INTERCORR 2014 ABRACO
Hotel Praia Centro – Fortaleza/CE
19 a 23 de Maio

*Copyright 2014, ABRACO*
*Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.*
*As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).*

# HIBERNAÇÃO DE EQUIPAMENTOS CONTRA CORROSÃO

E. Lyublinski[a], R. Singh[b], E. Tanabe[c], H. Siriaco[d]

## *Abstract*

Corrosion of mothballed equipment is a problem in many industries worldwide, including petroleum, chemical, mining, automotive, transportation, military, etc.. About 60 % of all maintenance costs are related to corrosion. Existing corrosion protection methods for mothballed equipment during long term storage and shipment in unpredictable environmental and application conditions are not always affective. In addition to their limited protection, these approaches tend to be cumbersome, complicated, labor intensive and therefore very expensive. This paper will discuss new corrosion protection methods, new inhibitor formulations and protection principles that are recommended for rapid and sustained corrosion protection of internal metal surfaces of enclosures in industrial environments. These environments can contain acidic gasses and relative humidity up to 100 %. The recommended solutions can increase the useful service life of equipment, reduce time between failures and time to repair.

**Keywords:** cleaning, mothballing, long term preservation, environment, corrosion, dehumidification, inhibitor, protection, efficiency, service life, storage, transportation, oil, gas, offshore.

## Resumo

Os métodos atuais de proteção contra corrosão para equipamentos desativados, durante o armazenamento e transporte de longo prazo (6 meses até ± 10 anos), e em condições ambientais e de aplicações imprevisíveis, nem sempre são eficazes. Além disso, a proteção oferecida é limitada, pois estes métodos tendem a ser: pesados, complicados, trabalhosos, e portanto, de maior custo. Este artigo descreve um sistema que permite a substituição da tecnologia tradicional (e.g. nitrogênio), pelo uso de inibidores para atingir a proteção contra corrosão altamente eficiente para qualquer peça metálica, em diferentes meios (ambientes: fase vapor e líquido). Vamos discutir novas formulações de inibidores e princípios de proteção, que são recomendados para proteção contra corrosão de forma rápida e sustentável, sobre a superfície metálica interna em ambiente hermético, encontrados nos parques industriais. Esses ambientes podem conter gases ácidos e umidade relativa superior a 100%. As soluções recomendadas podem aumentar a vida útil de equipamentos, reduzir o tempo entre falhas e o tempo de reparo.

[a] Professor - Vice Presidente & Diretor - Northern Technologies International Corporation, EUA
[b] Engenheiro - Zerust Prevenção de Corrosão S.A., Brasil
[c] Engenheiro - Zerust Prevenção de Corrosão S.A., Brasil
[d] Engenheiro - Petrobras, Brasil

**Palavras-chave:** hibernação, preservação de longo prazo, ambiente, corrosão, desumidificação, inibidor, proteção, eficiência, vida de serviço, armazenamento, transporte, petróleo, gás, *offshore*.

## Introdução

A corrosão de equipamentos desativados é um problema mundial enfrentado por muitas indústrias, incluindo: petrolífera, química, mineração, automotivo, transporte, militar, etc.. Cerca de 60% de todos os custos de manutenção estão relacionados à corrosão[1, 2]. Durante a manutenção, muitas peças de grande porte e custo (tubulações, caldeiras, tanques, vasos, trocadores de calor, etc.) são retiradas de operação para manutenção. Isto também inclui fábricas e/ou refinarias submetidas a paradas ou desligamentos. O equipamento é armazenado em ambiente aberto (ar livre) e tem que ser protegido contra corrosão. O tempo de armazenamento pode variar significativamente de alguns dias até vários anos.
Atualmente, o ambiente de negócios de uma empresa precisa ser capaz de reagir rapidamente ao ambiente dinâmico, em que elas estão. Isto significa, que as plantas, processos equipamentos devem ser colocados e retirados de serviço, rotineiramente. Isso proporciona uma necessidade de proteção contra corrosão para itens metálicos, durante o armazenamento e/ou transporte, em diferentes condições do meio ambiente.
Isso inclui itens, como:

- Regiões internas herméticas apresentando grandes volumes e espaços, tais como: tanques, torres de destilação, vasos, caldeiras, ou tubulações, especialmente para evitar vazios e/ou áreas restritas de cavidades internas;
- Peças metálicas e equipamentos dentro de qualquer espaço fechado;
- Superfícies internas de equipamentos de processo, tais como: turbinas, motores, compressores, etc., e;
- Peças críticas e montagens que precisam ser armazenadas e colocadas rapidamente em serviço.

Típicas soluções de proteção contra corrosão para equipamentos desativados incluem: nitrogênio pressurizado, óleos protetivos, remoção de ambiente existente por aspiração ou desumidificação e aplicação de inibidores. Muitas vezes, ocorrem problemas associados a esses métodos, incluindo:

- O custo de manutenção do sistema de pressão positiva de nitrogênio e restrições quanto a segurança (pode ocorrer vazamento de nitrogênio do ambiente a ser protegido ao meio externo, caso não haja um fechamento adequado);
- Óleos protetivos anticorrosivos são filmes em contato direto, sem proporcionar proteção para áreas restritas de difícil acesso, e;
- Dessecantes precisam ser frequentemente substituídos ou repostos. Quando saturado e combinado com a variação de temperatura, pode aumentar o nível de corrosão. Os mesmos dessecantes devem ser removidos, antes da colocação do equipamento em operação.

Este artigo apresenta um resumo das novas tecnologias de proteção contra corrosão, baseado numa nova diretriz e/ou uma combinação de tecnologias tradicionais, resultando em maior proteção contra corrosão com menor custo global. A tecnologia apresentada pode reduzir significativamente a corrosão em diversos tipos e tamanhos de equipamentos (Figura 1).

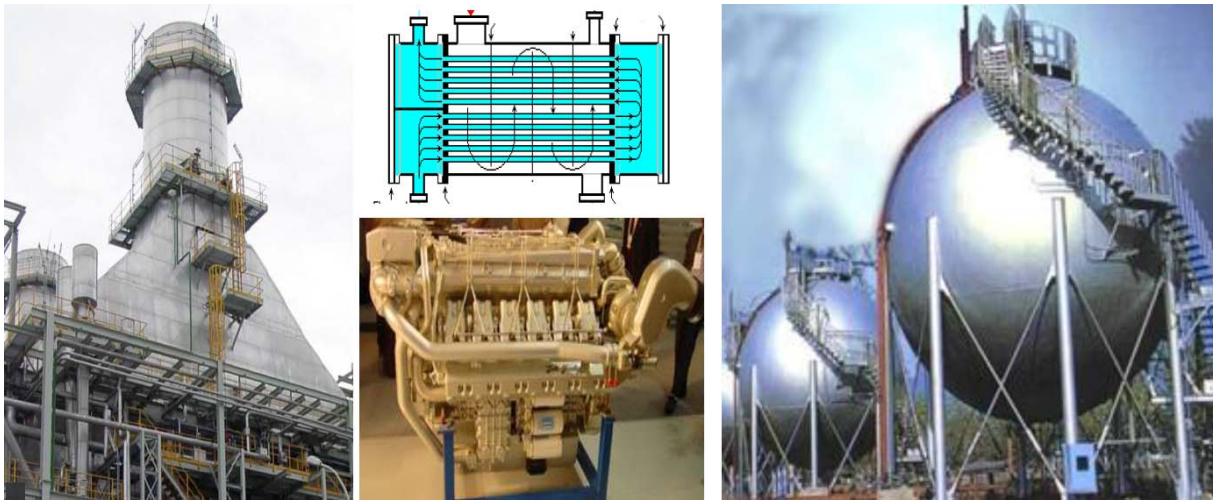

**Figura 1 –** Exemplos de Equipamentos Retirados de Operação ou Desativados

Durante o período de armazenagem, a proteção é necessária para ambas as superfícies, tanto interna quanto externa do equipamento. A superfície externa do equipamento é comumente protegida por métodos tradicionais, como aplicação de revestimentos, por exemplo. As superfícies internas são muitas vezes nua ou minimamente protegidas, e às vezes, de difíceis acessos. [1-18]

As taxas de corrosão sobre a superfície interna dependem: do projeto dos equipamentos, materiais, condições atmosféricas ou gasosas, umidade relativa do ar (UR), presença de soluções aquosas, temperatura e a frequência de alteração da temperatura, condição prévia da corrosão na superfície interna, etc..

O método de proteção contra corrosão, através da aplicação de nitrogênio pressurizado ou sistemas de aspiração para superfícies internas de equipamentos com grandes volumes ou áreas superficiais podem apresentar: alto custo, ineficiência e não ser prático em muitas situações. Desumidificação, também, em muitos casos, não é suficientemente eficaz. Dois novos métodos ou sistemas de proteção contra corrosão foram desenvolvidos para atender essas deficiências:

1. **Sistema VCI / SCI** - utiliza Inibidores Voláteis de Corrosão (VCI) e Inibidores Solúveis de Corrosão (SCI) para controlar a corrosão no espaço de ar ou vapor, e em solução (água ou aquosa, na parte inferior do ambiente hermético).
2. **Sistema DH / VCI** - utiliza desumidificação (DH) e VCI para controlar a corrosão dentro de meio hermético.

**Sistema VCI / SCI**

O mecanismo geral dos VCIs e SCIs é amplamente publicado em bibliografias [5-7]. Este artigo irá fornecer dados de alguns experimentos simples que simulam ambientes típicos para o armazenamento e/ou transporte dos bens listados acima, e a proteção VCI contra corrosão que pode ser proporcionada. Os ambientes selecionados para os testes estão conforme abaixo:

- Espaço vapor;
- Multifases (proteção simultânea nas fases: imersão, linha de água (laminar) e no espaço vapor);
- Imersão;
- Contaminantes depositados na superfície do metal.

Três produtos foram avaliados nesses ambientes, e eles foram rotulados como: VCI A, VCI B e VCI C. Algumas podem também trabalhar como SCI. Estes produtos são projetados para a proteção contra a corrosão de aço carbono. (Deve notar-se que, para um VCI ser eficaz, a superfície metálica a ser protegida precisa estar em um espaço fechado.)

## Metodologia, Resultado e Discussão

### Proteção no Espaço Vapor

Comumente, para este tipo de proteção, as áreas de aplicação seriam em superfícies internas de equipamentos de grande porte, fabricados em aço carbono, tais como: tanques, trocadores de calor, tubulações, vasos e equipamentos, especialmente aquelas que podem ter áreas restritas ou inacessíveis. O VCI (produto voláteis na forma de pó ou líquido) irá fornecer proteção contra corrosão para qualquer superfície metálica.

**Procedimento Experimental:** O ambiente do espaço vapor foi simulado pela montagem experimental, conforme mostrado na Figura 2. A solução contaminante é uma solução diluída de ácido sulfuroso, que cria um ambiente dentro da jarra com 100% de umidade, e com baixo nível de gás $SO_2$.

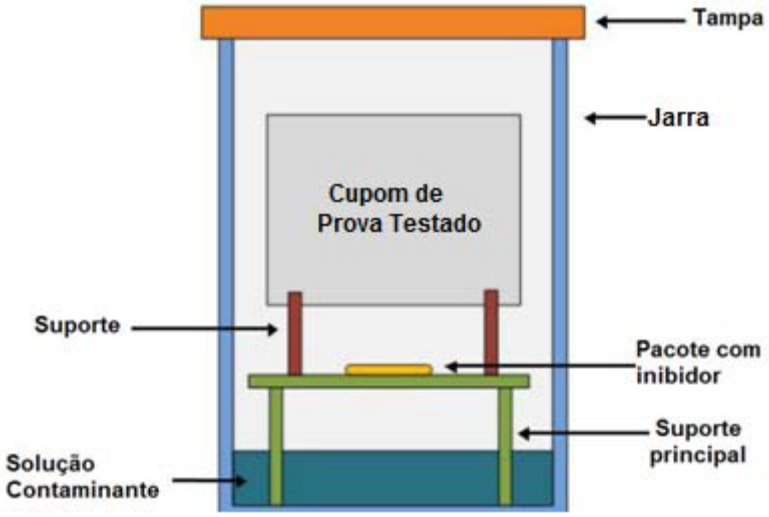


**Figura 2 –** Montagem do Teste para Ambiente Fase Ar/Vapor

Conforme abaixo, temos uma breve descrição do procedimento da realização do teste:

- 20 ml de uma solução de ácido sulfuroso é adicionada ao fundo da jarra;
- Pacote contendo 0,5 g de inibidor é colocado no suporte principal;
- Jarra selada e colocado na estufa a 50 °C durante 16 horas.

**Resultados:** A Figura 3 mostra os cupons de prova (aço carbono) após a finalização e resultados do teste. As amostras protegidas com VCI apresentam níveis de corrosão significativamente mais baixos do que os do controle (sem VCI).

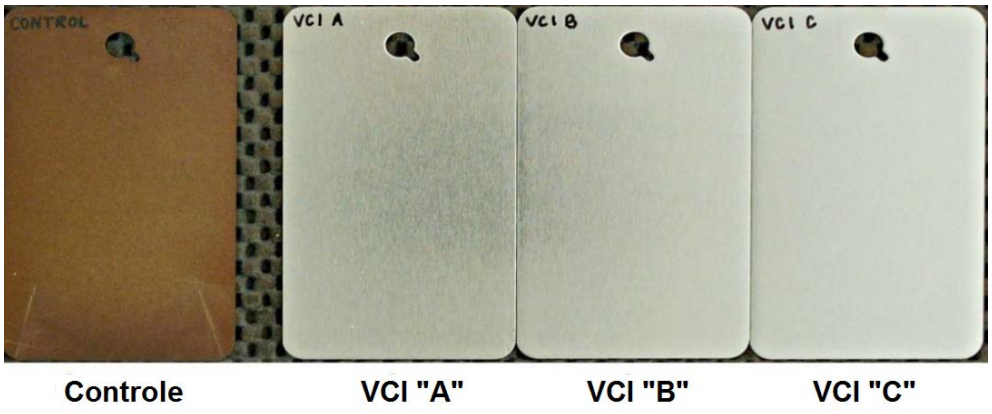


**Figura 3 –** Cupons de prova, após a realização do teste para Ambiente Fase Ar/Vapor

## Proteção Multifásica

Normalmente as áreas de aplicação para este tipo de proteção seriam áreas superficiais internas, em um ambiente fechado / invólucro, contendo uma camada aquosa. Neste caso, a proteção anticorrosiva deve ser fornecida na camada aquosa, na linha d' água (laminar) e no espaço ar/vapor (multifásico).

**Procedimento Experimental:** conforme abaixo, temos uma breve descrição do procedimento do teste:

- 20 ml com 0,25% de solução teste foram adicionados na parte inferior, dentro do contentor com boca larga, com dimensional 4-oz;
- Contentor selado e envelhecido, durante 13 dias a 50 °C.

**Resultados:** A Figura 4 mostra os contentores, com resultados finais do teste. A solução de teste para a amostra de controle apresentou produtos da corrosão, enquanto que as soluções testadas e protegidas com VCI permaneceram claras.

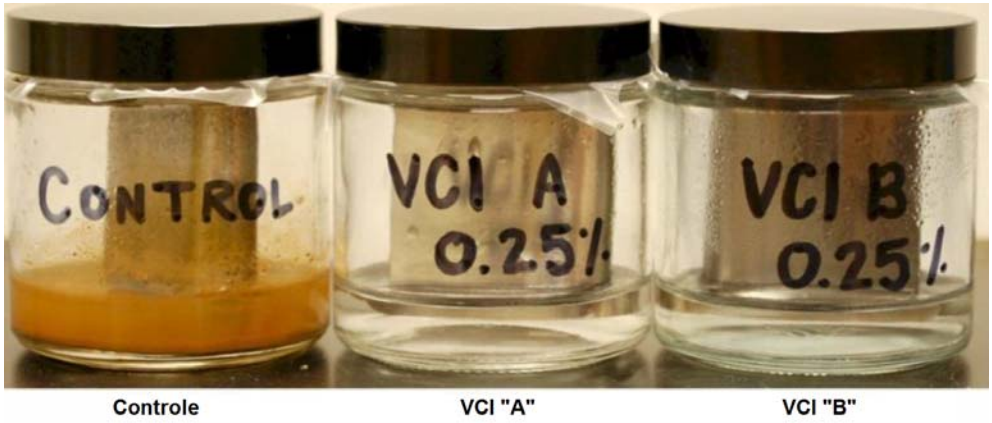


**Figura 4 –** Teste Multifases em Contentores

A Figura 5 mostra os cupons de prova após a finalização do teste, sendo evidente o produto da corrosão em todas as três fases em que a superfície do cupom de prova (Controle) ficou exposta, enquanto que os cupons restantes, protegidos com VCI / SCI em solução aquosa, se encontravam livres de corrosão.

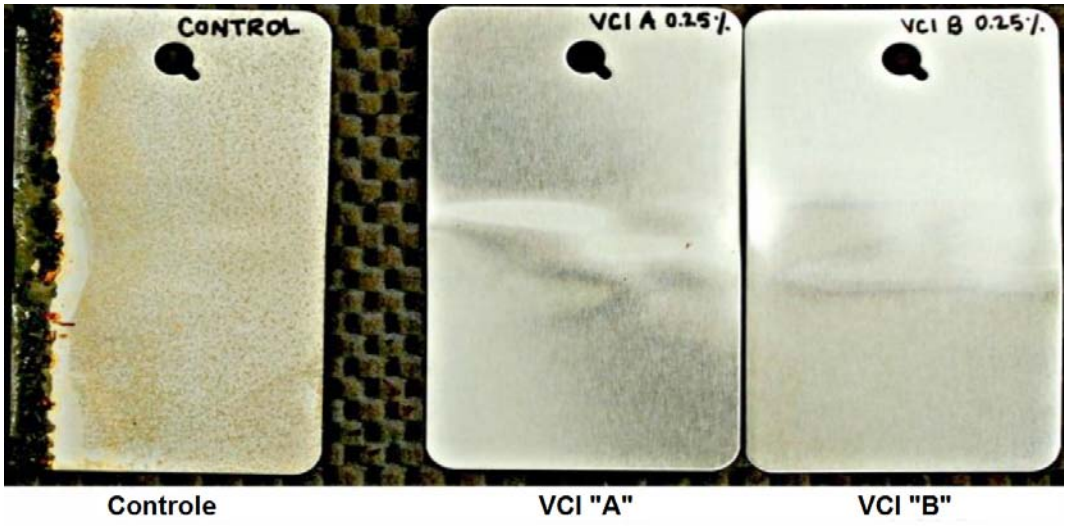


**Figura 5 –** Cupons de prova, após o Teste Multifásico

## Proteção na Imersão

Normalmente, a área de aplicação para este tipo de proteção, seria o interior de um tanque ou tubulação que está preenchido ou cheio de uma solução de água/aquosa.

**Procedimento Experimental:** Conforme a Figura 6, temos a montagem experimental.

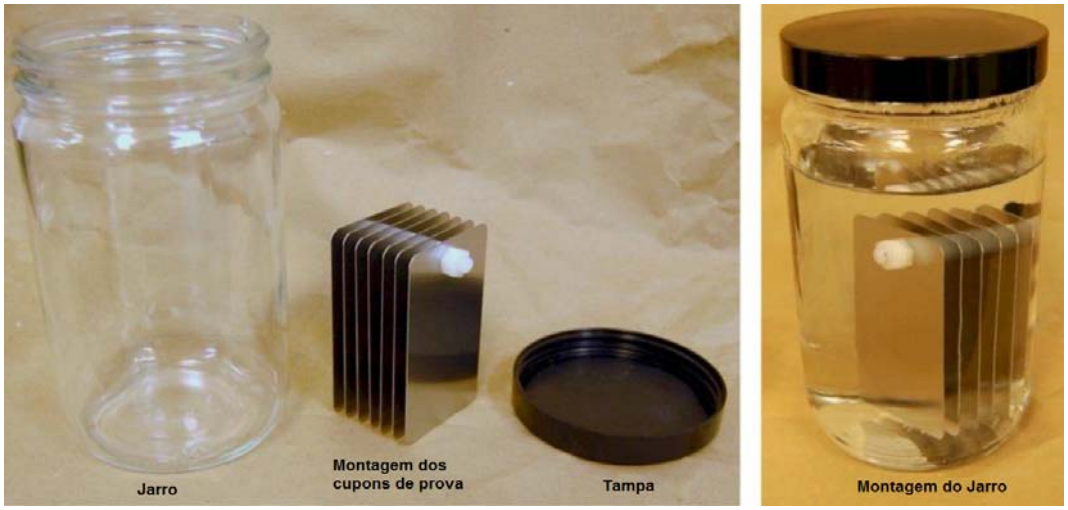


**Figura 6 –** Montagem do Teste de Imersão

Conforme abaixo, temos uma breve descrição do procedimento do teste:

- Cupons de prova em aço são limpos e pesados;
- O conjunto de cupons é posteriormente colocado dentro de um recipiente de 1 litro, contendo 700 ml de solução de teste;

- Contentor fechado sendo envelhecido em estufa a 50 °C, durante 12 dias;
- O conjunto de cupons é removido das soluções testadas, seguido de enxágue com água deionizada (DI) e secagem;
- Os produtos da corrosão foram removidos dos cupons de acordo com a norma ASTM G18;
- Os cupons são pesados novamente, após a remoção do produto de corrosão.

**Resultados:** Conforme Tabela 1, temos um resumo da eficácia das proteções. Como pode ser visto, os dois inibidores proporcionam um nível muito elevado de proteção.

**Tabela 1 –** Eficácia da Proteção por Imersão (%)

| VCI / SCI | Concentração de Inibidor (%) | | |
|---|---|---|---|
| | **0,25** | **0,50** | **1,0** |
| **A** | 96,4 | 98,0 | 98,0 |
| **B** | 96,6 | 98,0 | 98,3 |

**Contaminantes Depositados sobre a Superfície Metálica**

Contaminantes depositados na superfície metálica, quando exposta no meio ar/vapor, é um desafio especial para soluções de proteção. A melhor proteção contra corrosão será obtida com uma superfície limpa e seca, mas em algumas situações esta condição não é possível. Este teste mostra que o VCI ainda pode proporcionar proteção contra corrosão, mesmo quando a superfície metálica apresenta condição inferior ao ideal (limpa e seca), estando contaminada.

**Procedimento Experimental:** Nessa experiência, a superfície de um cupom de prova em aço é contaminado com Cloreto de Sódio (NaCl) e, em seguida, exposto a um ambiente com alta umidade. Conforme abaixo, temos uma breve descrição do procedimento experimental:

- NaCl é aplicado por aspersão sobre a superfície do cupom de prova limpo, com uma mistura de água / NaCl / etanol;
- Os cupons são submetidos a secagem instantânea (evaporação por solvente);
- Água DI é colocada no fundo de um contentor de 1 litro;
- Suporte fixado no contentor;
- Pacote contendo 0,1 grama de inibidor é colocado no suporte do contentor;
- Cupons contaminados com sais são colocados no suporte;
- Contentor é fechado e selado;
- Contentor é envelhecido durante 16 horas à temperatura ambiente.

**Resultados:** Conforme Figura 7, temos o resultado do teste com as imagens dos cupons, após serem removidos do contentor. É evidente a presença da corrosão ao longo de toda a superfície do cupom *"Control"* (Controle). Sobre os Cupons VCI "B" e VCI "C" temos ausência de corrosão, ao passo que alguns pontos de corrosão são aparentes no Cupom VCI "A". Os Cupons VCI "B" e VCI "C" apresentaram melhor desempenho para este teste, uma vez que estes contêm inibidor para corrosão instantânea "*flash*", ou seja, contêm (*FCI - Flash Corrosion Inhibitor*) na sua formulação. O inibidor FCI tem como característica uma alta

pressão de vapor, sendo capaz de formar uma proteção concentrada no espaço ar/vapor, muito mais rápida. Isto também permite que o inibidor atinja maior distância, proporcionando um raio de proteção significativamente maior.

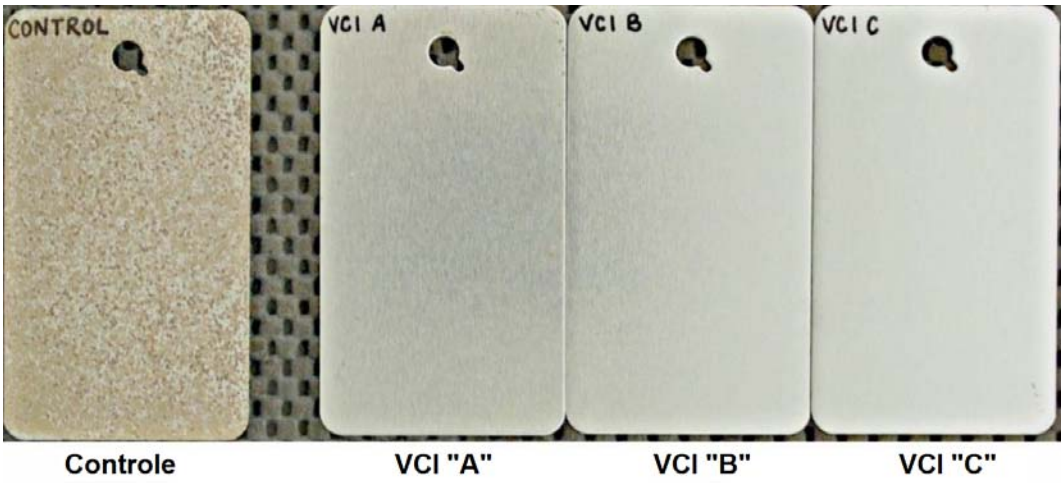


**Figura 7 –** Resultados do Teste de Cupons com Superfície Contaminada

O sistema de VCI / SCI pode ser utilizado para proteção contra corrosão de ambiente fechado (Figura 8), onde é possível instalar e remover dispositivos, mangas, pacotes, etc., que contêm VCI e/ou SCI.

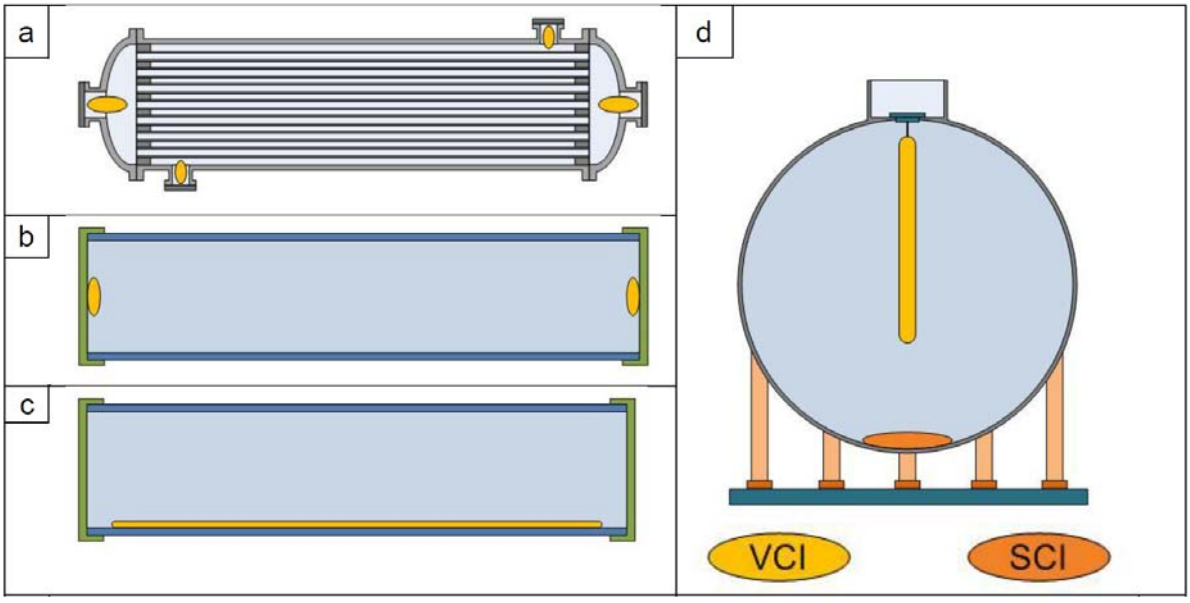


**Figura 8 –** Exemplo de Sistema de VCI/SCI para Proteção Contra Corrosão de Ambiente Fechado: Trocador de Calor (a), Tubulação (b,c), Esferas (d)

Uma mistura de VCIs (com alta e baixa pressão de vapor) e SCI pode ser recomendada com base na geometria do equipamento, para atender aos requisitos de proteção contra corrosão.

**Sistema de DH / VCI**

Um sistema de DH / VCI, consiste em:

- Um sistema fechado para a desumidificação (DH) e/ou liberação de VCI na superfície interna e externa;
- Uma "bomba" que realiza periodicamente desumidificação e posteriormente libera VCI;

Conforme Figura 9, temos um exemplo de sistema de DH / VCI para proteção contra corrosão de torres de resfriamento e trocadores de calor.

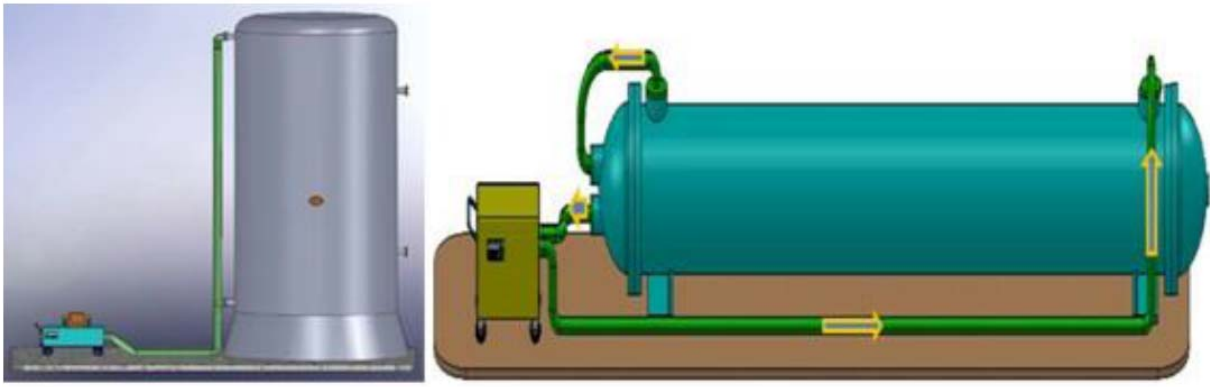

**Figura 9 –** Exemplos de Sistemas DH/VCI para Proteção Contra Corrosão de Ambientes Fechados ou Herméticos - Torres de Resfriamento e Trocadores de Calor

Uma outra área de aplicação do sistema de DH / VCI é para proteção anticorrosiva de caldeiras e torres de destilação. Manutenção e proteção adequada contra corrosão podem prolongar significativamente a vida útil desses equipamentos. As caldeiras possuem uma camada protetora de óxido, magnetita, sendo formada sobre a superfície interna da caldeira. A camada de magnetita não tende a formar uma camada contínua e os vazios/defeitos sobre a camada são anódicas para a magnetita, resultando na corrosão por *pitting*/frestas. As vezes, podem ocorrer fissurações sobre a superfície, pois a magnetita é um material muito frágil.

Uma das abordagens comuns para a proteção contra corrosão de caldeiras durante a desativação, é a drenagem da caldeira seguida de bombeamento de gás de azoto (Nitrogênio) através do sistema, seguida do fechamento do sistema e, finalizada com aplicação e manutenção de uma pressão positiva de nitrogênio. O gás nitrogênio vai diminuir a concentração de vapores d' água, oxigênio e outros elementos corrosivos. Este sistema pode ter um alto custo e criar alguns problemas, quanto a restrições de segurança. O Sistema de DH / VCI pode oferecer uma alternativa rentável frente ao nitrogênio pressurizado.

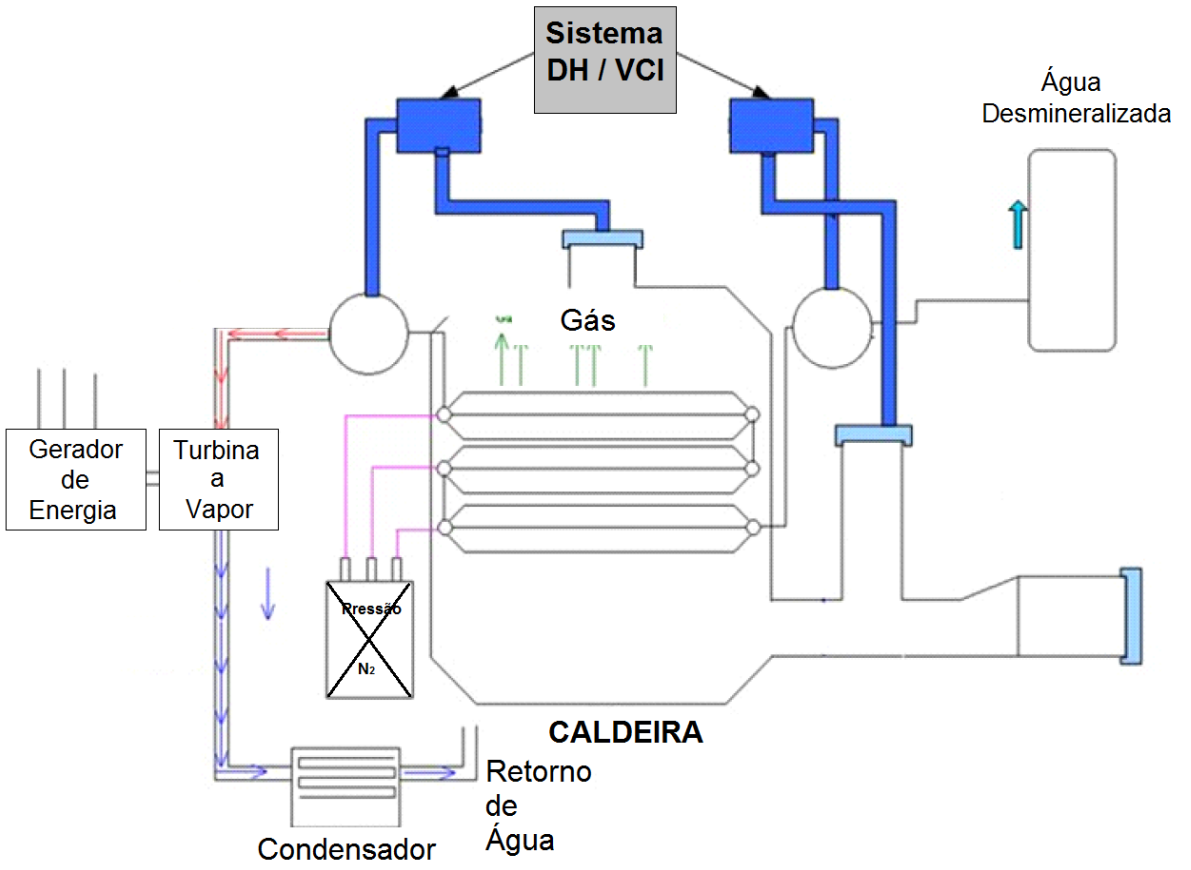


**Figura 10 –** Exemplo de um sistema de DH / VCI para proteção contra corrosão em Caldeiras.

Este sistema tem as seguintes vantagens:

1. Alta eficiência e baixo custo;
2. O estágio de desumidificação diminui a corrosividade do meio e a demanda necessária da concentração de VCI, para uma proteção eficaz contra corrosão;
3. VCI reduz o nível de exigência da Umidade Relativa (UR) e, finalmente, a frequência de desumidificação.

O custo global do sistema combinado é menor do que qualquer sistema utilizado isoladamente. O tempo de configuração do sistema vai depender da complexidade e do volume de proteção do equipamento, mas pode geralmente ser completada em várias horas. A frequência do ciclo de desumidificação vai depender dos requisitos de proteção contra corrosão. O dispositivo VCI vai trabalhar continuamente e a frequência de substituição do VCI no dispositivo irá depender do volume do equipamento e tipo de inibidor.

## Conclusões

1. Os dados acima destacam a capacidade do pó VCI / SCI para fornecer proteção contra corrosão em uma ampla variedade de ambientes, proporcionando proteção na fase e meio: espaço vapor/ar, na linha d' água e imersão total.
2. Os pós VCI / SCI podem ser aplicado na forma de pó (pacote, manga, emissor ou nebulização) ou diluída (em solução).
3. A forma correta de aplicação dos sistemas VCIs / SCIs e DH / VCI pode fornecer um meio eficaz de proteção contra corrosão, para itens metálicos durante o armazenamento e/ou transporte em diferentes ambientes, incluindo:
   - Interior de grandes espaços herméticos, tais como: tanques, vasos, trocadores de calor, tanques de armazenamento atmosféricos e cisternas, torres de resfriamento, caldeiras, tubulações e encanamentos, etc.;
   - Peças metálicas e equipamentos dentro de qualquer espaço fechado;
   - A superfície interna de equipamentos de processo, tais como: turbinas, motores, compressores, etc., e;
   - Peças e conjuntos críticos que precisam ser armazenadas e colocadas rapidamente em serviço, em todos os setores indústrias.
4. Os novos sistemas oferecem as seguintes vantagens:
   - Maior vida útil,
   - Menos tempo de inatividade,
   - Menor custo,
   - Melhor proteção contra corrosão e
   - Menor risco de contaminação do ambiente.

## Referências bibliográficas

(1) A. Groysman, “Corrosion of Aboveground Fuel Storage Tanks”, Material Performance, 2005, September, p. 44
(2) Y.I. Kuznetsov, and E.Y. Lyublinski, Inhibitors for Corrosion Protection by Storage and Transportation of Oil (Moscow, Russia, VNIIONG, 1980), p. 27, 43, 50
(3) Y.I. Kuznetsov, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals (New York, Premium Press), 1996
(4) E.Y. Lyublinski, and V.D. Pirogov, Corrosion and Protection of Ships, Handbook, (Leningrad, Russia, Sudostroenie, 1987), p. 5, 26, 75105
(5) E.Y. Lyublinski and D.A. Kubik, “Combined Corrosion Protection Methods Including Inhibitors”, Review on Corrosion Inhibitor Science and Technology, V. 3, NACE International, Houston, USA, p.4-1
(6) P.E. Myers, “Aboveground Storage Tanks”, (New York, McGraw-Hill, 2000), p. 89-138
(7) I.M. Parker, Inhibition of Tanks and Other Structures: Corrosion Inhibitors, (NACE, Houston, 1981), p.98
(8) M.A. Quraishi, J.Rawat, and M.Ajmal: Corrosion 10 (1999), p. 919
(9) R.W. Revie,. “Ulig’s Corrosion Handbook”, New York, John Wiley & Sons, 2000, pages 108, 521 and 529

(10) P.R. Roberge, “Handbook of Corrosion Engineering”, New York, McGraw-Hill, 1999, page 833
(11) I.L. Rosenfeld,. “Corrosion Inhibitors”, Moscow, Chimia, 1977
(12) V.S. Sastri, “Corrosion Inhibitors. Principles and Applications”, New York, John Wiley & Sons, 1998
(13) R. J. Twigg, “Guidelines for the Mothballing of Process Plants”, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc., MTI Publication No 34, 3 rd printing 2002.
(14) W. J. Gonzalez, “Implementing the Proper Lay-Up Procedures for Industrial Boilers and Their Auxiliaries”, Watertech ’95, Houston, TX, November, 1994.
(15) H. H. Ulig, R. Winston Revie, “Corrosion and Corrosion Control”, Wiley Interscience, Third Edition 1985, Chapter 9
(16) Twigg, R.J., Guidelines for the Mothballing of Process Plants, National Association of Corrosion Engineers, 1989.
(17) Annual Chem/Petrochem and Refinery Shutdowns and Turnarounds Conference, 2013, Dallas, USA.
(18) E. Lyublinski, Y. Vaks, T. Natale, M. Posner, Eng. W. Rohland, S.Woessner, R. Singh, H. Souza Siriaco, “Corrosion Protection of Mothballed Equipment Vapor Spaces”, EUROCORR 2013.