INTERCORR2008_026

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).

SELEÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA DUTO SUBMARINO DE GÁS ÚMIDO E NÃO ASSOCIADO EM CONDIÇÃO DE ALTA VELOCIDADE

Álvaro A.O.Magalhães [1], Ricardo M.Guisso [2],
Rosane F. Brito [3], Eva M. O. Paiva [4],
Fabrício Torres [5], André L. C. Bonfin[6]

Abstract

The production of a non-associated natural gas field in Espírito Santo state is critical because of gas production with a 1.3 % CO2 molar combined with water and other corrosive agents, such as organic acids and chlorides. This 18" pipeline with 56.2 km of length is made of carbon steel with some short sections made of low alloy steel (9% Cr - 1% Mo). Due to its criticality, this pipeline was projected containing facilities for corrosion treatment and corrosion monitoring by means of weight loss coupons, corrosion probes and coupons for copper displacement tests. The increase of demand for natural gas has generated the needs for production increase from 1.5 to 9.4 MMm3 of gas/day. In these conditions, the superficial gas velocity can achieve values higher than 50 m/s at the end of the pipeline generating a high wall shear stress condition and consequently an increase in the corrosion rate. The new condition of corrosiveness is unprecedented for similar carbon steel pipe systems in Petrobras. Due to this high speed gas, the corrosion control in the pipeline will be mainly carried out by injection of continuous corrosion inhibitors. Technological improvements have been made to assure protective effect of inhibitors under high speed wet gas velocity. Several inhibitors (high shear inhibitors) capable of protecting carbon steel in high shear stress conditions are now available. This work presents a strategic adopted for the qualification of this kind of corrosion inhibitors for high speed flow conditions.

Resumo

A produção de um campo de gás natural não-associado, localizado no estado do Espírito Santo, é considerada crítica do ponto de vista da corrosão, pelo fato de escoar gás com concentração de CO_2 em torno de 1,3 % molar, juntamente com água e outros agentes corrosivos como ácidos orgânicos e cloretos. Este gasoduto é feito de aço-carbono, com pequenos trechos em aço baixa liga (9% Cr – 1% Mo), possui comprimento de 56,2 km e diâmetro nominal de 18 polegadas. Devido à sua criticidade, o gasoduto foi projetado contendo facilidades para tratamento com inibidores de corrosão (contínuo e batelada) e para monitoração da corrosão através de cupons de perda de massa, sondas corrosimétricas e cupons para testes de deslocamento de cobre.

1 DSc. em Engenharia de Corrosão, Engenheiro de Petróleo – PETROBRAS S.A.
2 Bacharel em Química, Técnico de Inspeção de Equipamentos e Instalações – PETROBRAS S.A.
3 Química Industrial, Técnica Química de Petróleo – PETROBRAS S.A.
4 Química Industrial, Técnica Química de Petróleo – PETROBRAS S.A.
5 Engenheiro Químico, D.Sc. – GMZ Engenharia
6 Químico Industrial, Químico de Petróleo – PETROBRAS S.A.

A demanda de gás natural no país gerou a necessidade do aumento da produção da plataforma de 1,5 para 9,4 MMm^3/dia de gás natural úmido. Nestas condições, a velocidade superficial do gás poderá alcançar valores superiores a 50 m/s no final do gasoduto. Com o aumento da velocidade do gás, há um aumento da tensão de cisalhamento na parede do duto acarretando num acréscimo da velocidade do processo corrosivo. A nova condição de corrosividade para o aumento de vazão é inédita para sistemas similares e dutos de aço carbono. Devido a essa alta velocidade do gás, o controle de corrosão do gasoduto será realizado basicamente através da injeção de inibidor contínuo. Avanços tecnológicos têm sido alcançados para assegurar o efeito protetor dos inibidores em condições de altas velocidades de escoamento. Uma linha de inibidores (high shear inhibitors) capazes de proteger o aço carbono em meios de CO_2 e/ou H_2S em tensões de cisalhamento elevadas, já é encontrada no mercado. O presente trabalho apresenta a estratégia adotada para a qualificação de inibidores de corrosão para condições de alta velocidade de escoamento.

Palavras-chave: corrosão, gasoduto, inibidor de corrosão, vazão**.**

Introdução

Instalações marítimas para a produção de gás natural não-associado geralmente contemplam unidades para tratamento do gás úmido, que nem sempre são econômica ou fisicamente viáveis de serem construídas (1). Na ausência desse sistema de tratamento, ações adicionais devem ser tomadas para a garantia da integridade do duto e das instalações.
A crescente demanda de gás natural do país tem levado as empresas produtoras a maximizar a produção de gás utilizando as instalações já existentes, acarretando um aumento significativo na velocidade de escoamento da produção. Com isso, novos desafios tecnológicos são assumidos e estão associados à seleção de inibidores de corrosão para a utilização em condição de alta tensão de cisalhamento, de forma a garantir a integridade do gasoduto e demais instalações, evitando-se falhas e a interrupção de fornecimento de gás natural aos consumidores.

O objetivo principal deste trabalho é apresentar os testes empregados e os resultados da qualificação de inibidores de corrosão para atuar em gasodutos com alta velocidade de escoamento de gás natural úmido.

Corpo do Trabalho

1 – Caracterização do Sistema

O gasoduto em estudo origina-se numa plataforma de produção de gás natural não associado, alimentado por 6 poços. O projeto dividiu a produção em duas fases: a primeira com 3 poços e a segunda com 6 poços. A produção de gás natural iniciou-se no mês de fevereiro de 2006 com a abertura do primeiro poço, com a produção dessa fase variando entre 0,6 e 1,5 milhões de m^3 gás/dia e com uma vazão de liquido (condensado orgânico e água, BSW de 5%) estimada em 116 m^3/dia. A previsão para a segunda fase é de uma produção de 9,42 milhões de m^3 de gás/dia e de líquido na mesma proporção da primeira fase. A plataforma não possui tratamento do gás produzido para retirada da água e toda a água é exportada junto com o gás. O gás produzido pelos poços chega à plataforma através das linhas de produção, passa por um coletor de produção e é transportado através de um gasoduto de 18 polegadas de diâmetro

nominal e com extensão de 56,4 km (sendo 54 km de trechos submarinos) para uma unidade de tratamento de gás natural localizada no município de Linhares-ES. Na saída da plataforma o gasoduto está sob uma lâmina de água de cerca de 70 metros e chega à unidade de tratamento a 10 metros acima do nível do mar. Para medições de corte de água e volume de condensado, como também para amostragem de gás, água e condensado, a produção dos poços pode ser alinhada individualmente para um vaso separador de teste presente na plataforma.

O gasoduto é importante para o abastecimento de gás natural do país pois sua produção, utilizando ainda outros gasodutos, poderá fornecer gás natural para a região sudeste e nordeste do Brasil. É considerado critico pelo fato de escoar gás úmido com cerca de 1,3 % molar de CO_2, e ser estratégico para o fornecimento de gás natural no país. Algumas características do sistema estão apresentadas na tabela 1.

Com o aumento da vazão, o gasoduto poderá operar com uma velocidade do gás de até 50 m/s. O padrão de escoamento esperado para o cenário de produção máxima é o anular, o qual favorece as condições para o impingimento. Em pontos de restrições ou mudanças de direção do fluxo como em acessórios ou curvas, o gás pode fazer com que o líquido se choque na parede interna do duto a altas velocidades, gerando assim uma alta tensão de cisalhamento na parede. Por outro lado, esse padrão de escoamento facilita o transporte do inibidor, solúvel/disperso na fase líquida, às superfícies internas do duto.

A nova condição de corrosividade devido à alta velocidade do gás, gerada pelo aumento de vazão, é inédita para sistemas similares e dutos de aço carbono. Devido ao padrão de escoamento gerado pela alta velocidade do gás, o controle de corrosão do gasoduto será realizado basicamente através da injeção de inibidor contínuo. Não há histórico na literatura com a aplicação do inibidor de corrosão para estas condições. O desafio então foi estabelecer um protocolo de testes de laboratórios que fossem representativos para a qualificação de inibidores de corrosão para as condições de campo, assim como definir parâmetros de correlação. Após estas definições, foram realizados os testes e os inibidores para a nova condição foram então qualificados em laboratório.

2- Corrosão pelo CO_2 em Sistemas de Escoamento

O CO_2 em sistemas pressurizados e com a presença de água livre aumenta muito a taxa de corrosão do aço carbono, pois se dissolve e se combina com a água para formar ácido carbônico (H_2CO_3), que abaixa o pH do sistema. O abaixamento do pH aumenta a taxa de corrosão, pois aumenta a disponibilidade de fornecimento de íons H^+ para a reação catódica. A corrosividade em sistemas com CO_2 (*Sweet System*) geralmente aumenta com o aumento da pressão parcial de CO_2 e é acompanhado pelo decréscimo do pH do meio.

Arne Dugstad (2) realizou um estudo de como o CO_2 afeta a química da água, as reações eletroquímicas na superfície do metal e também sobre a iniciação e crescimento dos filmes protetores de produtos de corrosão. Vários mecanismos de atuação influenciam nos processos de corrosão por CO_2 e podem ocorrer simultaneamente, sendo estes de naturezas químicas, eletroquímicas e de transporte de massa. Os vários mecanismos e reações respondem diferentemente às mudanças nos sistemas, como pressão parcial de CO_2, temperatura, composição da água, fluxo e outros parâmetros operacionais. As taxas de corrosão em sistemas com CO_2 são muito altas em quase todas as circunstâncias, o que proibiria o uso de

aço carbono para esta aplicação. Porém na prática se observa a formação de filmes protetores (ou parcialmente protetores) na superfície do aço.

Guenter Schmitt e Michaela Hörstemeier (3) realizaram um estudo sobre os efeitos dos materiais, do meio corrosivo e dos parâmetros de interface na corrosão uniforme e na corrosão localizada por CO_2 na indústria de óleo e gás natural. A taxa de corrosão generalizada e a susceptibilidade para corrosão localizada são principalmente dependentes da formação dos produtos de corrosão (protetores ou não), os quais são afetados pela temperatura, pressão parcial de CO_2, meio corrosivo, pH, fluxo e composição da liga e tensão mecânica. As propriedades das camadas sólidas formadas do produto de corrosão controlam a taxa de corrosão.

Tradicionalmente tem-se utilizado a injeção contínua de inibidor de corrosão como solução para o controle da corrosão em gasodutos. São utilizados inibidores solúveis e/ou dispersos nas fases líquidas (água ou condensado), as quais transportam o inibidor ao longo do duto.

3 – Efeitos do Escoamento na Corrosão pelo CO_2

Os efeitos da velocidade e perfil de escoamento são muito importantes na corrosão pelo CO_2, podendo o sistema atingir altas taxas de corrosão para o aço carbono. Efeitos de turbulência também contribuem para evitar a formação ou retenção do filme protetor. De uma forma geral, a taxa de corrosão em sistemas com CO_2 (*Sweet System*) é controlada basicamente pela estabilidade dos chamados filmes de superfície. Estes filmes podem ser devido à formação do filme protetor de carbonato de ferro ($FeCO_3$) ou a filmes formados através da utilização e adsorção de inibidores de corrosão. A estabilidade mecânica desses filmes de superfície é controlada por uma força friccional associada ao gradiente de velocidade do fluido entre a parede do tubo e o centro do mesmo. Essa força é chamada de Tensão de Cisalhamento (*Wall Shear Stress*).

Bernardus F.M. Pots, J.F. Hollenberg e E.L.J.A. Hendriksen (4) fizeram uma revisão crítica dos fatores de fluxo que afetam a corrosão. O fluxo pode influenciar na corrosão de diversas maneiras, entre as quais a distribuição das fases do fluido (isso inclui a distribuição da fase água e o molhamento da tubulação pela água livre), o transporte de massa das espécies (inclui o transporte de agentes corrosivos e de inibidores à parede do duto, bem como o transporte dos produtos de corrosão da parede do duto) e as forças mecânicas. Exemplos de forças mecânicas são a tensão de cisalhamento do líquido causado por alta velocidade de escoamento, as forças induzidas por cavitação de gás/bolhas de vapor, forças de impacto de impingimento de líquidos, dentre outras.

Segundo Sood et al. (5), velocidades superficiais de gás acima de 10 m/s são consideradas críticas quanto à velocidade de corrosão do aço carbono em meio de CO_2 , mesmo com a utilização de inibidores de corrosão.

Uma linha de inibidores para altas tensões de cisalhamento (*high shear inhibitors*) capazes de proteger o aço carbono em meios de CO_2 e/ou H_2S, já é encontrada no mercado. Bernardus F.M. Pots et all (6), realizaram um estudo que apresenta a eficácia do uso destes inibidores para linhas de poços de gás úmido não associado a altas velocidades.

K. D. Efird (7) apresenta as considerações que devem ser aplicadas nos métodos de testes mais comumente usados para avaliar a corrosão acelerada pelo fluxo. A correta definição dos

critérios e parâmetros para testes de corrosão acelerada pelo fluxo é essencial para efetivamente simular o efeito do fluxo na corrosão de um sistema em operação e define a tensão de cisalhamento na parede do duto como um dos fatores hidrodinâmicos fundamentais para definir o efeito do fluxo na corrosão.

4 – Técnicas de laboratório para medir a taxa de corrosão em condições de fluxo

G. Schmitt, M. Bakalli (8) discutiu as principais técnicas para medir a taxa de corrosão sob efeito de fluxo, apresentando as características, vantagens e desvantagens de cada uma. Entre as técnicas discutidas incluem-se o Eletrodo Cilíndrico Rotatório (RCE), o Jato Impingimento e o *Loop* de Teste.

As duas primeiras técnicas já possuem expressões matemáticas bem definidas da hidrodinâmica para os padrões de fluxos reproduzidos em laboratório, sendo possível avaliarem o sistema a um dado valor de tensão de cisalhamento. Devido às particularidades dos equipamentos, a técnica do jato impingimento é a que permite alcançar maiores valores de tensão de cisalhamento e consequentemente condições mais severas de teste.

Os *Loops* de Teste são muito usados e muito preditivos (em condições de fluxo monofásico), devido aos padrões de fluxo em dutos ser os encontrados nas plantas industriais. O inconveniente é que as equações hidrodinâmicas não estão bem definidas para fluxos multifásicos.

As técnicas de Eletrodo Cilindro Rotatório (RCE) e Jato Impingimento utilizam o princípio eletroquímico da resistência de polarização linear (LPR) para a medição das taxas de corrosão. A técnica de LPR é empregada onde se requer medir a velocidade e a evolução do processo corrosivo de modo direto. O princípio fundamental é a aplicação de uma pequena voltagem (ou polarização) a um eletrodo imerso em um eletrólito. A corrente necessária para manter um deslocamento específico do potencial de repouso (potencial de corrosão), tipicamente 10-20 mV, está diretamente relacionada à corrosão na superfície do eletrodo imerso no eletrólito. Desse modo, medir esta corrente é também medir a que velocidade a corrosão está ocorrendo na superfície do eletrodo.

Stephan Wolynec (9) em seu livro, com base no fenômeno da corrosão eletroquímica, introduz as principais técnicas eletroquímicas empregadas no estudo da corrosão, apresentando os princípios físico-químicos, vantagens, desvantagens, aplicações e limitações de cada uma.

5 – Estratégia Adotada

Foram avaliados cinco inibidores fornecidos por empresas distintas, notoriamente conhecidas no mercado internacional, com grande capacidade tecnológica e experiência.

Os testes, que totalizam 8, foram agrupados da seguinte forma: Testes de Compatibilidade, Testes Eliminatórios de Desempenho e Testes Qualificatórios.

5.1 – Testes de Compatibilidade

Os Testes de Compatibilidade tinham como objetivo avaliar a compatibilidade entre os inibidores e o sistema a ser tratado no que diz respeito à solubilidade, formação de emulsão, de resíduos sólidos e de espuma. Os testes foram os seguintes:

- Teste de Solubilidade:
O objetivo deste teste é avaliar a solubilidade do inibidor na fase orgânica (pentano e querosene) e aquosa (Salmoura: 10.000 ppm cloreto + 300 ppm acetato). O critério de aceitação é ser solúvel na faixa de 1:1 a 1:10, tendo-se a tolerância de pequena turvação na faixa de 1:5 a 1:10.

- Teste de Emulsão:
O objetivo deste teste é verificar se o inibidor, adicionado aos fluidos produzidos, promove emulsão estável, o que prejudica a separação das fases água/óleo/gás, nas etapas subseqüentes da produção de óleo. Considera-se satisfatório o produto que obtiver 90 % de quebra de emulsão dentro de 5 minutos nas fases água (50% v/v de salmoura, 1000 ppm de cloreto) e óleo (pentano). Mistura a 2400 RPM por 30 segundos e inspeção visual da transparência da água, da interface e do hidrocarboneto, em intervalos de tempo de 5 min., 20 min., 1 hora e 24 horas.

- Teste de Borra (“Gunk”):
O objetivo deste teste é avaliar a possibilidade de formação de resíduo. O critério de aceitação é de retenção de até 1% em peso do inibidor no papel de filtro (“gunk”) de uma solução com inibidor e hidrocarboneto (pentano), numa razão 1:5.

- Teste de Espuma:
O objetivo deste teste é avaliar a tendência do inibidor na formação de espuma, a fim de evitar problemas operacionais nas unidades de desidratação, dentre outros. O inibidor é satisfatório quando misturado ao TEG (razão 1:200) apresenta altura máxima de espuma de 5 cm e tempo de quebra da mesma de 2 minutos, após borbulhamento de N2 a uma vazão de 1,67L/min por 2 minutos.

5.2 – Testes Eliminatórios de Desempenho

Os Testes Eliminatórios de Desempenho tinham como objetivo avaliar o desempenho dos inibidores em condições hidrodinâmicas mais brandas do que realmente serão expostos. Isto é, pré-avaliar a eficiência do inibidor de corrosão em condições menos críticas para otimizar a utilização dos recursos nos testes qualificatórios. Os testes foram os seguintes:

- Teste “Bubble”
O objetivo deste teste é avaliar a eficiência e a partição do inibidor em uma solução (salmoura: 10.000 ppm de cloreto + 300 ppm de acetato e QAV, BSW=40%; com agitação de 320 rpm à 35ºC) saturada com agente corrosivo (CO2) à pressão atmosférica. A avaliação do desempenho do inibidor é feita por dois critérios: 1) deverá atingir uma eficiência maior ou igual a 95%. Esta eficiência será calculada com base nas taxas de corrosão do ensaio em branco (sem inibidor) e com inibidor. A taxa com inibidor de corrosão deverá ser obtida com a adição de 50 ppm do produto. Caso nenhum produto testado atinja a eficiência requerida, os mesmos serão testados numa concentração maior. A taxa de corrosão deverá ser obtida por

métodos gravimétricos; 2) o tempo de filmagem do inibidor deverá ser tal que este reduza em 95% a taxa de corrosão, medida por LPR, após 60 minutos da sua adição no meio.

- Teste RCE (“Rotating Cylinder Eletrode”)
O objetivo deste teste é simular, através de um cilindro rotatório (Rotação do eletrodo em torno de 9.000 rpm com limite máximo para a tensão de cisalhamento de 130 Pa), as condições hidrodinâmicas do gasoduto.;Este ensaio é realizado à pressão atmosférica com uma solução (salmoura: 10.000 ppm de cloreto + 300 ppm de acetato, 35ºC) saturada com agente corrosivo (CO2) em concentração tal que simule a pressão parcial desejada, usando-se uma mistura gasosa. A avaliação do desempenho do inibidor é feita baseada no tempo de filmagem do inibidor e na estabilidade do filme ao fluxo. O tempo de filmagem deverá ser tal que este reduza em 95% a taxa de corrosão, medida por LPR, após 60 minutos da sua adição no meio. O filme formado deverá persistir durante o período de ensaio.

Cabe ressaltar que apenas os inibidores aprovados nestes testes, ou seja, que tiveram bom desempenho nos testes de compatibilidade e que atingiram eficiência de proteção acima de 95%, foram selecionados para os testes qualificatórios.

5.3 – Testes Qualificatórios

Os Testes Qualificatórios tinham por objetivo avaliar o inibidor de corrosão em laboratório em condições tais que o valor do parâmetro de correlação fosse próximo ao estimado para a condição esperada no campo. Ou seja, avaliar o inibidor em testes laboratoriais no mesmo valor de tensão de cisalhamento estimado em campo.

- Testes de Jato Impingimento
O objetivo dos testes de jato impingimento é o de simular o grau de turbulência nas paredes dos tubos em geral. O fluxo é produzido por um jato circular que chega numa superfície plana, com o eixo central perpendicular a essa superfície. O eletrodo de trabalho é um anel com o diâmetro interno igual a 1,026 cm e externo igual a 2,05 cm. Este anel é fixado num eixo metálico de Hastelloy utilizado como suporte e contato elétrico. É montado com esforço num suporte feito de PEEK (igualmente sob a forma de anel). Outro cilindro de PEEK se encaixa posteriormente na parte central do eletrodo. Este último elemento recebe o jato. O anel de aço /eletrodo de trabalho se localiza na área delimitada por $r_{min}/r_0=2$ à $r_{max}/r_0=4$, sendo 2r0 o diâmetro inicial do jato produzido pela bomba. No interior da autoclave, a bomba succiona a solução e impinge um jato de solução no eletrodo de trabalho, gerando uma taxa de cisalhamento, da ordem de 1.000 Pa. A solução, com um volume total de 3,7 L, é uma água do mar sintética, composta de 10.000 ppm de cloreto de sódio (NaCl) e de 300 ppm de acetato de sódio trihidratado ($NaC_2H_3O_2.3H_2O$), e saturada com CO_2. A temperatura foi mantida em 50 ^oC e a pressão em 21 psia.

- Testes em Loop
O objetivo destes testes foi simular em escala laboratorial as condições mais próximas de campo. Neste *Flow Loop* para escoamento em meio multifásico empregado para teste de corrosão é possível obter velocidades diferentes e controladas de gás e líquidos (fase orgânica e aquosa). Ele possui 36 metros de extensão contendo trechos de 2 ½ “ e 4". Os ensaios foram realizados a uma pressão total de 45 psig (3 psig de CO_2 + 42 psig de N_2), e temperatura de 35^oC. Para simular o condensado orgânico foi empregando um óleo sintético C-145 (1,2 cP a 40 ^oC) e o corte de água, no caso uma salmoura (10.000 ppm de cloreto e 240 ppm de acetato), foi de 5 e 20%. Foram testadas duas condições de velocidade de gás obtidas com a

variação do diâmetro da tubulação em dois segmentos de teste com 2 ½" (VSG=44 m/s; VSL=0,1 m/s) e 4" (VSG=17 m/s) já que as vazões de gás e líquido eram mantidas constantes. Cada segmento de teste continha pontos onde foram feitas as medidas de taxa de corrosão através de cupons de perda de massa e sonda de resistência elétrica instalados nas geratrizes superior e inferior de cada trecho. Uma curva de aço carbono com 2 ½ " de diâmetro interno foi conectada ao trecho de 2 ½ "para um teste de 7 dias a fim de se simular uma condição real de corrosão/erosão numa curva sem a presença de inibidor. Essa curva de aço carbono foi trocada por uma curva de aço inox que possuía uma tomada de acesso para inserção de cupom de perda de massa intrusivo para testes com inibidor de corrosão. Também foi instalada uma curva de aço inox com tomada de acesso para inserção de cupom de perda de massa no trecho de 4".

6 – Resultados

6.1 – Testes de Compatibilidade

A tabela 2 resume os resultados obtidos com os diferentes inibidores nos Testes de Compatibilidade.

Nos Testes de Solubilidade, o inibidor C mostrou ser solúvel nas duas fases, orgânica e aquosa, o que é bastante difícil de obter em termos de inibidor e o torna um produto diferenciado em relação aos outros que apresentaram solubilidade apenas em uma fase. Os inibidores A e B mostraram ser solúveis em água e com boa dispersabilidade na fase orgânica. O inibidor E, também solúvel em água, não apresenta a mesma dispersabilidade dos outros, sendo um produto que provavelmente terá dificuldade em atuar satisfatoriamente em meios com baixo BSW. Além do mais, já foi verificada a formação de espuma durante estes testes.

Nos Testes de Emulsão verificou-se que todos os inibidores levaram mais do que cinco minutos para quebrarem a emulsão inicialmente formada após a agitação, exceto o inibidor D. No caso dos inibidores A, B, C e E a emulsão formada é do tipo óleo em água, enquanto inibidor D não formou emulsão que pudesse ser caracterizada. Esta característica de formação de emulsão de óleo em água é pior do ponto de vista da corrosão, pois permite que a superfície metálica possa ficar mais molhável pela água, aumentando a probabilidade da área exposta à corrosão. Entretanto esta concentração de inibidores (5.000 ppm) nos testes caracteriza que tais inibidores somente apresentarão algum problema de emulsão caso sejam aplicados em batelada, o que não é o caso desta aplicação que será somente contínua e com uma dosagem muito menor que 5.000 ppm. Os inibidores A, B e E apresentaram uma interface turva esbranquiçada na fase orgânica e o inibidor B apresentou uma coloração alaranjada escura, piorando a qualidade da água. Embora não tenha sido estabelecido um requisito para isto no protocolo de testes, esta característica desperta preocupação apesar da alta concentração do inibidor (5.000 ppm), pois não sabemos se isto pode levar a algum problema no futuro. Por isto, neste critério, estes produtos perdem ponto, ou seja, priorização comparativamente aos outros.

Nos Testes de Resíduo verificou-se que apenas o inibidor E passa no critério de 1%, tendo o inibidor C o pior desempenho, seguidos dos inibidores A, B e D. Como esses inibidores deverão ser aplicados em regime contínuo, ou seja, em dosagens muito baixas, os problemas de formação de borra no gasoduto são grandemente minimizados. A aplicação destes inibidores em regime de batelada não é aconselhada, pois os níveis de borra formados nos

testes podem gerar algum problema operacional, quando injetados no gasoduto em grande concentração.

Nos Testes de Espuma verificou-se que todos os inibidores apresentaram resultados adequados, atendendo aos critérios exigidos.

6.2 – Testes Eliminatórios de Desempenho

As Figuras 01 e 02 apresentam os resultados das taxas de corrosão e eficiência dos inibidores de corrosão obtidos por medidas de perda de massa, enquanto que as Figuras 03 e 04 apresentam os resultados de 1/Rp obtidos por medidas de LPR para os Testes 'Bubble'.

Dos resultados de perda de massa nos testes Bubble, pode-se verificar que os inibidores D e E, obtiveram uma eficiência de proteção em relação ao teste em branco bem abaixo dos 95% requeridos. Os inibidores A e B apresentaram eficiência bem acima de 95%, tendo o inibidor C um resultado quantitativo bem próximo aos 95% de eficiência, sendo considerado satisfatório, apesar da superfície do corpo de prova apresentar algumas manchas, que não puderam ser caracterizadas como um ataque corrosivo até o final dos ensaios.

Dos resultados de LPR nos testes Bubble, pode-se verificar que o inibidor E não apresenta um poder de inibição à corrosão na concentração de 50 ppm. Tal comportamento, que é próximo ao do aço carbono em meio sem inibidor, corrobora com os resultados de perda de massa discutidos anteriormente, indicando que este inibidor praticamente não forma um filme protetor na concentração de 50 ppm. O inibidor D tem uma cinética de inibição muito mais lenta (10 a 12 horas) comparativamente aos outros inibidores, além de não atingir a meta de 95% de eficiência com o aço carbono na concentração de 50 ppm. Os inibidores A e B foram os que apresentaram o melhor desempenho nos testes de LPR, ultrapassando a eficiência de 95% em uma hora de teste. O inibidor C, apesar de atingir a meta de 95%, apresenta uma cinética mais lenta, levando mais que 4 horas para alcançar o nível de proteção desejado.

Vale destacar que, a característica do inibidor investigada neste teste do tipo Bubble não é somente a sua eficiência de proteção, mas também a sua cinética. Inibidores que levam muito tempo para formar um filme protetor, podem levar a uma condição de proteção mais desfavorável ao longo dos anos, pois a integridade do duto poderá ficar sujeita a períodos maiores do que o desejável quanto à disponibilidade do inibidor no meio. Mesmo teoricamente, tendo-se uma disponibilidade alta, maior que 95%, devido à manutenção da injeção do produto, pode haver períodos em que o sistema esteja desprotegido. Por exemplo, caso ocorram variações de vazão que gerem uma tensão de cisalhamento suficiente para danificar o filme formado em algum trecho do duto, ou mesmo se este for danificado durante alguma operação de passagem de pig, um inibidor com agilidade, isto é, com uma cinética que garanta uma refilmagem rápida, desde que presente numa concentração mínima no meio, pode manter a proteção do duto. Inibidores que levam mais tempo para filmar podem permitir que o aço volte a correr neste transiente, o que em médio ou longo prazo podem comprometer a integridade do duto. Logo, o inibidor C, neste tipo de ensaio, poderia ser desqualificado, entretanto sua cinética é melhorada quando o meio sofre mais agitação, como no teste com eletrodo de cilindro rotatório apresentado a seguir.

As Figuras 05 e 06 apresentam os resultados das medidas de resistência de polarização linear (LPR) para eletrodo cilíndrico rotatório em meio de salmoura sem inibidor e com inibidores na dosagem de 50 ppm. As condições de teste são semelhantes as do teste Bubble, exceto pelo

eletrodo de aço carbono estar girando numa rotação de 9.000 rpm, que leva a uma condição de tensão de cisalhamento da ordem de 130 Pa.

Observa-se que os inibidores D e E apresentaram desempenhos inferiores aos demais inibidores. Estes inibidores aparentemente têm algum poder de filmar o aço devido à redução de 1/Rp, mas o poder de proteção não é tão eficiente como os outros inibidores testados, que apresentaram resultados satisfatórios, tal qual no teste Bubble, com eficiência de proteção acima ou igual a 95%. Logo estes inibidores foram considerados desqualificados para os Testes de Qualificação.

6.3 – Testes Qualificatórios

As Figuras 07 e 08 apresentam os resultados das medidas de resistência de polarização linear (LPR) dos testes de Jato Impingimento em meio de salmoura sem inibidor e com inibidores na dosagem de 100 ppm. O emprego de uma dosagem maior foi devido aos testes de pré-operação da autoclave demonstrarem que a dosagem de 50 ppm era insuficiente para atingir mais de 95% de eficiência de proteção, o que é compreensível devido à maior agressividade deste tipo de teste. Como pode ser observado, os inibidores A e B apresentaram desempenho satisfatório, atingindo mais de 95% de eficiência em relação ao teste sem inibidor. O inibidor C, apesar de apresentar algum poder de inibição, não foi satisfatório quanto à eficiência de inibição. Aparentemente este inibidor tem algum poder de filmar o aço devido à redução de 1/Rp, mas o poder de proteção do filme formado não é tão eficiente no caso de uma maior tensão de cisalhamento como os outros inibidores testados.

Em virtude das limitações para uso do sistema de testes *Flow Loop*, apenas o inibidor A pôde ser testado, embora o inibidor B também tenha tido desempenho praticamente idêntico.

Nas Figuras 09, 10 e 11 são apresentados os principais resultados obtidos nos testes. Nos testes sem inibidor verificou-se claramente a influência da velocidade de escoamento de gás em todos os pontos de medição das taxas de corrosão. Desses dados verificou-se que na curva para a maior velocidade de escoamento obtém-se a maior taxa de corrosão, entretanto neste mesmo ponto com velocidade menor, a variação da taxa, comparada com as medidas de fundo, não é altamente afetada. Quanto às taxas de corrosão de topo e fundo, medidas na maior velocidade, não se observam diferença significativamente. Isto se deve ao regime anular, que faz com que toda a geratriz interna da tubulação seja “molhada” pela fase líquida de maneira uniforme. Na tubulação de maior diâmetro, consequentemente, com menor velocidade escoamento, o regime é estratificado. Logo o líquido permanece estratificado na geratriz inferior da tubulação, não sendo a parte superior molhada pelo líquido, entretanto, como o gás é úmido, a umidade faz com que haja uma condensação na parte superior, molhando o topo da linha. Como pode ser visto existe uma taxa de corrosão, menor no topo da linha nos testes na tubulação de 4”.

Nos testes realizados para verificação da melhor dosagem de inibidor (Figuras 10 e 11), verificou-se que a dosagem de 100 ppm, no sistema testado, é a dosagem mínima para reduzir a taxa de corrosão para valores na faixa de 0,025 mm/ano, taxa esta considerada baixa. Nos testes de longa duração, com oito dias de duração e realizado com uma dosagem de inibidor de 100 ppm, verificou-se que as taxas ficaram sempre abaixo de 0,1 mm/ano chegando a taxas abaixo de 0,025 mm/ano, os resultados desse teste são apresentados na figura 12. Somente as taxas obtidas na curva não foram menores que os 0,025 mm/ano, o que poderia levar a uma preocupação quanto a não se conseguir manter a taxa de corrosão neste nível de corrosão

quando o inibidor for empregado em campo. Entretanto, testes de laboratório apresentam uma condição um pouco mais agressiva que a provável realidade de campo (BSW bem maior (20%) que o esperado para produção (5%), e como pode ser visto nos testes com Jato Impingimento, bastante agressivos em termos de processo corrosivo, o inibidor testado foi capaz de reduzir a corrosão extremamente alta com um dosagem de somente 100 ppm.

7 – Conclusões

Em relação aos resultados obtidos nos testes de compatibilidade (emulsão, solubilidade e espuma e gunk), todos os produtos não tiveram os resultados tão satisfatórios dentro dos critérios propostos, como pode ser verificado na tabela 2. Como os critérios adotados são bastante rigorosos quanto à aplicação através de injeção contínua devido às altas concentrações testadas em laboratório, resolvemos não desqualificá-los e testá-los quanto ao desempenho. Entretanto, verifica-se que mesmos os produtos com bons resultados nos testes de desempenho não são recomendados para aplicação em batelada, a não ser que sejam diluídos em diesel ou etanol.

Em relação aos testes de desempenho, verificou-se que os inibidores da D e E não atingiram nos testes Bubble e RCE a meta por nós requerida. Além do mais, as empresas relataram que com baixa dosagem (10 ppm) é possível se obter uma eficiência de inibição maior que 95% o que não é compatível com o que obtivemos com 50 ppm dos produtos. Apesar do inibidor C ter apresentado um bom desempenho nos testes Bubble e RCE, ele não teve o desempenho requerido no teste com Jato Impingimento, demonstrando que o produto não suporta alta tensão de cisalhamento. Logo, não consideramos que estes produtos tenham o desempenho adequado para o tratamento a que se destinam, no qual procuramos dosar o mínimo possível de inibidor no sistema para uma boa eficiência de proteção. Como os testes de desempenho têm um peso maior na qualificação dos produtos testados, consideramos os inibidores C, D e E desqualificados para o tratamento de inibição da corrosão para o gasoduto em questão. Em função principalmente dos testes de desempenho e das informações disponibilizadas pelos fabricantes em suas documentações, colocamos os inibidores A e B como qualificados dentro de nossos critérios.

Referências bibliográficas

1. FERREIRA, P. A., BEZERRA, M. F. C., LOSCHIAVO, ROBERTO. The internal corrosion integrity strategy on the development of new offshore production areas in Brazil. OTC 16312 , 2004;
2. DUGSTAD, ARNE. Fundamental Aspects of CO_2 Metal Loss Corrosion: Part I Mechanism, NACE 06111, 2006;
3. SCHMITT, GUENTER, HÖSTEMEIER. Fundamental Aspects of CO_2 Metal Loss Corrosion – Part II: Influence of Different Parameters on CO_2 Corrosion Mechanisms, NACE 06112, 2006.
4. POTS F. M. BERNARDUS, J.F. HOLLENBERG AND E.L.J.A. HENDRIKSEN. What are the real influences of flow on corrosion, NACE 06591, 2006.
5. L.K. SOOD et al., "Design of surface facilities for Khuff gas", SPE Production engineering, July 1986, pp 303-309.
6. BERT F. M. POTS, EDWIN L. J. A. HENDRIKSEN, HAN A. M. de REUS, HALIMAH B. PIT, STEVE J. PATERSON. Field Study of Corrosion Inhibition at Very High Flow Velocity, NACE 03321, 2003;
7. K. D. EFIRD. Flow accelerated corrosion testing basics, NACE 06689, 2006.
8. G. SCHMITT, M. BAKALLI. A Critical review of measuring techniques for corrosion rates under flow conditions, NACE 06591, 2006.
9. WOLYNEC STEPHAN; “Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”, Brasil: EDUSP, 2003;

Duto	Gasoduto DN 18 polegadas
Fluido	Gás úmido
Material	API 5L X-60 e trechos de ASTM A-387-grau 91 (9% Cr e 1% Mo)
Diâmetro interno	425 mm
Menor diâmetro interno	424,6 mm
Raio de curvatura	5D
Espessura nominal	0, 625 polegadas
Origem	Plataforma de Produção de Gás
Destino	Unidade de Tratamento de Gás
Extensão	56,2 km
Temperatura (máxima)	65ºC (início do duto)
Pressão de operação (Range)	Origem: 90 kgf/cm^2 (máxima) Destino: 15 kgf/cm^2 (mínima)
Vazão Gás (máxima)	9420 Mm3/dia
Vazão Líquida (estimada)	420 m^3/dia
Vazão Água (estimada)	21 a 60 m^3/dia
BSW	5 %
Teor de CO_2	1,3 %
Ácidos Orgânicos: Acetato (mg/L)	236,08
Ácidos Orgânicos: Formiato (mg/L)	9,24

Tabela 1 – Dados do Gasoduto

Inibidor	Teste de Solubilidade	Teste de Emulsão	Teste de Resíduo (Gunk)	Teste de Espuma
A	Bom	Fraco	Fraco	Bom
B	Bom	Fraco	Fraco	Bom
C	Excelente	Fraco	Fraco	Bom
D	Bom	Bom	Fraco	Bom
E	Fraco	Fraco	Bom	Bom

Tabela 2 – Resumo dos resultados dos Testes de Compatibilidade

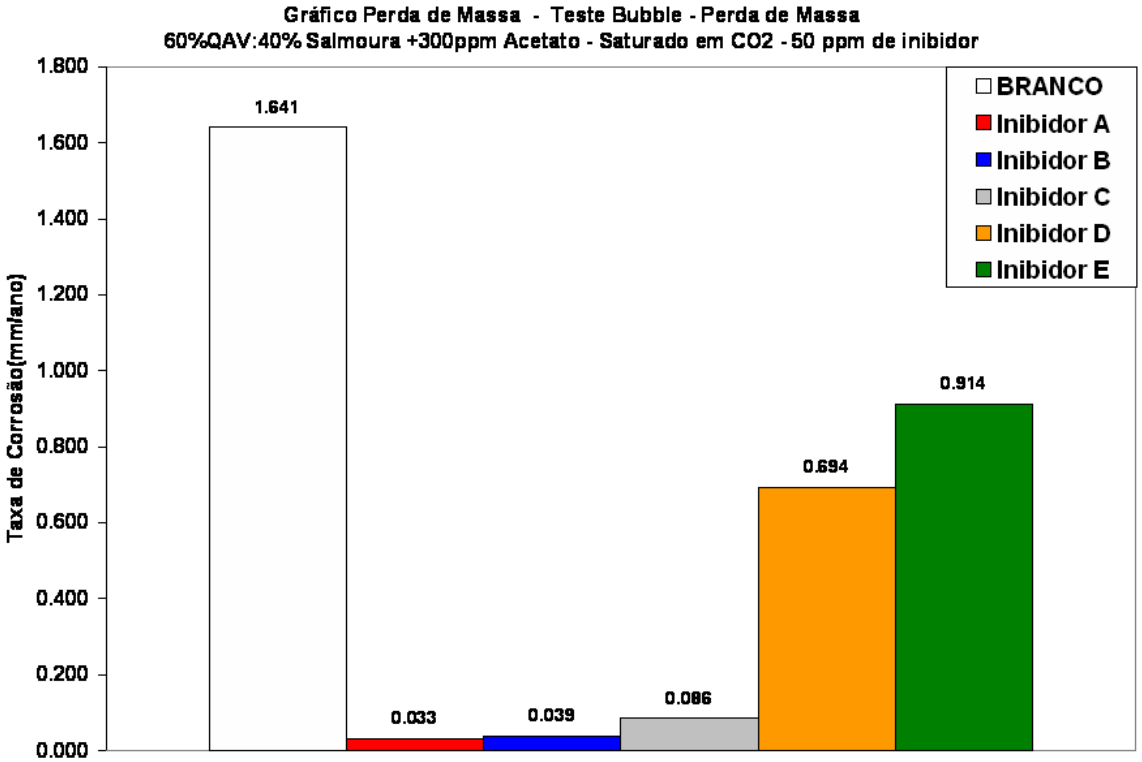

Figura 01 – Comparação dos resultados das taxas de corrosão obtidas por medidas de perda de massa nos Testes 'Bubble' para os inibidores A, B, C, D e E.

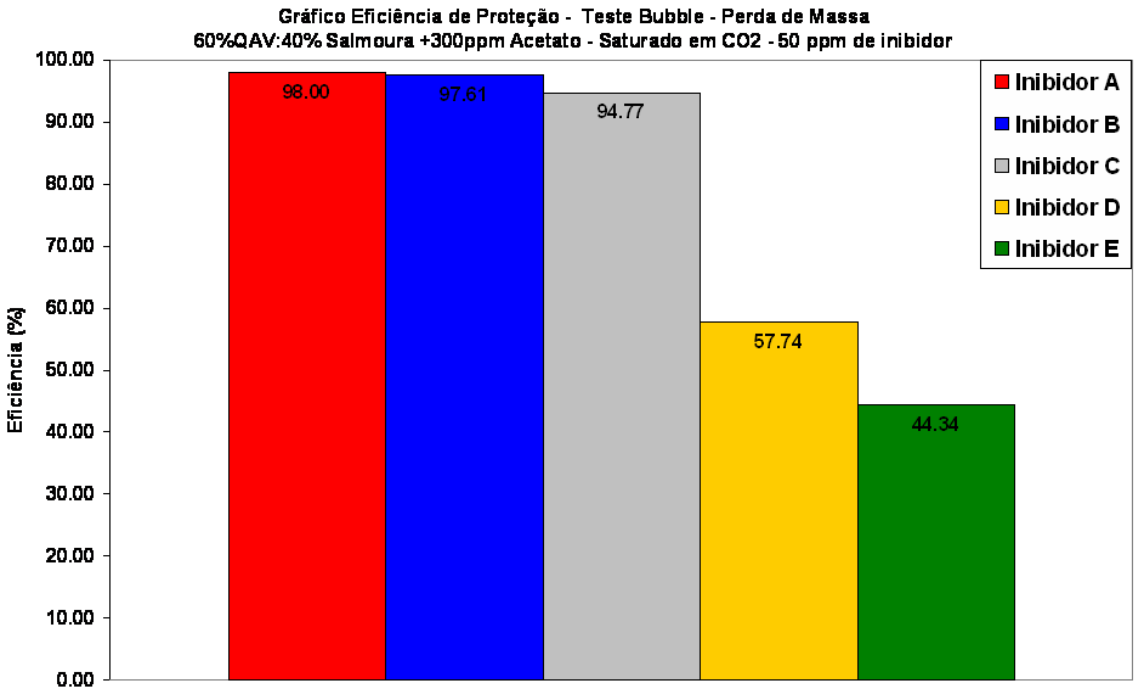

Figura 02 – Comparação das eficiências de proteção obtidas através das medidas de perda de massa nos Testes 'Bubble' para os inibidores A, B, C, D e E.

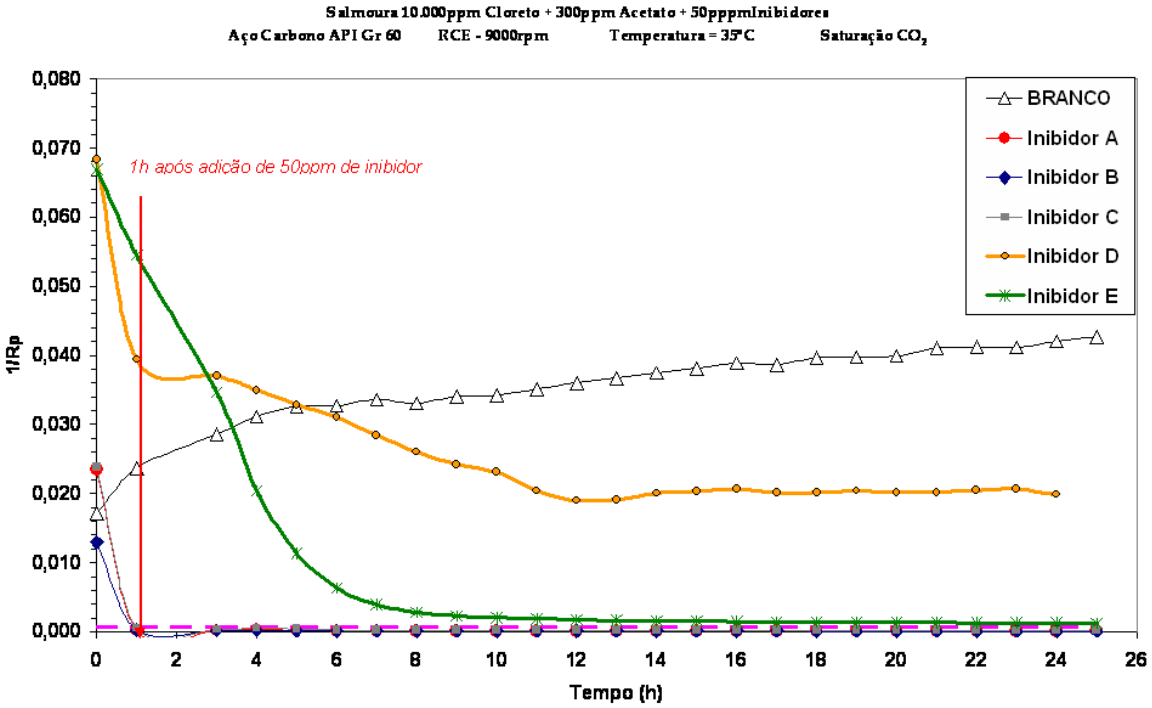

Figura 03 – Comparação entre os valores de 1/Rp obtidos por medidas de LPR nos Testes 'Bubble' para os inibidores A, B, C, D e E.

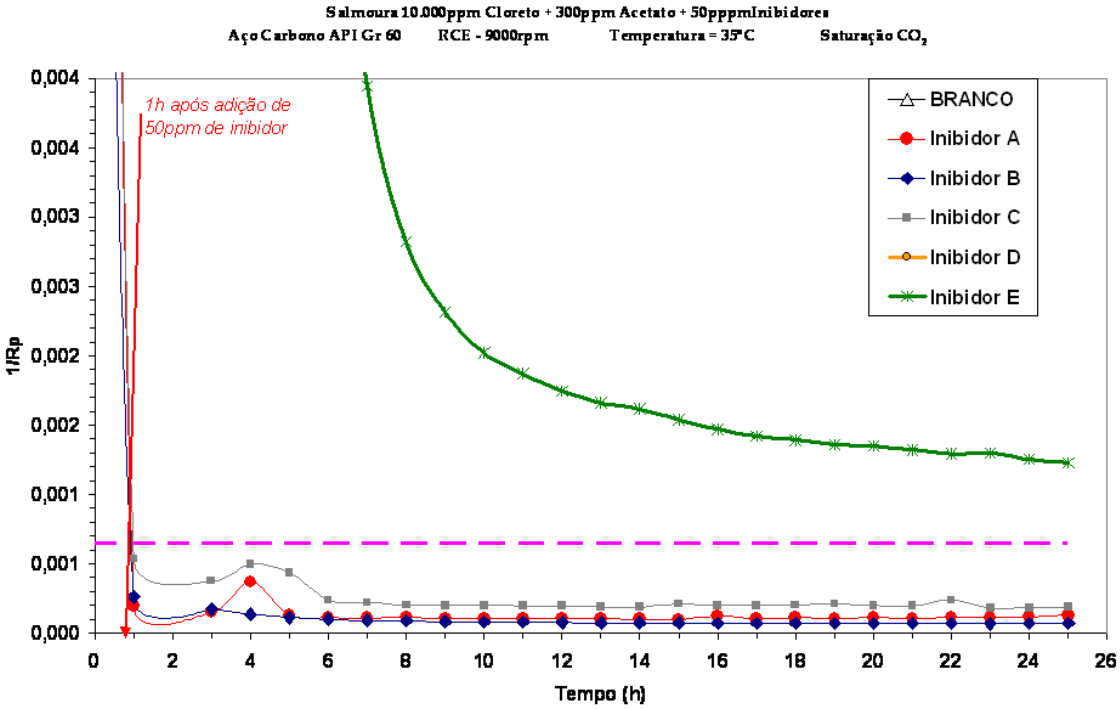

Figura 04 – Comparação dos valores de 1/Rp obtidos por medidas de LPR nos Testes 'Bubble' para os inibidores A, B, C, D e E (DETALHE).

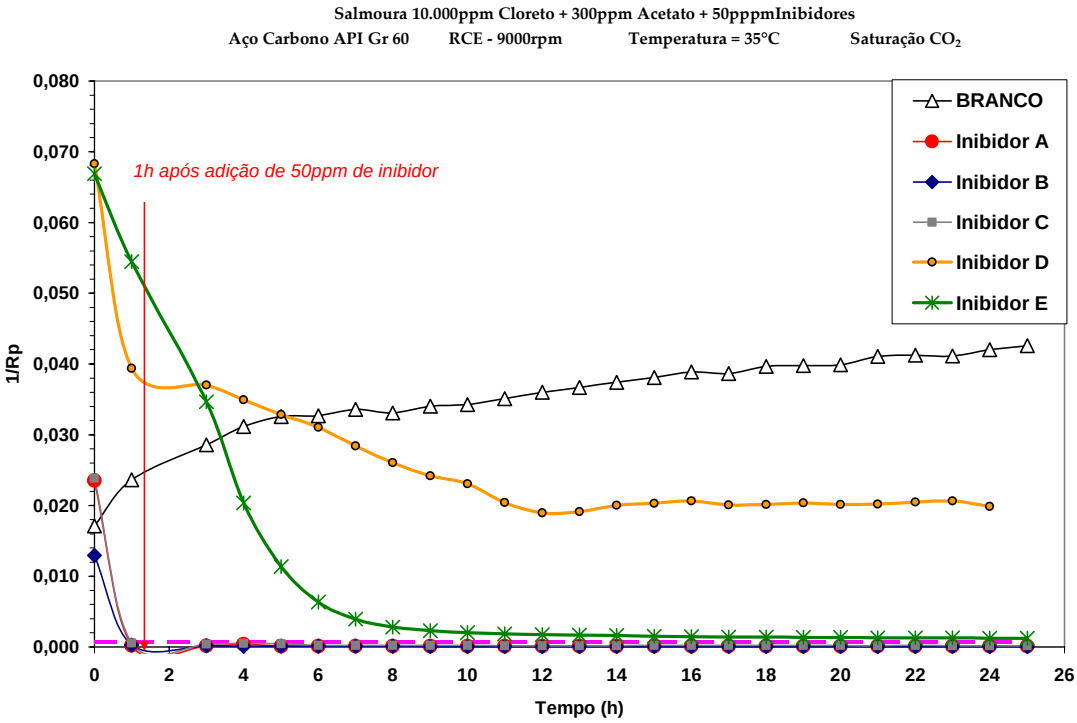

Figura 05 – Comparação dos valores de 1/Rp obtidos por medidas de LPR nos Testes de RCE para os inibidores A, B, C, D e E.

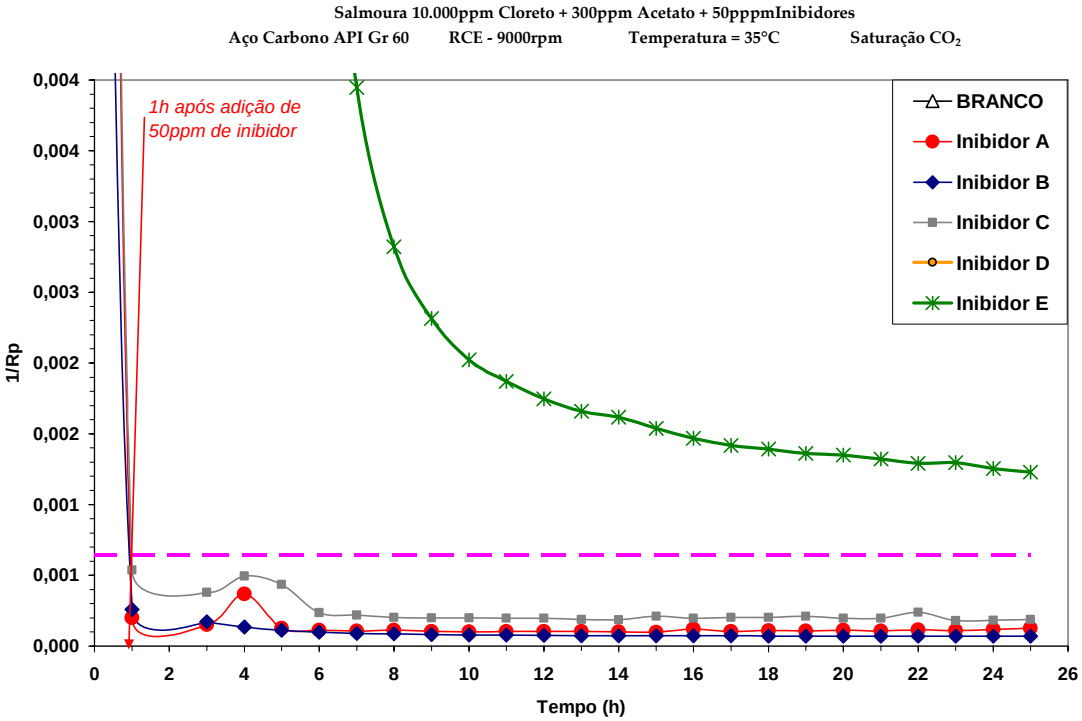

Figura 06 – Comparação dos valores de 1/Rp obtidos por medidas de LPR nos Testes de RCE para os inibidores A, B, C, D e E (DETALHE).

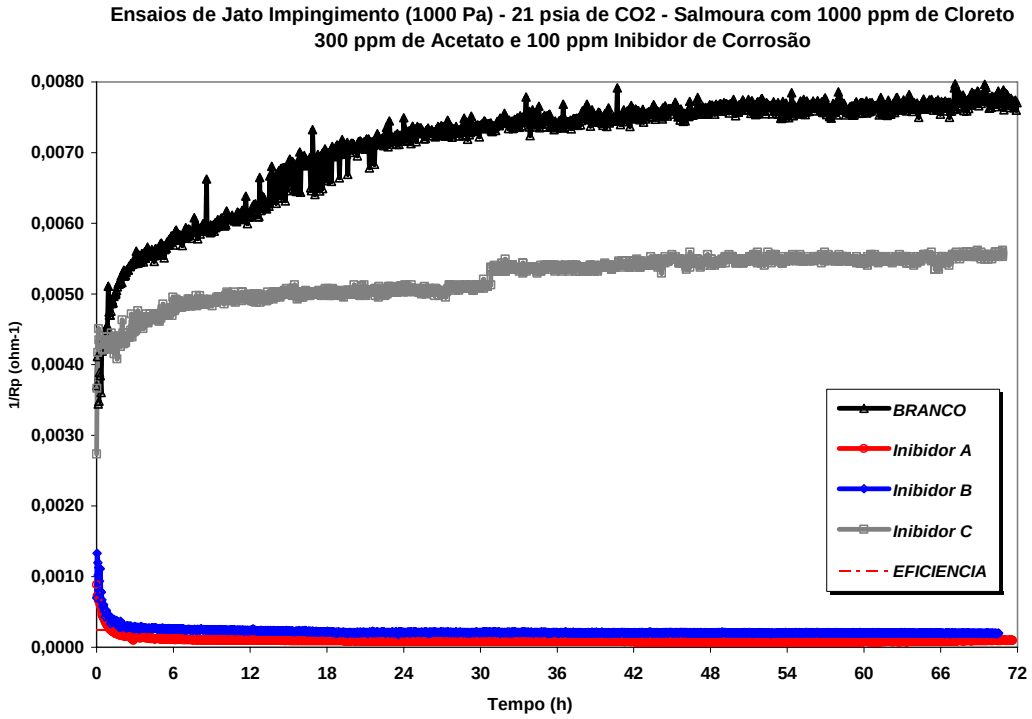

Figura 07 – Comparação dos valores de 1/Rp obtidos por medidas de LPR nos Testes de Jato Impingimento para os inibidores A, B e C.

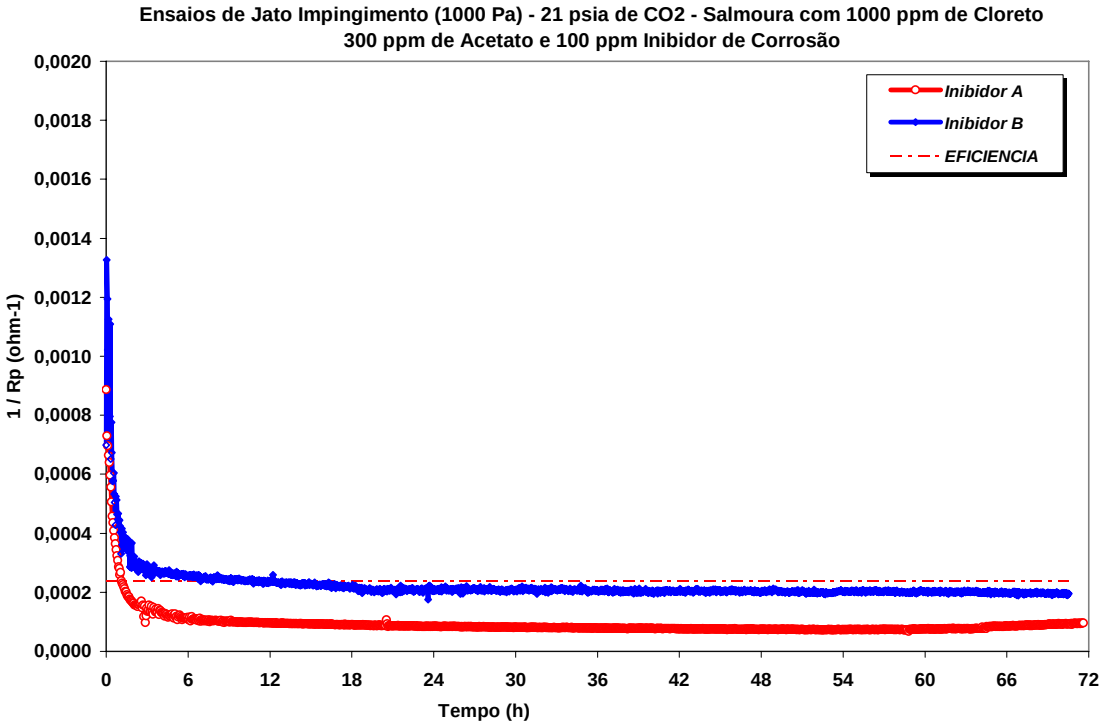

Figura 08 – Comparação dos valores de 1/Rp obtidos por medidas de LPR nos Testes de Jato Impingimento para os inibidores A e B (DETALHE).

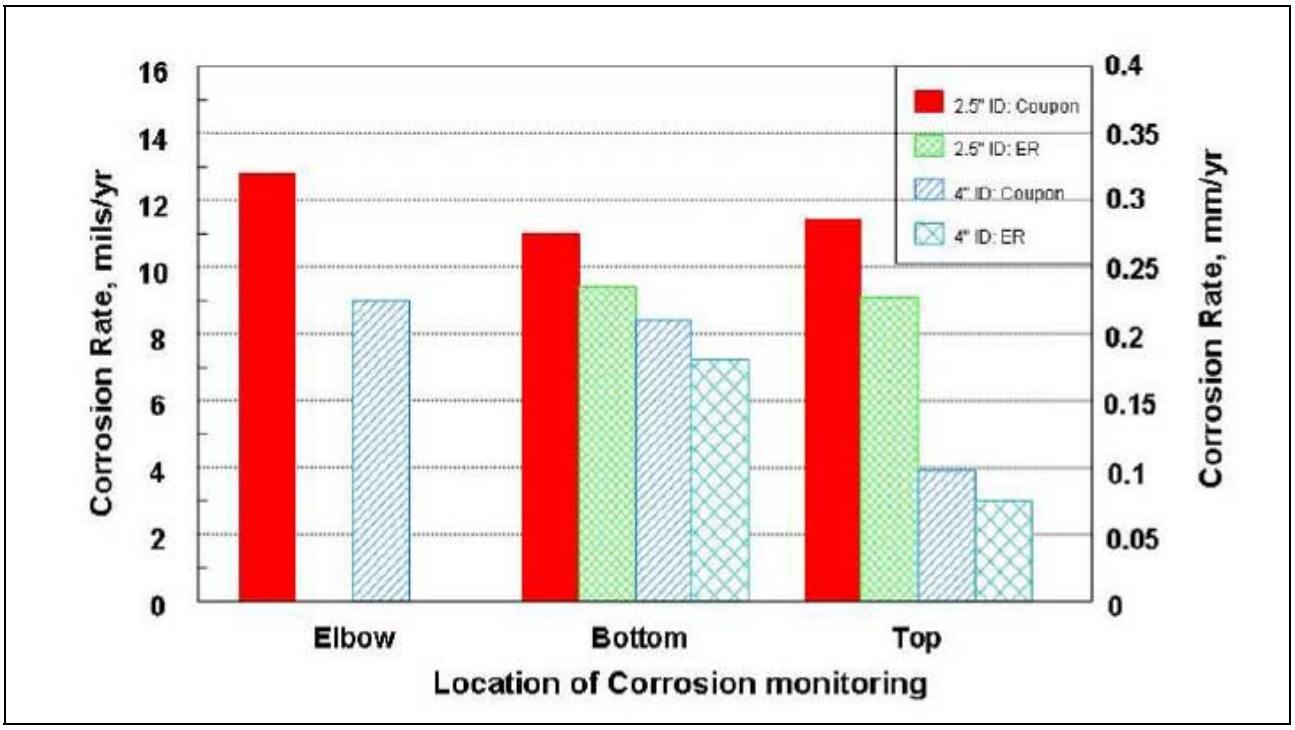

Figura 09 – Resultado das medidas de taxa de corrosão durante sete dias sem inibidor de corrosão obtidas com cupons de perda de massa (cupom) e sonda de resistência elétrica (ER) instalados nas geratrizes superiores (Top) e inferior (Bottom) e nas curvas dos trechos de 2 ½" e 4".

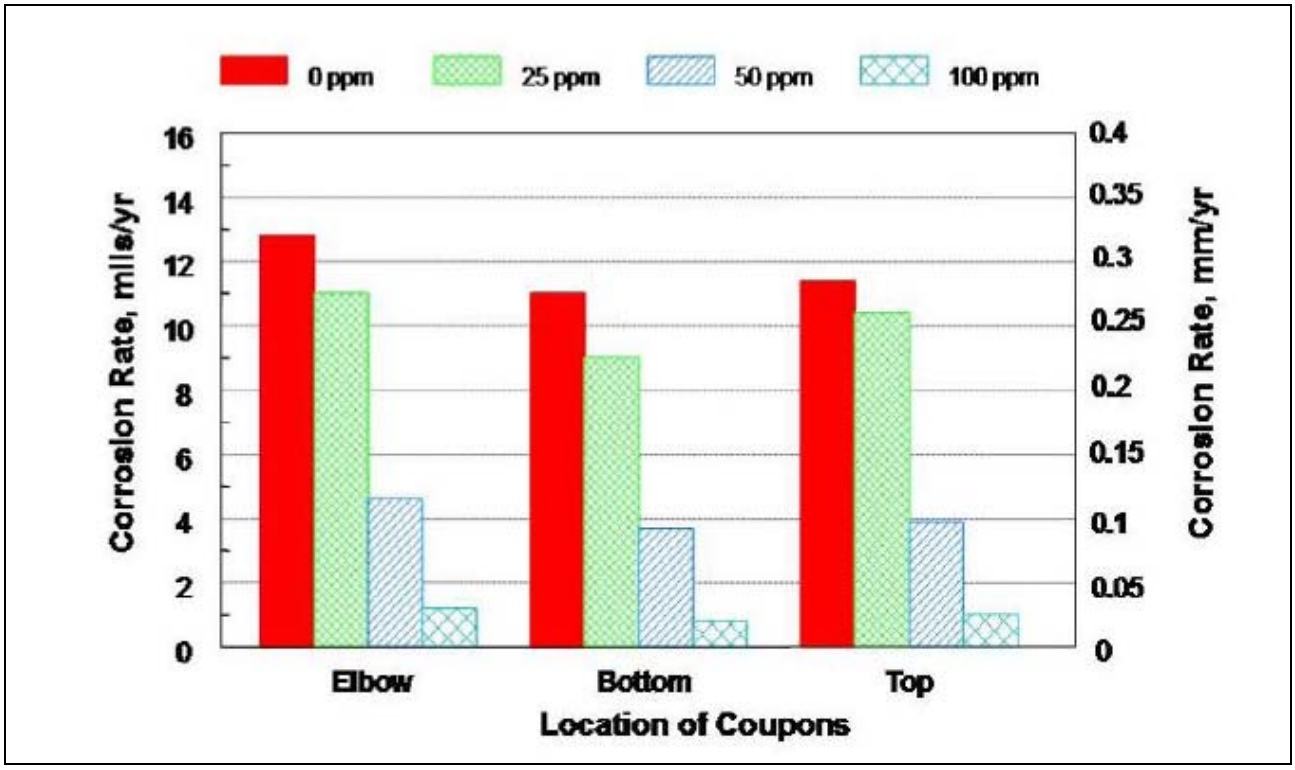

Figura 10 – Resultado das medidas de taxa de corrosão com diferentes dosagens de inibidor de corrosão obtidas com cupons de perda de massa instalados nas geratrizes superiores (Top) e inferior (Bottom) e na curva do trecho de 2 ½".

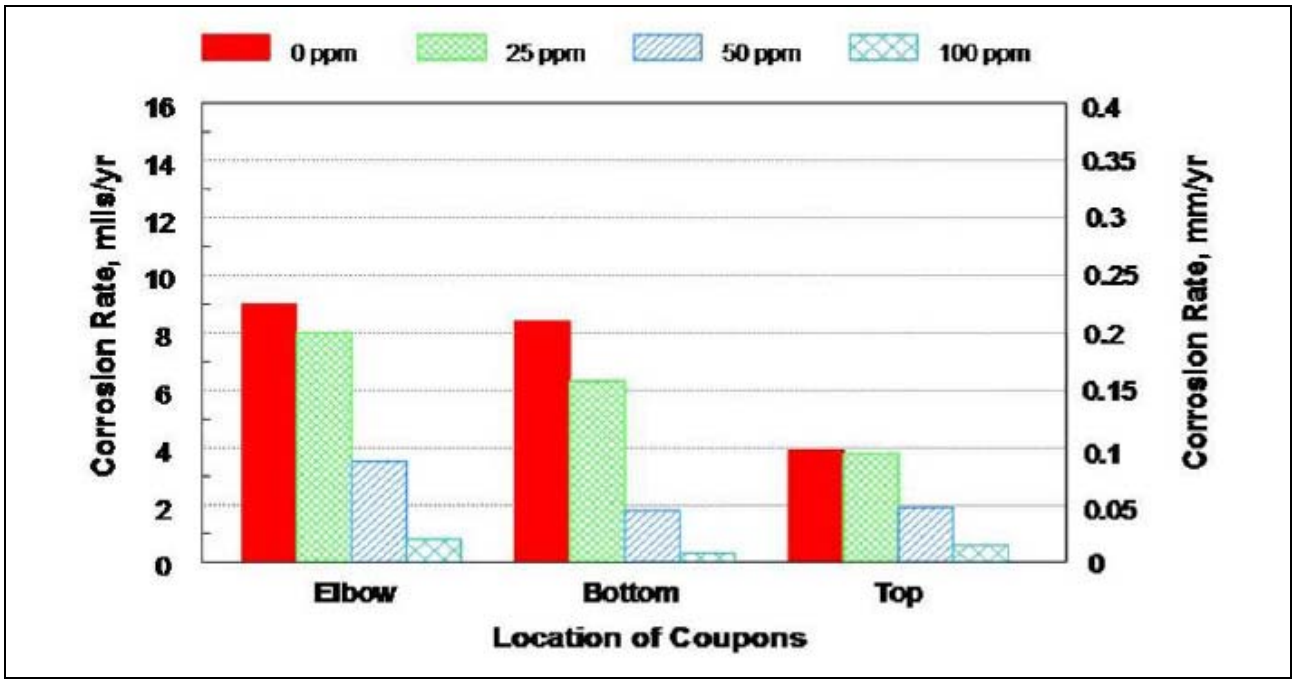

Figura 11 – Resultado das medidas de taxa de corrosão com diferentes dosagens de inibidor de corrosão obtidas com cupons de perda de massa (cupom) e sonda de resistência elétrica (ER) instaladas nas geratrizes superiores (Top) e inferior (Bottom) e nas curvas dos trechos de 2 ½" e 4".

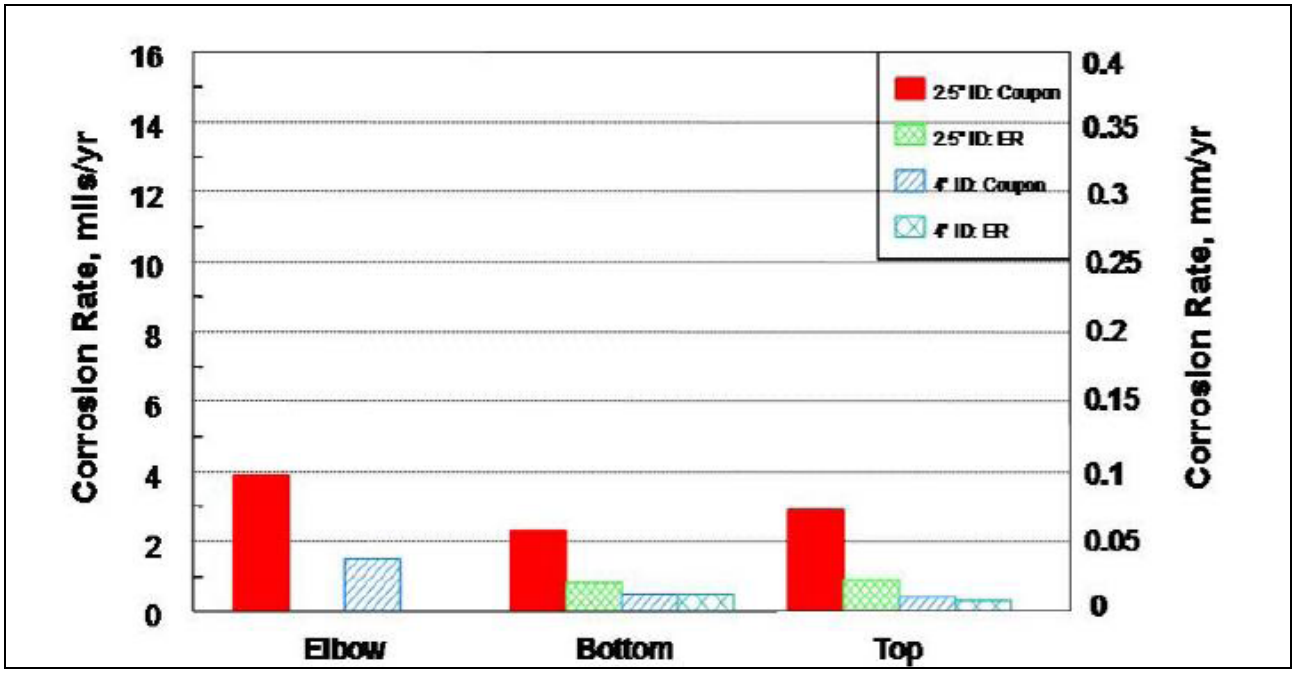

Figura 12 – Resultado das medidas de taxa de corrosão com 100 ppm de inibidor de corrosão obtidas em 8 dias de testes com cupons de perda de massa (cupom) instalados nas geratrizes superiores (Top) e inferior (Bottom) e nas curvas dos trechos de 2 ½" e 4".