

## **Ataque pelo Enxofre à Alta Temperatura ou Sulfetação**

### **1. Introdução**

É a corrosão de aço Carbono e outras ligas metálicas resultantes da reação do metal com gás sulfídrico  $H_2S$  e Enxofre e seus compostos, em ambientes de alta temperatura.

A presença de Hidrogênio acelera a corrosão.

Este mecanismo é também conhecido como Corrosão Sulfídrica ou Sulfetação.

O mecanismo de Sulfetação ou Corrosão por Enxofre em alta temperatura ocorre pela reação de Enxofre com o metal, formando um filme de sulfeto na superfície metálica, sendo função da fração total de Enxofre nos seus compostos presentes, da temperatura, da composição química da liga metálica, da velocidade e da turbulência. Essas duas últimas variáveis podem afetar a taxa de corrosão, gerando um processo de corrosão-erosão.

Petróleos ou óleos crus, carvão e outras correntes de hidrocarbonetos contêm Enxofre em várias concentrações. O conteúdo Enxofre total é formado por muitos compostos diferentes contendo Enxofre.

A sulfetação é causada principalmente pelo  $H_2S$  e outras espécies reativas de Enxofre, que provêm da decomposição térmica de compostos de Enxofre a altas temperaturas. Alguns compostos de Enxofre reagem mais prontamente para formar  $H_2S$ . Portanto, pode ser enganoso prever as taxas de corrosão com base somente na concentração de Enxofre.

### **2. Referências**

- API RP 571 Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry
- H.F. McConomy, High Temperature Sulfidic Corrosion in Hydrogen-Free Environments, API Proceedings, Vol. 43, (III), pp. 78-96, 1963.
- ASM Metals Handbook, Corrosion in Petroleum Refining and Petrochemical Operations, Volume 13, ASM International, Materials Park, OH.
- NACE Task Group 176 Draft Report, Overview of Sulfidic Corrosion in Petroleum Refining, NACE International, Houston, TX, 2003.
- API RP 939-C Guidelines for Avoiding Sulfidation Corrosion Failures in Oil Refineries, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- API RP 578, Material Verification Program for New and Existing Alloy Piping Systems, American Petroleum Institute, Washington, D.C.

### **3. Características do mecanismo de Sulfetação**

Os principais fatores que afetam a sulfetação são composição da liga, temperatura e concentração de compostos de Enxofre, na corrente ou fluido de processo

A suscetibilidade de uma liga à sulfetação é determinada pela sua capacidade de formar ou não camadas protetoras do próprio sulfeto.

A sulfetação também pode ocorrer em temperaturas baixas, porém o processo é lento, formando filmes finos e aderentes, funcionando como uma camada protetora.

Para temperaturas elevadas, o processo de sulfetação torna-se cada vez mais intenso, sem formar um filme aderente.

A sulfetação de ligas à base de Ferro, como o aço Carbono e aços de baixa liga Cr-Mo, geralmente começa em temperaturas de metal acima de  $260^{\circ}C$  ( $500^{\circ}F$ ), podendo ser consideravelmente ampliada se houver  $H_2$  presente.

No entanto, em presença de água na fase líquida, elevadas taxas de corrosão podem ocorrer em temperaturas mais baixas.

A sulfetação e a perda de metal crescem com o aumento da temperatura e da concentração de Enxofre e de seus compostos.

A carepa ou película de sulfeto, que se forma sobre a superfície metálica, geralmente cobre toda superfície exposta dos componentes, e provê diferentes graus de proteção, dependendo

da liga metálica, da severidade do fluido de processo, da velocidade e turbulência do fluido e da presença de contaminantes.

A corrosão é na maioria das vezes na forma de desgaste uniforme ou corrosão generalizada, mas também pode ocorrer como corrosão localizada ou danos de erosão-corrosão por alta velocidade ou turbulência do fluxo de processo.

#### 4. Seleção dos materiais aplicáveis

Todos os materiais à base de Ferro, incluindo aços Carbono e aços de baixa liga, são sujeitos à sulfetação, em graus diferentes.

As ligas à base de Cobre formam sulfeto a temperaturas mais baixas que o aço Carbono.

Em geral, a resistência das ligas à base de Ferro e Níquel à sulfetação é determinada pelo teor de Cromo do material: aumentando o teor de Crômio aumenta significativamente a resistência à sulfetação.

Os aços inoxidáveis austeníticos da série 300, como os tipos 304, 316, 321 e 347, são altamente resistentes à sulfetação, na maioria dos processos de refino.

As ligas à base de Níquel têm comportamento semelhante aos aços inoxidáveis, em que níveis similares de Cromo fornecem a mesma resistência à sulfetação.

A melhor forma de se obter taxas aceitáveis de corrosão por sulfetação é feita através da seleção adequada do material.

Para tal, utilizam-se geralmente aços ligas com os teores de Cromo variando em função da temperatura do fluido, do teor em peso de Enxofre presente no fluido ou de experiências prévias de operação dessas unidades.

Normalmente são utilizadas as curvas de McConomy para seleção do material.

Em presença de Hidrogênio, também deve ser realizada uma avaliação utilizando as curvas de Couper-Gorman e o material deve ser especificado após comparação dos resultados fornecidos entre as duas curvas.

A taxa de sulfetação, isto é perda de espessura, máxima esperada é determinada, segundo ábaco de Couper-Gorman, supondo-se que todo o Enxofre presente está na forma de  $H_2S$ .

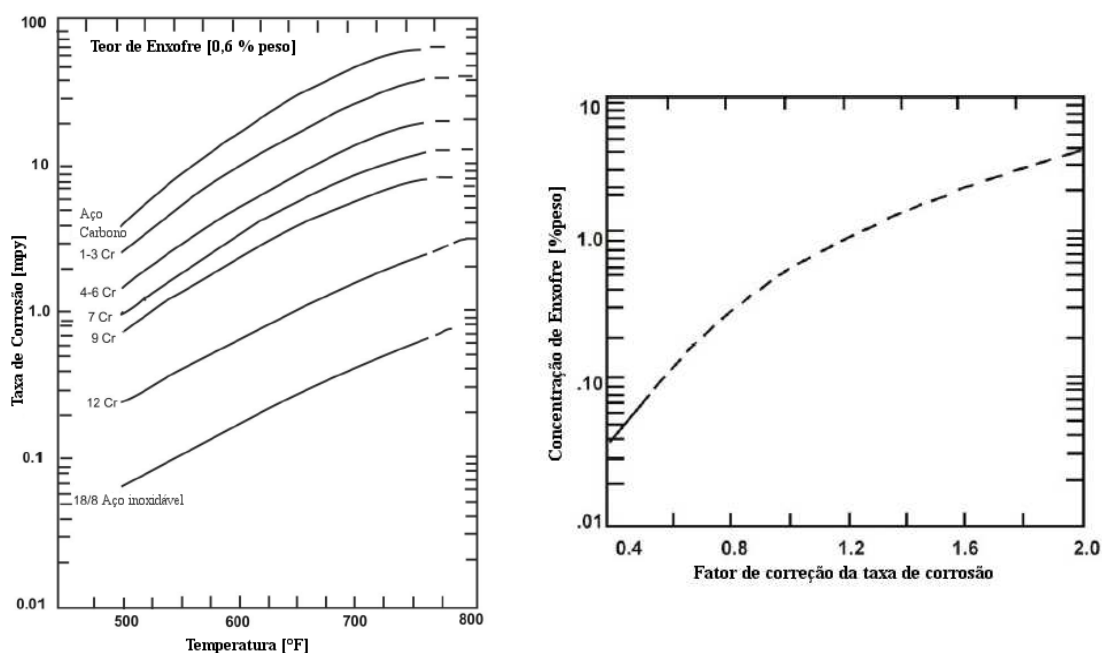
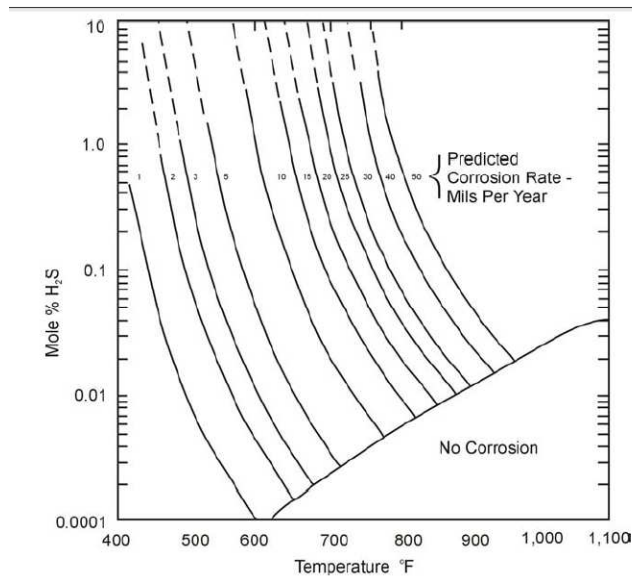
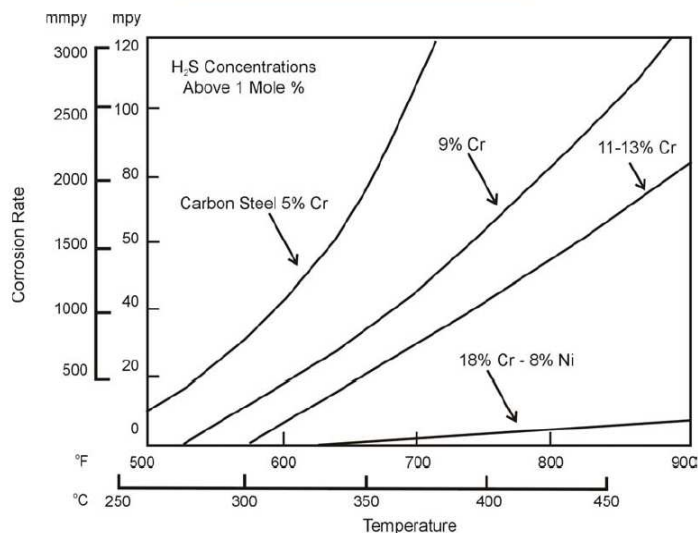


Figura: Curva ou Ábaco de McConomy Modificada (ref.: API 571)



**Figura: Curvas ou Ábaco de Couper-Gorman para aço Carbono.**  
**Taxas de corrosão para o aço Carbono em serviço com H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (ref.: API 571)**



**Figura: Curvas ou Ábaco de Couper-Gorman para várias ligas.**  
**Taxas de corrosão para várias ligas em serviço com H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (ref.: API 571)**

**Nota:**

*Estes gráficos são fornecidos apenas para referência, para a estimativa geral do comportamento de corrosão e tendências, e não deve ser usado para fazer uma determinação exata das taxas de corrosão. As referências citadas, no item 2 deste trabalho, devem ser consultadas para informações adicionais sobre o desenvolvimento dessas curvas.*

**5. Unidades e equipamentos afetados**

A sulfetação ocorre em tubulações e equipamentos em ambientes de alta temperatura, acima de 280°C, onde fluxos contendo Enxofre e seus compostos são processados.

Áreas comuns de preocupação são as Unidades de Destilação Atmosférica e a Vácuo de petróleo cru; Unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado – UFCC; Unidades de Coqueamento Retardado; Unidades de Viscosredução e Unidades de Hidroprocessamento.

Particularmente os tubos dos fornos de processo, que queimam óleo, gás ou coque, podem ser afetados, dependendo dos níveis de Enxofre no combustível.

Caldeiras a vapor e equipamentos de alta temperatura, expostos aos gases de combustão contendo enxofre, podem ser afetados.

## **6. Prevenção**

A resistência à sulfetação é geralmente obtida com o uso de uma liga metálica com teor de Cromo mais elevado (acima de 12% em peso).

Tubulações e equipamentos construídos a partir de aços inoxidáveis séries 300 ou 400, de parede sólida ou revestida (cladeamento), podem fornecer resistência significativa à corrosão pelo Enxofre e seus compostos.

O tratamento de difusão de Alumínio na superfície de componentes de aço Carbono e aço de baixa liga (Cr-Mo) é usado às vezes para reduzir as taxas de sulfetação, no entanto pode não oferecer proteção completa.

As telas de suporte de catalisador, em reatores de Hidroprocessamento, fabricadas de aços inoxidáveis austeníticos, série 300, também podem ser tratadas com difusão de Alumínio, para prolongar a vida útil.

## **7. Inspeção e monitoração**

As condições do processo devem ser monitoradas para verificar o aumento de temperatura e/ou alteração dos níveis de Enxofre nos fluxos dos fluidos.

As temperaturas podem ser monitoradas através do uso de termopares e/ou termografia de infravermelho, particularmente em tubos e seus suportes, na zona de radiação de fornos.

Evidências de redução de espessura podem ser detectadas usando-se medições externas da espessura com exame de ultrassom e perfil radiográfico.

Programas de controle de materiais metálicos como PMI-Positive Metal Identification são usados para verificação da composição de ligas metálicas, em serviços onde a sulfetação é prevista.

O acompanhamento da temperatura e do teor de Enxofre na carga da unidade de processo é uma forma de estimar o processo de sulfetação.

O controle da taxa de corrosão pode ser feito através das seguintes técnicas:

- Medição de espessura;
- Provadores de resistência elétrica;
- Radiografia.