INTERCORR2008_022

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO_2

Michele P. Távora[1], Jardel D. Cunha[2], Allison A. R. Silva[2], Thiago R. Rocha[3], Eduardo P. M. Coelho[3], Djalma R. Silva[4] , Pedro A. Ferreira[5]

Abstract

The main problem linked to the activity of oil exploration is the water that is produced in the camps producers, the result of maturation of the field and / or secondary operations of recovery. The contact of water produced with the facilities of carbon steel corrosion promotes a process accelerated. The main contaminants present in the water that contribute to the development of corrosive processes are dissolved gases (O_2, CO_2 and H_2S), solid particles and dissolved salts. The use of inhibitors of corrosion is a common practice to combat the corrosive processes, however, must be evaluated the influence of contaminants in the action of the inhibitor. In this context, the solid particles are not evaluated. This work was evaluated the effect of quartz, magnetite, calcium carbonate and iron sulphide in the efficiency of a corrosion inhibitor to trade. It was used a means saline with 10,000 ppm chloride desaerado with CO2 to obtain an oxygen free environment. The efficiency of inhibition was measured with the use of the technique of linear polarization of resistance (LPR) and loss of weight. Throughout the experimental work, the following parameters were evaluated: pH, dissolved oxygen, temperature and rate of corrosion instant by LPR. According to the results proved that the calcium carbonate and iron sulphide are involved in a process corrosive slower depending on the increase in the pH of the medium. However, the magnetite and quartz because of its hardness accelerate the corrosion by breaking the passive layer. Furthermore, the inhibitor was assessed effective (91%) in a concentration of 50 ppm in the process assessed.

[1] Mestre, Engenheira de Materiais - UFRN
[2] Engenheiro de Materiais – UFRN
[3] Químico – UFRN
[4] Prof. Dr. Química – UFRN
[5] Mestre, Engenharia de XX - -CENPES

Resumo

O principal problema ligado à atividade de exploração de petróleo é a água que se produz nos campos produtores, resultado do amadurecimento do campo e/ou de operações secundárias de recuperação. O contato da água produzida com as instalações de aço carbono promove um processo corrosivo acelerado. Os principais contaminantes presentes nesta água que contribuem para o desenvolvimento de processos corrosivos são: gases dissolvidos (O_2, CO_2 e H_2S), particulados sólidos e sais dissolvidos. O uso de inibidores de corrosão é uma prática comum no combate aos processos corrosivos, no entanto, deve ser avaliada a influência dos contaminantes na ação do inibidor. Neste contexto, os particulados sólidos são pouco avaliados. No presente trabalho foi avaliado o efeito do quartzo, da magnetita, do carbonato de cálcio e do sulfeto de ferro na eficiência de um inibidor de corrosão comercial. Utilizou-se um meio salino com 10.000 ppm de cloreto desaerado com CO_2 até obtenção de um meio isento de oxigênio. A eficiência de inibição foi medida com o uso da técnica de resistência de polarização linear (LPR) e perda de massa. Durante todo o trabalho experimental, foram monitorados os seguintes parâmetros: pH, oxigênio dissolvido, temperatura e taxa de corrosão instantânea por LPR. De acordo com os resultados obtidos comprovou-se que o carbonato de cálcio e o sulfeto de ferro favorecem um processo corrosivo mais lento em função do aumento do pH do meio. No entanto, o quartzo e a magnetita em virtude da sua dureza aceleram a corrosão pelo rompimento da camada passiva. Por outro lado, o inibidor avaliado foi eficaz (91 %) em uma concentração de 50 ppm no processo avaliado.

Palavras-chave: particulados sólidos, inibidor de corrosão, corrosão pelo CO_2, eletroquímica.

Introdução

As atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural estão sempre associadas à presença da água produzida. Enquanto a produção do óleo diminui com o tempo, a produção de água cresce ao longo da vida produtiva do reservatório decorrente dos processos naturais ou provenientes dos métodos de recuperação secundária. Em campos maduros, a quantidade de água produzida pode atingir teores acima de 90 %. A água muitas vezes tem salinidade elevada, aumentando assim a condutividade do meio e promovendo um processo corrosivo acelerado nas estruturas em aço carbono. Os gases dissolvidos (CO_2, H_2S e O_2) na água promovem mudanças nas características da mesma como abaixamento do pH e leva a um agravamento no processo corrosivo.

Entre os gases dissolvidos, o CO_2 é o mais comum, promovendo a corrosão que é um problema comum na indústria do petróleo e gás natural, onde a maior parte das instalações é de aço carbono. O estudo deste tipo de corrosão visa diminuir os custos associados aos reparos ou substituição de equipamentos danificados por esse problema, e, principalmente, controlar os custos diretos decorrentes da perda do volume de petróleo produzido. Em poços de petróleo, a presença de CO_2 nos fluidos produzidos provém da formação produtora ou do uso de técnicas especiais de recuperação terciária de óleo baseada na injeção de gás carbônico nos reservatórios (MORAES e SHADLEY, 2001).

Neste trabalho foi avaliado o efeito dos sólidos (quartzo, magnetita, carbonato de cálcio e sulfeto de ferro) na eficiência de um inibidor de corrosão comercial em meio salino (10.000 ppm de cloreto) desaerado com CO_2.

Materiais e Métodos

Uma solução de NaCl com 10.000 ppm Cl^- foi utilizada como meio de análise (eletrólito). Para a desaeração foram utilizados dois gases, o N_2 5.0 (99,999%) e o CO_2 4.0 (99,99%). Para a obtenção da condição de análise, a solução foi desaerada inicialmente com N_2 por 1 hora, seguido do CO_2 até o fim do ensaio, mantendo-se na pressão atmosférica e temperatura ambiente.

Objetivando o estudo da influência dos particulados sólidos na eficiência do inibidor de corrosão em meio com CO_2, foi determinada inicialmente a concentração ótima de inibidor. Foram estudadas as concentrações de 0, 12,5, 25, 50, 75 e 100 ppm de inibidor. Na etapa seguinte, foi estudada a influência dos particulados sólidos (carbonato de cálcio, óxido de ferro, óxido de silício e sulfeto de ferro) na eficiência de inibição.

A eficiência de inibição foi medida com o uso da técnica de resistência de polarização linear (LPR) e perda de massa. Os corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa e o eletrodo de trabalho da sonda LPR foram confeccionados em aço carbono 1020. Os corpos de prova foram confeccionados a partir de tarugos comerciais, obtendo-se área superficial igual a 852,10 mm^2. O aço inoxidável AISI 304 foi utilizado como contra-eletrodo e eletrodo de referência da sonda LPR.

O sistema de teste consiste em uma célula instrumentada (Figura 01) adaptada com medidores de: LPR, par galvânico, perda de massa, oxigênio dissolvido e pH (Figura 02). O corpo da célula é em vidro (dessecador) com capacidade para 8 L. A tampa, construída em Teflon (PTFE), acondiciona todos os sensores já citados anteriormente, além de orifícios que possibilitem a entrada e saída de gases, a inserção do agitador mecânico e a dosagem do inibidor de corrosão. O agitador mecânico possibilita a homogeneidade do meio e permite que o resíduo não se deposite no fundo da célula.

Todos os parâmetros físico-químicos são monitorados continuamente com o medidor multiparâmetros modelo 340i da WTW. A captura das medidas eletroquímicas dá-se através de Multilogs que fazem o armazenamento de dados para posterior análise. A programação das Multilogs é feita através do software Multitrend V3.09, da CorrOcean ASA.

Inicia-se o ensaio com a salmoura e agitação na rotação de 750 rpm. A sonda Galvânica e os eletrodos de pH e O_2 estão presentes no meio desde o início do ensaio, ainda com o meio aerado. O N_2 é então injetado durante 1 hora na vazão de 1 L/min. Decorrido este tempo é então injetado o CO_2 também por 1 hora na mesma vazão. Após o período de 2 horas e do meio estar totalmente desaerado a sonda LPR é então inserida no meio. Decorrida 1 hora, que é o tempo de estabilização da sonda no meio, é inserido o inibidor de corrosão, no caso da sua avaliação, e após 5 minutos os cupons de perda de massa. A aquisição de dados é dada por 24 horas.

Após a retirada dos cupons de perda de massa da célula, uma limpeza com água corrente e pasta abrasiva foi feita com ajuda de uma escova de cerdas macias. Posteriormente foi feita a decapagem com solução de Clarke, neutralização e secagem segundo a ASTM G1-03. Após a pesagem dos cupons, a taxa de corrosão é calculada de acordo com a mesma norma.

Resultados e discussão

Desempenho do inibidor de corrosão comercial em meio isento de sólidos e contendo $[O_2] < 10$ ppb

O desempenho do inibidor de corrosão comercial foi avaliado com base nos valores de taxa de corrosão obtidos das medidas de perda de massa (PM) e das medidas de LPR (velocidade de filmagem). Foram feitos ensaios no meio com 10.000 ppm de cloreto e $[O_2] <$ 10 ppb, com concentrações de inibidor variando de zero a 100 ppm.

A variação da taxa de corrosão por perda de massa em função da concentração de inibidor em meios isentos de sólidos e contendo $[O_2] < 10$ ppb, encontra-se na Figura 03.

Os ensaios realizados nas diversas concentrações de inibidor foram necessários a fim de determinar a concentração ótima, que é a menor concentração de inibidor capaz de conferir a maior proteção ao material, neste caso 90 % foi a eficiência estipulada como meta.

A determinação da concentração ótima de inibidor é importante porque esta será a concentração utilizada posteriormente para avaliar o efeito da presença dos sólidos no meio.

A seleção da concentração ótima de inibidor é feita baseada nos resultados de taxa de corrosão por perda de massa e velocidade de filmagem observada a partir dos resultados de taxa de corrosão instantânea obtida pela técnica de LPR. O inibidor deve ser capaz de formar um filme na superfície do metal em até 1 hora após a sua injeção no meio, reduzindo a taxa de corrosão em pelo menos 90 %. Este filme deve ser persistente durante o período do ensaio.

Na Figura 04, são mostrados no gráfico a variação da taxa de corrosão (LPR) com o tempo para meios isentos de sólidos, contendo $[O_2] < 10$ ppb e diferentes concentrações de inibidor de corrosão.

Analisando a Figura 05, que é uma parte da Figura 04, verifica-se que apenas na concentração de 12,5 ppm de inibidor a meta de alcançar 90 % da taxa de corrosão inicial após 1 hora da injeção não foi possível. Nas demais concentrações a velocidade de formação do filme permitiu a redução na taxa de corrosão no tempo esperado.

A concentração de 25 ppm não foi selecionada como ótima por ter apresentado eficiência abaixo da estipulada como meta, que foi 90%, no ensaio de perda de massa. Diante dos resultados optou-se por trabalhar com a concentração de 50 ppm do inibidor. A utilização de 100 ppm representaria um gasto desnecessário com produto químico. Apenas na concentração de 12,5 ppm houve formação de pites na superfície, nas demais concentrações a corrosão uniforme é predominante.

Efeito da adição de sólidos em meios isentos de inibidor de corrosão e contendo $[O_2] < 10$ ppb

A fim de determinar-se o efeito que os particulados sólidos exercem sobre o meio, foram realizados ensaios na ausência do inibidor de corrosão e em meio com $[O_2] < 10$ ppb. Os dados de taxa de corrosão por perda de massa encontram-se na Figura 06.

Os gráficos de taxa de corrosão por LPR para os sólidos avaliados na condição de $[O_2] < 10$ ppb encontram-se na Figura 07.

Os sólidos adicionados à salmoura apresentaram comportamentos distintos. Este comportamento é função da natureza química de cada composto. O quartzo e a magnetita promoveram um acréscimo na taxa de corrosão, enquanto a calcita e o sulfeto de ferro provocaram um decréscimo. O comportamento do quartzo já é largamente relatado por pesquisadores como MISHRA (1997), mas a magnetita é pouco estudada. A calcita presente na solução inicialmente reage com a água e libera OH^-, elevando o pH para aproximadamente 10,0. As reações do CaCO3 com a água são as seguintes:

$$CaCO_3 + H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$$

Com o acréscimo do CO_2 o valor do pH diminue devido à liberação de íons H^+, conforme ilustrado nas reações abaixo:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \Leftrightarrow 2HCO_3^- + Ca^{2+}$$

$$2HCO_3^- + Ca^{2+} \Leftrightarrow CaCO_3 + H^+ + HCO_3^-$$

No final da saturação do meio com CO_2, o pH da solução fica em torno de 6,0, um valor bem superior ao 4,0 normalmente encontrado nas soluções saturadas com CO_2 isentas de

qualquer sólido. O aumento no pH da solução é responsável pela redução das taxas de corrosão.

O comportamento do sulfeto de ferro quando em contato com a água é semelhante ao da calcita no que diz respeito ao pH, ou seja, libera íons OH^-, como mostrado nas reações que seguem:

$$FeS + H_2O \Leftrightarrow Fe^{2+} + S^{2-}$$

$$S^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HS^- + OH^-$$

$$HS^- + H_2O \Leftrightarrow H_2S + OH^-$$

Além da diminuição da taxa de corrosão atribuída ao acréscimo do pH, no caso do sulfeto de ferro a formação de um filme superficial uniforme e protetor tem sido reportado (KERMANI e MORSHED, 2003) e também é responsável por retardar o processo corrosivo.

Quanto ao aspecto da corrosão, todos os cupons apresentaram um processo corrosivo uniforme.

Há evidência da formação de um filme protetor na superfície do metal no ensaio com sulfeto de ferro, uma vez que se comparando apenas os valores de pH, o ensaio com calcita deveria apresentar taxas inferiores às com sulfeto, uma vez que o pH do primeiro foi superior (pH 5,8 da calcita contra 5,1 do sulfeto). Mas observa-se exatamente o contrário, ou seja, na presença do sulfeto as taxas de corrosão por perda de massa e LPR são inferiores.

Existe coerência no comportamento dos sólidos quando comparamos as técnicas de perda de massa e LPR, sendo ranqueados em ordem decrescente de corrosividade os meios com magnetita, quartzo, calcita e sulfeto de ferro.

Desempenho do inibidor de corrosão comercial em meios contendo [O_2] < 10 ppb e diferentes tipos de sólidos

A eficiência do inibidor na presença dos sólidos foi avaliada baseada nos valores de taxa de corrosão dos cupons de perda de massa. Foi adicionado à solução 1.000 ppm de particulado sólido em um meio com [O_2] < 10 ppb.

Para avaliar a influencia dos sólidos no meio com [O_2] < 10 ppb, utilizou-se da concentração ótima do inibidor determinada na fase anterior dos experimentos, que foi 50 ppm. Os resultados de taxa de corrosão e da eficiência do inibidor encontram-se na Figura 08, onde além dos valores da taxa de corrosão do meio inibido encontram-se, para fins comparativos, as taxas dos “Brancos Sólidos”. A eficiência foi calculada com base nos ensaios com sólidos na ausência de inibidor e com [O_2] < 10 ppb.

Os ensaios inibidos com quartzo e magnetita apresentaram taxas de corrosão superiores ao ensaio isento de sólidos, confirmando a premissa de que estes atuam competindo com as instalações no que diz respeito à adsorção do inibidor. O quartzo, conforme relatado por MISHRA (1997), promove um processo corrosivo-erosivo, mas o mecanismo de ação da magnetita ainda é desconhecido. O pequeno acréscimo na taxa de corrosão no meio inibido e com o quartzo em relação ao meio inibido sem sólidos acredita-se ser devido à concentração (1.000 ppm) e granulometria utilizada (< 0,297 mm), uma vez que a literatura cita que o efeito da adsorção somente é significante para grandes concentrações de areia (> 1.000 ppm) e pequeno tamanho de partícula (< 10 μm). A adsorção seria insignificante para pequenas concentrações de areia e partículas grandes (MACMAHON et al., 2005).

Na presença da calcita e do sulfeto de ferro a taxa de corrosão é bem menor que a apresentada no meio isento de sólidos, evidenciando um sinergismo entre a ação de inibição dos sólidos pela modificação das características do meio e o próprio efeito do inibidor de corrosão.

A comparação entre os valores da taxa de corrosão dos sólidos na presença e ausência de inibidor é apresentada na Tabela 1.

Considerando os valores aproximados, os sólidos apresentaram eficiência superior a 90 % quando na presença de 50 ppm de inibidor, exceto o sulfeto de ferro, que apresentou redução apenas de 64 %. Apesar do baixo valor na eficiência, o sulfeto de ferro foi o particulado sólido que apresentou a maior redução na taxa de corrosão de 84 % do meio isento de inibidor, portanto, a presença deste sólido já é responsável pela aparente proteção às estruturas.

A velocidade de filmagem do inibidor é um ponto importante na sua avaliação. O inibidor deve ser capaz de formar um filme na superfície do metal até 1 hora após a sua injeção no meio, reduzindo a taxa de corrosão em pelo menos 90%. Este filme deve ser persistente durante o período do ensaio. A velocidade de filmagem é avaliada com base nos resultados da taxa de corrosão provenientes da sonda de LPR.

Segue na Figura 09 os gráficos da taxa de corrosão por LPR do inibidor. Os valores das taxas de corrosão iniciais são provenientes das médias de taxa dos ensaios do Branco de cada sólido avaliado por LPR. Mesmo na presença dos sólidos estudados, com exceção da Magnetita, a velocidade de filmagem do inibidor atendeu as exigências, que é atingir 90% de eficiência em menos de 1 hora após a adição do inibidor e promover a persistência do filme.

Conclusões

- A célula instrumentada construída para esta pesquisa mostrou-se uma ferramenta eficaz na avaliação de inibidor de corrosão;
- A concentração ótima do inibidor para a solução de 10.000 ppm Cl^- saturada com CO_2, determinada experimentalmente foi de 50 ppm;
- A forma de corrosão predominante no meio estudado foi a uniforme;
- Os sólidos estudados interferem na taxa de corrosão de formas distintas:

  A calcita diminui a taxa de corrosão pelo aumento do pH do meio; O sulfeto de ferro diminui a taxa de corrosão pelo aumento do pH do meio e/ou pela formação de uma camada protetora na superfície do metal, como relatado por KERMANI e MORSHED (2003) e por MISHRA (1997); A magnetita aumenta a taxa de corrosão porque despassiva a camada superficial por erosão;

  O quartzo eleva a taxa de corrosão do aço pela quebra da camada passiva do metal por erosão, como relatado por MISHRA (1997);A concentração ótima de inibidor (50 ppm) foi capaz de proteger o metal mesmo na presença dos particulados sólidos na concentração de 1.000 ppm;

Agradecimentos

Os autores agradecem a **PETROBRAS/CENPES**, pelo financiamento do projeto.

Referências bibliográficas

ASTM G 1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2003

CorrOcean **ASA Catálogo, 1999**

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium, **Corrosion**, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003

MACMAHON, A.J,;MARTIN, J.W.;HARRIS, L. Effects of Sand and Interfacial Adsortion Loss on Corrosion Inhibitor Efficiency, **Corrosion 2005 – NACE**, paper n° 5274, 2005

MISHRA, S., *et al*. Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide, **Corrosion**, v. 53, n. 11, p. 852-859, 1997

MORAES, F. D.; SHADLEY, J. R. **Caracterização da Camada de Produto de Corrosão por CO_2 Depositada em Tubulações Relacionando-as com as Condições de Fluxo Geradoras**, 5ª COTEC, São Paulo, 2001

MORAES, F. D., *et al*. Characterization of CO_2 Corrosion Products Scales Related to Environmental Conditions, **Corrosion 2000 - NACE**, paper nº 30, 2000

MultiCorr MKII, Portable Corrosion Meter User Manual, 1995

Figura 01 - Experimento montado na capela

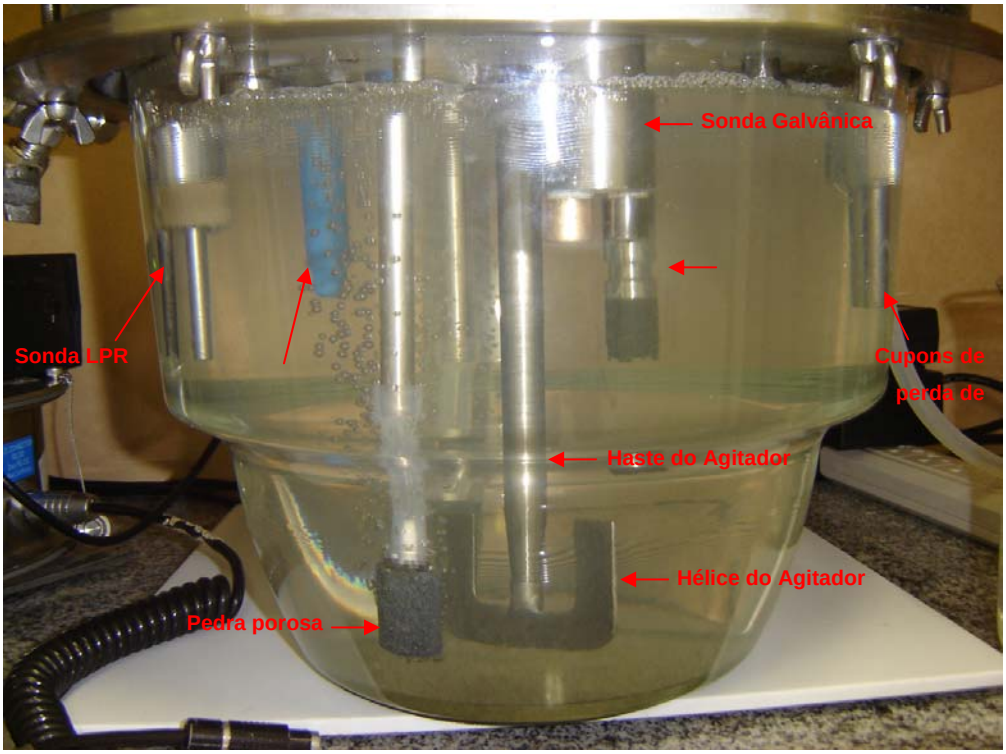

Figura 02 - Detalhes das sondas e eletrodos dentro da célula

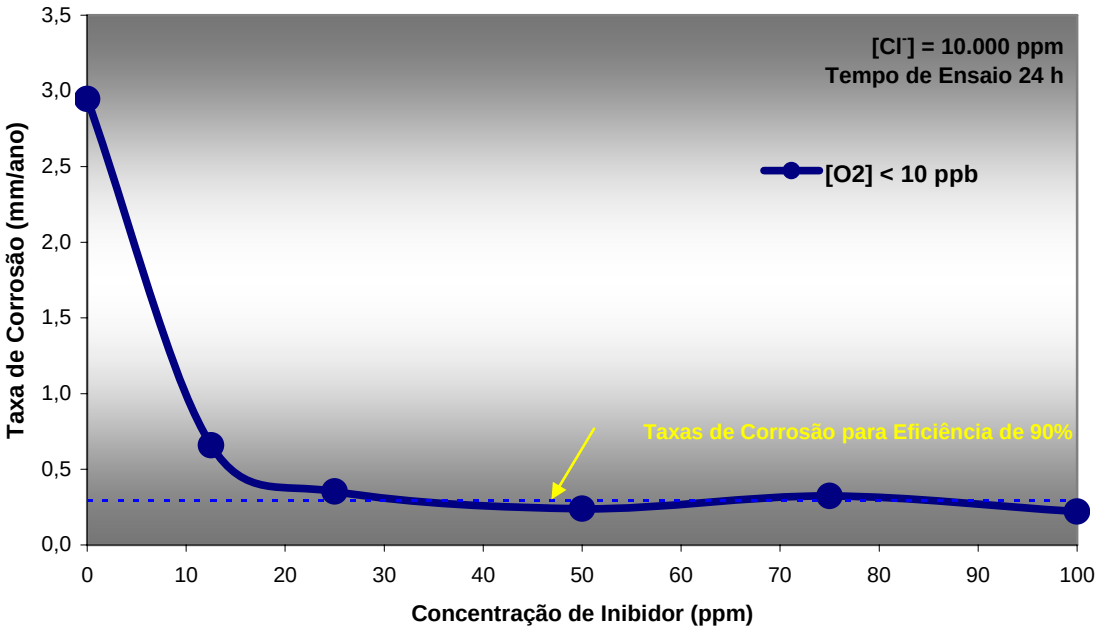

Figura 03 - Variação da taxa de corrosão (PM) em função da concentração de inibidor em meios isentos de sólidos e contendo [O_2] < 10 ppb

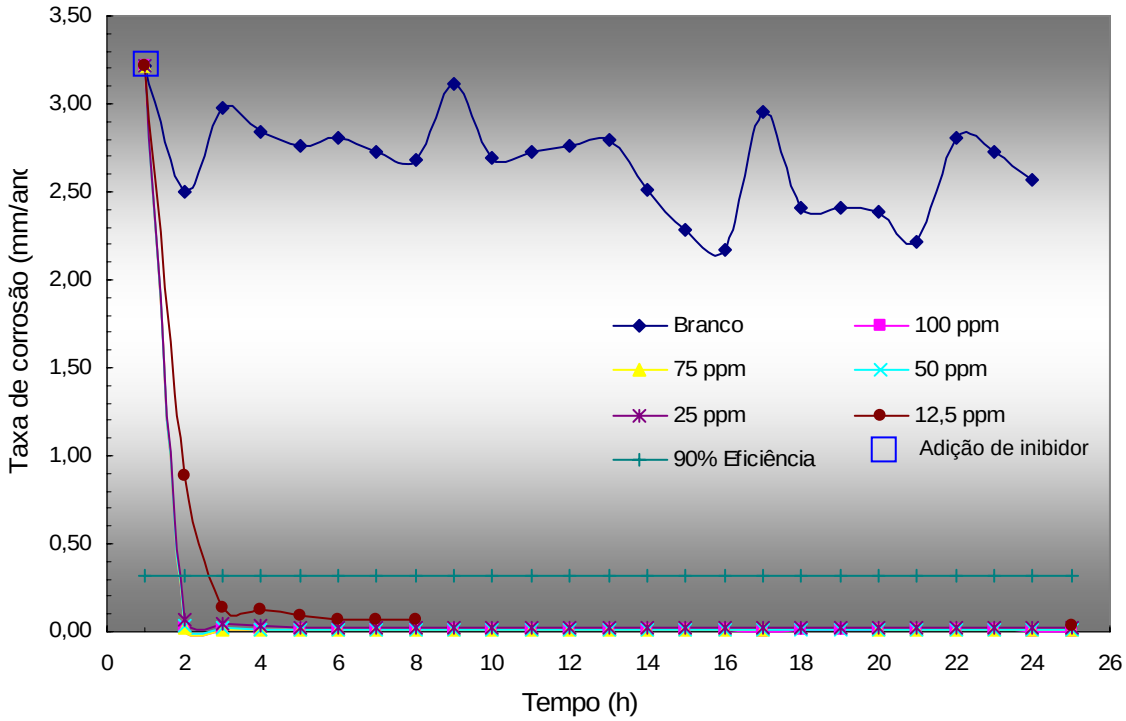

Figura 04 - Variação da taxa de corrosão (LPR) com o tempo para meios isentos de sólidos, contendo [O_2] < 10 ppb e diferentes concentrações de inibidor de corrosão

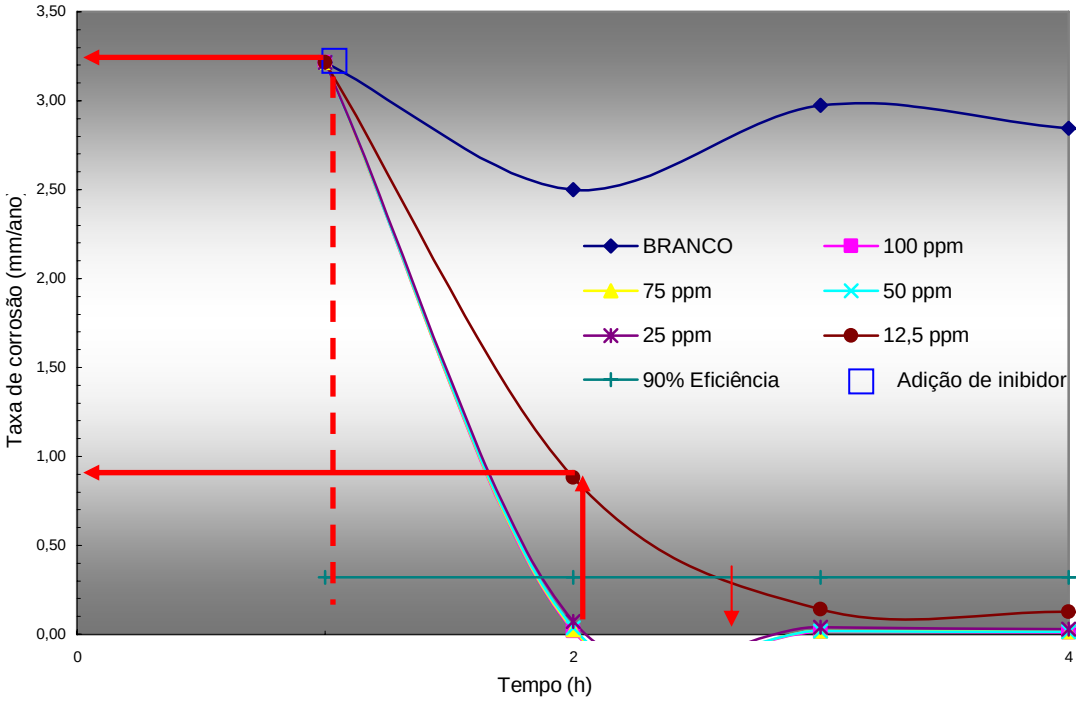

Figura 05 - Detalhe da Figura 4.3 evidenciando as primeiras horas do ensaio, onde a velocidade de filmagem é avaliada

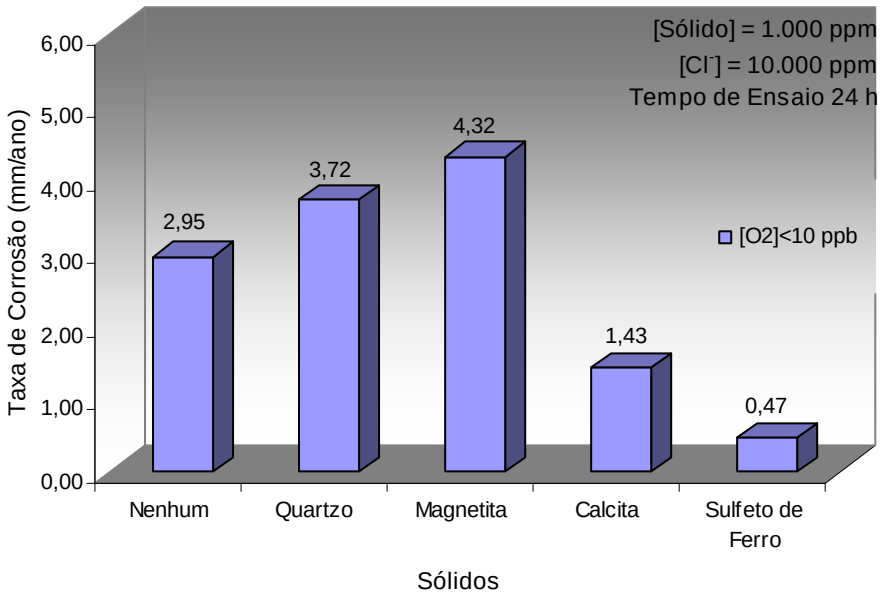

Figura 06 - Taxas de corrosão (PM) em meios isentos de inibidor de corrosão, contendo [O_2] < 10 ppb e na ausência e presença de diferentes tipos de sólidos

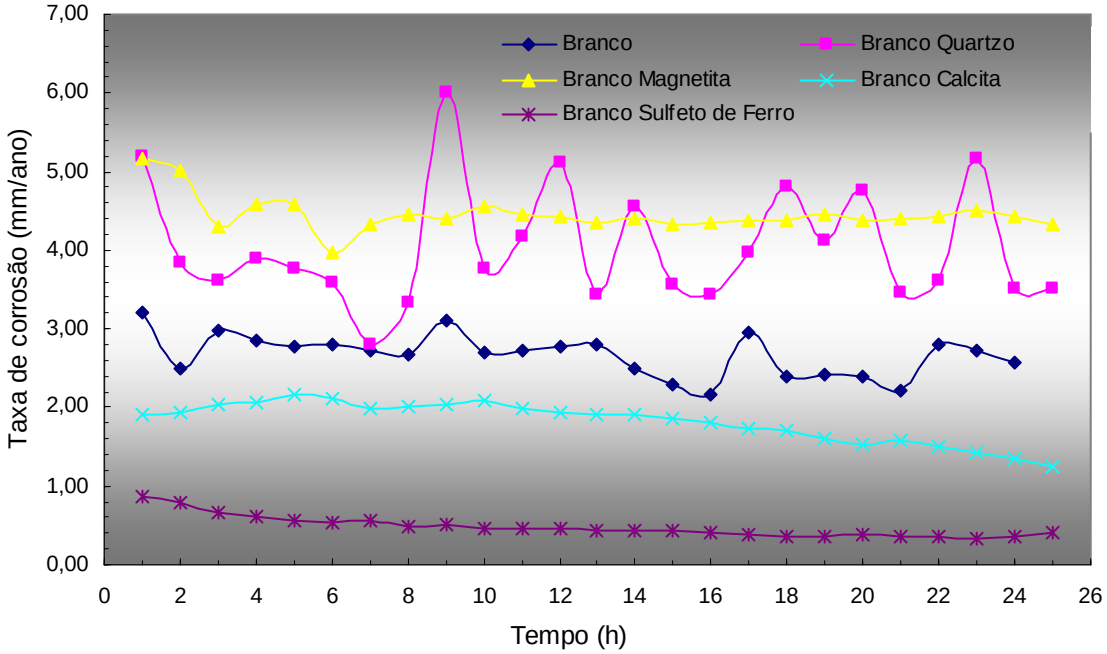

Figura 07 - Variação da taxa de corrosão (LPR) com o tempo para meios isentos de inibidor de corrosão, contendo [O_2]<10 ppb e na ausência e presença de diferentes tipos de sólidos

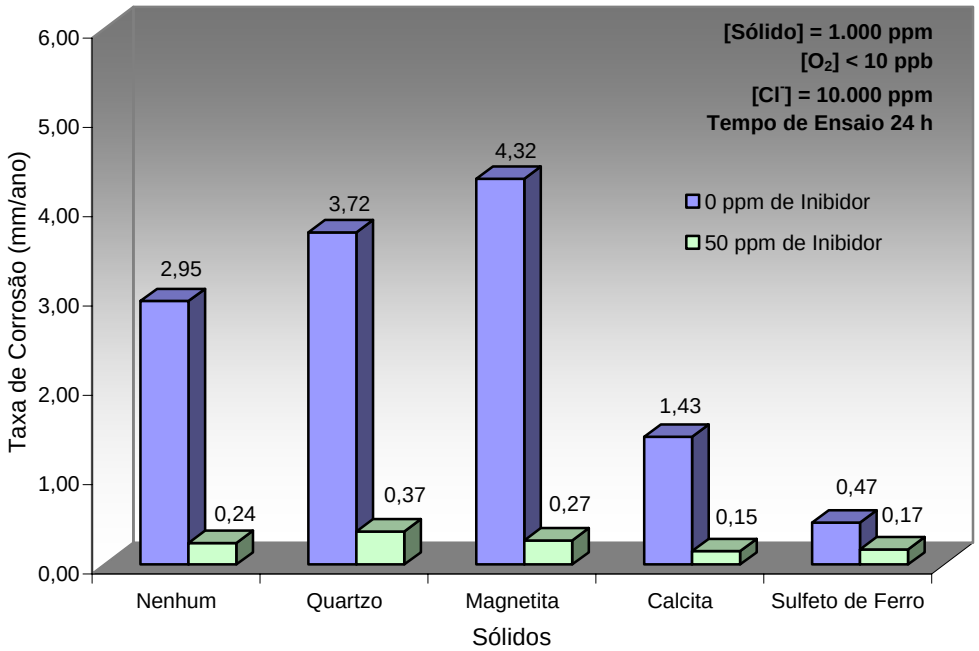

Figura 08 - Taxas de corrosão (PM) em meios sem e com inibidor de corrosão (50 ppm), contendo [O_2]<10 ppb e diferentes tipos de sólidos

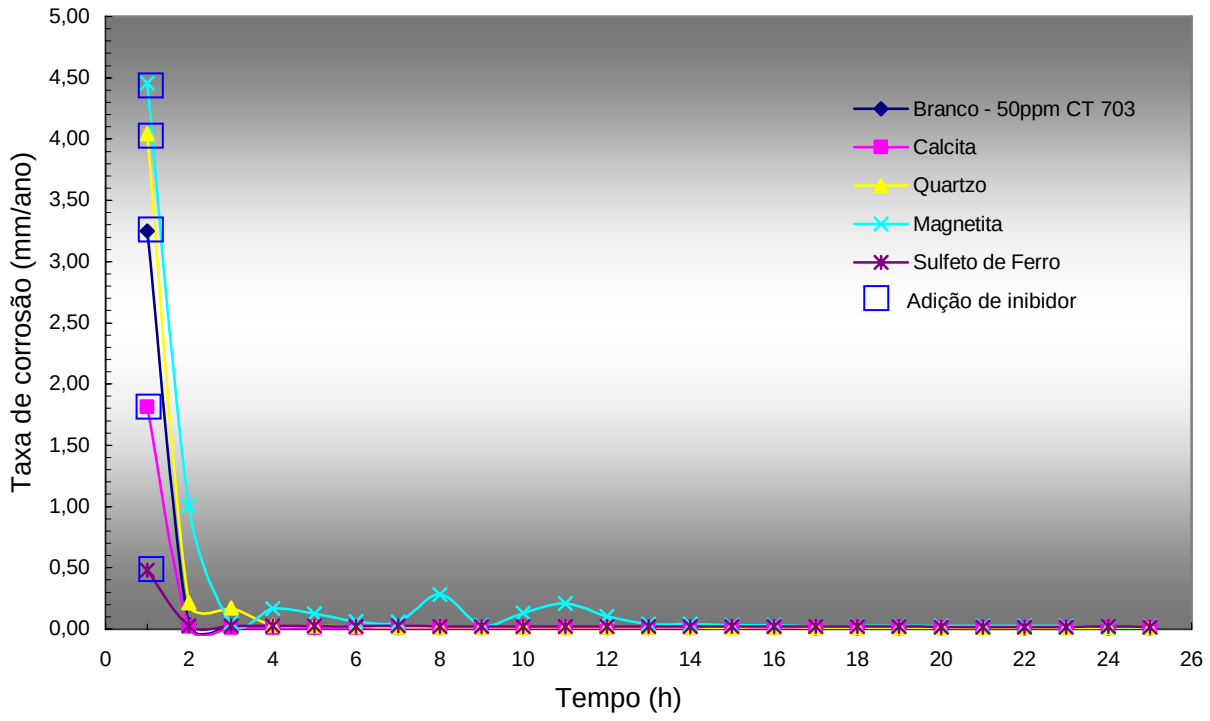

Figura 09 - Variação da taxa de corrosão (LPR) com o tempo para meios com inibidor de corrosão (50 ppm), contendo [O_2]<10 ppb e diferentes tipos de sólidos

Tabela 1 Comportamento dos sólidos na ausência e presença do inibidor

Sólido	Variação da taxa de corrosão sem inibidor	Eficiência do inibidor (50 ppm) O_2 < 10 ppb
Nenhum	-	92 %
Quartzo	+ 26 %	90 %
Magnetita	+ 46 %	94 %
Calcita	- 52 %	90 %
Sulfeto de Ferro	- 84 %	64 %