

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).

Corrosão do Aço Baixo Carbono em Soluções Ricas de CO₂ e NaCl com e sem CaCO₃ a Alta Pressão e Alta Temperatura

Lisiane Morfeo Tavares^a, Eleani Maria da Costa^b, Jairo José de Oliveira Andrade^c

Abstract

The corrosion by carbon dioxide (CO₂) is not a recent concern, being a major problem in the oil and gas industry that costs billions of dollars each year. However, exploration of pre-salt presents new challenges in research on materials corrosion due to the high pressure, high temperature, high CO₂ content and high salinity present in deep. Due to the high CO₂ content, the pre-salt is a carbonate reservoir (CaCO₃) which is located beneath a salt layer that can reach 2,000m in thickness. There are different types of steel that can be used in the construction of wells and transporting oil, and among them are carbon steels and corrosion resistant alloys. However, due to cost and viability, carbon steel is the most widely used in exploration and transport, but tends to be susceptible to corrosion by CO₂. As a result, this study aimed to analyze low carbon steel corrosion (API 5L Grade B) in experimental conditions that were based on the geologic setting of pre-salt layer, in which was used a saturated solution with CO₂, NaCl and CaCO₃ and a saturated solution with CO₂ and NaCl, both at temperature of 80°C and pressure of 15 MPa. The corrosion films formed on the steel surface were analyzed with respect to morphology, thickness and chemical composition. The uniform corrosion was predominant and small heterogeneities were observed in the corrosion film influenced by preferential dissolution of ferrite present in the steel microstructure. The main corrosion product formed in presence of CaCO₃ in solution was a calcium enriched siderite. The experimental results indicate that the CaCO₃ does not prevent the initial corrosion of the steel despite its high degradation promoting amount of alkali metal carbonates in solution.

Keywords: Supercritical CO₂, Steel corrosion, Saturated solution, High pressure and High temperature.

Resumo

A corrosão por dióxido de carbono (CO₂) não é uma preocupação recente, sendo um dos maiores problemas na indústria de petróleo e gás que custa bilhões de dólares a cada ano. No entanto, a exploração do pré-sal cria novos desafios em pesquisa sobre a corrosão dos materiais em função das altas pressões, altas temperaturas, elevada concentração de CO₂ e elevada salinidade presente em grandes profundidades. Devido ao acúmulo de CO₂, o reservatório geológico do pré-sal é do tipo carbonático (CaCO₃) sob uma rocha selo de sal a mais de 5 km de profundidade da superfície do mar (offshore), no qual o CO₂ encontra-se no estado supercrítico. Existem diferentes tipos de aço que podem ser usados na construção de

^aDra.-Professora - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

^bDra.-Professora - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

^cDr.-Professor - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

poços e transporte de petróleo, e entre eles estão os aços carbono, aços baixa liga, aços alta liga e aços inoxidáveis duplex. Porém, devido ao baixo custo e disponibilidade, o aço carbono é o mais amplamente utilizado na exploração e transporte, porém tende a ser suscetível a corrosão por CO₂. Em vista disso, este estudo teve como principal objetivo analisar corrosão do aço baixo carbono (API 5L- Grau B) em condições experimentais que foram baseadas no cenário geológico da camada de pré-sal: solução saturada com CO₂, NaCl e CaCO₃ e solução com CO₂ e NaCl a temperatura de 80°C e pressão de 15 MPa. No estudo foram analisados os filmes de produtos de corrosão na superfície do aço no que diz respeito à taxa de corrosão, morfologia, composição química e estabilidade química. A corrosão uniforme foi predominante e observaram-se pequenas heterogeneidades no filme de produtos de corrosão, influenciadas pela dissolução preferencial da ferrita presente na microestrutura do aço. O principal produto de corrosão, na presença do CaCO₃ em solução, foi o carbonato de ferro enriquecido de cálcio. Os resultados experimentais indicam que o CaCO₃ não impede a corrosão inicial do aço, apesar da sua degradação promover elevada quantidade de carbonatos alcalinos em solução.

Palavras-chave: CO₂ supercrítico, Corrosão do aço, Solução saturada, Alta pressão e Alta temperatura

Introdução

Compostos como o dióxido de carbono, água e sulfetos estão muitas vezes presentes naturalmente nas camadas geológicas de campos de petróleo. No caso do dióxido de carbono, além da sua presença natural na geologia do local, este pode ser injetado para armazenamento geológico de carbono ou recuperação avançada de petróleo e de gás. Além disso, o pré-sal na Bacia de Santos no Brasil conta com um grande acúmulo natural de CO₂ (8-12%) e, portanto, apresenta grande potencial para a recuperação avançada de petróleo por meio da re-injeção do CO₂ retirado. Devido ao acúmulo de CO₂, o reservatório geológico do pré-sal é do tipo carbonático sob uma rocha selo de sal a mais de 5 km de profundidade da superfície do mar (offshore), no qual o CO₂ encontra-se no estado supercrítico. O CO₂ presente no local se combina com a água de formação para formar um ambiente corrosivo, sob diferentes condições geológicas em termos de temperatura, pressão, pH e concentrações iônicas. A corrosão por dióxido de carbono (CO₂) não é preocupação recente, sendo um dos maiores problemas na indústria de petróleo e gás que custa bilhões de dólares a cada ano. No entanto, a exploração do pré-sal cria novos desafios em pesquisa sobre a corrosão dos materiais em função das altas pressões, altas temperaturas e elevada salinidade presente nas altas profundidades. Existem diferentes tipos de aço que podem ser usados na construção de poços e transporte de petróleo, e entre eles estão os aços carbono, aços baixa liga, aços alta liga e aços inoxidáveis duplex. Porém, devido ao baixo custo e disponibilidade, o aço carbono é o mais amplamente utilizado na exploração e transporte, porém tende a ser suscetível a corrosão por CO₂. A corrosão por CO₂ envolve entre outros fatores a deposição do filme de carbonato de ferro (FeCO₃) na superfície do aço, que conforme sua característica pode trazer benefícios, servindo como uma barreira de difusão iônica para o aço, diminuindo assim as taxas de corrosão do aço evitando assim a evolução subsequente da corrosão. Porém, os mecanismos de formação do filme de siderita sobre o aço não são totalmente conhecidos devido à variedade de fatores ambientais que afetam a sua formação. Compreender as propriedades dos filmes de corrosão e determinar a velocidade que os mesmos se formam na superfície do aço

irá contribuir para a seleção de materiais e para o desenvolvimento de uma melhor proteção dos tubos a serem usados na indústria do petróleo na presença de CO₂ em condições supercríticas.

Metodologia

Este estudo visa analisar a corrosão do aço baixo carbono (API 5L- Grau B) em condições experimentais que foram baseadas no cenário geológico da camada de pré-sal. Para tal, as amostras de aço foram expostas à solução saturada com CO₂ (0,4 mol/kg em água), NaCl (6,4 mol/kg em água) sem e com CaCO₃ (o reservatório geológico do pré-sal é do tipo carbonático) a temperatura de 80°C e pressão de 15 MPa. Sendo importante salientar que a adição de NaCl aumenta a solubilidade do CaCO₃ em solução e que aumento da salinidade da solução aumenta o coeficiente de atividade do CO₂. A temperatura usada nos experimentos condiz com a temperatura encontrada na camada geológica de pré-sal do campo de petróleo de Tupi (60-80°C). Embora as pressões na camada de pré-sal sejam superiores a 15 MPa, a combinação de temperatura e pressão empregadas nos experimentos (80°C e 15 MPa) resultam em um coeficiente de atividade do CO₂ calculado com o modelo de Duan (11) de 4,32 sem CaCO₃ e de 4,57 com CaCO₃, similar ao da camada de pré-sal de Tupi (3,85 sem CaCO₃ e 4,34 com CaCO₃). Neste trabalho foram escolhidos três diferentes tempos para exposição do aço ao CO₂ para análise da formação e desenvolvimento do filme de produtos de corrosão. O tempo mais curto foi 72 h, o tempo intermediário foi de 336 h e tempo mais longo foi de 672 h, o qual foi escolhido a fim de verificar a estabilidade do filme de produtos de corrosão após a sua formação. Antes de cada ensaio de corrosão, borbulhou-se a solução com gás nitrogênio (N₂) por 2 horas para a remoção do oxigênio dissolvido a fim de obter o potencial de circuito aberto do aço sem a influência dominante do oxigênio na solução.

Os filmes de produtos de corrosão na superfície do aço foram investigados no que diz respeito à, morfologia, composição química, taxa de corrosão e estabilidade química. A análise microestrutural do filme de produtos de corrosão formado foi realizada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise elementar do filme de produtos de corrosão foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a estrutura cristalina desses filmes foi investigada por difração de raios-X (DRX). A taxa média de corrosão do aço após os ensaios de corrosão foi determinada pela técnica de perda de massa. A taxa de corrosão instantânea das amostras foi avaliada por medidas eletroquímicas após a exposição do aço ao CO₂. Foi usada a técnica de voltametria de varredura linear com uma velocidade de varredura de 1 mV/s em uma faixa de potencial de -1 a 1 V.

Resultados e discussão

A formação do filme de carbonato de ferro devido a reação do aço com o CO₂ é principalmente afetada pela pressão parcial de CO₂, temperatura, concentração de ferro na solução, relação volume de eletrólito por área exposta do aço, pH (presença ou não de carbonatos alcalinos), microestrutura do aço, salinidade e composição química do eletrólito (4, 6-10). Embora a corrosão do aço na presença de CO₂ em solução aquosa tenha sido investigada por muitos anos e de ainda haver incertezas sobre os seus mecanismos, o estudo da corrosão do aço envolvendo a presença de CO₂ no estado supercrítico é recente, e sabe-se que condições supercríticas o CO₂ é mais reativo.

A corrosão uniforme foi predominante para todas as condições experimentais estudadas e observaram-se pequenas heterogeneidades no filme de produtos de corrosão, influenciadas pela dissolução preferencial da ferrita. As espessuras dos filmes formados pelos produtos de corrosão foram de aproximadamente 30 μm para soluções sem CaCO_3 e 20 μm para soluções com CaCO_3 após 672 horas de exposição ao CO_2 . O principal produto de corrosão sem a presença de CaCO_3 em solução foi o carbonato de ferro, enquanto que na presença de CaCO_3 foi o carbonato de ferro enriquecido de cálcio ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$), sendo que estes carbonatos apresentam morfologia distintas.

A taxa de corrosão média das amostras analisadas apresentou um valor máximo nas primeiras 72 horas de exposição foi de 1,16 mm/ano em solução sem a presença de CaCO_3 e 0,67 mm/ano para as amostras expostas em solução contendo CaCO_3 . Porém, com o tempo de exposição ao CO_2 a taxa de corrosão para todos os casos apresentou um decréscimo considerável ($< 0,2$ mm/ano). Os resultados das medidas eletroquímicas indicaram que presença de CaCO_3 na solução dificulta inicialmente a formação do filme de produtos de corrosão, pois diminui a concentração de íons de ferro na solução responsáveis pela formação do carbonato de ferro. Contudo, a presença de CaCO_3 em solução não impede a corrosão inicial do aço, apesar de sua característica alcalina. Além disso, a presença do cálcio como elemento substitucional no filme de produtos de corrosão pode proporcionar distorção na rede cristalina do filme de carbonato de ferro devido ao seu elevado raio atômico, e assim contribuir para uma menor resistência química e mecânica do filme ao longo do tempo.

Apesar da maior resistência a polarização anódica conferida pelas amostras com filme de produtos de corrosão de $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$, o filme não manteve a proteção, ocorrendo corrosão localizada após 0,5 V (ECS) na região próxima a sua corrente crítica.

Conclusões

Quanto ao comportamento de corrosão do aço baixo carbono API 5L (grau B) em soluções saturadas de $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ e $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$, as quais simulam as condições do pré-sal, na temperatura de 80°C e pressão 15 MPa pode-se concluir que:

- uma corrosão uniforme foi observada no aço, porém observaram-se pequenas heterogeneidades no filme de produtos de corrosão influenciado pela dissolução preferencial da ferrita, caracterizando-se por uma corrosão do tipo transgranular em ambos os meios;
- as espessuras dos filmes formados pelos produtos de corrosão são de aproximadamente 20 μm para soluções com CaCO_3 e 30 μm para soluções sem CaCO_3 ;
- a presença de CaCO_3 na solução dificulta inicialmente a formação do filme de produtos de corrosão, pois diminui a concentração de íons de ferro na solução os quais são responsáveis pela formação do carbonato de ferro;
- o filme de produtos de corrosão formado na superfície do aço em solução de $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$ é composto por um carbonato complexo constituído de ferro e cálcio ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$);
- a inserção dos átomos de cálcio na estrutura atômica do carbonato de ferro gera tensões que promovem defeitos na rede cristalina devido ao deslocamento dos átomos, que pode contribuir para uma menor resistência mecânica do filme;

- a taxa média de corrosão observada indicou uma corrosão ativa durante as primeiras 72 horas de reação em ambos os meios. Estes resultados mostram que uma solução saturada de NaCl, CO₂ e com os produtos de degradação da pasta de cimento (CaCO₃) não fornece uma proteção inicial para o aço carbono, ao contrário do que se esperaria, considerando que o cimento promove a formação de carbonatos alcalinos na solução, elevando assim o pH. Porém, em tempos mais longos de exposição do aço o filme de produtos de corrosão tende a oferecer maior proteção ao aço carbono (taxa de corrosão < 0,2 mm/ano). No entanto, o filme de Fe_xCa_{1-x}CO₃ é consideravelmente mais propenso a um ataque ácido ou a perda de aderência mecânica que um filme de FeCO₃;

- o aumento da pressão influencia diretamente no aumento na taxa de corrosão do aço em soluções com a presença de CaCO₃;

- apesar da maior resistência à polarização anódica conferida pelas amostras com filme de produtos de corrosão de Fe_xCa_{1-x}CO₃, o filme não pode manter a proteção ocorrendo corrosão localizada após 0,5 V (ECS) na região próxima a sua corrente crítica.

Referências bibliográficas

1. Metz, Bert, et al. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. New York: Cambridge University Press, 2005. p. 443.
2. Beltão, R.L.C, et al. Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt cluster, Santos Basin, Brazil. Offshore Technology Conference. 2009, pp. 1-11.
3. Formigli Filho, J., Pinto, A. e Almeida, A. Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development – The Way Ahead. Offshore Technology Conference. 2009, pp. 1-10.
4. Gray, Linda G.S., et al. Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide. Corrosion, NACE. 1990, pp. 1-26.
5. Koch, Gerhard H., et al. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. [http://events.nace.org/publicaffairs/images_cocorr/ccsupp.pdf] s.l. : NACE, NACE International, Abril de 2009.
6. de Waard, C. e Lotz, U. Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel. Corrosion, NACE. 1993, pp. 1-17.
7. Videm, K. e Koren, A.M. Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO₃⁻, CO₂, and Cl⁻, Corrosion, NACE International. 1993, Vol. 49, pp. 1-9.
8. Bonis, M.R. e Crolet, J.L. Basics of the Prediction of the Risks of CO₂ Corrosion. Corrosion, NACE international. 1989, pp. 1-17.
9. Cui, Z.D., et al. Corrosion Behavior of Oil Tube Steels Under Conditions of Multiphase Flow Saturated with Super-critical Carbon Dioxide. Materials Letters. 2004, Vol. 58, pp. 1035-1040.
10. Cui, Z.D., et al. Study on Corrosion Properties of Pipelines in Simulated Produced Water Saturated with Supercritical CO₂. Applied Surface Science. 2006, Vol. 252, pp. 2368-2374.
11. Duan, Zhenhao e Li, Dedong. Coupled Phase and Aqueous Species Equilibrium of the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008, Vol. 72, pp. 5128–5145.