# Serviço corrosivo com $CO_2$

## 1. Introdução

A corrosão pelo Dióxido de Carbono ($CO_2$) ocorre quando o $CO_2$ se dissolve na água para formar ácido carbônico ($H_2CO_3$).
O $CO_2$ é corrosivo somente em presença de água, em que se dissolve, formando o ácido carbônico: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$.
A formação de ácido carbônico (H2CO3) reduz o nível de pH da água, tornando-a mais corrosiva e fornece a formação de filme de carbonato de ferro.
Quando este filme não é aderente e protetor, há corrosão localizada, de acordo com as seguintes reações:

$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$

$Fe + H_2CO_3 = FeCO_3 + H_2$

Os principais fatores que afetam a solubilidade do $CO_2$ na água são:

- Pressão;
- Temperatura;
- Composição da água em termos de sais minerais: Os sais minerais na água podem impedir a redução do nível de pH;
- Ácidos orgânicos (principalmente ácidos acético e fórmico)

O aumento da solubulidade do $CO_2$ na água é diretamente proporcional ao aumento da pressão e inversamente proporcional ao aumento da temperatura.

## 2. Referência

Norma API RP 571
Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry

## 3. Fatores que determinam a corrosão pelo $CO_2$

- Pressão parcial de $CO_2$, pH e temperatura do fluido.
  O aumento das pressões parciais de $CO_2$ resulta em menor pH do fluido e maiores taxas de corrosão.
  Por esta razão, a pressão parcial do CO2 na mistura gasosa é usada para determinar o grau de corrosividade.

  Os seguintes valores de controle são recomendados:

| **Pressão parcial de $CO_2$: pp $CO_2$** | **Ataque corrosivo do $CO_2$** |
|---|---|
| pp $CO_2$ < 7 psi | Não corrosivo |
| 7 psi ≤ pp $CO_2$ ≤ 30 psi | Corrosão moderada |
| pp $CO_2$ > 30 psi | Alta corrosão |

**Nota:**
*A pressão parcial de um gás em uma mistura é a pressão que seria exercida se o gás estivesse sozinho no reservatório, na mesma temperatura e no volume total ocupado pela mistura.*
*A pressão parcial de cada componente é igual a pressão total do sistema multiplicada pela fração molar do componente (% em volume) na mistura.*
*No caso da pressão parcial de CO2 (PCO2) a expressão é a seguinte:*
*$ppCO_2$ = Pressão total do sistema x Fração molar de $CO_2$ na fase gasosa*

- A corrosão ocorre na fase líquida, frequentemente em locais onde o $CO_2$ se condensa a partir da fase de vapor.
- Temperaturas crescentes aumentam a taxa de corrosão até o ponto em que o $CO_2$ é vaporizado.

- Os sais minerais contidos na água podem evitar a redução do pH, ou seja a acidez da mistura, prevenindo o ataque corrosivo.

**4. Formas de ataque corrosivo**

O ácido pode diminuir o pH e quantidades suficientes podem promover a corrosão geral e/ou a corrosão por *pitting* do aço Carbono.
Os materiais metálicos afetados são o aço Carbono e aços de baixa liga.
Formas de ataque:
a. Redução localizada de espessura e/ou corrosão por pite de aço Carbono.
b. O aço Carbono pode sofrer pites profundos e sulcos em áreas de turbulência.
c. A corrosão geralmente ocorre em áreas de turbulência e choque de correntes líquidas e às vezes na raiz das soldas de tubulação.

**5. Seleção de materiais para equipamentos e tubulações**

O aumento do nível de Cromo nos aços não oferece grande melhoria na resistência, até que um mínimo de 12% seja atingido.
Assim, os aços inoxidáveis austeníticos, da série 300, são altamente resistentes à corrosão na maioria das aplicações.
Os aços inoxidáveis da série 400 e os aços inoxidáveis duplex também são resistentes.

**6. Unidades e equipamentos afetadas**

a. Os sistemas de água de alimentação e condensado de caldeiras a vapor em todas as unidades são afetados.
b. Fluxos de gases efluentes de Conversores em Plantas de Hidrogênio costumam ser afetados. A corrosão geralmente ocorre quando a corrente de efluente cai abaixo do ponto de orvalho, aproximadamente 149°C (300°F). Taxas de corrosão de até 1.000 mpy já foram observadas.
   **Nota:** *Taxa de corrosão em mpy-mils per year (igual a um milésimo da polegada)*
   *1 mpy = 0,001 pol/ano = 0.0254 mm/ano.*
c. Sistemas de topo de Regeneradores em Plantas de remoção de CO2 são afetados.
d. Sistemas de produção de petróleo e gás natural, de reservatórios ou poços, também extraem o condensado de petróleo e água produzida. Alguns deles costumam apresentar teores expressivos de $CO_2$ ou dióxido de Carbono.

**7. Medidas Preventivas**

a. Os inibidores de corrosão podem reduzir a corrosão em sistemas de condensados de vapor. Inibidores na fase de vapor podem ser necessários para proteger contra os vapores condensados.
b. Aumentar o pH do condensado acima de 6 pode reduzir a corrosão em sistemas de condensado de vapor.
c. Sistemas condensados de vapor que sofrem corrosão por $CO_2$ são geralmente o resultado de problemas de operação. Monitorar as análises de água (pH, Fe, etc.) para determinar mudanças nas condições de operação.
d. Os aços inoxidáveis são normalmente necessários em unidades operacionais projetadas para produzir e/ou remover $CO_2$ (como Plantas de Hidrogênio e Unidades de Remoção de $CO_2$).

**8. Inspeção e Monitoramento**

a. As técnicas de inspeção por VT-Exame Visual, UT-Exame por Ultrassom e RT-Exame por Radiografia devem se concentrar em regiões molhadas de água, onde são previstas.a perda geral e local de espessura.
b. A corrosão pode ocorrer predominantemente nos seguintes locais:
   - ao longo da superfície inferior do tubo, se há uma fase aquosa separada;
   - na superfície superior do tubo, se há condensação em sistemas de gás úmido;
   - nas áreas de fluxo turbulento em curvas, joelhos e tês;
   - corrosão preferencial nas costuras de solda.

**9. Corrosão por $CO_2$ associado ao $H_2S$**

Nas áreas de produção de petróleo e gás ocorre a corrosão por $CO_2$ associado ao $H_2S$

Algumas correntes além de teores significativos de $CO_2$, também contêm $H_2S$ e essa associação de $CO_2$ em presença de $H_2S$ provoca outra forma, mais drástica, de ataque corrosivo.

Nos reservatórios produtores de petróleo, gás natural, condensado de petróleo e água, com pequena quantidade de sais minerais, a pressão se torna o principal fator de controle da solubilidade do $CO_2$.

Portanto, a pressão parcial de $CO_2$, em misturas gasosas, é usada para determinar o efeito corrosivo do $CO_2$.

## Considerações sobre o mecanismo de corrosão do $CO_2$ associado ao $H_2S$ em instalações de produção de óleo e gás

### Contribuição da área de produção de petróleo da Petrobras

O $CO_2$ dissolvido em água, assim como o $H_2S$, forma um ácido fraco, cuja primeira hidratação gera ácido carbônico: $H_2CO_3$. Na presença deste ácido, o ferro sofre processo de dissolução metálica (reação anódica) e o ácido se reduz (reação catódica). Em conseqüência destas reações, ocorre a formação de um filme de carbonato de ferro: $FeCO_3$, denominado siderita (reação global). As reações são mostradas abaixo:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ (reação anódica)

$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$ (reação catódica)

---

$Fe + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + H_2$ (reação global)

Considerando-se, exclusivamente, a concentração (ou pressão parcial) e a temperatura do $CO_2$ dissolvido no meio, é possível determinar a cinética da reação de transferência de carga na forma [perda de massa/tempo], como indicado na equação de Waard-Milliams (segundo Borgard et alli):

$$\log(TC) = 7{,}6 - \frac{2230}{(T+273)} - 5{,}55.10^{-3}T + 0{,}67.\log(p'_{CO_2})$$

onde:

- TC é a taxa de corrosão, em mm/ano;
- T é a temperatura do meio, em K;
- $p'_{CO_2}$ é a pressão parcial do $CO_2$, em bar.

A cinética do processo corrosivo depende de variáveis que controlam a formação e estabilidade do filme gerado, que poderá ser protetor. Evidentemente, a taxa de corrosão calculada a partir da equação de Waard-Milliams não contempla as variáveis interferentes no

processo e está tipicamente associada à máxima taxa possível. As principais variáveis que influenciam na cinética de reação e estabilização do filme formado são: presença de $H_2S$, temperatura, pH, bicarbonatos, tipo de fluxo, relação gás/óleo/água e velocidade.

Em sistemas aquosos $CO_2$-$H_2S$, por exemplo, o filme formado em aços ao carbono possui, além das camadas de siderita, camadas de sulfeto de ferro e magnetita que, dependendo das suas concentrações, possuem cinética de formação diferente daquelas apresentadas pelos sistemas aquosos que contêm apenas o $CO_2$. Assim, podemos definir aproximadamente:

(I) Para níveis muito baixos de $H_2S$ (< 0,07 kgf/cm$^2$), sua presença não é relevante na cinética de reação e formação do filme de $FeCO_3$;

(II) Para sistemas onde a concentração de $CO_2$ é dominante, a presença de $H_2S$ interfere na geração do filme de carbonato, predominantemente, em temperaturas entre 25 e 120ºC, com um efeito benéfico do filme de sulfeto de ferro formado conjuntamente com o de $FeCO_3$. Esse efeito é constatado através da redução da taxa de corrosão, que ocorre de forma acentuada em torno de 60ºC;

(III) Sistemas dominados pelo $H_2S$ (razão entre pressões parciais de $CO_2$ e $H_2S$ < 200), há formação preferencial de um filme de sulfeto metaestável, quando é verificada proteção entre 60 e 240ºC. Entretanto, abaixo de 60ºC e acima de 240ºC há elevação das taxas de corrosão por instabilidade dos filmes formados.

A temperatura tem um significativo impacto na corrosividade dos sistemas $H_2O$-$CO_2$-$H_2S$, sendo o fator determinante em processos corrosivos acima de 150ºC, face ao decréscimo de solubilidade da siderita e do próprio $CO_2$. Normalmente é verificado um forte decréscimo da taxa de corrosão a partir de 120ºC.

O aumento do pH contribui para a polarização da reação catódica e tendência à precipitação de carbonato de ferro com conseqüente redução da velocidade de dissolução anódica. Já a ausência de fluxo turbulento contribui na minimização dos processos erosivos e na estabilização do filme, posto que a corrosão por $CO_2$ é tipicamente corrosiva-erosiva.