causadas pelas perdas hídricas, sem uma reposição adequada do inibidor. A partir daí, foi recomendado aumento na frequência de análise do teor de residual de inibidor de corrosão, acompanhamento sistemático das variáveis de processo e reparo dos pontos de perda de água. Após a realização destas ações, o potencial corrosivo do sistema esteve sob controle de acordo com o acompanhamento dos resultados analíticos e das taxas de corrosão.

O sistema de água quente foi contaminado por óleo em agosto de 2004. É de conhecimento, que este tipo de ocorrência aumenta excessivamente o processo corrosivo no meio e com o objetivo de restabelecer as condições normais de operação, foi proposta a realização de uma limpeza química seguida de uma passivação do sistema em março de 2005. O volume do inventário é de 90 m³ e a temperatura necessária para atender às condições de tratamento de óleo é de 80°C.

Os dados de cupom de perda de massa, Figura 2, revelam um aumento significativo da taxa de corrosão a partir do final de 2004. A classificação do potencial de corrosividade do fluido no período esteve de moderado a severo.

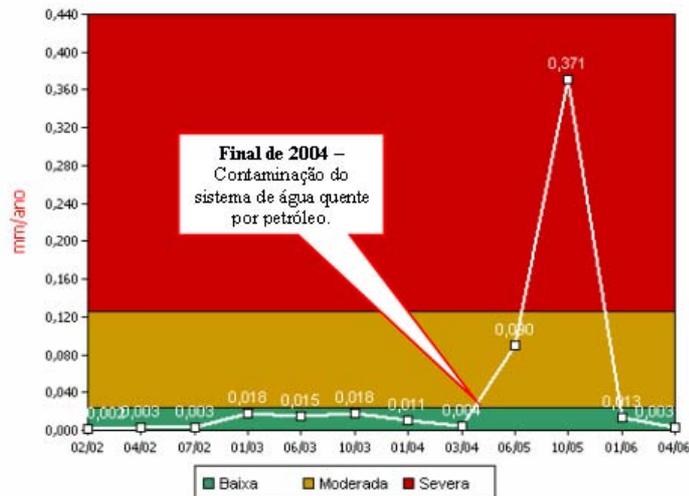


Figura 2 – Dados de cupom na entrada dos Fornos.

Pelas Figuras 3 e 4, é possível visualizar a situação dos cupons após a exposição ao meio nos períodos de março de 2004 a junho de 2005 e de junho de 2005 a outubro de 2005, respectivamente.



Figura 3 – Cupom após a decapagem/
Período de exposição: de março/04 a junho/05



Figura 4 – Cupom após a decapagem/
Período de exposição: de junho a outubro/05

Neste sistema é utilizada a dosagem de inibidor de corrosão a base de nitrito/borato na concentração de 300 a 400 ppm para controle da corrosão. De acordo com Dantas,⁽⁵⁾ esta classe de inibidor é o produto mais utilizado em sistemas fechados de aquecimento de água. Seu mecanismo baseia-se na modificação do produto de corrosão formado, inicialmente, na área anódica, transformando-o em um filme aderente e extremamente insolúvel. Assim, quando os sistemas fechados operam na ausência de inibidores, o oxigênio dissolvido na água leva à formação de um produto de corrosão poroso, não aderente e de distribuição irregular na superfície metálica ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O nitrito induz os produtos de corrosão a serem protetores, formando o óxido de ferro cúbico ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tanto na presença quanto na ausência de oxigênio.

Na Figura 5, nota-se que em agosto de 2005 o teor de ferro total aumentou significativamente indicando processo corrosivo no sistema, que foi ratificado pela relação residual de NO_2^- /teor de Cl^- igual a 0,4, na faixa que determina corrosão no metal de acordo com Dantas.

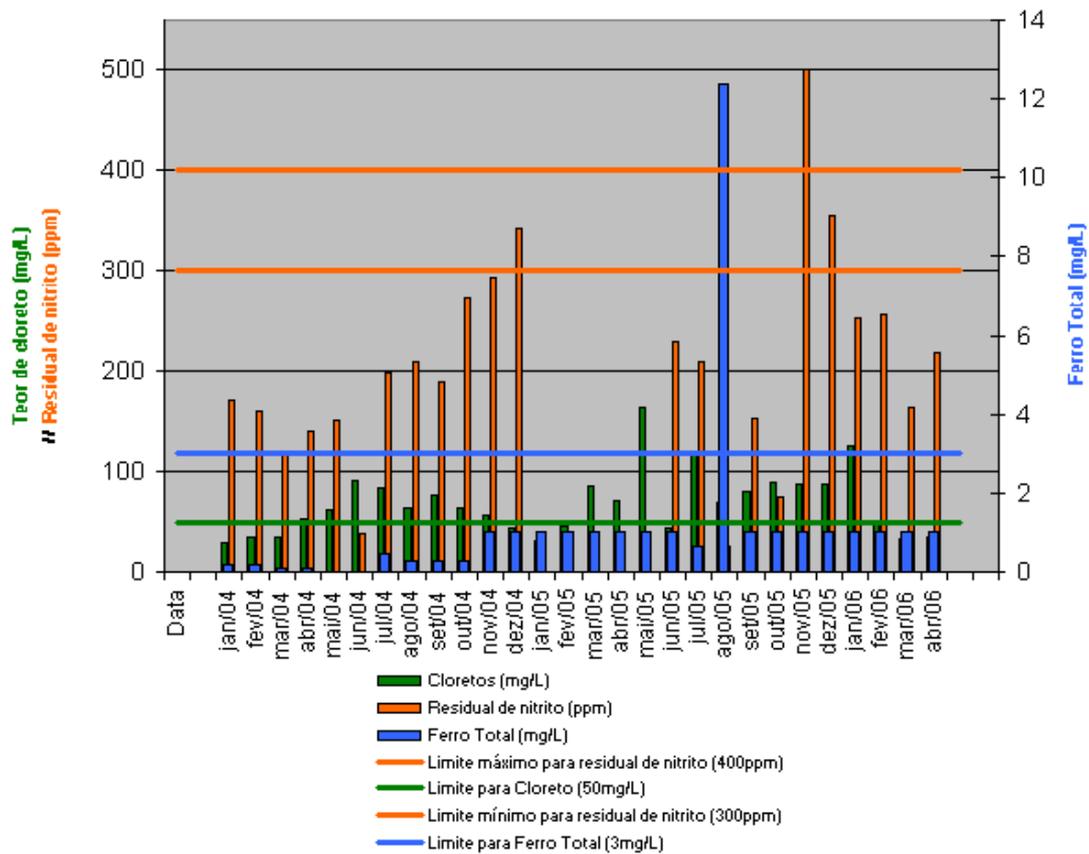


Figura 5 – Acompanhamento dos resultados das análises no sistema de aquecimento

O processo corrosivo localizado pode ser evidenciado pelas análises de pite realizados nos corpos de prova, Figuras 6 e 7. Segundo Gentil,⁽⁶⁾ a corrosão por pites se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro.

A Figura 6 representa o aspecto dos pites do cupom retirado em junho de 2005, que teve um período de exposição de 454 dias. A taxa de corrosão por pite deste cupom foi de 0,372mm/ano e segundo a Tabela 2 é classificada como severa. Esta taxa elevada está associada ao período de contaminação do sistema, processo de limpeza e enxágüe, sem injeção de inibidor de corrosão. Pelos resultados de residual que constam na Figura 5, não foi realizado o processo de passivação, onde a faixa recomendada de residual de nitrito seria entre 600 e 650 ppm, sendo esta operação fundamental após uma limpeza química.

Para o cupom retirado em outubro de 2005, Figura 7, que teve um período de exposição de apenas 132 dias, apresentou uma taxa de 2,350 mm/ano, que se encontra muito superior ao valor classificado como severo segundo a NACE RP-0775 (2), Tabela 1. Neste período, observam-se teores de cloretos acima do limite permitido em sinergia com o residual de nitrito constantemente bem abaixo da faixa desejada, principalmente nos meses de agosto e outubro/05.

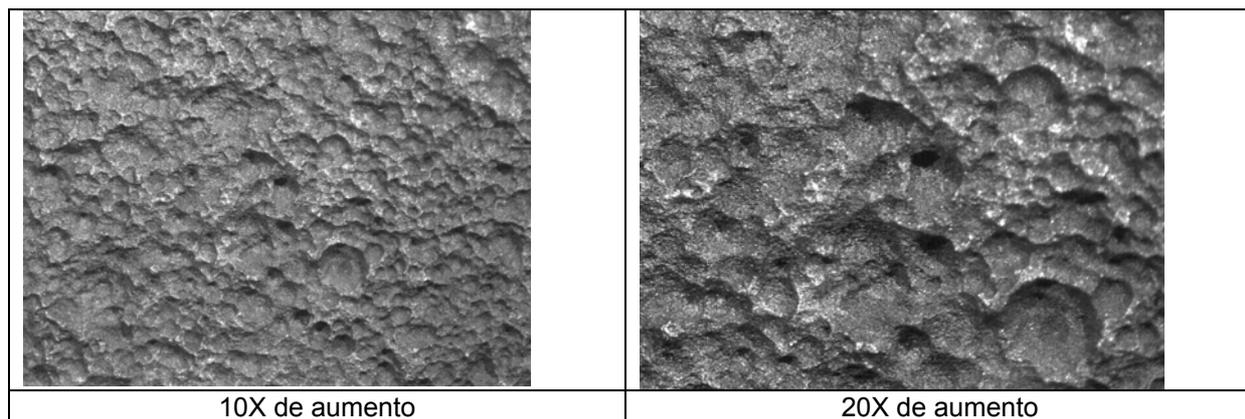


Figura 6 – Foto (10X e 20X de aumento) dos pites do cupom retirado em junho /05.

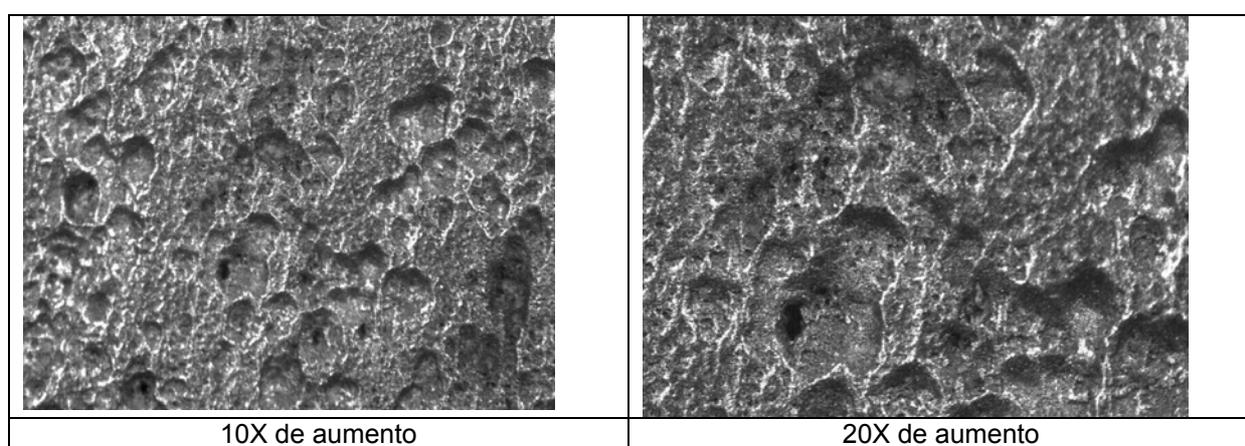


Figura 7 – Foto (10X e 20X de aumento) dos pites do cupom retirado em outubro/05.

Durante uma inspeção do forno, parte da serpentina foi removida devido à falha, e os resultados por Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX) do resíduo coletado na parte interna da mesma, revelaram presença predominante de ferro e óxido de ferro, Tabela 3.

Os aspectos das serpentinas de um dos fornos em questão, Figura 8, comprovam a taxa de corrosão severa detectada pelo cupom de perda de massa.



Figura 8 – Detalhe da parte interna da serpentina

Tabela 2 – Caracterização do resíduo coletado na serpentina do forno retirada para reparo em março de 2005.

	Analito	Resultado
Análise semi-quantitativa dos elementos por FRX	Mg	6,6%
	Ca	1,0%
	Si	9,3%
	Fe	28%
Identificação de compostos cristalinos por DRX	Material contendo:	
	Magnetita (FeO₄)	
	Material Amorfo,	
	Hematita (Fe₂O₃),	
	Traços de Goethita (FeO(OH)),	
Traços de Silicato de Magnésio Hidratado (MgSiO₃H₂O),		
Traços de Silicato de Cálcio Hidratado (3Ca₂SiO₄2H₂O)		

CONCLUSÃO

Pelos dados apresentados, conclui-se que o processo corrosivo classificado nas faixas moderada e severa ocorreu devido à contaminação do sistema por óleo e ausência da injeção de inibidor de corrosão na dosagem apropriada, trazendo como consequência uma baixa relação de residual NO₂⁻/ teor de Cl⁻.

Com a passivação do sistema e com o controle do residual de nitrito mais próximo da concentração desejada a partir de novembro/05 e teores de cloretos em patamares mais baixos a partir de fevereiro/06, obteve-se uma relação de residual NO₂⁻/ teor de Cl⁻ na faixa para proteção do metal. Desta maneira, o sistema retornou as condições normais de corrosividade, ou seja, voltou a apresentar taxa de corrosão considerada baixa, conforme Figura 2.

Desta forma, o trabalho ratifica a importância do acompanhamento dos parâmetros analíticos da água que circula no sistema para garantia de operacionalidade e integridade do equipamento. Além disso, 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 circuitos fechados de água para troca térmica, bem como determinar a intensidade do processo corrosivo, a fim de se poder proteger o sistema.

REFERÊNCIAS

- 1 Norma PETROBRAS N-2364 – Avaliação de corrosão interna através de cupom de perda de massa. Agosto 2003;

- 2 NACE International RP-0775 – Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, 2005;
- 3 Norma PETROBRAS N-1454 – Água – Determinação de Cloreto, Dez 2004;
- 4 Norma PETROBRAS N-1449 – Determinação da Dureza em Água, Out 2003;
- 5 DANTAS, Evandro - Geração de Vapor e água de Refrigeração – Falhas, Tratamento e Limpeza Química, p.161-164, 1998;
- 6 GENTIL, Vicente – Corrosão – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Edição 3, p. 40-41.