
Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da Corrosividade do Enxofre Elementar em Linhas de Produção e Transporte de Gás Natural.

^aDenise Souza de Freitas, ^bSimone Louise Delarue Cezar Brasil, ^cLuana Barki, ^dGustavo Leitão Vaz, ^eJussara de Mello Silva

Abstract

Considering that sulphur corrosion process may cause failures in natural gas transportation and pipeline production, large investments have been made in an effort to elucidate that problem. The formation of elemental sulphur is a minor effect, however, when operating at high flowrates, it has caused greater problems besides a severe corrosion process when water is present. The formation of yellow powder, as elemental sulphur is known, occurs in places where there is lower pressure and temperature during the flow of natural gas. The present work aimed to investigate the corrosivity of elemental sulphur in gas pipeline simulating the conditions of transportation and production. In this work the corrosion rate were determined by weight loss assays and the corrosion morphology by digital optical microscopy.

Keywords: elemental sulphur, corrosion, natural gas, gas pipeline

Resumo

Tendo em vista que os processos corrosivos oriundos do enxofre podem causar falhas nas linhas de produção e transporte de gás natural, grandes investimentos têm sido feitos na tentativa de elucidar o problema. A formação de enxofre elementar em gasodutos é muito pequena, mas quando as empresas transportadoras operam com vazões elevadas pode ocorrer severo processo corrosivo quando em presença de água. A formação do pó amarelo, como é conhecido o enxofre elementar, pode acontecer quando há uma queda brusca de pressão e de temperatura durante o escoamento do gás natural. O presente trabalho tem como objetivo investigar a corrosividade do enxofre elementar em linhas de gás simulando condições de produção e transporte. Neste trabalho foram determinadas as taxas de corrosão através de ensaios de perda de massa e a morfologia da corrosão através de microscopia óptica digital.

Palavras-chave: enxofre elementar, corrosão, gás natural, gasoduto

^a Ph.D, Engenheira de Corrosão – LACOR/INT

^b D.Sc., Engenheira Química - UFRJ

^c M.Sc., Engenheira Química – LACOR/INT

^d M.Sc., Químico do Petróleo - CENPES

^e M.Sc., Engenheira de Processamento - CENPES

Introdução

Existem dois problemas decorrentes da presença de enxofre elementar nos gasodutos. O primeiro seria no gás úmido onde a presença do condensado aquoso pode levar à corrosão severa no duto. A segunda seria no gás seco onde o gás já passou pela unidade de processamento, encontrando-se praticamente sem água. No gás seco o problema reportado é entupimento de válvulas, entretanto dificilmente a tubulação encontra-se totalmente isenta de condensado aquoso o que pode acarretar um severo processo de corrosão também neste caso. A corrosão ocasionada pelo enxofre em presença de condensado é bastante prejudicial para a indústria de petróleo e gás e tem gerado altos investimentos na manutenção e limpeza dos dutos.

A formação do enxofre elementar nos sistemas de produção já é conhecida há muito tempo. Entretanto, nos sistemas de transporte e de distribuição, vem sendo estudada apenas recentemente. Os principais mecanismos de formação encontrados na teoria são as reações químicas e a de-sublimação que é a passagem direta do estado gasoso para o sólido. Segundo Pack¹, a de-sublimação parece ser o mecanismo mais provável para explicar a formação do enxofre elementar em dutos de transporte. Normalmente sua formação está associada a uma grande redução de pressão e, conseqüente ao resfriamento do fluxo de gás natural, fazendo com que o enxofre-vapor se torne supersaturado e precipite. Existem também outras hipóteses para a ocorrência do enxofre elementar nos dutos, como a degradação de polissulfetos e a formação de condensado em alguns pontos das linhas. Esse condensado aquoso extrai o enxofre presente no gás, em seguida ocorre a revaporização do condensado deixando o enxofre elementar na forma sólida.

O presente trabalho teve como objetivo investigar a corrosividade do enxofre elementar em linhas de gás simulando condições de transporte e de produção do gás natural. O objetivo principal deste estudo foi avaliar o efeito do enxofre na corrosão do aço-carbono, principal material utilizado dos gasodutos, e a fim de viabilizar o estudo, optou-se por uma metodologia experimental que pudesse avaliar parâmetros críticos, tais como: taxa de corrosão e morfologia da corrosão. Para isso foram determinadas as taxas de corrosão através de ensaios de perda de massa e a morfologia da corrosão através de microscopia óptica digital.

Metodologia

No presente trabalho, utilizou-se o microscópio digital de foco infinito Alicona®, para estudar a morfologia e a estrutura das camadas formadas na superfície de aço-carbono AISI 1020 e assim avaliar a possível presença de corrosão localizada.

Os ensaios para determinação da taxa de corrosão foram realizados segundo a Norma ASTM G31². O material utilizado foi o aço-carbono AISI 1020 e a temperatura de ensaio foi de 40°C, com finalidade de simular a temperatura média da maioria dos gasodutos nacionais. O volume de solução de 1,5 litros foi determinado pela relação da área do corpo-de-prova pelo volume de solução de 50 mL/cm². Utilizou-se a rotação de 300 rpm através de agitação mecânica para evitar a aglutinação do enxofre suspenso na solução. O aparato experimental para esses ensaios é apresentado na Figura 1.

A partir de informações obtidas em campo, antes da estação de tratamento do gás, são encontradas concentrações na ordem de 20 ppm de H₂S e de 1000 ppm de NaCl. Desta forma,

neste trabalho foram utilizadas a mesma concentração de NaCl e 20 ppm de enxofre elementar. Para efeito comparativo, os ensaios foram feitos na ausência de enxofre e como contaminante utilizou-se CO₂. Sendo assim, avaliou-se os efeitos das pressões de 1 e 2 atm de CO₂ e em meio inerte com N₂ com pressões de 1 e 2 atm.

Os corpos de prova foram fixados em um suporte plástico e inseridos dentro da autoclave. O enxofre em pó foi colocado no fundo da autoclave e a solução de NaCl foi desaerada com nitrogênio em uma célula de vidro.



Figura 1 – Ensaios de Imersão para simulação de linhas de produção

Completado o tempo de ensaio, os corpos-de-prova foram retirados da autoclave e, para decapagem química utilizou-se solução de *Clarck*, seguindo a Norma ASTM G1³. Nos ensaios com formação de um filme muito aderente foi feita uma decapagem mecânica antes da decapagem química. Após a limpeza, os corpos-de-prova foram pesados para o cálculo da taxa de corrosão e, em seguida, foram analisados em microscópio óptico digital.

Para simulação de linhas de transporte de gás natural, ensaios com enxofre fundido conforme é mostrado Figura 2 foram desenvolvidos para garantir o contato entre o enxofre e a superfície metálica, podendo-se assim avaliar a corrosividade do enxofre e a morfologia do ataque.



Figura 2- Corpo-de-prova dos ensaios de simulação de linhas de transporte

A atmosfera úmida escolhida foi a mesma utilizada nos ensaios de perda de massa de modo a simular o condensado aquoso dos gasodutos. Nesses ensaios os corpos-de-prova ficaram suspensos em suporte plástico e em contato com o vapor de NaCl.

Completado o tempo de ensaio, os corpos-de-prova foram retirados e foi feita a remoção mecânica da camada de enxofre. Os cupons foram analisados no microscópio digital de foco infinito Alicona®.

Resultados e discussão

Ensaio de Perda de Massa

Na Tabela 1 são apresentadas as taxas de corrosão dos ensaios de perda de massa, à temperatura de 40°C, com e sem presença de enxofre e de CO₂, este último denominado “branco”, para 1, 3 e 7 dias de exposição.

Tabela 1 – Taxas de Corrosão dos ensaios de perda de massa

Pressão	Tempo	Taxa de corrosão (mm/ano)	
		S 20 ppm	Branco
1 atm N ₂	1 dia	0,790	0,140
	3 dias	0,250	
	7 dias	0,117	
2 atm N ₂	1 dia	0,892	
	3 dias	0,190	
	7 dias	0,121	
1 atm CO ₂	1 dia	1,025	2,459
	3 dias	0,790	2,389
	7 dias	0,492	0,870
2 atm CO ₂	1 dia	1,379	1,840
	3 dias	0,920	1,639
	7 dias	0,362	1,150

Os ensaios sem adição de enxofre não foram feitos para todas as condições estudadas porque na ausência de oxigênio e CO₂ a taxa de corrosão é independente da pressão. Já nas atmosferas em presença de CO₂, os ensaios brancos foram feitos em todas as condições de pressão e tempo de exposição. Nas Figuras 3 e 4 são apresentados de forma gráfica os resultados que constam na Tabela 1 para uma melhor visualização desses resultados.

Na Figura 3 observa-se que em presença de CO₂ as taxas de corrosão são maiores nos ensaios brancos quando comparado aqueles com adição de 20 ppm de enxofre.

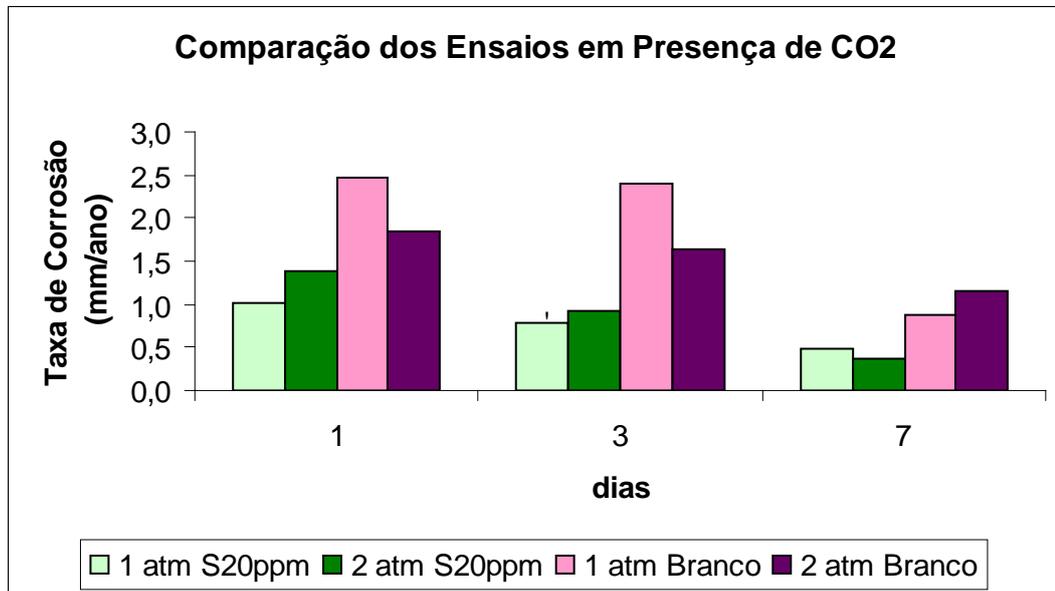
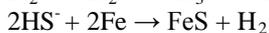
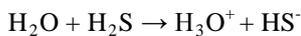


Figura 3 - Ensaio em autoclave com atmosfera de CO₂

Trabalhos anteriores mostraram que a formação de um filme de sulfeto de ferro aderente à superfície do metal pode formar uma camada protetora, o que poderia explicar a menor taxa de corrosão encontrada seguindo as reações: ^(4,5)



Equação 1

Equação 2

Verificou-se que no ensaio branco, a taxa de corrosão atingiu um valor três vezes maior do que a observada em presença de CO₂. Na presença de enxofre em meio inerte, a pressão parece ser um parâmetro pouco determinante nas taxas de corrosão, tanto que em pressões de 1 e 2 atm as taxas de corrosão não variaram significativamente. Isso indicaria o papel determinante do filme formado. O decréscimo das taxas de corrosão com o tempo de ensaio relaciona-se com a redução da concentração das espécies reacionais no meio. Isso foi observado mesmo em ausência de filme no ensaio em meio inerte e sem presença de enxofre.

Na Figura 4 observa-se o gráfico dos ensaios de imersão com 20 ppm de enxofre e pode-se verificar que nos ensaios de curta duração (1 dia) a taxa de corrosão é maior do que os ensaios de 3 dias e 7 dias. A taxa de corrosão segue uma tendência de diminuir no decorrer do tempo tanto nos ensaios em meio inerte quanto em presença de CO₂.

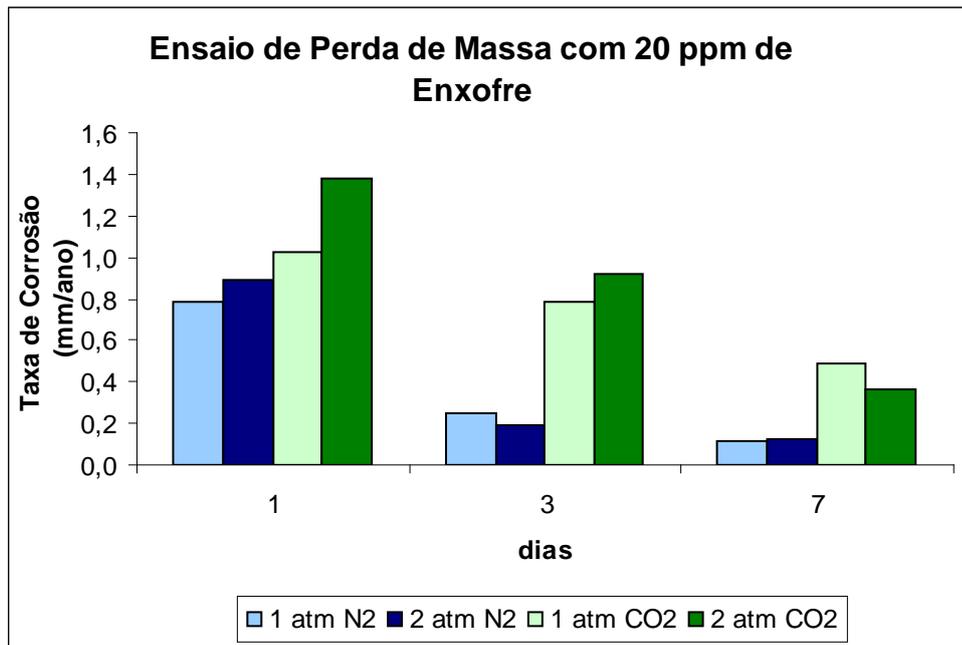
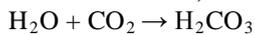


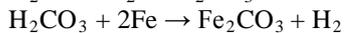
Figura 4 - Taxa de Corrosão nos ensaios com 20 ppm de Enxofre

Todos os corpos-de-prova apresentaram coloração escura após os ensaios. Entretanto, o filme formado com atmosfera de CO₂ foi mais aderente à superfície do metal quando comparado àquele formado em meio inerte, este último com característica esponjosa e de fácil desprendimento. Neste caso não foi observada a formação de um filme contínuo, tanto que, após a retirada dos corpos-de-prova, a região sem recobrimento apresentou imediata mudança de coloração devido à reação com o oxigênio formando um produto de corrosão com coloração ferruginosa, conforme pode ser verificado na Figura 5b.

O filme formado em presença de CO₂ é muito aderente e a reação eletroquímica predominante é provavelmente a de formação do carbonato de ferro. O ácido carbônico se forma através da reação entre a água e o dióxido de carbono, atacando o ferro e formando carbonato de ferro, conforme pode-se ver pelas equações 3 e 4.



Equação 3



Equação 4

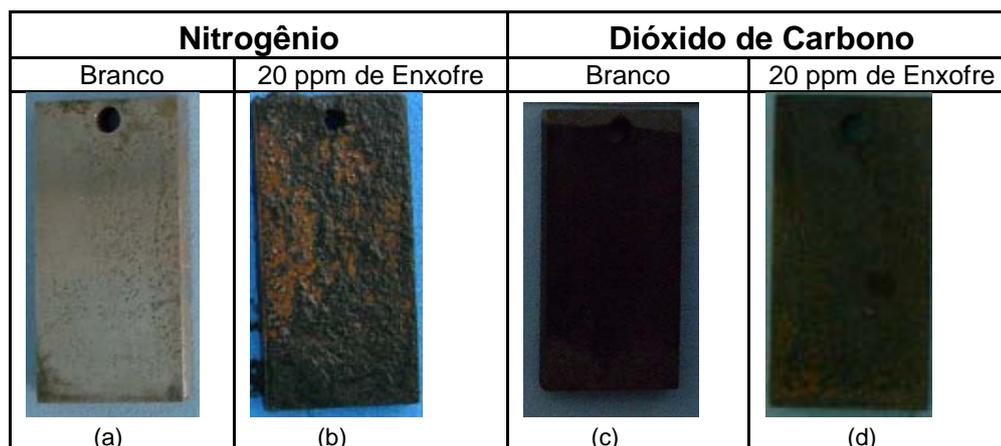


Figura 5 – Corpos de prova após ensaio de imersão

Na Tabela 2 apresentam-se as concentrações de sulfato e sulfeto presentes no meio após os ensaios em autoclave após os ensaios em autoclave com e sem presença de enxofre, com e sem presença de CO₂, nos diversos tempos de exposição. As concentrações marcadas em vermelho encontram-se abaixo do limite de detecção do equipamento.

Tabela 2 – Concentração de enxofre dissolvido após ensaio na autoclave

Avaliação da corrosividade do enxofre dissolvido						
Pressão	Tempo	Sulfato (ppm)		Sulfeto (ppm)		S total (ppm)
		S 20 ppm	Branco	S 20 ppm	Branco	Ensaio 20 ppm de S
1 atm N ₂	1 dia	17,23		0,23		17,46
	3 dias	13,46		0,13		13,59
	7 dias	6,28		< 0,1		6,28
2 atm N ₂	1 dia	15,42		0,16		15,58
	3 dias	12,11	<5	< 0,1	< 0,1	12,11
	7 dias	11,8	<5	< 0,1	< 0,1	11,8
1 atm CO ₂	1 dia	<5	<5	< 0,1	< 0,1	-
	3 dias	5,94	<5	< 0,1	< 0,1	5,94
	7 dias	11,73	<5	< 0,1	< 0,1	11,73
2 atm CO ₂	1 dia	5,72	<5	0,18	< 0,1	5,9
	3 dias	6,38	<5	< 0,1	< 0,1	6,38
	7 dias	11,05	<5	< 0,1	< 0,1	11,05

A quantidade de enxofre dissolvido decresce com o tempo de ensaio no meio inerte, ocorrendo exatamente o inverso na presença de CO₂. Isso pode ser explicado pelo fato da taxa de reação com CO₂ ser mais rápida do que a reação com enxofre.

Provavelmente o filme de carbonato se forma primeiro e em seguida é formado o sulfeto de ferro que preenche os poros do primeiro filme e por isso ocorre a diminuição das taxas de corrosão nos ensaios com presença de CO₂ e enxofre.

Segundo Susilo⁶, a formação do carbonato é mais rápida que a formação do sulfeto e o mesmo comportamento pode ser verificado nos ensaios em autoclave, conforme mostra a Tabela 2.

Ocorre um aumento da quantidade de enxofre dissolvido nos ensaios com borbulhamento de CO_2 porque o enxofre não consegue reagir com o metal devido à formação de uma camada aderente. Nos ensaios com presença de N_2 , houve uma diminuição da quantidade de enxofre dissolvido porque ocorre a reação do enxofre com o metal formando um filme aderente e protetor. O valor máximo de sulfato foi de 17,23 ppm e o mínimo encontrado foi abaixo de 5 ppm. Para sulfeto, o valor máximo foi de 0,23 ppm e o mínimo de 0,1 ppm. Observou-se que em todos os ensaios na ausência de enxofre, a concentração de sulfato ficou abaixo de 5 ppm e a de sulfeto abaixo de 0,1 ppm, ambos no limite de detecção do equipamento.

Ensaio com Enxofre Fundido

A Figura 6 apresenta-se a imagem do enxofre após a fusão na superfície do corpo de prova.



Figura 6- Imagem no microscópio digital com aumento de 200X

Na Figura 7 observam-se as imagens macroscópicas dos corpos-de-prova após exposição por sete dias em atmosfera seca à 40°C com presença ou ausência de CO_2 . Na Figura 8 verifica-se o mapeamento da superfície após a remoção mecânica da camada de enxofre feita através de espátula, aumentada em 100X, onde não foi observado processo corrosivo.

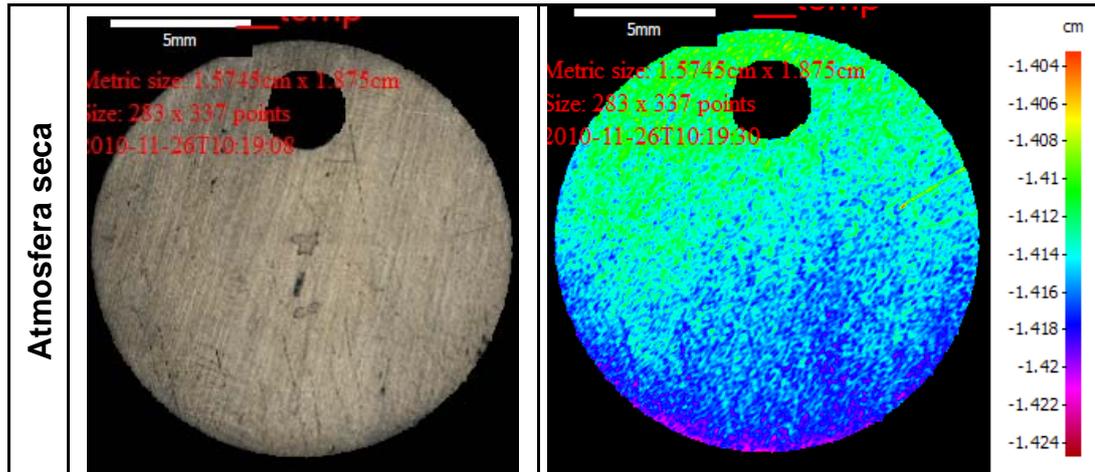


Figura 7 – Imagens microscópicas após ensaio em atmosfera seca com 100X de aumento

Na Figura 9 é mostrada a foto macroscópica do ensaio em atmosfera úmida com vapor de solução 1000 ppm de NaCl à 40°C com presença ou ausência de CO₂ e observa-se que ocorreu corrosão em toda a superfície dos corpos-de-prova.



Figura 8 – Imagem macroscópica do cp após ensaio em atmosfera úmida
(a) com borbulhamento de CO₂ (b) com borbulhamento de N₂

Na Figura 10 é mostrado o mapeamento da superfície após a remoção da camada de enxofre. Observa-se início de processo corrosivo a partir da região onde o enxofre estava em contato com o metal. Vale ressaltar que não houve diferença significativa da corrosão nos ensaios em atmosfera úmida com presença ou ausência de CO₂.

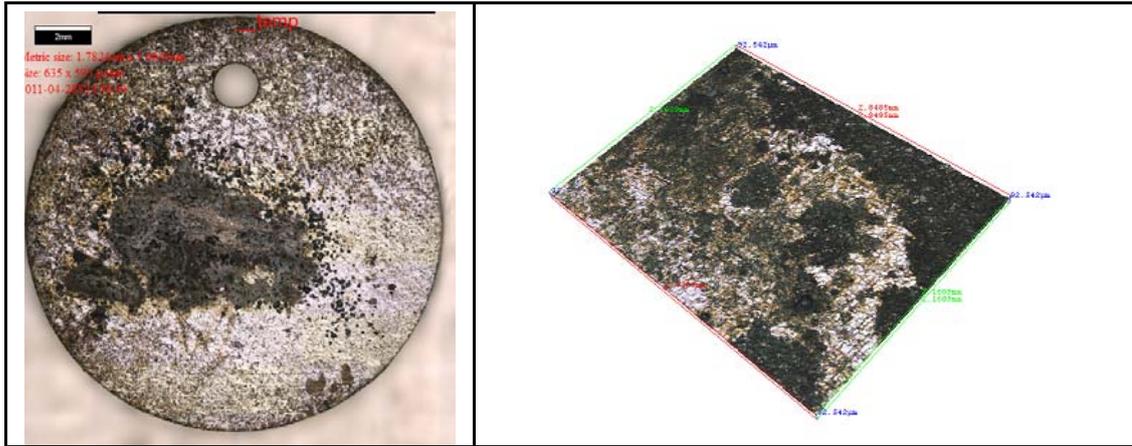


Figura 9 – Imagem microscópica após ensaio em atmosfera úmida com 100X de aumento

Nos ensaios com atmosfera úmida verificou-se corrosão severa com presença de corrosão localizada, na forma de pites. No local onde o enxofre estava em contato direto com o metal iniciou-se corrosão localizada. Na Figura 11 verifica-se uma imagem microscópica, aumentada em 100X, e observa-se que as regiões rosa e azul encontram-se mais profundas do que as regiões esverdeadas com um pite de 20 µm.

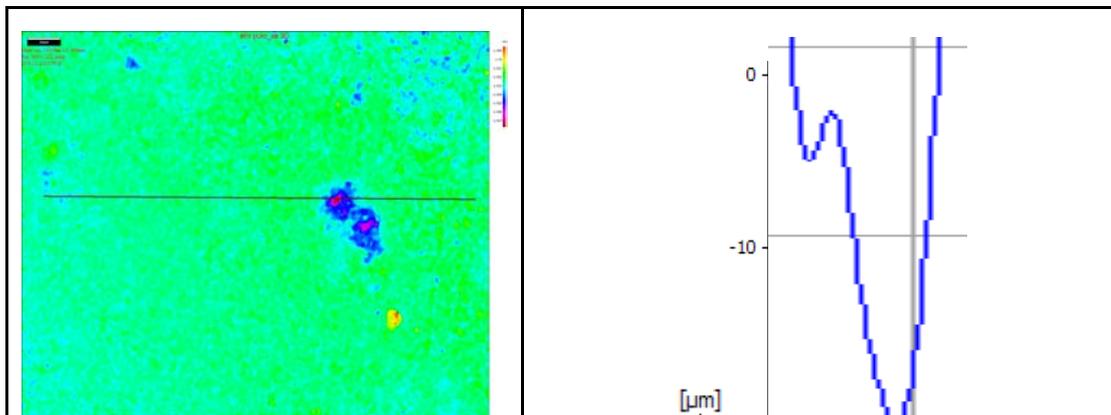


Figura 10 – Profundidade do Pite do ensaio em atmosfera úmida (100X)

Conclusões

- Os ensaios de imersão com presença de enxofre elementar em atmosfera de CO₂ apresentaram taxas de corrosão menores do que os ensaios com CO₂ na ausência de enxofre. Segundo Susilo⁶ este fato indicaria a formação preferencial de um filme de carbonato de ferro e depois ocorre possivelmente a formação do sulfeto de ferro preenchendo os poros do primeiro filme, protegendo assim o metal.
- Nos ensaios de imersão em presença de CO₂ e enxofre elementar a quantidade de enxofre dissolvido cresceu com o aumento do tempo de exposição dos corpos-de-prova de aço-carbono AISI 1020. Observa-se que quanto maior o tempo de exposição, maior a quantidade de enxofre em solução e menor é a taxa de corrosão.
- Nos ensaios em ausência de CO₂ e presença de enxofre, a quantidade de enxofre dissolvido decresceu com o aumento do tempo de exposição dos corpos-de-prova. levando a uma menor é a taxa de corrosão.
- Nos ensaios com enxofre fundido sobre a superfície do corpo-de-prova expostos à atmosfera isenta de umidade não houve corrosão. Em atmosfera úmida houve corrosão localizada sob a região onde o enxofre estava em contato direto com a superfície do metal. Este resultado sugere que enxofre nos gasodutos em ausência de água não provoca a corrosão.

Referências bibliográficas

- ¹ Pack, D. J., **Elemental Sulphur Formation in Natural Gas Transmission Pipelines**, 2005.
- ² ASTM International, **G31-72: Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals**, West Conshohocken, 2004.
- ³ ASTM International, **G1-03: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens**, West Conshohocken, 2003.
- ⁴ Boden, P.J.; Maldonado, S.B., **Hydrolysis of Elemental Sulfur in Water and its Effects on the Corrosion of Mild Steel**, British Corrosion Journal, 1982.
- ⁵ Schmitt, G., **Effect of elemental Sulfur on Corrosion in Sour Gas Systems**, Corrosion-Vol. 47, no.4, 1991.
- ⁶ Susilo, R.; Davis, B., **Effect of Reaction Kinetics of H₂S, CO₂ and O₂ on the Formation of Black powder in Sales gas pipelines**, NACE corrosion 2011.