

UM NOVO SENSOR PARA DETECÇÃO E MEDIÇÃO DO FLUXO DE HIDROGÊNIO PERMEADO ATRAVÉS DE ESTRUTURAS METÁLICAS

Alexandre Michel Maul¹, Haroldo de Araújo Ponte², Luiz Augusto Corrêa³ (b)

Copyright 2003, 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, realizada no período de 09 a 12 de Setembro de 2003, em Florianópolis - SC. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do Evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelos patrocinadores do 7 COTEQ. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões das Associações envolvidas, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

Abstract

Many corrosive processes found in machines, equipments and pipes used in the petroleum industry are directly influenced by hydrogen. The structural damages are caused by hydrogen inclusion in metallic structures, generated by acid media that contain free protons (H^+), by chemical processes that lead to the protons formation, by formation of atomic hydrogen (H_0) or even by adsorbed gas hydrogen (H_2). The structural damages are varied: hydrogen induced cracking (HIC), blistering, stress corrosion cracking (SSC), stress oriented hydrogen induced cracking (SOHIC). The main problem found in practice is how to detect, in a safe, fast and economically viable way, the formation of hydrogen close to a surface subjected to hydrogen permeation. Within this work, we built a cell for hydrogen generation/permeation to study and evaluate a new hydrogen sensor. This new sensor is composed of two parts, each one build with a couple of dissimilar materials, being a sensor couple, for hydrogen flux measurement, and a reference couple, for temperature corrections. In this sensor, the changes in some physical properties are related with the flow of permeated hydrogen. The results using a prototype model showed good agreement with a traditional Devanathan-Stachurski sensor.

Resumo

Os processos corrosivos encontrados em máquinas, equipamentos e tubulações utilizados na indústria do petróleo são diretamente influenciados pelo hidrogênio. Os danos são causados pela inclusão do hidrogênio dentro das estruturas metálicas. Este hidrogênio pode ser gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (H^+), por processos químicos que conduzem à formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2) adsorvido na estrutura metálica. Os danos são bastante variados: trincas induzidas por hidrogênio (HIC), empolamento, trinca por corrosão sob tensão (SCC), trincas induzidas por hidrogênio e orientadas por tensão (SOHIC). O principal problema encontrado na prática é quantificar, de modo seguro, rápido e economicamente viável, a formação de hidrogênio próximo a uma superfície sujeita à

¹ Mestre, Engenheiro Químico – Universidade Federal do Paraná

² Doutor, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal do Paraná

³ Especialista, Engenheiro Mecânico – Metaldata – Tecnologia de Materiais

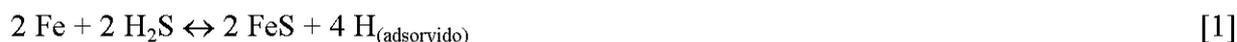
corrosão (permeação). O presente trabalho apresenta um sistema experimental (célula de Devanathan-Stachurski modificada – CDSM e sistema de aquisição de dados) projetado para o desenvolvimento e avaliação de sensores bimetálicos para determinação de hidrogênio permeado. Este novo sensor é constituído de duas partes de pares de materiais dissimilares, sendo composto por um par sensor e um par referência, para compensação da temperatura. Neste sensor, as alterações nas propriedades físicas são relacionadas ao fluxo de hidrogênio permeado. Os resultados obtidos com um protótipo mostraram uma boa correlação com um sensor tradicional de Devanathan-Stachurski.

Palavra-chave: sensores, sensor bimetálico, hidrogênio permeado, estruturas metálicas

1. Introdução

Um dos grandes problemas encontrados em refinarias de petróleo é o controle da deterioração nas estruturas dos aços das unidades que compõe o processo de refino de petróleo. Esta deterioração está relacionada a mecanismos envolvendo a penetração de hidrogênio no aço e corrosão sob tensão⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾. Trincas em vasos de aço utilizados no processo de refino de petróleo, que operam a altas pressões, têm sido identificadas como um dos maiores problemas em refinarias. Aproximadamente a metade destas trincas é consequência da penetração de hidrogênio no aço⁽¹⁾. Existem três tipos principais de falhas/defeitos provocados pelo hidrogênio, sendo elas: trinca induzida por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking – HIC, ou Stepwise Cracking - SWC), trinca induzida por empolamento de hidrogênio (Hydrogen Blistering Induced Cracking - HBIC) e trinca induzida por tensões orientadas provocadas por hidrogênio (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking - SOHIC).

Nas indústrias onde os hidrocarbonetos são tratados, uma das fontes mais comuns de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto (S⁻) e água estão presentes⁽⁴⁾. Quando o aço presente em dutos ou reatores está submetido a um ambiente que contém H₂S úmido, a seguinte reação química poderá ocorrer:



O ferro é removido da superfície do aço e o sulfeto férrico é formado, ocasionando assim uma perda de massa que configura o processo corrosivo. O hidrogênio é produzido como hidrogênio atômico (H⁰) ou hidrogênio nascente, o qual é absorvido na superfície metálica, configurando a reação abaixo⁽⁴⁾:



O hidrogênio absorvido se difunde através do aço, enquanto o hidrogênio gasoso é liberado no meio líquido em contato com o aço⁽⁴⁾. O hidrogênio atômico, H⁰, que difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular, H₂, conforme⁽¹⁾⁽⁴⁾:



A detecção da penetração do hidrogênio, por sensores de hidrogênio, é uma das formas de monitoramento mais eficientes utilizadas no momento permitindo o controle do processo de deterioração e aumentando a vida útil dos vasos de processo⁽¹⁾.

2. Estado da arte

Os danos estruturais causados pelo hidrogênio são bastante variados e vários processos foram concebidos para controlar estes danos: formar uma camada de material protetor, controlar as

condições do fluido em contato com o material submetido à corrosão, etc. O problema principal relacionado ao hidrogênio é medir de modo seguro e economicamente viável, no menor tempo possível, a formação de hidrogênio próximo a uma superfície sujeita à corrosão, de modo a utilizar medidas de controle para evitar os danos severos que podem ser causados⁽⁵⁾.

Os sensores para hidrogênio permeado em estruturas metálicas desenvolvidos até agora pode ser classificados em 4 grupos principais: sensores de pressão, sensores de vácuo, sensores eletroquímicos e sensores a células combustíveis⁽⁵⁾. A Célula de Devanathan e Stachurski (CDS)⁽⁶⁾, na sua concepção original ou modificada, a fim de superar limitações construtivas ou operacionais (meio líquido, instrumentação e eletrônica relativamente cara e complicada, vida útil reduzida) tem sido utilizada por diversos pesquisadores⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ como referência no desenvolvimento e teste de outros sensores⁽¹¹⁾ e para a avaliação dos efeitos do hidrogênio sobre diferentes tipos de aço e outros materiais⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

2.1. O modelo proposto

O modelo proposto consiste num sensor que utiliza alterações nas propriedades físicas de uma junção de condutores dissimilares, como os largamente utilizados em termopares para medir temperatura. Tais alterações são uma função da diferença de densidade eletrônica na rede atômica de cada material, a qual é extremamente influenciada pelo fluxo de hidrogênio atômico (H^0) através desta junção. O modelo proposto deve ser construído e instalado de modo a permitir medir adequadamente valores de potencial entre um *par sensor* e um *par referência*. Este sensor foi desenvolvido recentemente e encontra-se registrado sob uma patente de invenção⁽⁵⁾.

Uma das vantagens deste sensor é a possibilidade de obtenção do fluxo mássico de hidrogênio com um sensor de construção fácil, barato e de instalação simples, que pode ser montado externamente, para o caso da superfície metálica sob permeação por hidrogênio ser a própria superfície monitorada, como também por inserção, para o caso da superfície metálica sob permeação por hidrogênio ser uma parede fina de um tubo reacional inserido no fluido de processo. Esta última configuração apresenta a vantagem de possibilitar um tempo de resposta mais curto que o conjunto montado externamente, com um baixo custo de manutenção, uma maior vida útil, menor número de equipamentos periféricos e precisão, bem como exatidão, equivalente ou superior ao obtido pelos métodos utilizados atualmente⁽⁵⁾.

O presente trabalho descreve o projeto de uma célula que possibilita uma avaliação comparativa entre o comportamento de diferentes sensores bimetálicos sob diferentes condições de carregamento de hidrogênio e resultados de permeação de hidrogênio obtidos utilizando a meia-célula de Devanathan-Stachurski (CDS).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação dos novos sensores deve ser realizada em condições que possibilitem a sua comparação com metodologias tradicionais e amplamente aceitas para o monitoramento de permeação de hidrogênio. Para tanto, foi desenvolvida uma célula especialmente modificada (CDSM) para esta finalidade. A célula é composta de uma meia célula de geração de hidrogênio, uma meia-célula de detecção de hidrogênio (Método de Devanathan-Stachurski) e locais adequados para a instalação de dois outros sensores, permitindo a comparação simultânea entre as respostas dos três sensores para um mesmo carregamento de hidrogênio.

A geração de hidrogênio é realizada através da polarização da meia-célula de geração utilizando uma fonte de corrente contínua Agilent E3642A. A detecção do hidrogênio permeado ocorre pelo método de Devanathan-Stachurski utilizando-se um potenciostato Radiometer Analytical Voltalab

10, controlado pelo software eletroquímico Voltmaster 4. A aquisição de dados é realizada por uma placa de aquisição de dados National Instruments PCI-6031E através de rotina desenvolvida em LabView™ 6.1, a qual controla e monitora todo o sistema. A CDSM possui camisa para controle da temperatura. A circulação de água para aquecimento/resfriamento é controlada por um banho criotermostatizado Frigomix B com ajuste da temperatura para 25 °C (temperatura real = 25,2 °C, desvio padrão = 0,07 °C). O monitoramento da temperatura é realizado através de três termopares de isolamento mineral tipo “T”, localizados no banho termostatizado, na meia-célula de geração e na meia célula de detecção. A corrente e o potencial na meia-célula de geração são monitorados por um multímetro Agilent 34401A, conectado à rotina em LabView™ através de interface RS-232. A sala é climatizada para uma temperatura ambiente de 25 °C.

O material utilizado como membrana foi aço 1020 com espessura de 0,6 mm. A área exposta ao eletrólito de cada um dos lados da membrana foi de 45,7 cm². O lado anódico da membrana, como sugerido por Manolatos et al. (1995)⁽¹⁵⁾, foi recoberto com paládio utilizando-se a solução proposta por Azevedo et al. (1999)⁽¹⁴⁾, composta por: 5,0 g.l⁻¹ PdCl₂, 240 g.l⁻¹ Na₃PO₄.12 H₂O, 55 g.l⁻¹ (NH₄)PO₄.3 H₂O, 3,5 g.l⁻¹ ácido benzóico. As condições de deposição utilizadas foram 2 mA.cm⁻² a 65 °C e lixamento com lixa gramatura 600. A área da membrana que não necessitava ser depositada foi recoberta com fita SilverTape™ removida após a deposição

O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo Lazaran (Ag/AgCl) em camisa de Teflon™ poroso. Os eletrodos auxiliares foram de aço inox 304. O lado catódico das membranas foi lixado com lixa 600 antes do início dos experimentos. A solução de geração e detecção foi 0,1 M NaOH e a água utilizada em todos os experimentos foi água destilada (condutividade de 2,4 µs/cm). A célula foi lavada com solução sulfocrômica antes de cada experimento. O nitrogênio utilizado para desaeração de soluções e durante os experimentos foi nitrogênio 99,995%.

O procedimento experimental para realização de medidas com a CDS constituía de montagem da célula, preenchimento da meia-célula de detecção, determinação do potencial de circuito aberto do sistema (OCP), por pelo menos 12 h, preenchimento da meia-célula de geração, polarização da meia-célula de detecção de Devanathan-Stachurski (+300mV em relação ao OCP), avaliação do potencial residual da meia-célula de detecção, início do experimento (carregamento com hidrogênio, variação da corrente de geração, variação do potencial de detecção) e desmontagem do sistema.

3.1. Construção do sensor

O sensor (Ver Figura 1) consiste em duas partes com um formato de “U” (2-A e 2-B), sendo um dos lados (2-A-1 e 2-B-1) e a base do “U” (2-A-2 e 2-B-2) do mesmo material, e o lado restante do “U” (2-A-3 e 2-B-3) de outro material e soldado na base do “U”, com um das partes (*par sensor*) (2-A) soldado na face externa da tampa (1), de modo a formar uma continuidade metalúrgica com o item sob permeação (1), e a outra parte (*par de referência*) (2-B), apenas fixa pela base do “U” (2-B-2) contra o item sob permeação (1), de modo a não formar nenhuma continuidade metalúrgica entre as superfícies. Ambas as partes do sensor são conectadas pelo condutor de medição (3) e condutor de referência (4) a um voltímetro que mede diferença de potencial elétrico⁽⁵⁾.

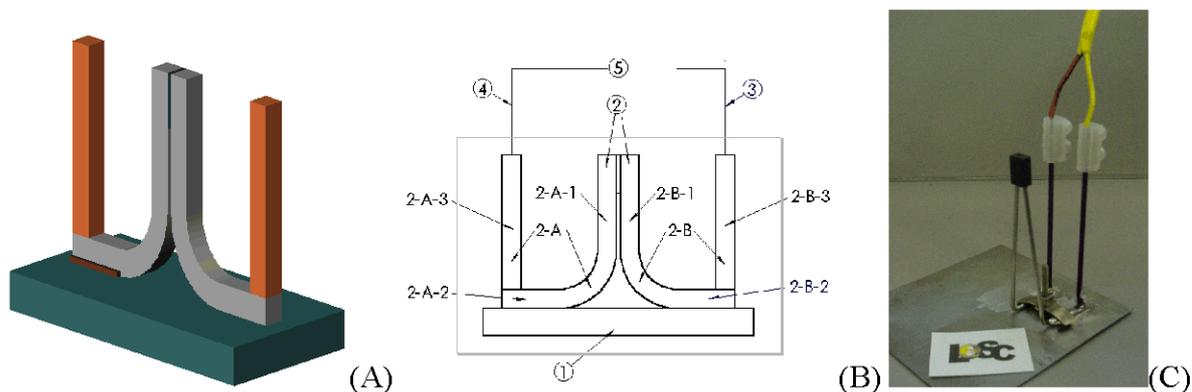


Figura 1 – Sensor bimetalico. (A) Conceito construtivo do sensor, mostrando o par sensor (esquerda) e o par de referência (direita), (B) Diagrama elétrico do sensor em estudo, (C) Foto do sensor sobre membrana de aço

3.2. Célula de Devanathan-Stachurski Modificada (CDSM)

O projeto da célula foi realizado em SolidWorks™ (Ver Figura 2.A), permitindo a visualização em 3D do protótipo da célula, com conseqüente antecipação de dificuldades operacionais.

Na Figura 2.B observamos duas aberturas (1 e 2) ao lado da meia-célula de detecção de hidrogênio de Devanathan-Stachurski (3), estas aberturas possibilitam uso de sensores diferentes. Na abertura superior (1) observa-se o sensor bimetalico instalado. Na abertura inferior (2), observa-se um coletor que pode ser utilizado para determinação volumétrica do hidrogênio permeado. Todos os sensores instalados - CDS, bimetalico e volumétrico - são sujeitos às mesmas condições de carregamento e seus desempenhos podem ser comparados.

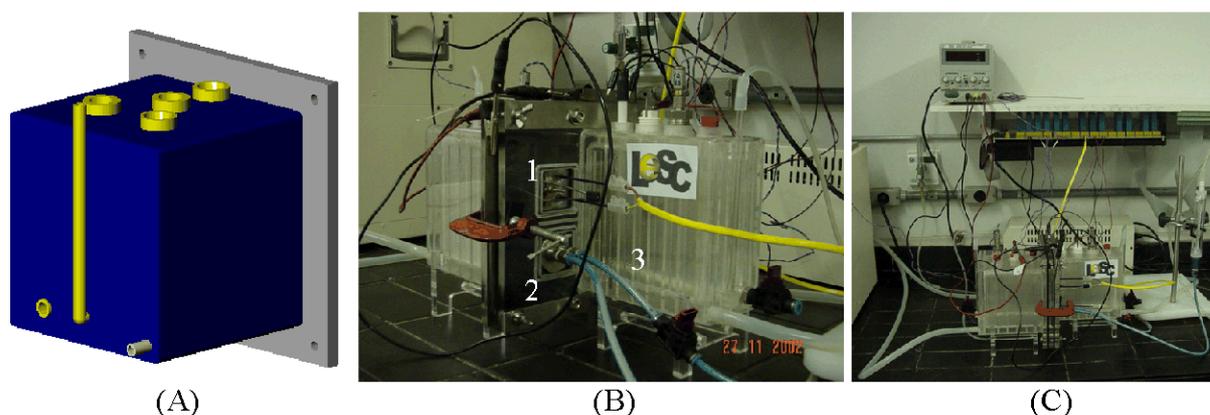


Figura 2 – (A) Projeto 3D, (B) Célula completa, mostrando a meia-célula de geração e detecção separadas por uma membrana de aço, (C) Vista da bancada experimental

4. Resultados

Foram avaliados diversos materiais para a construção de sensores bimetalicos. As combinações testadas foram:

- Ni(níquel)/Cromel(cromo-níquel) – Material sensor: níquel, Material contato: cromel
- Constantan(níquel/cobre)/Fe(ferro) – Material sensor: constantan, Material contato: ferro
- Constantan(níquel/cobre)/Cu(cobre) – Material sensor: constantan, Material contato: cobre

4.1. Sensor Níquel/cromel

A Figura 3.(A) apresenta uma comparação entre a resposta do sensor bimetalítico Ni/Cromel e o sensor tradicional de Devanathan-Stachurski. O carregamento com hidrogênio foi realizado em modo galvanostático utilizando-se uma fonte de corrente/potencial. A densidade de corrente utilizada foi de 3 mA.cm^{-2} , alternando-se períodos de carregamento (fonte ligada) e descarregamento (fonte desligada) de modo a se obter ciclos de carregamento/descarregamento. A curva obtida com a célula de Devanathan-Stachurski demonstra claramente dois ciclos de carregamento/descarregamento e apresenta uma ótima correlação com a curva obtida para o sensor bimetalítico, demonstrando que ambos os sensores responderam prontamente ao fluxo de hidrogênio através da membrana de aço.

A Figura 3.(B) apresenta uma comparação entre dois sensores bimetalíticos de construídos com materiais diferentes (Ni/Cromel e Constantan/Cromel) e sujeitos às mesmas condições experimentais (ciclos de carregamento/descarregamento). Verifica-se que as curvas são bastante semelhantes e que sensor Ni/cromel possui uma melhor sensibilidade. Para um mesmo fluxo de hidrogênio (uma vez que ambos sensores estão sujeitos à mesma condição de carregamento), a variação de potencial medida no sensor de Ni/Cromel é maior que a medida no sensor de Constantan/cromel.

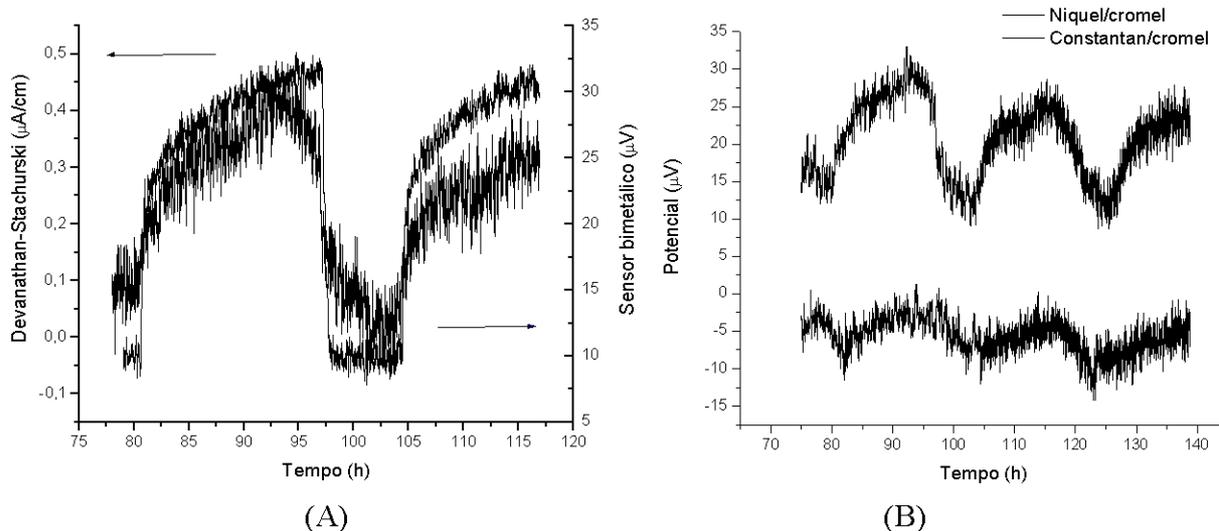


Figura 3 – (A) Comparação entre CDS e Bimetálico (Ni/cromel), (B) Comparação da resposta de dois sensores bimetalíticos diferentes – Ni/cromel e Constantan/cromel

4.2. Sensores Constantan/ferro e Constantan/cobre

A Figura 4.(A) apresenta a bancada com o sistema experimental montado para o ensaio destes sensores. A Figura 4.(B) apresenta um detalhe da célula com os dois sensores bimetalíticos testados. Os sensores possuem construção semelhante ao sensor de Ni/cromel apresentado no item anterior, alterando-se apenas os materiais de construção. O sensor (1), indicado na Figura 4.(B) é composto de Constantan/Ferro e o sensor (2) é composto de Constantan/Cobre.

A Figura 5 apresenta uma comparação entre a resposta dos sensores bimetalíticos (Constantan/ferro e Constantan/cobre) e o sensor tradicional de Devanathan-Stachurski. Verifica-se pouca sensibilidade destes materiais com relação ao fluxo do hidrogênio, não sendo possível utilizá-los para a detecção/medição de hidrogênio.

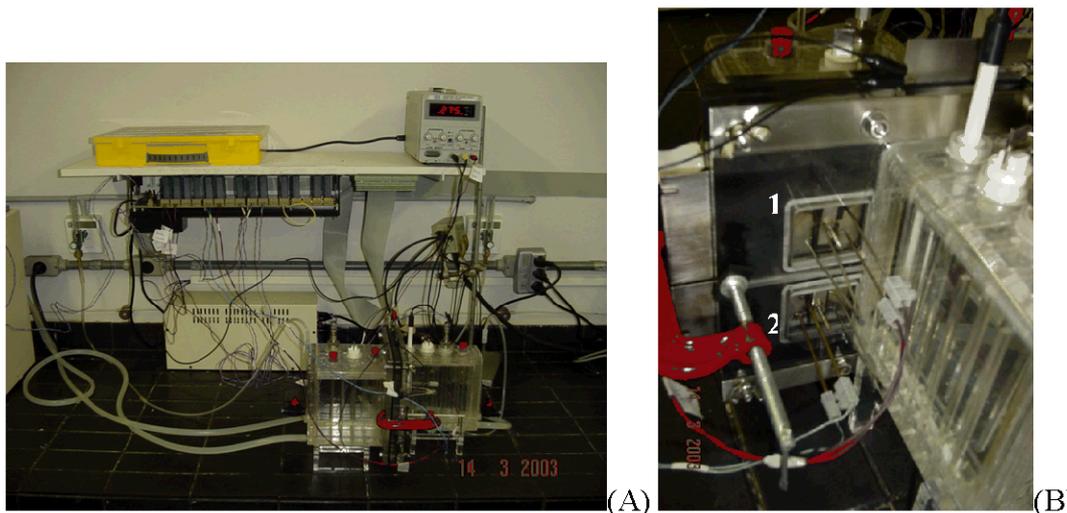


Figura 4 – (A) Bancada para ensaio dos sensores, (B) Detalhe e posicionamento dos sensores bimetalícos - (1) Constantan/ferro e (2) Constantan/cobre

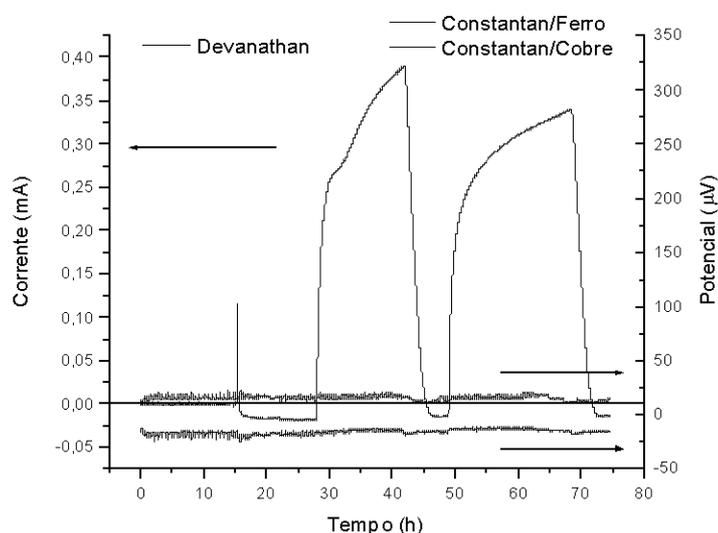


Figura 5 – Variação da resposta de dois sensores bimetalícos durante o ciclos consecutivos de carregamento

5. Conclusões

O procedimento construtivo da célula (desenho → protótipo 3D → construção da célula) se mostrou produtivo para o projeto de equipamentos analíticos de laboratório, possibilitando a previsão de dificuldades operacionais. O sensor proposto possui viabilidade construtiva, podendo ser montado a partir dos materiais adequados e utilizando procedimentos usuais para soldagem e fixação. A comparação da performance dos sensores pode ser feita utilizando-se a bancada desenvolvida neste trabalho. O sensor Níquel/cromel apresentou resultados satisfatórios se comparado com o sistema tradicional CDS. A grande vantagem do sensor bimetalíco é sua simplicidade, tanto de construção, quanto operação.

6. Agradecimentos

Este trabalho conta com o apoio da Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do PRH-24 e da FINEP, com recursos financeiros disponibilizados através do Projeto “SENSOR H2” (edital

CTPETRO/INOVAÇÃO 04/2001). Os autores agradecem o apoio das empresas Metaldata e CAVSTEEL (Curitiba/PR). Maiores informações no site www.engquim.ufpr.br/~gea

7. Referências

- (1) SILVA, P.R. Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de petróleo, Dissertação, PIPE-PRH24, UFPR, p. 193. 2002.
- (2) NACE. Monitoring internal corrosion in oil and gas production operations with hydrogen probes, *Materials Performance*, vol. 23, n. 6, p. 49-56. 1984.
- (3) THOMASON, W.H. Corrosion monitoring with hydrogen probes in the oilfield, *Materials Performance*, vol. 23, n. 5, p. 24-29. 1984.
- (4) CORRTEC. Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo, 1o Relatório Parcial, PD12, REPLAN, DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991.
- (5) CORRÊA, L.A. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, INPI PI9905430-2 de 01/02/99. Patente. 1999.
- (6) DEVANATHAN, M.A.V. e STACHURSKI, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths, *J. Electrochemical Soc.*, vol. 110, n. 8, p. 886-890. 1963.
- (7) BERKOWITZ, B.J. e HOROWITZ, H.H. The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel, *J. Electrochemical Soc.*, vol. 129, n. 3, p. 468-474. 1982.
- (8) CHENG, Y.F. e Du, Y.L. Design of an electrochemical probe for monitoring susceptibility of steel in pickling to hydrogen-induced cracking, *Corrosion*, vol. 49, n. 9, p. 776-781. 1993.
- (9) ROBINSON, M.J. e HUDSON, D.R.J. Measurement of hydrogen concentrations in BS4360 grade 50D carbon-manganese steel using an electrochemical probe, *Br. Corrosion J.*, vol. 25, n. 4, p. 279-284. 1990.
- (10) ELBOUJDAINI, M.; SASTRI, V.S. e REVIE, R.W. Field measurement of hydrogen in sour gas pipelines, *Corrosion*, vol. 50, n. 8, p. 636-640. 1994.
- (11) JAMBO, H.C.M.; GOMES, J.A.C. e NOGUEIRA, R.P. Avaliação dos métodos amperométricos de permeação de hidrogênio. In: 20º Seminário de Inspeção de Equipamentos. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Petróleo. 1994.
- (12) PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S. e DAYAL, R. Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel, *Journal of Nuclear Materials*, v. 264, p. 35-47. 1999.
- (13) YASHIRO, H.; POUND, B.; KUMAGAI, N. e TANNO, K. The effect of permeated hydrogen on the pitting of the 304 stainless steel, *Corrosion Science*, v. 40, n. 4-5, p. 781-791. 1998.
- (14) AZEVEDO, C.; BEZERRA, P.S.A.; ESTEVES, F.; JOIA, C.J.B.M.; MATOS, O.R. e SANTOS FILHO, M.A. Desenvolvimento de célula para monitoração de dano causado pelo hidrogênio em meios aquosos contendo H₂S. *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 24, p. 4431-4442. 1999.
- (15) MANOLATOS, P.; JEROME, M. e GALLAND, J. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron, *Electrochimica Acta*, v. 40, n. 7, p. 867-871. 1995.