

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da degradação por CO₂ supercrítico da interface cimento-aço em poços injetores de CO₂ para armazenamento geológico de carbono

Felipe Dalla Vecchia^a, Eleani da Costa^b, Célia Malfatti^c, Juliane Marcolino^d, Elen da Silva^e, Sandra Raquel Kunst^f

Abstract

The degradation resistance of materials applied in the injection wells construction to CO₂ in a geological formation is very important, due to the fact that the well's structural integrity has to guarantee that the CO₂ keeps stored for long periods of time. In such scenario, the most significant risk related to wellbore integrity is the steel corrosion on the interface with the cement paste, which can lead to coatings failure and create a preferred path so that the CO₂ can migrate from the geological formations and cause environmental pollution and drinking water sources contamination. In this context, degradation experiments were done under the conditions of 70 °C and 15 MPa in order to observe the behavior of the degradation of the steel-cement paste interface in similar conditions to the CO₂ geological formations in a saline aquifer from Paraná Basin. The steel-cement interface was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and by corrosion electrochemical techniques to determine the corrosion rates. Results indicated that the degradation process of the steel-cement paste interface occurs when there are failures in the bond of steel and cement paste and that such process is strongly dependent of the environment conditions.

Keywords: CO₂ storage, steel corrosion, cement paste degradation, steel-cement interface

Resumo

A resistência à degradação dos materiais empregados na construção dos poços de injeção frente ao CO₂ em um cenário de armazenamento geológico é muito importante, pois a integridade estrutural do poço deve garantir que o CO₂ permaneça armazenado por longos períodos de tempo. Neste cenário, o risco mais significativo relacionado à integridade de poços é a corrosão do aço na interface com a pasta de cimento, a qual pode levar à falha nos revestimentos e criar um caminho preferencial para o CO₂ migrar das formações geológicas e causar poluição ambiental e contaminação de fontes de água potáveis. Dentro deste contexto, foram realizados ensaios de degradação nas condições de 70 °C e 15 MPa para observar o comportamento da degradação da interface pasta de cimento-aço em condições semelhantes às de armazenamento geológico de CO₂ em um aquífero salino da bacia do Paraná. A interface cimento-aço foi caracterizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o aço por técnicas eletroquímicas de corrosão para a determinação das taxas de corrosão. Os resultados indicaram que o processo de degradação da interface pasta de cimento-aço ocorre se existirem falhas na ligação entre o aço e a pasta de cimento e que este processo é fortemente dependente das condições do meio.

^a Mestre, Doutorando, Professor – Faculdade de Engenharia - PUCRS

^b PHD, Professora – PGETEMA/PUCRS

^c PHD, Professora – Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC/PPGEM/UFRGS

^d Mestre, Bolsista Capes - PUCRS

^e Mestre, Doutoranda - Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC/PPGEM/UFRGS

^f Mestre, Doutoranda - Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC/PPGEM/UFRGS

Palavras-chave: Integridade de poços, corrosão, armazenamento geológico, CO₂ supercrítico.

Introdução

Uma das formas de minimizar a disposição do CO₂ proveniente das fontes industriais é a utilização da tecnologia de armazenamento geológico de carbono (1-9). Porém, quando o CO₂ é injetado e armazenado em formações geológicas pode causar problemas de degradação tanto nos poços quanto nos equipamentos de exploração e injeção (10-11). Tanto a degradação de pastas de cimento quanto a corrosão do aço por CO₂ supercrítico são conhecidas na indústria do petróleo e receberam maior atenção nas últimas décadas devido ao uso frequente das técnicas de recuperação avançada de óleo e gás bem como as descobertas dos campos de óleo do pré-sal (7).

A presença de falhas na cimentação de poços e defeitos nas interfaces pasta de cimento-rocha e pasta de cimento-aço, produzidos durante as etapas de injeção são muito comuns, as quais podem criar caminhos preferenciais para o CO₂ vazar das formações através do poço (12). Além disso, quando exposto a um meio rico em CO₂ a pasta de cimento dos poços pode se degradar rapidamente devido às reações geoquímicas expondo o revestimento de aço ao meio podendo sofrer corrosão (13-16). Alguns experimentos de laboratório sugerem que este problema da degradação acelerada pode realmente ocorrer (14-15), (17), enquanto outros sugerem que, no caso de boa qualidade do cimento, uma camada de material carbonatado se forma no contato entre o cimento e a solução saturada com CO₂, e que esta camada, se não for removida, protege o cimento e o aço da degradação causada pelo CO₂ (2), (18).

Até o momento, grande parte das pesquisas realizadas contempla estudos da degradação do cimento e da corrosão do aço de forma separada. Os estudos de degradação do cimento são realizados em condições muito semelhantes das condições encontradas em campo, mas não avaliam a influência da presença do aço no meio (13-16), (18). Alguns estudos sobre a corrosão dos aços desprezaram as características dos filmes de produto de corrosão formados em condições de altas temperaturas e altas pressões, no entanto, poucos avaliam a influência do cimento nos processos de corrosão envolvidos (2-4).

Dessa forma, estudos são necessários para ajudar a compreender os mecanismos envolvidos no processo de degradação de interfaces e avaliar a viabilidade da realização da injeção de CO₂. Para tanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a degradação química da pasta de cimento e a corrosão do aço em uma simulação de uma falha de ligação na interface pasta de cimento-aço de um poço injetor de CO₂ em um aquífero salino da Bacia do Paraná no Brasil.

Metodologia

Os experimentos de degradação pelo CO₂ em condições supercríticas foram realizados no Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC) na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) e os ensaios de corrosão foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para reproduzir as condições de armazenamento de CO₂ em aquífero salino da Bacia do Paraná-Brasil, foi utilizada como referência a água de formação de um aquífero salino

coletada em um poço no município de São João do Sul – SC. Os corpos de prova foram feitos a partir da montagem de um núcleo de aço API N80 prismático inserido em um furo no eixo central de um cilindro de pasta de cimento classe G, conforme mostra a Figura 1. Como pode ser observado, o aço e a pasta de cimento dos corpos de prova possuem contato físico apenas nas arestas do prisma para simular uma condição de falha na interface pasta de cimento-aço. A região do corpo de prova na qual a pasta de cimento não possui contato com o aço foi nomeada região 1 e a região que fica em contato com a aresta do prisma foi identificada como região 2.

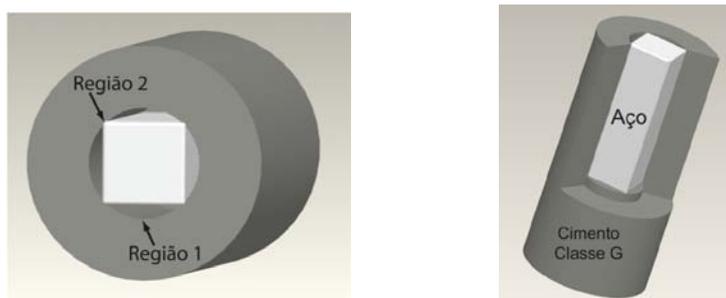


Figura 1 - Corpo de prova desenvolvido para estudos de degradação por CO₂ em condição de falha na interface pasta de cimento-aço.

A preparação da pasta de cimento classe G foi realizada segundo procedimento estabelecido na norma API 10A (2002) (19) com uma relação água/cimento (a/c) de 0,44 em massa sem o emprego de aditivos. Após a preparação da pasta de cimento, a mesma foi vertida em moldes cilíndricos e foi realizada a cura térmica acelerada em um banho termostatizado à temperatura de 60 °C e pressão atmosférica, durante 8 h. Os cilindros de pasta de cimento foram feitos com dimensões de 25 mm de diâmetro por 50 mm de altura. Para a preparação dos corpos de prova os cilindros foram furados no seu eixo para o alojamento dos prismas de aço como pode ser visualizado na (Figura 1). A preparação dos núcleos de aço dos corpos de prova foi realizada a partir da usinagem das amostras com dimensões de 8 mm x 8 mm x 30 mm. Antes da montagem do corpo de prova, o aço foi lixado progressivamente em todas as suas faces até a lixa com granulometria 1200, seguido de uma breve lavagem com água deionizada e, posteriormente, foi lavado em acetona por 5 min em banho de ultrassom. Após, os núcleos foram inseridos no interior do furo do cilindro de pasta de cimento, montando assim os corpos de prova (Figura 1).

Os ensaios de degradação foram realizados em condições estáticas de pressão e temperatura de 15 MPa e 70 °C, respectivamente, simulando uma profundidade de, aproximadamente, 1500 m. A duração dos experimentos foi de 48 h, 360 h e 720 h. Os cilindros de cimento dos corpos de prova possuíam sempre a mesma idade no início de todos os experimentos realizados.

As taxas de corrosão dos aços foram medidas a partir de ensaios de polarização potenciodinâmica para se avaliar a qualidade do filme de produto de corrosão formado e a influência que estes exercem no processo de corrosão do aço. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um contra eletrodo de platina. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um meio padronizado, naturalmente aerado e não agitado, com uma concentração do eletrólito de 0,05 M de NaCl. Como parâmetro de comparação foi realizado

um ensaio nomeado “branco” com um núcleo de aço que não havia sido exposto ao meio de degradação (0 h) e que não possuía filmes de produto de corrosão.

Resultados e discussão

Após os ensaios de degradação os corpos de prova foram seccionados longitudinal e transversalmente para a análise do nível de degradação. Pela análise da seção transversal foi possível observar que na região onde não existem falhas de ligação na interface entre a pasta de cimento e o aço, o meio não degrada os materiais, destacando a importância de boas práticas de construção e manutenção dos poços para a injeção de CO₂. Na Figura 2 é apresentado um detalhe da região 2 de um corpo de prova que foi degradado pelo CO₂ durante 720 h, na qual está destacado a região sem falha na interface pasta de cimento-aço.

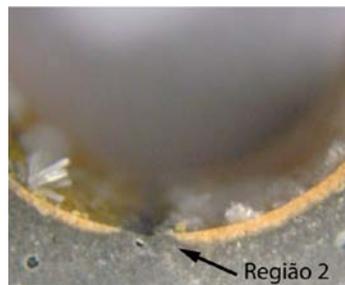
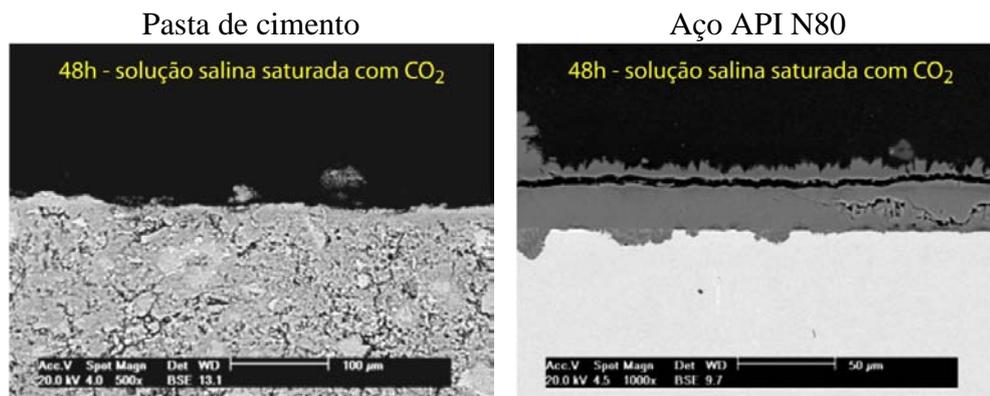


Figura 2 – Fotografia de uma seção transversal de um cilindro de pasta de cimento destacando a região de bom contato na interface.

A Figura 3 apresenta imagens de seções transversais da pasta de cimento e do aço dos corpos de prova na região onde existe a falha de ligação entre os materiais (região 1), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após os ensaios de degradação. Este procedimento foi realizado para observar a ocorrência de zonas de alta porosidade na pasta de cimento e a presença de filmes de produto de corrosão formados nos aços.



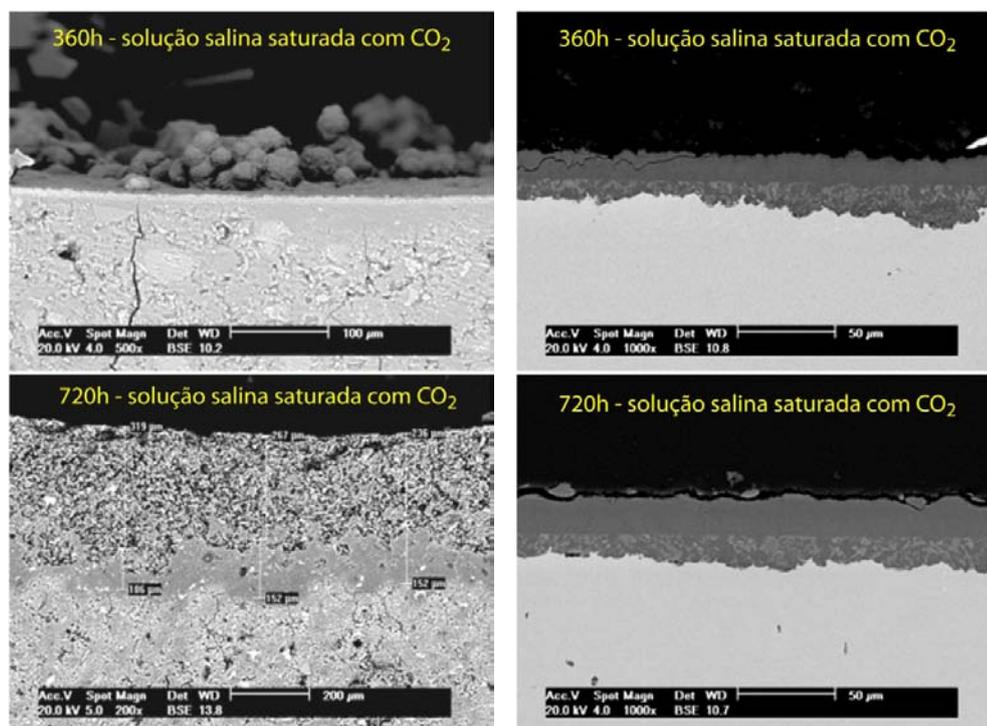


Figura 3 – Imagens de seções transversais da pasta de cimento e do aço expostas ao meio salino rico em CO_2 supercrítico ao longo dos tempos estudados.

Pode-se observar na Figura 3 que a pasta de cimento não apresentou zonas de degradação nos tempos de ensaio de 48 h até o tempo de 360 h de reação. No tempo de 720 h foi possível observar que a pasta de cimento apresentou intenso nível de degradação, evidenciando que, à medida que o tempo de exposição evolui e os produtos hidratados da pasta de cimento vão sendo consumidos pelo CO_2 , ocorre o processo de degradação do cimento com formação de uma camada de alta porosidade.

Os núcleos de aço dos corpos de prova que permaneceram em solução salina saturada com CO_2 , independente do tempo de degradação, apresentaram um filme de produto de corrosão que são formados por carbonatos mistos de ferro e de cálcio. Pela análise por microscopia (MEV) das seções transversais dos núcleos de aço foi possível visualizar que os filmes são compostos por duas camadas. A camada externa é depositada sobre a superfície do aço desde as primeiras horas de reação e é formada primeiramente. A camada interna é formada posteriormente, pois sua espessura aumenta ao longo do tempo de reação com o CO_2 e avança da superfície do aço em direção ao centro do mesmo evidenciando que o processo de corrosão permanece ocorrendo abaixo do filme de produtos de corrosão.

Um fator que deve ser considerado no processo de degradação da pasta de cimento e da corrosão do aço é a presença de grandes quantidades de íons devido à especiação química da solução salina e da existência de íons hidroxilas (OH^-) provenientes da dissolução do hidróxido de cálcio da pasta de cimento. Estes íons ajudam a manter o pH da solução elevado no início das reações, favorecendo a precipitação de sais como os carbonatos de cálcio nos poros do cimento e filmes de produtos de corrosão no aço. À medida que o processo de degradação evolui ao longo do tempo e os íons em solução são consumidos pelas reações com o CO_2 , o meio tende a ficar mais ácido e então inicia-se o processo de degradação da pasta de

cimento e deterioração dos filmes de produto de corrosão do aço com a ocorrência do processo de corrosão abaixo dos filmes de produto de corrosão.

A Figura 4 apresenta um gráfico da evolução da taxa de corrosão em função do tempo de exposição ao meio de degradação. Foi possível visualizar que já nas primeiras horas ocorre uma redução das taxas de corrosão, o que está relacionado com a presença dos filmes de produtos de corrosão conforme apresentados anteriormente, indicando que estes têm características protetoras. Conforme discutido anteriormente, a grande concentração de íons em solução no início dos experimentos permite que com pequenas concentrações de íons de ferro seja possível atingir os níveis de supersaturação de carbonato de ferro e iniciar a formação de filmes de produtos de corrosão com características de proteção.

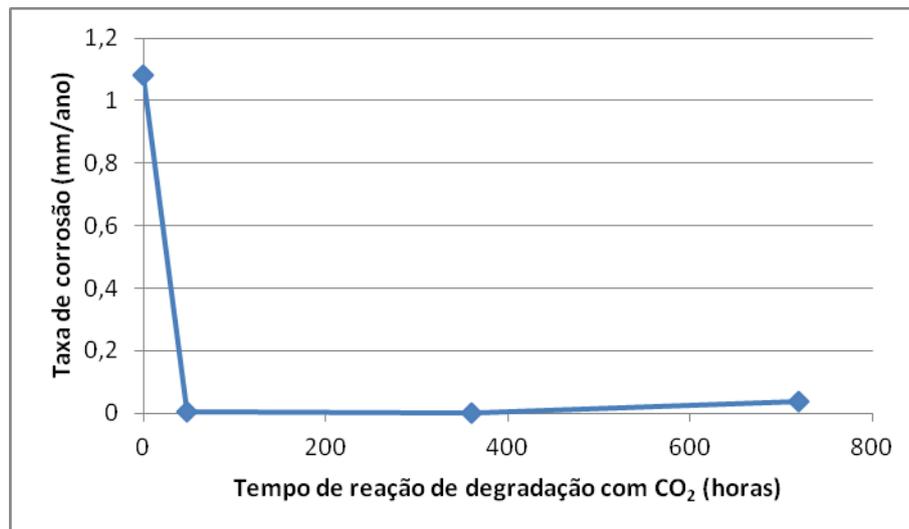


Figura 4 – Taxas de corrosão obtidas para os aços após a exposição das reações de degradação com CO₂ supercrítico em meio salino

Em termos de melhora na resistência à corrosão, ficou evidenciado que a camada externa do filme de produtos de corrosão exerce maior influência que a camada interna, pois os sistemas apresentam uma tendência de aumento da espessura da camada interna e também de aumento nas taxas de corrosão. Sendo assim, a camada interna parece não participar da melhora do desempenho frente à corrosão, e sim, ser uma consequência da evolução do processo de degradação do sistema.

Conclusões

Na região dos corpos de prova, onde havia a falha na ligação da interface foi observado que tanto a pasta de cimento quanto o aço sofrem o ataque do CO₂ e apresentaram degradação.

Na superfície dos núcleos de aço ocorre a formação de filmes de produto de corrosão compostos por carbonatos de ferro e cálcio que reduzem as taxas de corrosão quando comparados com aços que não possuem os filmes. Os filmes formados, apesar de reduzirem as taxas de corrosão, não são capazes de proteger o aço do ataque do meio e ao longo do tempo de reação ocorre o processo de corrosão do aço abaixo do filme.

Tanto para a pasta de cimento quanto para o aço, observou-se que o processo de degradação na interface é fortemente influenciado pela composição do meio. Se existirem concentrações elevadas de íons em solução, o CO₂ dissolvido tende a reagir preferencialmente com estes íons, formando produtos que apresentam características protetoras na pasta de cimento e no aço.

Conforme os íons são consumidos em solução, à medida que o tempo de reação evolui, tanto o processo de degradação da pasta de cimento quanto o processo de corrosão no aço passa a se tornar mais significativo.

Ficou evidenciado que a qualidade da ligação na interface entre a pasta de cimento e o aço é importante para a proteção dos materiais frente à degradação por CO₂ em condições de armazenamento.

Referências bibliográficas

- (1) CAILLY, B; Le Thiez, P.; Egermann, P.; Audibert, A.; Vidal-Gilbert, S; Longaygue, X. Geological Storage of CO₂: A State-of-the-Art of injection Processes and Technologies. **Oil and Gas Science and Technology**. v. 60, p. 517-525, 2005.
- (2) BACHU, S.; Bennion, D.B. Experimental assessment of brine and/or leakage through well cements at reservoir conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 3, p. 494 – 501, 2009
- (3) CAREY, J. W.; Wigand, M.; Chipera, S. J.; WoldeGabriel, G.; Pawar, R.; Lichtner, P.C.; Wehner, S.C.; Raines, M. A.; Guthrie, G. D. Jr. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. p. 75-85, 2007.
- (4) CAREY, J. W.; Svec, R.; Grigg, R.; Zhang, J.; Crow, W. Experimental investigation of wellbore integrity and CO₂-brine flow along the casing-cement microannulus. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 272 – 282, 2010.
- (5) LI, D. G.; Feng, Y. R.; Bai, Z. Q.; Zheng, M. S. Characteristics of CO₂ corrosion scale formed on N80 steel in stratum water with saturated CO₂. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 8371 – 8376, 2007
- (6) NAZARI, M. H.; Allahkaram, S. R.; Kermani, M. B. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel. **Materials and Design**. v. 31, p. 3559 – 3563, 2010.
- (7) YIN, Z. F.; Zhao, W. Z. ; Feng, Y. R.; Li, Y. H.; Yin, C. X. Scaling characteristics and growth of corrosion product films in turbulent flow solution containing saturated CO₂. **Materials and Corrosion**. v. 60, p. 5 – 13, 2009.
- (8) ZHANG, G.; Lu, M.; Chai, C.; Wu, Y. Effect of HCO₃⁻ concentration on CO₂ corrosion in oil and gas fields. **Materials**. v.13, p. 44 – 49, 2006.

-
- (9) BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.
- (10) FERNÁNDEZ BERTOS, M.; Simons, S.J.R.; Hills, C.D.; Carrey, P.J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**. p. 193-205, 2004.
- (11) HARTMANN, T.; Paviet-Hartmann, P.; Rubin, J. B.; Fitzsimmons, M. R.; Sickafus, K. E. The effect of supercritical carbon dioxide treatment on the leachability and structure of cemented radioactive waste-forms. **Waste Management**. v.19, p. 355-361, 1999.
- (12) CONTRAIRES, S.; Loizo, M.; Lecampion, B.; Sharma, S. Long-term well bore integrity in Otway: Integrating ultrasonic logs, cement petrophysics, and mechanical analysis. **Energy Procedia**. v. 1, p. 3545 – 3552, 2009.
- (13) BARLET-GOUÉDARD, V. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: Procedures for Long Term Integrity. In: **International Seminar on Carbon Sequestration and Climate Change**: 2006, Rio de Janeiro. 24-27 de Outubro de 2006.
- (14) BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Goffé, B.; Porcherie, O. Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂ – resistant cement. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62, p. 325-334, 2007.
- (15) BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Porcherie, O.; Quisel, N.; Desroches, J. A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment. **Int. J. Greenhouse Gas Control**, 2008.
- (16) DUGUID, A.; Radonjic, M.; Bruant, R.; Mandecki, T.; Scherer, G.; Celia, M. The effect of CO₂ sequestration on oil well cements. In: **Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration**: 2005, Alexandria, Virginia – USA. Anais... Alexandria, Virginia – USA, 2-5 de maio de 2005.
- (17) DUGUID, A. An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. **Energy Procedia**. v.1, p. 3181 – 3188, 2009.
- (18) KUTCHKO, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. A.; Thaulow, N. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**. v. 41, p. 4787- 4792, 2007.
- (19) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for Cements and Materials for Well Cementing: Specification, API SPEC 10A. Washington, 2002. 45 p.